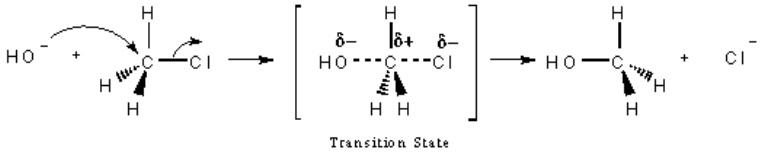
BỘ CÔNG THƯƠNG

TRƯỜNG CAO ĐẲNG CÔNG NGHIỆP TUY HÒA

KHOA CÔNG NGHỆ - MÔI TRƯỜNG

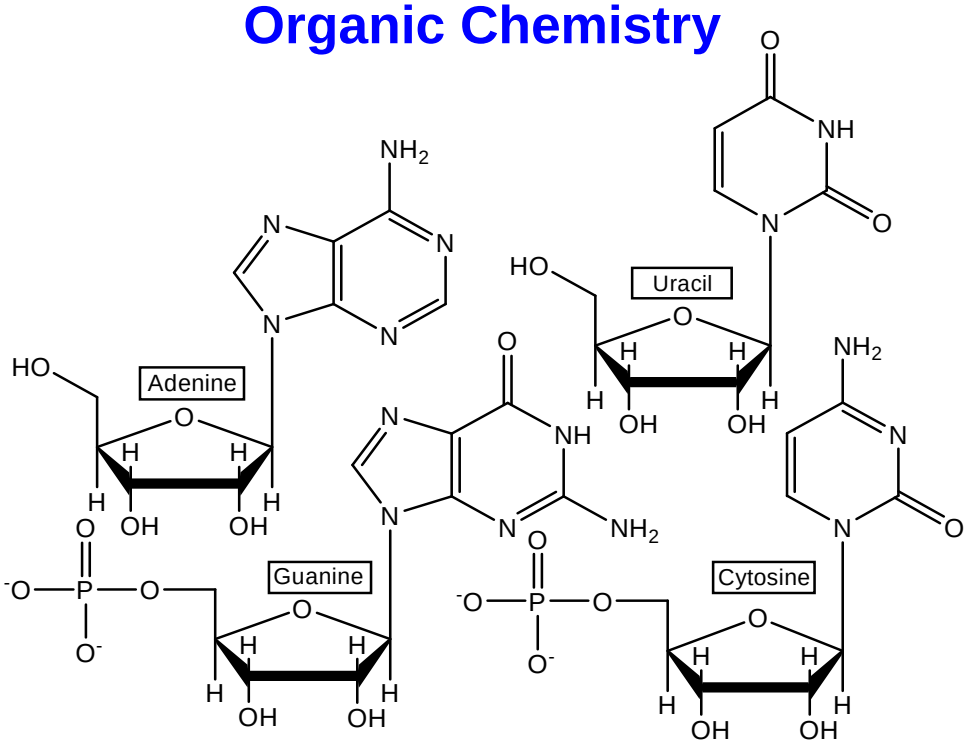


TRẦN VĂN THẮM

Bài giảng:

HÓA HỌC HỮU CƠ

Organic Chemistry



Tuy Hòa, năm 2007

Chương 1: ĐẠI CƯƠNG VỀ HOÁ HỌC HỮU CƠ

1.1. Hợp chất hữu cơ và hoá học hữu cơ

1.1.1. Khái niệm về hợp chất hữu cơ và hoá học hữu cơ

Cacbon là một nguyên tố hoá học rất đặc biệt: các nguyên tử C có thể kết hợp với nhau và với nguyên tử của nguyên tố khác tạo nên khoảng 10 triệu hợp chất khác nhau, ấy là những hợp chất của cacbon. Trong khi đó, các nguyên tố hoá học còn lại trong BTH chỉ có thể tạo nên chừng 1 triệu hợp chất không chứa cacbon.

Những hợp chất của C (trừ CO, CO_2, các muối cacbonat, ...) được gọi là hợp chất hữu cơ.

Ngành hoá học chuyên nghiên cứu các hợp chất hữu cơ, tức là các hợp chất chứa cacbon, được gọi là ngành hoá học hữu cơ.

1.1.2. Lược sử phát triển ngành hoá học hữu cơ

Loài người biết điều chế và sử dụng các sản phẩm hữu cơ ở dạng không tinh khiết hoặc hỗn hợp đã từ rất lâu (đường mía, giấm, phẩm nhuộm, tinh dầu, ...), song mãi tới giữa thế kỷ XVIII mới tách được từ thực vật và động vật một số hợp chất hữu cơ tương đối tinh khiết (axit citric, axit tactric, ure, ...)

Đầu thế kỷ XIX hoá học hữu cơ tách ra từ hoá học nói chung, và trở thành một ngành khoa học độc lập. Người ta gọi hoá học hữu cơ (Beczeliuyt, 1806) vì hồi đó chỉ có các chất hữu cơ thiên nhiên tồn tại trong cơ thể động vật và thực vật. Vì thế, thời bấy giờ đã xuất hiện một quan niệm duy tâm gọi là “thuyết lực sống”, theo đó các chất hữu cơ chỉ có thể sinh ra trong cơ thể sống nhờ một lực huyền bí nào đó. Quan niệm này chỉ tồn tại được vài chục năm, và đã bị bác bỏ bởi công trình tổng hợp hàng loạt hợp chất hữu cơ xuất phát từ các chất hữu cơ khác hoặc các chất vô cơ, như tổng hợp axit oxalic (1824), ure (1828), chất béo (1854), ... Cùng với những thành tựu về tổng hợp hữu cơ, từ giữa thế kỷ XIX đã hình thành thuyết cấu tạo hoá học (1861) và quan niệm đầu tiên về hoá học lập thể (1874).

Bước sang thế kỷ XX, trong hoá học hữu cơ đã hình thành thuyết electron về cấu trúc phân tử và khởi đầu thời kỳ phát triển mạnh mẽ công nghiệp hữu cơ (nhiên liệu, dược phẩm, phẩm nhuộm, polime, ...).

Sau chiến tranh thế giới thứ hai, cùng với sự phát triển vũ bảo của hoá học lập thể, các thuyết electron về cấu trúc phân tử và cơ chế phản ứng. Sự thâm nhập của toán học, cơ học, vật lý học, ... vào hoá học hữu cơ và sự thâm nhập sâu mạnh của hoá học hữu cơ vào các ngành sinh học, y dược, nông nghiệp, ... và đặc biệt là sự phát triển các phương pháp vật lý nghiên cứu chất hữu cơ cùng với các phép phân tích và tổng hợp hữu cơ hiện đại.

Hiện nay hoa shọc hữu cơ đang ở thời kỳ phát triển mạnh mẽ nhất và có vai trò quan trọng trong mọi ngành kinh tế quốc dân. Các chất hữu cơ có mặt khắp nơi, ngoài cơ thể sống ta gặp chất hữu cơ trong thực phẩm, dược phẩm, phẩm nhuộm, chất dẻo, sợi tơ, cao su, mĩ phẩm, bột giặt, chất phòng trừ dịch hại, chất kích thích tăng trưởng, thuốc nổ, nhiên liệu, ... Trong thế giới quanh ta, đâu đâu cũng có bóng dáng hợp chất hữu cơ.

Nhờ có hoá học hữu cơ người ta mới hiểu được sâu sắc các chất tạo nên cơ thể sống và bản chất qui trình diễn ra trong cơ thể sống. Vì vậy, hoá học hữu cơ là cơ sở của các ngành hoá học trung gian như hoá sinh, hoá dược, ... Hoá học hữu cơ không còn là môn học mô tả thuần tuý như trước đây, mà từ lâu đã trở thành một môn học suy luận, vừa có lý thuyết vừa có thực nghiệm.

1.1.3. Phân loại hợp chất hữu cơ

Có thể phân loại hợp chất hữu cơ theo hai cách chính sau đây:

a) Phân loại thành H – C và dẫn xuất của H – C

H – C là những hợp chất hữu cơ được cấu tạo bởi hai nguyên tố H và C.

Các dẫn xuất của H – C chứa trong phân tử không những C và H mà còn có cả những nguyên tố khác như O, N, S, ... Đó là những hchc có nhóm chức.

Nhóm chức là nhóm nguyên tử (or: nguyên tử) quyết định tính chất hoá học đặc trưng của cả dãy hợp chất có cùng loại nhóm chức trong phân tử (gọi là chức hoá học).

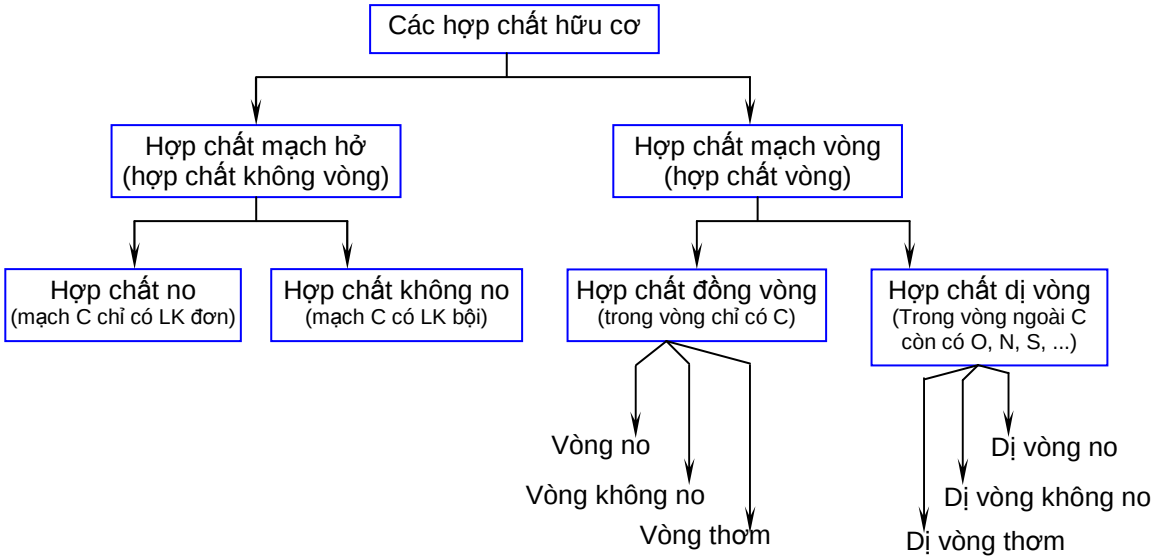
Khi phân tử chỉ có một nhóm chức duy nhất ta gọi là hợp chất hữu cơ đơn chức. Thí dụ: C_2H_5OH, CH_3CHO, CH_3COOH, ...

Khi phân tử có hai hay nhiều nhóm chức đồng nhất ta gọi là hợp chất hữu cơ đa chức. Thí dụ: $(COOH)_2$, $CH_2OH – CHOH – CH_2OH$, ...

Khi phân tử có hai hay nhiều nhóm chức khác ta gọi là hợp chất hữu cơ tạp chức chức. Thí dụ: NH_2CH_2-COOH, $CH_2OH – (CHOH)_4 – CHO$, ...

b) Phân loại theo mạch C

H – C và dẫn xuất của chúng đều có thể được phân loại theo mạch C (mạch hở, mạch vòng, mạch no, mạch không no, ...)



1.1.4. Nguồn hợp chất hữu cơ

Trong thiên nhiên: có nhiều nguồn hợp chất hữu cơ rất phong phú. Đó là, dầu mỏ và khí thiên nhiên (chủ yếu là các H – C), than đá (cung cấp nhựa than đá chứa H – C thơm, phenol, ...), các sản phẩm động - thực vật (cung cấp gluxit, lipit, protein, ...)

Trong phòng thí nghiệm và trong công nghiệp: người ta có thể tổng hợp hàng triệu hợp chất hữu cơ khác nhau, xuất phát từ các chất hữu cơ và vô cơ, trong đó có nhiều sản phẩm công nghiệp được ssản xuất trên cơ sở các nguồn nguyên liệu thiên nhiên nêu trên.

1.2. Phương pháp tách và tinh chế chất hữu cơ

Hầu hết các chất trong thiên nhiên hay mới điều chế trong phòng thí nghiệm đều ở trạng thái hỗn hợp với thành phần khác nhau. Để khảo sát cấu trúc và tính chất của một chất hữu cơ bằng thực nghiệm và để sử dụng trong thực tiễn người ta phải tách chất đó ra khỏi hỗn hợp, nhằm tinh chế nó thành một chất tinh khiết hay chất nguyên chất.

1.2.1. Các phương pháp thông thường

a) Chiết

Người ta dùng một dung môi thích hợp (như ete, benzen, nước, ...) có khả năng hoà tan tốt chất hữu cơ cần tách từ một hỗn hợp lỏng hoặc rắn với chất khác sang dung dịch trong dung môi đó. Sau khi đuổi dung môi ra khỏi dung dịch ta sẽ thu được chất cần tách.

Thí dụ: khi điều chế $C_6H_5NH_2$ bằng phương pháp khử $C_6H_5NO_2$ có một phần nhỏ anilin tan trong nước. Để tách anilin ra khỏi nước, người ta cho ete vào và lắc kĩ, anilin dễ tan trong ete hơn nước sẽ chuyển sang ete. Tách anilin/ete ra khỏi và duổi ete đi ta sẽ thu được anilin.

Hiện nay có rất những dụng cụ cho phép chiết liên tục.

b) Kết tinh

Phương pháp này dựa vào sự khác nhau về độ tan của các chất (chủ yếu là các chất rắn) trong dung môi thích hợp, và sự khác nhau về độ tan của một chất trong một dung môi ở nhiệt độ khác nhau.

Người ta hoà tan một hỗn hợp rắn trong một dung môi thích hợp bằng cách đun nóng và lắc, sau đó lọc nóng để loại bỏ tạp chất không tan rồi làm lạnh. Khi ấy chất ít tan hơn sẽ tách ra trước ở dạng tinh thể sạch và được lấy ra bằng cách lọc.

Thí dụ: axit benzoic là chất rắn tan nhiều trong nước nóng và rất ít tan trong nước nguội. Để tinh chế người ta đun axit này trong nước để được dung dịch bão hoà nóng, ddem lọc nóng, rồi để nguội các tinh thể axit tinh khiết hơn sẽ tách ra.

c) Chưng cất

Phương pháp này dựa trên sự khác nhau về nhiệt độ sôi của các chất khác nhau ở một áp suất nhất định. Người ta dùng nhiệt (đun nóng) để chuyển hỗn hợp chất lỏng sang pha hơi và thu chất lỏng ở khoảng nhiệt độ thích hợp bằng cách cho hơi ngưng tụ. Có ba kiểu chưng cất thông dụng:

Chưng cất thường: Khi tách một chất lỏng có nhiệt độ sôi không cao ra khỏi các chất khác có nhiệt độ sôi khác xa ta có thể chưng cất bằng cách đươn giản nhất gọi là chưng cất

thường. Thí dụ, đun sôi nước sinh hoạt trong bình, nước sẽ bốc thành hơi, dẫn hơi qua bộ phân làm lạnh để hơi nước ngưng tụ thành nước tinh khiết hơn, còn lại trong bình là các chất khó bay hơi.

Chưng cất phân đoạn: Phương pháp này dùng tách hỗn hợp lỏng gồm các chất có nhiệt độ sôi cách xa nhau không nhiều lắm, nhờ một dụng cụ gọi là "cột cất phân đoạn" gắn liền hoặc lắp thêm vào bình cưng cất. Chất nào có nhiệt độ sôi thấp hơn sẽ bay hơi trước rồi ngưng tụ rồi lấy riêng ra, tiếp theo đến chất nào có nhiệt độ sôi cao hơn. Thí dụ, hỗn hợp gồm benzen và toluen trong bình có lắp cột cất phân đoạn, benzen sẽ bay hơi và thoát ra trước, sau đó đến toluen.

Đối với chất có nhiệt độ sôi cao và dễ phân huỷ ở nhiệt độ sôi của nó, người ta chưng cất dưới áp suất thấp để hạ nhiệt độ sôi và tránh sự phân huỷ.

Chưng cất bằng cách cho lôi cuốn theo hơi nước: Có những chất hữu cơ ở nhiệt độ sôi rất cao và rất ít tan trong nước, song có thể được chưng cất ở dạng hỗn hợp với hơi nước ở nhiệt độ sôi của nước.

Cách tiến hành: cho một dòng hơi nước nóng đi qua hỗn hợp các chất cần tách ra, hơi nước sẽ làm cho một vài thành phần của hỗn hợp bay hơi theo hơi nước. Thí dụ, chưng cất anilin, tinh dầu thực vật, ...

1.2.2. Phương pháp sắc kí

Nguyên tắc: hỗn hợp các chất cần tách và dung môi được dùng làm pha động ở thể lỏng hoặc khí. Pha động thường xuyên tiếp xúc với pha tĩnh là một chất rắn có diện tích bề mặt rất lớn, hoặc một chất lỏng tráng lên bề mặt chất rắn, khiến cho các thành phần của hỗn hợp có tốc độ chuyển dịch khác nhau sẽ tách ra khỏi nhau.

Phân loại: ta phân biệt hai loại chính là sắc kí hấp phụ và sắc kí phân bố.

a) Sắc kí hấp phụ

Dựa theo sự khác nhau về hệ số hấp phụ của các chất. Pha tĩnh là một chất rắn, pha động là chất lỏng hoặc chất khí. Sắc kí hấp phụ có thể có các dạng sắc kí cột, sắc kí lớp mỏng, sắc kí khí.

b) Sắc kí phân bố

Pha tĩnh là chất lỏng, pha động là chất lỏng hoặc chất khí. Sắc kí phân bố có thể là sắc kí cột, sắc kí lớp mỏng, sắc kí khí.

Sắc kí cột: thường gặp là loại mà pha tĩnh là chất rắn như alumin (Al_2O_3), silicagen ($SIO_2.nH_2O$) được đặt trong một ống thẳng đứng (cột), pha động là dung dịch chứa hỗn hợp cần tách trong dung môi thích hợp.

Sắc kí giấy: thường pha tĩnh là nước định vị trên giấy.

Sắc kí lớp mỏng: pha tĩnh là lớp mỏng chất hấp phụ như silicagen tráng trên mặt bản thuỷ tinh hoặc bảng nhôm, pha động là dung dịch chứa hỗn hợp cần tách được đưa vào bằng cách nhúng hoặc nhỏ giọt, chất lỏng di chuyển nhờ tác dụng mao dẫn.

Sắc kí khí: Pha động là một chất khí, còn pha tĩnh có thể là chất rắn hoặc chất lỏng.

1.3. Phân tích nguyên tố và thiết lập công thức phân tử

1.3.1. Phân tích định tính nguyên tố

Phân tích định tính nguyên tố nhằm xác định các loại nguyên tố có mặt trong hợp chất hữu cơ.

Nguyên tắc chung là chuyển các nguyên tố trong hợp chất cần khảo sát thành những chất vô cơ đơn giản rồi nhận ra các sản phẩm này dựa vào những tính chất đặc trưng của chúng.

a) Xác định C và H

Đun nóng chất hữu cơ với CuO (chất oxy hóa) để chuyển C thành CO_2 và H thành H_2O, rồi nhận biết CO_2 bằng nước vôi trong (tạo kết tủa trắng $CaCO_3$) và nhận biết H_2O bằng $CuSO_4$ khan (màu trắng chuyển thành màu xanh của $CuSO_4.5H_2O$)

$$[C]_{hchc} + 2CuO \longrightarrow CO_2 + 2Cu$$

$$[H]_{hchc} + CuO \longrightarrow H_2O + Cu$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

$$5H_2O + CuSO_4 \longrightarrow CuSO_4.5H_2O$$

b) Xác định N

Đun nóng hợp chất hữu cơ với Na sẽ xinh ra NaCN. Để nhận ra ion CN^- ta cho thêm Fe^{2+} và Fe^{3+} rồi axit hoá nhẹ, nếu có CN^- sẽ sinh ra kết tủa màu xanh đậm rất đặc trưng của $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$:

$$Na + \underset{\text{hợp chất hữu cơ}}{[C] + [N]} \longrightarrow NaCN$$

$$Fe^{2+} + 6CN^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$$

c) Xác định halogen

Đốt một băng giấy lọc tẩm chất hữu cơ có chứa Hal và ancol etylic (nhiên liệu) sẽ sinh ra HX. Ta nhận biết HX bằng dd $AgNO_3$ (sinh ra kết tủa AgX) sau đó xác nhận AgX bằng dd NH_3 (hoà tan kết tủa):

$$[X]_{hchc} + [H]_{hchc\ or\ ancol} \longrightarrow HX$$

$$HX + AgNO_3 \longrightarrow AgX\downarrow + HNO_3$$

$$AgX + 3NH_3 + H_2O \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]OH_{tan} + NH_4X$$

1.3.2. Phân tích định lượng nguyên tố

Phân tích định lượng nhằm xác định thành phần % về khối lượng của các nguyên tố trong hợp chất hữu cơ. Nguyên tắc chung là chuyển hoàn toàn các nguyên tố trong một lượng cân nhất định của chất hữu cơ thành các chất vô cơ đơn giản, sau đó xác định khối lượng (hoặc thể tích đối

với chất khí) củ sản phẩm đó, rồi tính thành phần % các nguyên tố.

a) Định khối lượng C và H

Nung nóng một lượng cân chính xác a gam hợp chất hữu cơ với CuO dư trong dòng khí O_2. Khí CO_2 và hơi nước sinh ra được hấp thụ hoàn toàn và riêng rẽ bởi những bình chứa các chất hấp thụ thích hợp được cân trước và sau khi thí nghiệm. Giả sử trong thí nghiệm sinh ra m_{CO_2} và m_{H_2O}, ta tính:

$$m_C = \frac{12 \times m_{CO_2}}{44} \qquad m_H = \frac{2 \times m_{H_2O}}{18}$$

$$\%C = \frac{12 \times m_{CO_2}}{44 \times a} \times 100 \qquad \%H = \frac{2 \times m_{CO_2}}{18 \times a} \times 100$$

b) Định lượng N

Đun nóng một lượng cân chính xác a gam hợp chất hữu cơ với CuO dư trong dòng khí CO_2 để chuyển hết N trong hợp chất thành khí N_2 và dẫn vào "nitơ kế" (dụng cụ đo khí nitơ) chứa trong dd KOH đậm đặc (để hấp thụ CO_2 và H_2O). Giả sử thu được V ml khí N_2, đo ở nhiệt độ t, áp suất khí quyển p, áp suất hơi nước bão hoà f, ta tính được :

$$m_{N_2} = \frac{28}{22400} \times V \times \frac{p-f}{760} \times \frac{1}{1+\frac{t}{273}}$$

$$\%N = \frac{m_{N_2}}{a} \times 100$$

c) Định lượng halogen

Sau khi phân huỷ mẫu chất hữu cơ chẳng hạn bằng oxi hay axit nitric bốc khói, các halogen được chuyển thành AgX để định lượng.

d) Định lượng oxi

Thông thường hàm lượng oxi trong một hợp chất hữu cơ được xác định trực tiếp bằng cách lấy 100% trừ đi tổng số % của các nguyên tố khác có trong hợp chất. tuy vậy, khi cần thiết cũng có thể xác định trực tiếp bằng cách chuyển oxi trong mẫu thành CO rồi định lượng CO dựa theo phản ứng:

$$5CO + I_2O_5 \longrightarrow 5CO_2 + I_2$$

1.3.3. Xác định phân tử khối

Đối với các chất khí hoặc chất lỏng dễ bay, ta có thể xác định tỷ khối d của chất đó so với một khí đơn giản nào đó (thí dụ: H_2, N_2, không khí, ...) rồi tính khối lượng phân tử:

$$d_{A/B} = \frac{M_A}{M_B}$$

Đối với chất rắn hoặc chất lỏng không bay hơi: dựa vào phương pháp nghiệm lạnh và phương pháp nghiệm sôi:

$$M = k \times \frac{g_1 \times 1000}{g_2 \times \Delta t}$$

Phép nghiêm lạnh được dùng rộng rãi hơn phép nghiệm sôi.

1.3.4. Thiết lập công thức phân tử

Giả sử hợp chất hữu cơ có CTPT là $C_xH_yO_zN_t$

Lập công thức đơn giản nhất: x : y : z : t = $\frac{m_C}{12} : \frac{m_H}{1} : \frac{m_O}{16} : \frac{m_N}{14}$

Lập công thức phân tử dựa vào khối lượng các nguyên tố:

$$\frac{12x}{m_C} = \frac{y}{m_H} = \frac{16z}{m_O} = \frac{14t}{m_N} = \frac{M}{a}$$

Lập công thức phân tử dựa vào phần trăm các nguyên tố:

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{14t}{\%N} = \frac{M}{100}$$

Thí dụ: Đốt cháy hoàn toàn 0,44 gam một hợp chất hữu cơ A, sản phẩm cháy được hấp thu hoàn toàn vào bình 1 đựng P_2O_5, và bình 2 đựng dung dịch KOH. Sau thí nghiệm thấy khối lượng bình 1 tăng 0,36g và bình 2 tăng 0,88.

a) Xác định CTđơn giản nhất của A?

b) Xác định CTCT đúng của A, biết để phản ứng hết với 0,05 mol A cần dùng 250ml dung dịch NaOH 0,2M và A có khả năng tham gia phản ứng tráng gương.

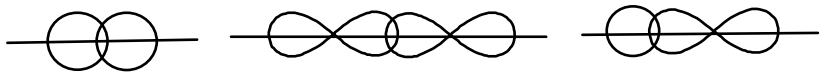
1.4. Liên kết trong hoá học hữu cơ

1.4.1. Liên kết xích ma (σ) và liên kết pi (π)

Liên kết hoá học quan trọng và phổ biến nhất trong hợp chất hữu cơ là liên kết cộng hoá trị. Liên kết này được hình thành bằng sự xen phủ các obitan nguyên tử (AO) tạo nên obitan phân tử (MO) chung cho cả hai nguyên tử tham gia liên kết. Có hai kiểu xen phủ chính:

a) Xen phủ trục

MO có trục đối xứng trùng với trục nối hai hạt nhân nguyên tử liên kết:



s - s (xichma) p - p (xichma) s - p (xichma)

Hình 1.1: Obitan σ

Đó là những MO bền vững, được gọi là MO σ. Liên kết cộng hoá trị được hình thành bằng sự xen phủ trục như trên được gọi là liên kết xích ma.

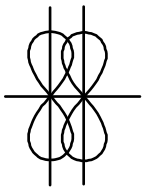
Liên kết σ tương đối bền, hai nguyên tử nối với nhau chỉ bằng liên kết σ thôi thì có khả

năng quay quanh trục liên kết mà không làm mất sự xun phủ (thí dụ: $CH_3 – CH_3$), do đó có khả năng xuất hiện cấu dạng ở hợp chất hữu cơ.

b) Xen phủ bên

Vùng xen phủ nằm ở hai bên tục nối hai hạt nhân nguyên tử liên kết nên MO tương đối kém bền. Đó là MO π, và liên kết tương ứng là liên kết π. So với liên kết xích ma thì liên kết pi kém bền.

Hai nguyên tử nối với nhau bằng liên kết pi (và một liên kết xích ma) không thể quay quanh trục nối hai hạt nhân được vì như thế sẽ vi phạm sự xen phủ cực đại của hai AO. Do đó, có khả năng xuất hiện đồng phân hình học ở các hợp chất có nối đôi: C = C, C = N, ...



p - p

Hình 1.2: Obitan pi

1.4.2. Sự lai hoá obitan và các liên kết đơn, đôi, ba

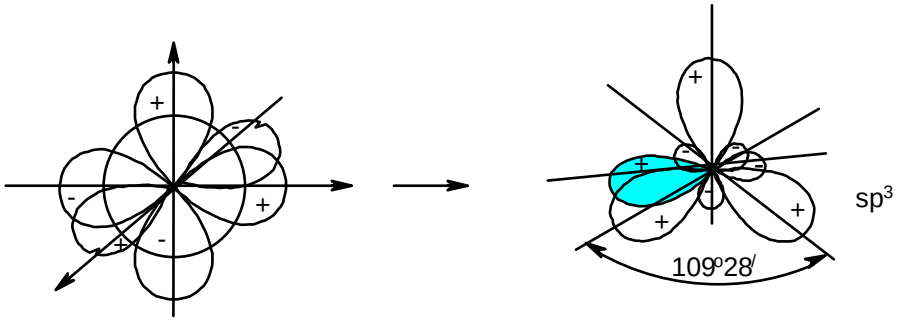
Ở trạng thái cơ bản nguyên tử C có cấu hình electron: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$

Ở trạng thái liên kết năng lượng cao, một electron 2s chuyển chỗ sang obitan còn trống $2p_z$, do đó C^* có cấu hình: $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

Khi ấy có sự tổ hợp giữa obitan 2s với một số obitan 2p, gọi là sự lai hoá obitan. Các obitan mới hình thành được gọi là obitan lai hoá. Cacbon có 3 kiểu lai hoá:

a) Lai hoá sp^3 (hay lai hoá tứ diện)

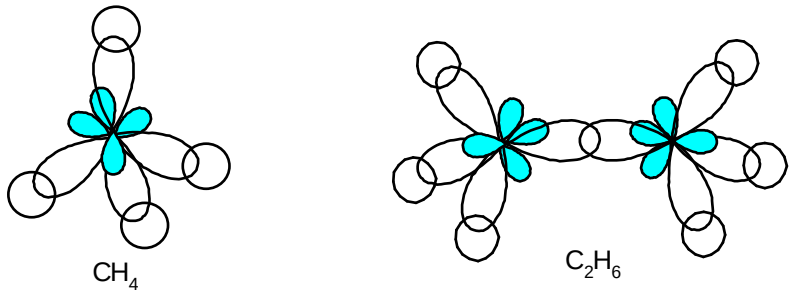
• Lai hoùa sp^3: Moät obitan 2s lai hoùa vôùi 3 obitan 2p taïo thaønh 4 obitan lai hoaù sp^3 gioáng heät nhau. Boán obitan naøy höôùng tôùi 4 ñænh cuûa hình töù dieän maët ñeàu, taïo thaønh goùc giöõa caùc obitan lai hoùa laø $109^0 28'$ (hình 1.3)



Hình 1.3: Söï lai hoaù sp^3

Caùc obitan sp^3 seõ xen phuû truïc vôùi AO cuûa caùc nguyeân töû khaùc taïo thaønh nhöõng lieân keát σ.

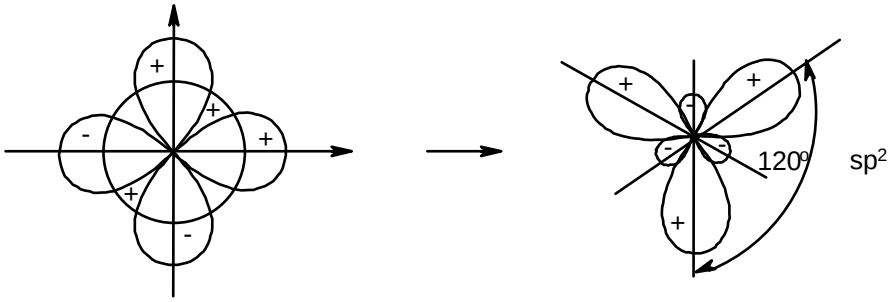
Thí duï:



Hình 1.4: Các obitan σ trong phân tử CH_4 và C_2H_6

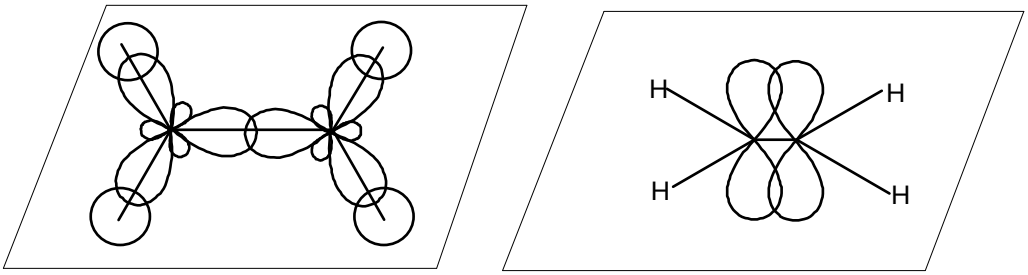
b) Lai hoá sp^2 (hay lai hoá tam giác)

Lai hoùa sp^2: Moät obitan 2s lai hoùa vôùi 2 obitan 2p taïo thaønh 3 obitan lai hoùa sp^2 gioáng heät nhau. Ba obitan naøy höôùng tôùi 3 ñænh cuûa tam giaùc ñeàu, hình thaønh goùc giöõa caùc obitan lai hoùa baèng 120^0 (hình 1.5).



Hình 1.5: Sự lai hoá sp^2

Các obitan sp^2 sẽ xen phủ trục với obitan của các nguyên tử khác tạo thành các liên kết xích ma. Còn lại một obitan 2p chưa lai hoá có trục thẳng góc với mặt phẳng chứa 3 obitan lai hoá sp^2 sẽ dùng để xen phủ bên với obitan 2p của nguyên tử khác tạo thành liên kết pi (thí dụ hình 1.6).

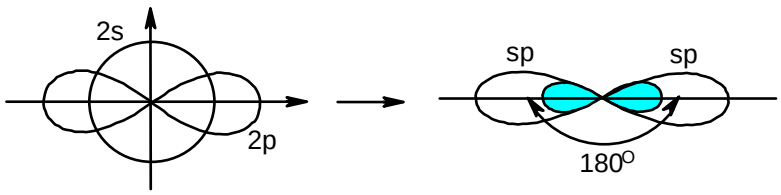


(a) (b)

Hình 1.6: Sự hình thành liên kết xích ma (a) và liên kết pi (b) trong phân tử C_2H_4

c) Lai hoá sp (hay lai hoá đường thẳng)

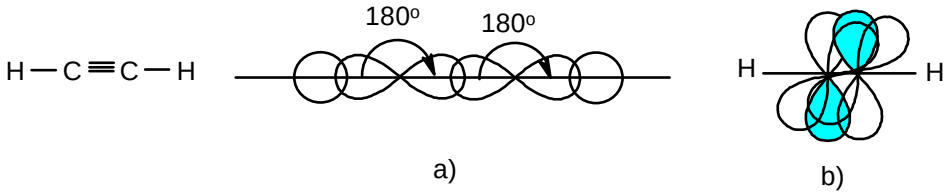
Lai hoùa sp: Moät obitan 2s lai hoùa vôùi 1 obitan 2p taïo thaønh 2 obitan lai hoùa sp gioáng heät nhau. Hai obitan naøy naèm treân moät ñöôøng thaúng taïo thaønh goùc giöõa hai obitan lai hoùa baèng 180^0 (hình 1.7).



Hình 1.7: Sự lai hoá sp

Các obitan sp sẽ xen phủ trục với obitan của hai nguyên tử khác tạo thành hai liên kết xích ma. Còn lại hai obitan chưa lai hoá 2p có trục đối xứng thẳng góc với nhau và cùng thẳng góc với trục đối xứng chung của hai obitan lai hoá sp, sẽ dùng để xen phủ bên với obitan chưa lai hoá của nguyên tử khác tạo nên những liên kết pi.

Thí dụ:



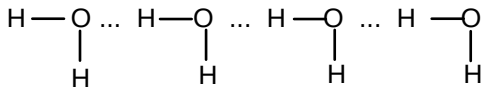
Hình 1.8: Sự hình thành liên kết xích ma (a) và liên kết p (b) của C_2H_2

1.4.3. Liên kết hiđro

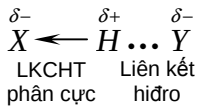
a) Khái niệm

Liên kết hiđro là liên kết được hình thành giữa một nguyên tử H đã tham gia liên kết cộng hoá trị với một nguyên tử khác cũng dã tham gia liên kết cộng hoá trị và còn chứa cặp electron tự do.

Thí dụ: liên kết hiđro được hình thành giữa phân tử H_2O



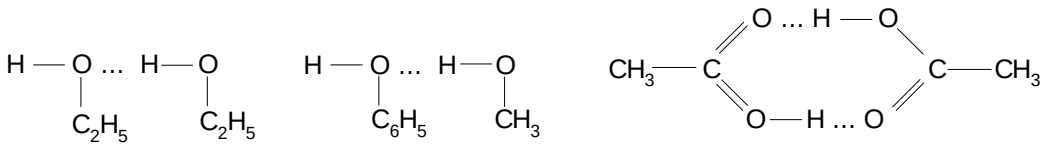
Điều kiện để hình thành liên kết hiđro: là LKCHT X – H chứa nguyên tử H phải phân cực mạnh, nguyên tử H mang một phần mang điện tích dương (δ^+), còn nguyên tử thứ hai Y phải có cặp e tự do mang một phần điện tích âm (δ^-) và có độ âm điện lớn hơn.



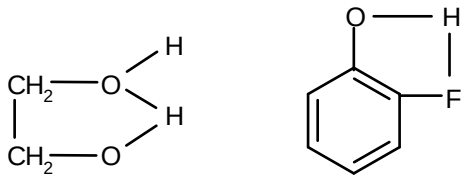
Ở đây X cũng như Y thường là O, N, F. Liên kết X – H càng phân cực và khả năng nhường electron của Y càng lớn thì liên kết hiđro càng bền vững.

b) Phân loại liên kết hiđro

Liên kết hiđro liên phân tử: đó là liên kết giữa X – H và Y thuộc về hai phân tử riêng rẽ (giống nhau hoặc khác nhau). Thí dụ:



Liên kết hiđro nội phân tử: đó là liên kết giữa X – H và Y của một phân tử. Thí dụ:



c) Sự ảnh hưởng của liên kết hiđro đến tính chất của hợp chất hữu cơ

Liên kết hiđro liên phân tử làm tăng mạnh nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy so với những chất có phân tử khối tương đương mà không có liên kết hiđro hoặc chỉ có liên kết hiđro nội phân tử. Thí dụ:

Hợp chất	M	t_s (^oC)	t_{nc} (^oC)
$CH_3 – CH_2 – OH$	46	78	-
$CH_3 – O – CH_3$	46	-24	-
$CH_3 – SH$	48	6	-
$p\text{-}NO_2 – C_6H_4 – OH$	139	-	114
$o\text{-}NO_2 – C_6H_4 – OH$	139	-	44

Sự hình thành liên kết hiđro giữa chất tan và dung môi làm tăng mạnh độ tan trong dung môi đó. Nhóm chức có khả năng tạo liên kết hiđro với dung môi càng tăng thì độ tan của chất càng lớn, trái lại gốc H – C càng lớn độ tan của chất càng nhỏ. Thí dụ:

Hợp chất	M	Độ tan (g/100g H_2O)
$CH_3 – CH_2 – OH$	46	∞
$N – C_4H_9 – OH$	74	7,4
$n – C_6H_{13} – OH$	102	0,6
$C_6H_{12}O_6$ (glucozơ)	180	83
$n – C_6H_{14}$	86	0,01
$CH_3 – COOH$	60	∞
$HCOOCH_3$	60	30

Chú ý rằng ngoài liên kết hiđro ra, giữa các phân tử hợp chất hữu cơ còn có thể có các lực liên kết yếu như lực hút lưỡng cực giữa các phân tử phân cực, lực Vandecvan, ...

BÀI TẬP

1.1. Hãy nêu định nghĩa: chất hữu cơ, hoá học hữu cơ, H – C, gốc H – C, gốc tự do, dẫn xuất của hiđrocacbon.

1.2. Cho các công thức sau đây: CH_3Cl (A); $COCl_2$ (B); CaC_2 (C); C_2H_6 (D); C_6H_6 (E); CH_3COOH (F); $CH_3 – C^+H – CH_3$ (G); $H_2C_2O_4$ (H); $CH_3 – CH_2^*$(I). Hãy chỉ rõ hchc, H – C, nhóm chức?

1.3. Nguyên tắc chung của phép phân tích hoá học các nguyên tố trong hchc là gì? Minh hoạ bằng hai thí dụ cụ thể ?

1.4. Adrenalin là một hocmon. Trộn 18,3 mg adrenalin với bột CuO (lấy dư) rồi nung nóng thì thu được 1,27 ml khí nitơ (đo ở 27^0C và 750 mmHg). Nếu đốt cháy hoàn toàn cùng adrenalin lượng trên như vậy trong oxi thì thu được 39,6 mg CO_2 và 11,7 mg H_2O. Tìm thành phần % các nguyên tố trong adrenalin ?

1.5. Có một chất hữu cơ khôn gtinh khiét lấy từ nguồn thiên nhiên. Hãy nêu các bước thực nghiệm và tính toán để thiết lập CTPT của hợp chất đó?

1.6. Phân tích định lượng 10,5 mg hợp chất hữu cơ A (chứa C, H, O) thu được 30,8 mg CO_2 và 4,5 mg H_2O. Hoà tan 1,03g A trong 50 gam benzen rồi xác định nhiệt độ sôi của dung dịch thấy t_s=80,356^{0}C, trong khi benzen nguyên chất có t_s = 80,1^{0}C. xác định CTPT của A, biết hằng số nghiệm sôi trong trường hợp này là 2,61.

1.7. Hãy nêu nguyên tắc của một vài phương pháp tinh chế hchc: chất rắn và chất lỏng?

1.8. Hợp chất hữu cơ A có khối lượng phân tử nhỏ hơn khối lượng phân tử của benzen chỉ chứa 4 nguyên tố C, H, O, N, trong đó hiđro 9,09% nitơ 18,18% đốt cháy 7,7 gam chất A thu được 4,928 lít khí CO_2 đo ở 27,3^{0}C, 1atm và A tác dụng với dung dịch NaOH. Cho biết công thức cấu tạo có thể có của A?

1.9. Chất X chứa các nguyên tố C, H, O trong đó hiđro chiếm 2,439% về khối lượng. Khi đốt cháy X đều thu được số mol nước bằng số mol mỗi chất đã cháy, biết 1 mol X phản ứng vừa hết với 2,0 mol Ag_2O trong dung dịch amoniac. Xác định công thức cấu tạo của X?

1.10. Đốt cháy hoàn tòa 4,5 gam chất hữu cơ A (gồm C, H, O) thu được 3,36 lít CO_2 (đktc) và 2,7 gam H_2O. Tỷ khối của Z so với H_2 bằng 30.

a) Xác định CTPT của chất A?

b) A có đồng phân thứ nhất là X tác dụng với Na_2CO_3 giải phóng CO_2, đồng phân thứ hai là Y tác dụng với dd NaOH tạo ra rượu metylic và đồng phân thứ 3 là Z vừa tác dụng với Na và vừa có phản ứng tráng gương. Xác định CTCT của X, Y và Z.

1.11. Bản chất của liên kết CHT là gì? Hãy trình bày bằng hình vẽ theo quan niệm hiện đại sự hình thành các liên kết cộng hoá trị trong mỗi phân tử sau đây:

$CH_3 – CH_3$; $CH_2 = CH_2$; $CH \equiv CH$; $CH_2 = CH – CH = CH_2$ và C_6H_6

1.12. Bản chất của liên kết hiđro là gì? Nêu thí dụ minh hoạ. Trình bày bằng CTCT liên kết hiđro giữa các phân tử trong trường hợp: metanol, axit axetic, dd phenol trong etanol.

Chương 2: CÁC HIỆN TƯỢNG ĐỒNG PHÂN TRONG HÓA HỮU CƠ

Các hiện tượng đồng phân gắn liền với cấu tạo và cấu trúc không gian của phân tử. Đây là một hiện tượng rất phổ biến trong hóa học hữu cơ. Nhờ có hiện tượng đồng phân này mà số các hợp chất hữu cơ tăng lên rất nhiều.

Các chất gọi là đồng phân với nhau là những chất có cùng công thức nguyên, nhưng khác nhau về CTCT và tính chất.

Ngày nay người ta biết rất nhiều hiện tượng đồng phân. Để phân biệt và sử dụng có thể chia ra làm hai dạng biểu diễn:

Đồng phân cấu tạo (đồng phân mặt phẳng)

Đồng phân lập thể (đồng phân cấu trúc)

2.1. Đồng phân cấu tạo

2.1.1. Đồng phân về mạch cacbon

Đồng phân về mạch C là đồng phân về cách sắp xếp mạch C theo các trật tự cấu tạo khác nhau, dẫn đến tính chất khác nhau.

Ví dụ: C_4H_{10} (butan) có các đồng phân sau:

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ n-butan

$CH_3 - CH(CH_3) - CH_3$ iso-butan

2.1.2. Đồng phân về vị trí nhóm chức

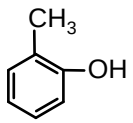
Đồng phân về vị trí nhóm chức là những đồng phân có cùng nhóm chức, chỉ khác nhau về vị trí nhóm chức trên mạch C.

Ví dụ: ancol C_3H_7OH có hai đồng phân về nhóm chức sau:

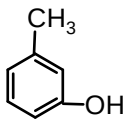
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$ propanol-1

$CH_3 - CH(OH) - CH_3$ propanol-2

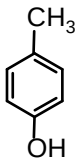
Hay: $C_6H_4CH_3OH$ có các đồng phân về vị trí nhóm OH sau:



o-cresol



m-cresol



p-cresol

2.1.3. Đồng phân về chức hữu cơ

Nhóm chức là nhóm đặc trưng cho tính chất hóa học của hợp chất. Đồng phân về chức hữu cơ là đồng phân tạo ra các nhóm chức khác nhau của hợp chất có cùng thành phần.

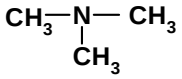
Về chức ancol và ete: $CH_3 – CH_2 – OH$ và $CH_3 – O – CH_3$

Về chức axit và este: CH_3COOH và $HCOOCH_3$

Về chức andehit, xeton và rượu:

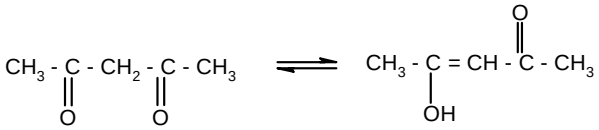
$CH_3 – CH_2 – CHO$; $CH_3 – CO – CH_3$; $CH_2 = CH – CH_2 – OH$.

Về bậc của nhóm chức: $CH_3 – CH_2 – CH_2 – NH_2$; $CH_3 – NH – CH_2 – CH_3$



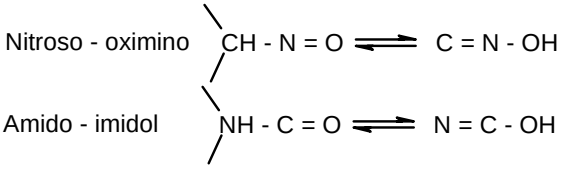
2.1.4. Đồng phân hổ biến (tautome)

Đồng phân hổ biến là đồng phân của hai chất có cùng thành phần nhưng khác nhau về cấu tạo. Hai chất này ở trạng thái chuyển hóa lẫn nhau:



axetyl xeton 2-hodroxyl-2-pentenon

Chuyển hóa này được gọi là hỗ biến xeton – anol. Ngoài ra trong hữu cơ còn gặp nhiều dạng hổ biến khác.

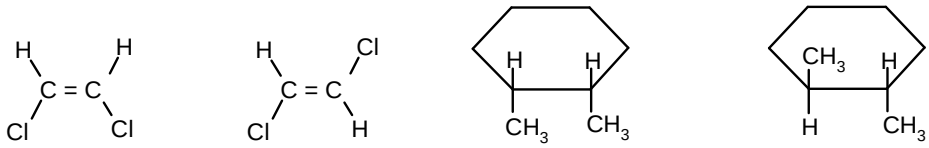


Nguyên nhân gây ra đồng phân hỗ biến là do sự chuyển chỗ của nguyên tử H trên các trung tâm O, N, …

2.2. Đồng phân lập thể

2.2.1. Đồng phân hình học (đồng phân Cis – Trans**)**

Các đồng phân khác nhau về vị trí các nhóm thế đốI vớI mặt phẳng liên kết đôi, hoặc đối với mặt phẳng của vòng (đối với hợp chất có cấu tạo vòng)



Cis-1,2-dicloeten trans-1,2-dicloeten Cis-1,2-dimetyl xiclohexan Trans-1,2-dimetyl xiclohexan

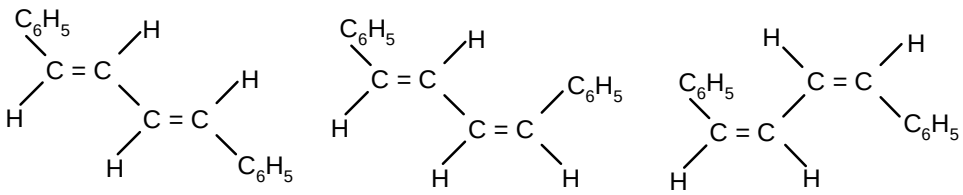
Điều kiện để có đồng phân hình học:

- Phân tử phải chứa liên kết đôi hoặc vòng kín.
- Các nguyên tử C có chứa liên kết đôi và vòng kín phải liên kết với hai nguyên tử hoặc 2 nhóm thế có bản chất khác nhau.

Khi hai nhóm thế ở cùng phía ta có dạng đồng phân cis, hai nhóm thế ở khác phía cho dạng đồng phân trans.

Đồng phân cis và trans khác nhau về tính chất vật lý. Nhiệt độ nóng chảy của cis thấp hơn trans, nhưng nhiệt độ sôi của cis lại cao hơn nhiệt độ của trans.

Ví dụ, diphenyl butadien có 3 đồng phân:



trans - trans trans - cis cis - cis

Số đồng phân của phân tử có n nối đôi tính theo công thức:

$$N = 2^{n-1} + 2^{p-1}$$

N là số chẵn thì p = $\frac{n}{2}$, n là số lẽ thì: p = $\frac{n+1}{2}$

2.2.2. Đồng phân cấu dạng

Như chương 1 về liên kết hóa học đã trình bày liên kết σ có cơ chế xen phủ các obitan lai hóa dọc theo trục nối hai tâm hạt nhân. Vì vậy, các nguyên tử hay nhóm nguyên tử có khả năng quay quanh liên kết này mà liên kết vẫn tồn tại.

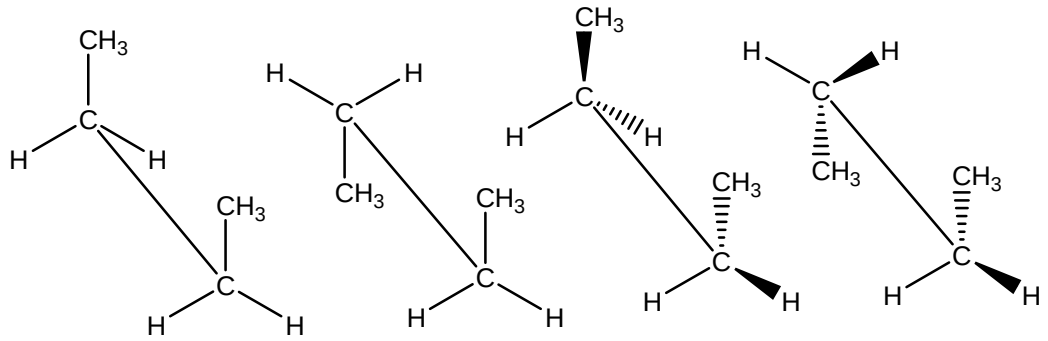
Do án ngữ không gian, do khoảng cách thay đổi của các nguyên tử, nhóm nguyên tử khác nhau khi quay quanh liên kết thế năng tương tác thay đổi. Năng lượng tiêu tốn quay khoảng 4 kcal/mol nhỏ hơn rất nhiêu so với các năng lượng khác.

Mỗi trạng thái của nguyên tử, nhóm nguyên tử trong không gian có dạng hình thể xác định và năng lượng tương tác nhất định. Dạng hình thể này gọi là cấu dạng.

Các cấu dạng hình thành khi quay quanh liên kết xích ma có năng lượng không khác nhau lắm, khó tách ra riêng được. Trong vô số vị trí trong không gian, có một số vị trí trong không gian mà ở đó các nguyên tử, nhóm nguyên tử có khoảng cách xa nhau nhất và tương tác nhau sẽ nhỏ nhất. Cấu dạng tạo thành trong trạng thái này sẽ bền nhất. Ở điều kiện bình thường các phân tử thường tồn tại ở cấu dạng này.

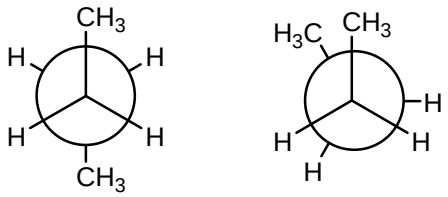
Để biểu diễn các cấu dạng trên mặt phẳng mà thể hiện được cấu trúc không giam 3 chiều. Việc làm này không đơn giản với các phân tử có nhiều nguyên tử. Vì vậy, phải có một hình thức biểu diễn tượng trưng khác. Sau đây minh họa một số cách biểu diễn đơn giản cấu dạng phân tử.

Biểu diễn theo phối cảnh: Cấu dạng của buttan



Theo Newman, nét đậm thể hiện liên kết hướng ra ngoài tờ giấy trước mặt người quan sát,

nét thường biểu diễn liên kết nằm trên tờ giấy, nét chấm chấm nằm phía sau tờ giấy.



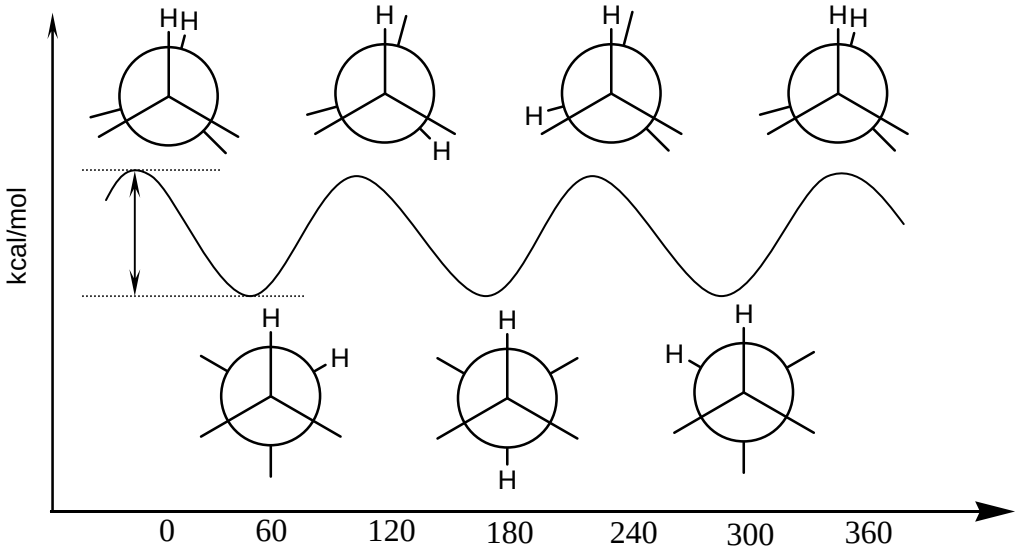
Biểu diễn theo Newman cấu dạng của butan.

a) Đồng phân cấu dạng mạch hở

Metan có cấu trúc một tứ diện đều, góc liên kết $109^0 28$, độ dài liên kết C – H bằng $1,1A^0$. Nó có cấu hình xác định và không có đồng phân cấu dạng. Etan là chất đầu tiên của ankan có khả năng tồn tại đồng phân cấu dạng.

Khi nhóm metyl của etan quay quanh liên kết xíchma 360^0, các vị trí nguyên tử H trong phân tử cũng thay đổi, thế năng tương tác của chúng cũng thay đổi theo.

Sự biến thiên thế năng tương tác (năng lượng tương tác) của nguyên tử H khi nhóm CH_3 quay từ 0 – 360^0 được biểu diễn trên hình 3.1:



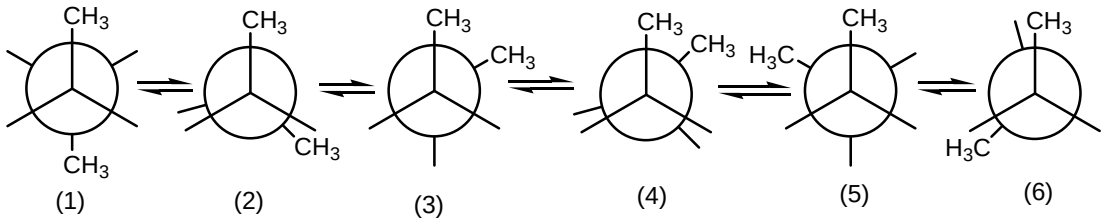
Hình 2.1: Giản đồ thế năng

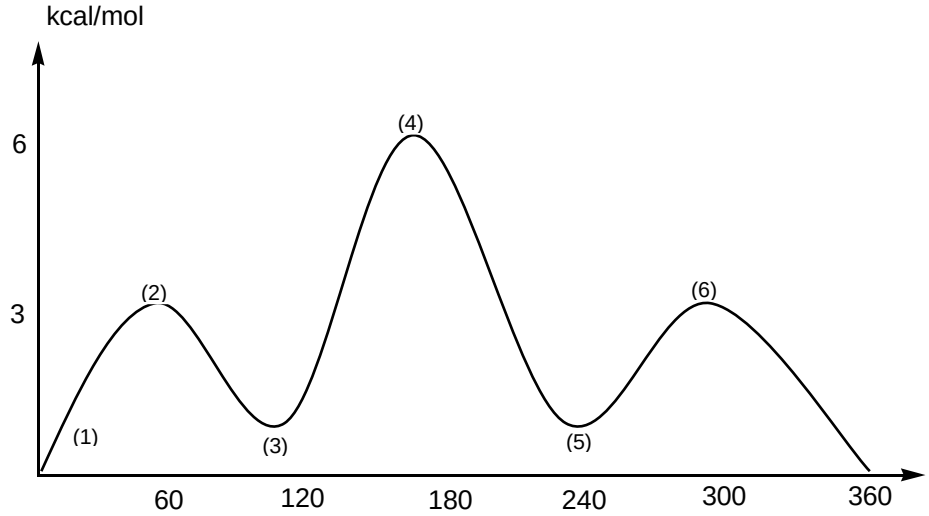
Phân tích cấu dạng của metan trên giản đồ nhận thấy ở các vị trí góc quay 60^0, 120^0, 300^0 tương ứng với cấu dạng có năng lượng tương tác cực tiểu. Đó là cấu dạng xen kẽ (cấu dạng trống).

Các hợp chất kiểu $X_3C – CX_3$ đều có giãn đồ thế năng tương tự như etan. Nhưng đối với butan vì xuất hiện hai nhóm thế lớn CH_3 so với nguyên tử H, cho nên giản đồ thế năng tương tác có dạng khác, không đơn điệu như etan, … Rỏ ràng tương tác của nhóm CH_3 vớI H sẽ khác tương tác của CH_3 với CH_3 bên cạnh và tương tác của H với H. Cho nên khi quay vòng 0 – 360^0 butan có thể hình thành các cấu dạng đặc trưng như hình 2.1.

Butan khác với etan có hai dạng bền: cấu dạng ứng với năng lượng cực tiểu số (1) và (3),

(5), cấu dạng (1) gọi là cấu dạng đối (anti) và cấu dạng lệch (gaucher) số (3). Riêng cấu dạng lệch phải và cấu dạng lệch trái (3) và (5).





Hình 2.2: *Giản đồ thế năng của butan*

Ở nhiệt độ 300^0K butan tồn tại ở cấu dạng (1) khoảng 2/3 và khoảng 1/3 cấu dạng (3) và (5).

Số cấu dạng của phân tử có n liên kết σ ở như trên có thể có **3^n** cấu dạng khác nhau.

b) Đồng phân cấu dạng mạch vòng

Để giải thích một số mạch vòng bền và một số mạch vòng không bền Bayer đưa ra "thuyết căng vòng". Vòng có góc bằng 109^o28 là vòng chuẩn, vòng bền. Các vòng có góc càng lệch với vòng chuẩn có sức căng vòng lớn và kém bền.

Góc hóa trị được tính theo công thức: $\frac{180(n-2)}{2}$, trong đó n là số cạnh mạch vòng.

Độ lệch được tính theo công thức: $\frac{109^0 28 - x}{2}$, trong đó x là góc hóa trị của vòng.

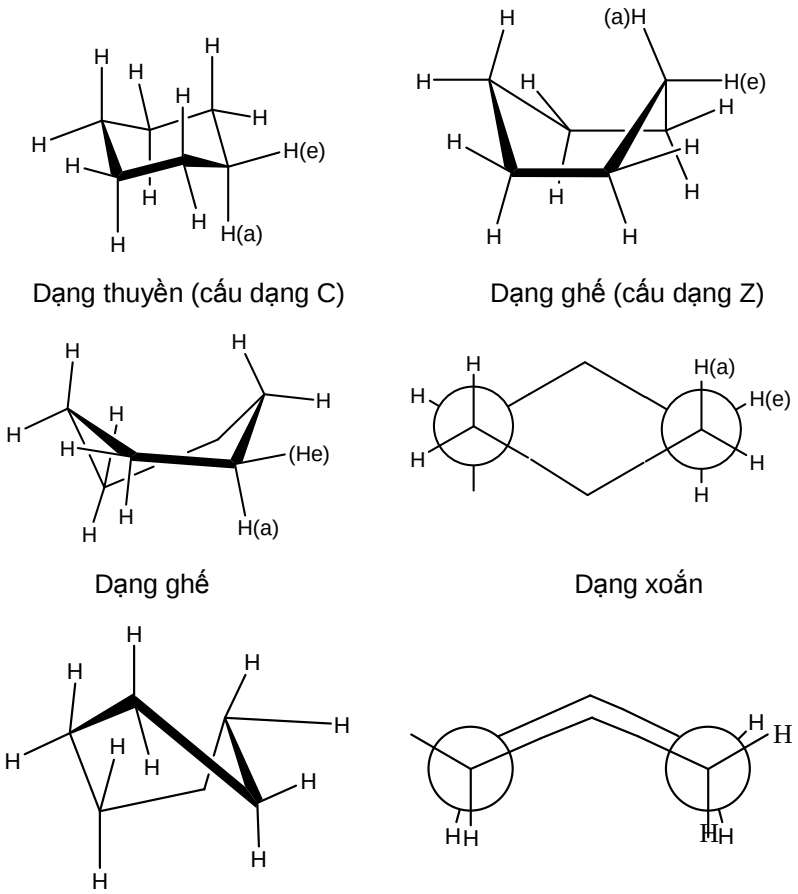
Theo thuyết Bayer vòng 5 cạnh và 6 cạnh có độ lệch nhỏ và sức căng vòng nhỏ, là vòng bền nhất.

Các vòng lớn hơn và nhỏ hơn vòng 5 và 6 có sức căng vòng lớn kém bền. Nhưng thực tế cũng có nhiều vòng lớn có tính bền cao.

Về sau Sahse, Mohz, Pitre cho rằng các mạch vòng 6 cạnh và lớn hơn 6 cạnh không có cấu dạng phẳng mà có cấu dạng không gian, nghĩa là các nguyên tử H và các nguyên tử C không

nằm trên một mặt phẳng. Do chúng đẩy nhau để tạo ra cấu dạng có thế năng tương tác nhỏ nhất và đồng thời cũng tạo ra cấu trúc bền có góc gần bằng với góc chuẩn $109^0 28$.

Thí dụ vòng 6 cạnh xyclo hexan có một cấu số cấu dạng điển hình như hình 2.3:



Hình 2.3: Các cấu dạng của xyclo hexan

Ở nhiệt độ bình thường phân tử xyclo hexan có gần 99^0 tồn tại ở dạng ghế. Cấu dạng ghế có năng lượng nhỏ và bền hơn cấu dạng thuyền.

Nguyên tử H ở vị trí equatorial (e) là vị trí thuận lợi về mặt không gian và năng lượng, cho nên các nhóm thế đều có xu hướng định hướng hoặc chuyển vị trí về equatorial (e).

Thí dụ, metyl xyclohexan ở nhiệt độ bình thường gần 95% nhóm metyl ở vị trí (e) và khoảng 5% ở vị trí axial (a).

Trong trường hợp mạch vòng có hai nhóm thế: như vòng 6 cạnh sẽ có các đồng phân Cis và Trans như sau:

Cis:	ea, ae:	vị trí 1,2	Trans:	aa, ae	vị trí 1,2
	ea, ae:	vị trí 1,4		ee, aa	vị trí 1,4
	aa, ae:	vị trí 1,3		ae, ae	vị trí 1,3

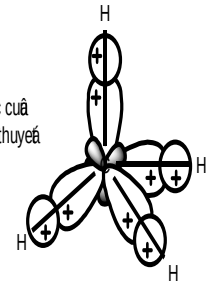
2.2.3. Đồng phân quang học

a) Chất hoạt động quang học có C đối xứng

Điều kiện để xuất hiện đồng phân quang học là các chất có phân tử cấu trúc bất đối xứng trong đó có thể bất đối xứng phân tử hoặc có nguyên tử C bất đối xứng.

Để hình dung về C bất đối xứng ta nhắc lạI thuyết hoá lập thể của Lơben và Vanhốp về cấu trúc metan. Theo hai ông phân tử metan có cấu trúc không gian trong đó 4 nguyên tử H phân trên 4 đỉnh của tứ diện đều và trung tâm của tứ diện là nguyên tử C, hóc hoá trị (HCH) bằng $109^0 28$.

Thuyết này còn gọi là thuyết cacbon tứ diện.

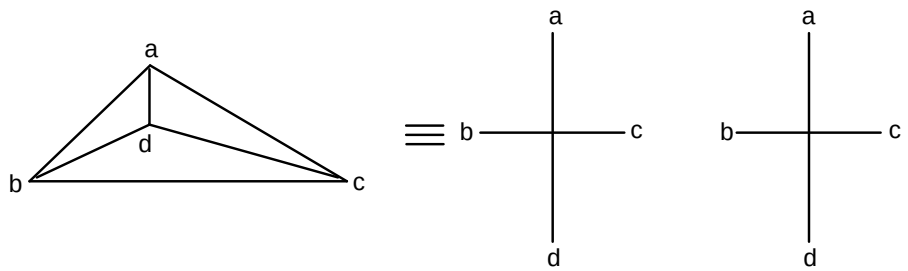


Hình 3.8: Caá daïng hình hoïc cuâa phaâ töûCH$_4$ theo thuyeá lai hoà.

Hình 2.4: Cấu trúc dẫn xuất của metan

Nếu thay 4 nguyên tử H trong CH_4 bằng 4 nhóm thế a, b, c, d khác nhau thì nguyên tử C này được gọi là nguyên tử C bất đốI, ký hiệu là C^*. Việc biểu diễn các đồng phân quang học bằng hình tứ diện như trên mặt phẳng không phải trường hợp nào cũng thuận lợi vì vậy năm 1891, E.Fischer đề nghị sử dụng công thức chiếu phẳng thay cho các công thức tứ diện.

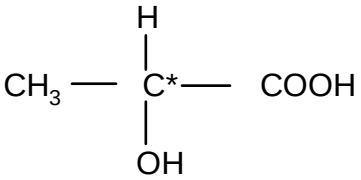
Tuỳ thuộc vào việc chọn cạnh tứ diện là cạnh nằm ngang và quay về phía người quan sát mà có thể có công thức chiếu khác nhau.



Hình 2.5: Công thức chiếu thẳng của Fischer

b) Đồng phân quang học (các dạng cấu hình)

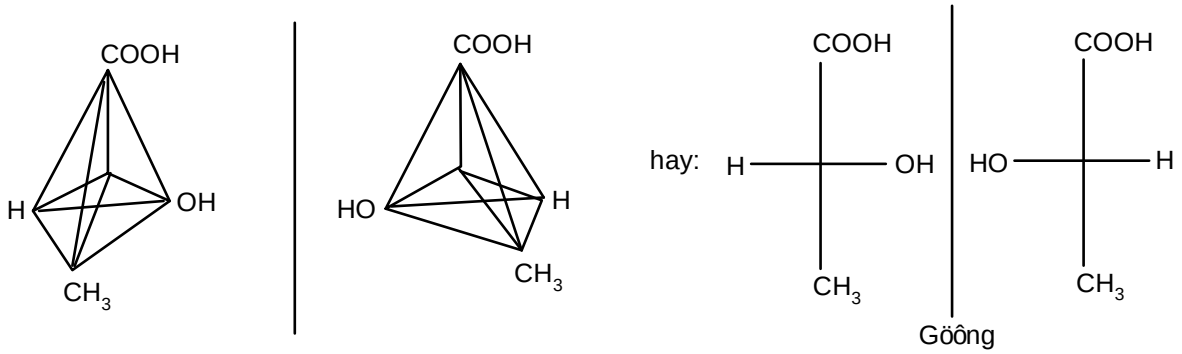
Như đã nói ở trên, phân tử có cấu trúc bất đối xứng đều có khả năng tạo ra đồng phân quang học. Trước hết chúng ta làm quen với trường hợp đơn giản có một C^* là axit lactic:



Axit này có hai đối quang (hai chất nghịch quang) là đồng phân quay phải, kí hiệu là (d) hoặc (+) góc quay theo chiều kim đồng hồ và đồng phân quay trái, kí hiệu là l hoặc (-), góc quay ngược chiều kim đồng hồ.

Xem hình 2.6, hai đối quang này (hai cấu hình) chúng rất giống nhau nhưng không thể xem chồng khít lên nhau được, chúng đối xứng nhau như vật và ảnh trong gương, như bàn tay trái và bàn tay phải. Chúng là hai đồng phân quang học có tính chất lý hoá giống nhau, chỉ khác nhau khả

năng làm quay mặt phẳng phân cực ánh sáng của một sang phải, một sang trái và khác nhau về hoạt động sinh vật.



Hình 2.6: Cấu hình của axit lactic

Một cặp nghịch quang như hình 2.6 có góc quay về trị số tuyệt đối bằng nhau nhưng khác nhau về dấu. Hỗn hợp 50% đồng phân quay phải và 50% đồng phân quay trái cùng một phân tử bất đối gọi là hỗn hợp Raxemic (biến thể raxemic).

Dĩ nhiên hỗn hợp raxemic có trị số quay cực bằng không.

Các hợp chất propadiol-1,2, andehit glyxeric là chất có một C* và cũng có một cặp đối quang như axit lactic.

BÀI TẬP

2.1. Viết công thức cấu trúc các đồng phân hình học (nếu có) trong mỗi trường hợp sau:

(A): $CH_3 – CH = CH – CH_3$

(B): $(CH_3)_2 – CH = CH – CH_3$

(C): $CH_3 – CH = CH – C_6H_5$

(D): $CH_3 – C \equiv C – CH_3$

(E): $CH_3 – CH = CH – CH = CH – CH_3$

(F): $CH_3 – CH = CH – COOH$

(G): 1,1-đimetyl xiclohexan

(H): 1,2-đimetyl xiclohexan

2.2. Khái quát về điều kiện cần và đủ để có đồng phân hình học?

2.3. Nguyên tử cacbon bất đối là gì? Điều kiện để xuất hiện đồng phân quang học là gì? Nêu thí dụ minh hoạ?

2.4. Chất nào dưới đây có thể có đồng phân quang học? Số lượng đông phân là bao nhiêu?

(A): $CH_3 – CHBr – CH_3$

(B): $CH_3 – CHBr – CH_2 – CH_3$

(C): $CH_3 – CHBr – CHBr – CH_3$

(D): $CH_3 – CHOH – COOH$

(E): $HOOC – CH_2 – CHNH_2 – COOH$

(G): $HOOC – CHOH – CHOH – COOH$

2.5. Cấu dạng là gì? Viết công thức cấu dạng bền của etan; propan; butan; isopentan; 1,2-điclo etan.

Chương 3: SỰ TÁC DỤNG TƯƠNG HỖ CÁC NGUYÊN TỬ TRONG PHÂN TỬ

Các liên kết cộng hoá trị trong phân tử các chất hữu cơ bị thay đổi nhiều so với lúc chúng mới được hình thành. Đó là do các nguyên tử, nhóm nguyên tử trong phân tử luôn luôn tác dụng tương hỗ lẫn nhau để sắp xếp lại mật độ điện tử trong các liên kết, để tạo ra một phân tử có cấu trúc thích ứng với thành phần khác nhau tạo ra nó.

Các tính chất lý hoá, khả năng phản ứng hoá học của mỗI hợp chất hữu cơ đều bị ảnh hưởng mạnh bởi tác dụng tương hỗ này. Người ta đã biết được sự tác dụng tương hỗ nhờ qua các hiệu ứng: hiệu ứng cảm ứng, hiệu ứng liên hợp (cộng hưởng), hiệu ứng siêu liên hợp, … Sau đây chúng ta lần lượt nghiên cứu các hiệu ứng tác dụng tương hỗ trong nội phân tử các hợp chất hữu cơ.

3.1. Hiệu ứng cảm ứng

Hiệu ứng cảm ứng là sự tác dụng tương hỗ các nguyên tử, nhóm nguyên tử trong phân tử các hợp chất H – C_{no} hoặc H - $C_{không\ no}$ không liên hợp gây ra.

Hợp chất H – C không no có liên kết pi liên hợp với liên kết xích ma sự tác dụng tương hỗ trong hệ này phức tạp, cho nên để tìm ra một số qui luật tác dụng cảm ứng ta chỉ xét trong hệ hợp chất H – C no và chưa no không liên hợp.

Trước hết ta đi xét một số thí dụ sau:

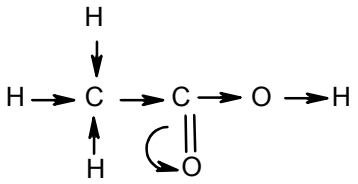
$CH_3 – CH_2 – CH_2 – CH_3$: n – butan

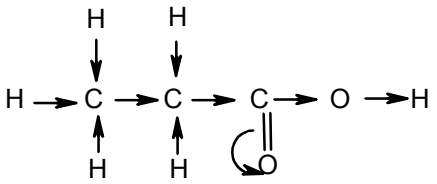
HCOOH có $pK_a = 3,7$; $CH_3 – COOH$ có $pK_a = 4,7$; C_2H_5 COOH có $pK_a = 4,9$

$HO – CH_2 – COOH$ có $pK_a = 3,0$; $Cl – CH_2 – COOH$ có $pK_a = 2,9$.

Trong phân tử butan chỉ có hai nguyên tử C và H. Hai nguyên tố này có độ âm điện gần bằng nhau. Cho nên các liên kết xíchma trong phân tử hầu như không phân cực. Nguyên tử H không gây ra hiệu ứng. Người ta lấy hiệu ứng của H bằng không để so sánh với các trường hợp. Các thí dụ trên khi thay thế nguyên tử H ở axit fomic bằng nhóm nguyên tử khác sẽ nhận các axit có độ axit khác nhau.

Thay H bằng nhóm $-CH_3$ và $–C_2H_5$. Tính axit giảm so với axit fomic. Theo lý thuyết điện tử nhóm $–CH_3$ và $–C_2H_5$ không phải là nhóm đẩy điện tử hoá trị ra khỏi mình về phía nhóm –COOH, làm cho liên kết O – H giảm sự phân cực so với nhóm O – H trong HCOOH. H khó phân ly ra nên tính axit giảm.





pK_a của axit propionic lớn hơn pK_a của axit axetic. Điều này chứng tỏ nhóm etyl đẩy mạnh hơn nhóm metyl.

Hai axit cuối cùng trong phân tử có nguyên tố Oxy và Clo là hai nguyên tố có độ âm điện

lớn. Chúng có khả năng hút các điện tử liên kết khác về mình. Do đó cặp điện tử liên kết O – H bị lệch về phía Oxy nhiều hơn, liên kết O – H trở nên phân cực mạnh hơn so với axit fomic, … Sự phân ly H mạnh hơn nên độ axit tăng lên.

Qua các thí dụ chúng ta có thể tìm ra một số quy luật tác dụng tương hỗ trong phân tử như sau:

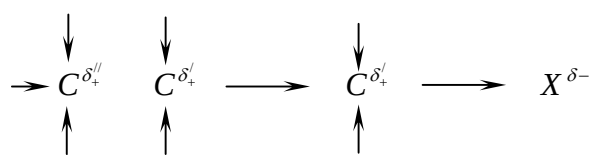
3.1.1. Khái niệm hiệu ứng cảm ứng

Hiệu ứng cảm ứng: là sự tác dụng của các nguyên tử, nhóm nguyên tử có độ âm điện lớn làm chuyển dịch điện tử liên kết xích ma, gây ra sự phân cực phân tử. Hay nói cách khác sự tác dụng tương hỗ gây ra từ một trung tâm nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử có độ âm điện lớn truyền đi dọc theo mạch cacbon, làm ảnh hưởng đến các nguyên tử, nhóm nguyên tử khác trong phân tử gọi là tác dụng cảm ứng, gây ra hiệu ứng cảm ứng.

3.1.2. Phân loại hiệu ứng cảm ứng

Hiệu ứng cảm ứng của nguyên tử hay nhóm nguyên tử có thể có giá trị dương hoặc âm và kí hiệu bằng chữ I. Dấu trừ (-I) dùng để chỉ hiệu ứng cảm ứng gây ra bởi nguyên tử hay nhóm nguyên tử <u>hút điện tử</u>, gọi là hiệu ứng cảm ứng âm.

Ngược lại, nguyên tử hay nhóm nguyên tử gây ra hiệu ứng bằng cách <u>nhường (đẩy) điện tử</u>, thì đó là hiệu ứng cảm ứng dương (+I). Chiều chuyển dịch mật độ điện tử theo hiệu ứng cảm ứng được mô tả theo bằng mũi tên thẳng: →



X có độ âm điện lớn và trung tâm gây ra hiệu ứng cảm ứng: $\delta_+ > \delta_+^{/} > \delta_+^{//}$, chiều của tác dụng cảm ứng được biểu thị bằng mũi tên dọc theo liên kết.

Sự phân cực cảm ứng được mô tả ở trên luôn luôn có sẵn trong phân tử vì nó do các yếu tố cấu trúc trong phân tử gây ra. Đó là sự phân cực tĩnh (I_s). Bên cạnh đó, còn có sự phân cực động do hiệu ứng cảm ứng động ($I_đ$). Tuy nhiên liên kết xích ma là những liên kết bền, cho nên ta ít gặp hiệu ứng $I_đ$ và trong thực tế người ta thường dùng và hiểu hiệu ứng về phương diện tĩnh thôi.

Các nhóm nguyên tử gây ra hiệu ứng cảm ứng âm (-I) là những nguyên tử, nhóm nguyên tử có độ âm điện lớn, là các ion dương có khả năng hút các điện tử liên kết xích ma về phía mình.

Thí dụ: (-I): CN > NO_2 > F > Cl > Br > I > OCH_3 > C_6H_5

Hiệu ứng cảm ứng dương (+I) gồm các gốc ankyl, các iion âm, có khả năng đẩy điện tử liên kết khỏi mình.

Thí dụ: (+I): $(CH_3)_3$ > $(CH_3)_2CH$ > CH_3CH_2 > CH_3 > H

3.1.3. Đặc điểm của hiệu ứng cảm ứng

Hiệu ứng cảm ứng phát sinh và truyền đi dọc theo liên kết xích ma tương đối nhanh, nhưng yếu dần và tắt đi cũng nhanh, chỉ qua độ 4, 5 liên kết xích ma hầu như mất đi.

3.2. Hiệu ứng liên hợp

3.2.1. Định nghĩa

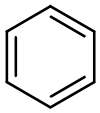
Khác với hiệu ứng cảm ứng, hiệu ứng liên hợp thể hiện ở những phân tử có hệ thống liên kết pi và xích ma liên hợp. Nghĩa là trong đó có liên kết pi luân phiên liên kết xích ma và hệ liên hợp "mở rộng". Nó gồm những phân tử có nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử có cặp điện tử không liên kết (:) liên kết trực tiếp với hệ liên hợp. Cặp điện tử này sẽ liên kết với liên kết pi của hệ liên hợp và hệ liên hợp này được kéo dài thêm, nó được gọi là hệ liên hợp "mở rộng".

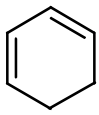
Thí dụ:

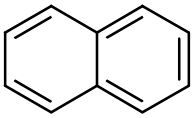
$CH_2 = CH - CH = CH_2$ butadien-1,3

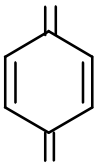
$CH_2 = C(CH_3) - CH = CH_2$ isopren

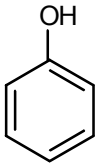
$CH_2 = CH - Cl$ vinyl clorua


benzen

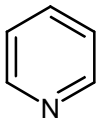

cyclohexandien


napthalen

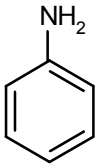

p-quinon



phenol



piridin

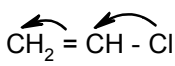


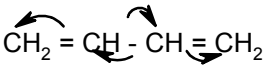
anilin

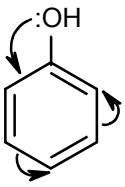
Đặc điểm của hệ liên hợp: không có liên kết xích ma và liên kết pi thuần tuý. Các điện tử pi trong hệ liên hợp không định cư một chỗ, chúng được giải toả trong toàn hệ. Các điện tử pi không thuộc một nguyên tử cacbon nào. Chúng có khả năng phản ứng cao hơn điện tử pi trong olefin mặc dù hệ liên hợp về mặt năng lượng bền hơn hệ không liên hợp.

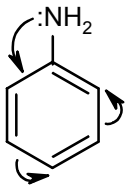
Để thể hiện chiều của dịch chuyển điện tử pi, cũng như sự phân bố lại mẩ độ điện tử pi trong hệ có thể dùng hai cách sau:

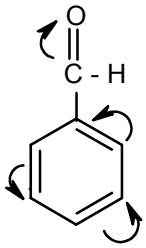
Biểu diễn bằng mũi tên cong:











Biểu diễn bằng phương pháp cộng hưởng (mesome): Phương pháp này dựa vào đặc điểm của hệ liên hợp các điện tử pi không định cư tại một chỗ, cho nên khó dùng một công thức cổ điển nào đó thể hiện được đầy đủ trạng thái thực của hệ. Phương pháp cộng hưởng cho rằng một phân

tử của hệ liên hợp phải được biểu diễn ít nhất hai công thức cổ điện trở lên (còn gọi là công thức giới hạn hay công thức cộng hưởng) công thức thực là công thức trung gian giữa các công thức đó.

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 \rightleftharpoons \overset{+}{C}H_2 - CH = CH - \overset{-}{C}H_2 \rightleftharpoons CH_2 = CH - \overset{+}{C}H - \overset{-}{C}H_2$$

Phương pháp này được áp dụng nhiều để giải thích cơ chế phản ứng. Trong phần này ta chỉ sử dụng phương pháp mũi tên công tiện lợi hơn.

3.2.2. Hiệu ứng liên hợp

Các quy luật tác dụng tương hỗ trong hệ liên hợp có nhiều điểm khác quy luật tác dụng cảm ứng trong hệ không liên hợp. Nhiều trường hợp không thể giải thích được nếu chỉ sử dụng một hiệu ứng cảm ứng.

Hai thí dụ sau đây phần nào cho thấy sự khác nhau đó.

Thí dụ 1:

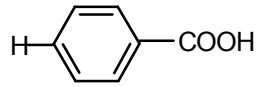
$$R - CHO + CH_3 - CHO \longrightarrow R - CH = CH - CHO + H_2O \quad (1)$$

$$R - CHO + CH_3 - CH = CH - CH = CH - CHO \longrightarrow R - CH = CH - CH = CH - CH = CH - CHO + H_2O \quad (2)$$

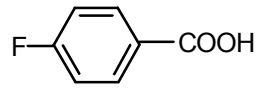
Mặc dù, trung tâm gây hiệu ứng là nhóm CHO trong trường hợp (1) gần nhóm CH_3, trường hợp (2) cách nhóm CH_3 bốn nguyên tử C, nhưng hiệu ứng tác dụng không giảm, (thể hiện khả năng phản ứng (1) và (2) như nhau).

Hiệu ứng cảm ứng khoảng cách xa như vậy xem như không còn tác dụng.

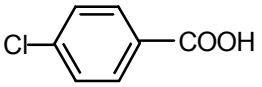
Thí dụ 2:



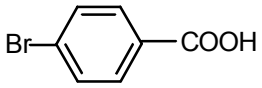
$K_a = 6,27.10^{-5}$



$K_a = 7,20.10^{-5}$

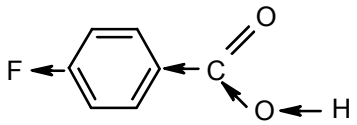


$K_a = 10,0.10^{-5}$



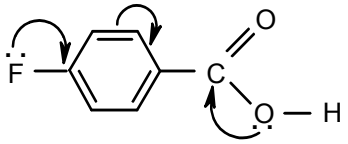
$K_a = 10,0.10^{-5}$

Thay H ở axit benzoic bằng các nguyên tử F, Cl, Br. Tính axit đều tăng lên. Điều này có thể dùng hiệu ứng cảm ứng giả thích được. Vì F, Cl, Br có độ âm điện lớn kéo các điện tử liên kết về phía mình làm cho liên kết phân cực, do đó độ axit tăng lên so với axit benzoic.



Nhưng độ mạnh của tính axit lại tăng ngược lại so với quy luật tác dụng cảm ứng, axit p-flo

benzoic là axit mạnh nhất, ở đây yếu hơn axit p-brom benzoic. Như vậy trong hệ liên hợp ngoài hiệu ứng cảm ứng còn có hiệu ứng khác đó là hiệu ứng liên hợp.



Hiệu ứng liên hợp có thể hiểu điều đó là sự tác dụng tương hỗ của các nguyên tử, nhóm nguyên tử trong hệ liên hợp làm chuyển dịch các điện tử liên kết pi gây ra sự phân cực phân tử.

Hiệu ứng liên hợp cũng có hiệu ứng liên hợp tĩnh và động. Khi một phân tử chứa nối đôi liên hợp tham gia phản ứng cùng với hiệu ứng liên hợp tĩnh có thường xuyên sẽ xuất hiện hiệu ứng liên hợp động. Nó biểu hiện bằng sự phân bố lại mật độ điện tử mà hiệu ứng tĩnh đã phân bố. Khi phân tử ở trạng thái bình thường hiệu ứng động không toát ra. Trong hệ chỉ có liên kết xích ma bền vững, hiệu ứng cảm ứng động không đáng kể có thể bỏ qua, nhưng trong hệ liên hợp pi, hiệu ứng động đóng vai trò quan trọng để giải thích cơ chế phản ứng.

Hiệu ứng liên hợp gồm hai loại đó là hiệu ứng liên hợp dương (+C) và hiệu ứng liên hợp âm (-C) (chữ C: conjugation).

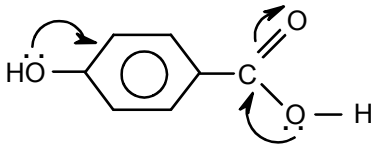
Hiệu ứng +C: gồm các nguyên tử, nhóm nguyên tử có cặp điện tử không liên kết (:) sẽ gây ra hiệu ứng liên hợp dương: Trong chu kỳ và phân nhóm theo chiều tăng của điện tích hạt nhân, hiệu ứng liên hợp dương sẽ giảm.

F > Cl > Br > I

NH_2 > OH > F

OR > SR > SeR

Các nguyên tử và nhóm nguyên tử này cho hiệu ứng +C và cảm ứng (-I) ngược chiều nhau. Hiệu ứng liên hợp âm (-C): gồm các nguyên tử, nhóm nguyên tử cho –C thường là những nhóm có liên kết pi.



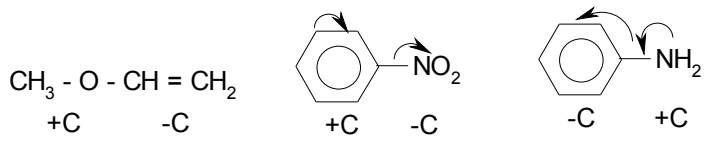
NO_2, COOH, CHO, CONH, C ≡ N, COR, $-SO_3H$.

Trong đó: C = O > C = NR > C = CR_2

NO_2 > CN > CHO > COOH

Các nhóm này có hiệu ứng –C và hiệu ứng –I cùng chiều nhau, trường hợp này hiệu ứng được tăng cường.

Cũng như hiệu ứng cảm ứng, hiệu ứng liên hợp mạnh ở những nguyên tử có độ âm điện lớn, … nhóm nguyên tử có độ âm điện mạnh hơn sẽ chi phối chiều của hiệu ứng.



Đặc điểm của hiệu ứng liên hợp:

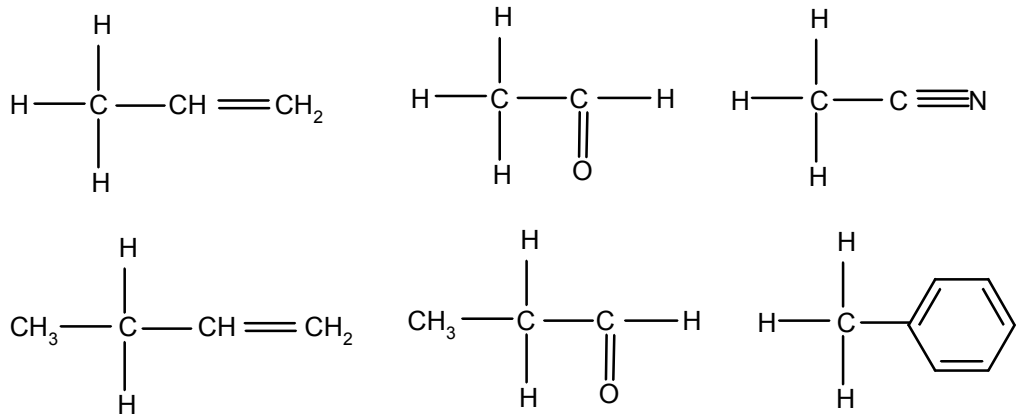
- Hiệu ứng liên hợp xuất hiện nhanh, lan truyền trong hệ cũng nhanh và giảm không đáng kể khi mạch kéo dài (xa trung tâm gây hiệu ứng).
- Hiệu ứng liên hợp còn phụ thuộc vào yếu tố tập thể, khi hệ giảm tính chất liên hợp (cấu tạo phẳng) thì hiệu ứng liên hợp cũng giảm theo. Nó không có hiệu lực khi hệ mất tính chất đồng phẳng.

3.3. Hiệu ứng siêu liên hợp

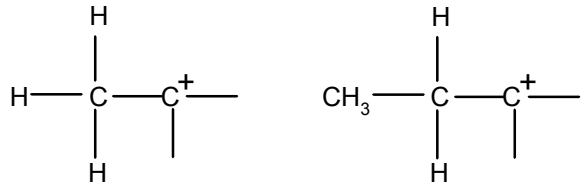
Đây là hiệu ứng đặc biệt, có thể nói là trường hợp riêng, trường hộp mở rộng của hệ liên hợp theo kiểu δ—π.

Hiệu ứng này chỉ cho trường hợp liên kết C—H cách liên kết π một liên kết δ (hiệu ứng cảm ứng δ - δ, liên hợp π - π, n - π, siêu liên hợp δ - π).

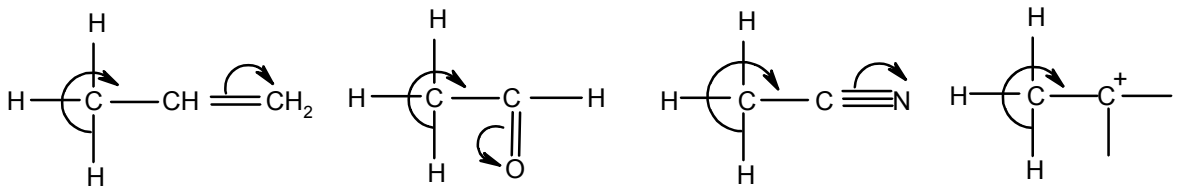
Thí dụ:



Trường hợp các iion dương cũng cacboni cũng có tác dụng như nối đôi :



Ở đây chỉ có liên kết C — H được viết tách rời ra như trên mớI tham gia tác dụng siêu liên hợp với điện tử pi. Obitan nguyên tử H cùng một lúc xen phủ vớI obitan của C liên kết và obitan pi. Các điện tử liên kết tương tác với điện tử pi gây ra hiệu ứng siêu liên hợp. Có thể biểu diễn sự tác dụng siêu liên hợp như sau:



Kết quả tương tác liên hợp này độ dài liên kết C—C gần liên kết pi ngắn hơn trường hợp bình thường và đặc biệt là hiđro ở C—H trở nên linh động thể hiện trong các phản ứng ancol hoá và các phản ứng khác.

Để chứng minh sự có mặt tương tác gây ra hiệu ứng siêu liên hợp chúng ta phân tích một số thí dụ sau:

$CH_3 — CH = CH — C_2H_5 \ + \ HCl \rightarrow$

Theo hiệu ứng cảm ứng nhóm C_2H_5 cho hiệu ứng +I mạnh hơn nhóm CH_3 vì vậy sản phẩm cộng hợp là:

$CH_3 — CH = CH — C_2H_5 \ + \ HCl \rightarrow CH_3 — CH_2 — CHCl — C_2H_5$

Nhưng thực nghiệm nhận được nhóm $CH_3 > C_2H_5$ nên:

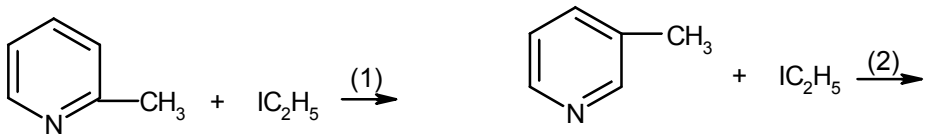
$CH_3 — CH = CH — C_2H_5 \ + \ HCl \rightarrow CH_3 — CHCl — CH_2 — C_2H_5$

Như vậy, các nhóm ankyl khi gần liên kết pi gây ra hiệu ứng siêu liên hợp ngược lại hiệu ứng cảm ứng.

3.4. Hiệu ứng không gian

Nguyên nhân gây ra hệu ứng không gian là do kích thước các nhóm thế lớn ảnh hưởng nhau. Kích thước các nhóm, các ion lớn cồng kềnh cản trở các tác nhân khó tiếp cận nhau, khó tạo thành trạng thái chuyển tiếp trong phản ứng.

Đặc biệt, các phản ứng xảy ra ở vị trí octo của nhân benzen, ảnh hưởng không gian các nhóm thế chẳng những gây khó khăn vị trí thế vào octo mà còn làm mất tính cấu tạo phẳng nhóm thế với nhân benzen. Do đó, phản ứng ở nhân benzen thay đổi.



Phản ứng (1) thực hiện khó hơn phản ứng (2) do mhóm CH_3 án ngữ không gian CH_3.

BÀI TẬP

3.1. Hiệu ứng cảm ứng là gì? Nêu đặc điểm quan trọng nhất của hiệu ứng cảm ứng ?

3.2. a) Sắp các nguyên tử và nhóm nguyên tử theo chiều tăng dần của hiệu ứng cảm ứng âm trong mỗi dãy sau đây:

–F ; –Cl ; –Br ; –I

–OH ; $–NH_2$; –F

b) Sắp các nhóm nguyên tử theo chiều tăng dần của hiệu ứng cảm ứng âm trong dãy sau đây: $–CH_3$; $–C(CH_3)_3$; $–CH_2CH_3$; $–CH(CH_3)_2$.

3.3. Hiệu ứng liên hợp là gì? Nêu đặc điểm quan trọng nhất của hiệu ứng liên hợp?

3.4. a) Sắp xếp theo chiều tăng dần của hiệu ứng +C trong mỗi dãy sau đây:

–F ; –Cl ; –Br ; –I

–OH ; $–NH_2$; –F

b) Sắp xếp theo chiều tăng dần của hiệu ứng -C trong mỗi dãy sau đây:

>C = O ; >C = NH ; $>C = CH_2$

3.5. Cho ba hợp chất chứa oxi: CH_3OH; C_6H_5OH; HCOOH. Hãy cho biết nguyên nhân của tính axit trong mỗi trường hợp sau. So sánh tính axit của ba chất đó. Giải thích?

3.6. Cho ba hợp chất chứa nitơ: NH_3; CH_3NH_2 ; $C_6H_5NH_2$. So sánh tính bazơ của ba chất đó. Giải thích?

3.7. Giải thích tại sao khi cho HCl tác dụng với penten-2 sinh ra chủ yếu 2-clopentan?

Chương 4: PHẢN ỨNG HỮU CƠ

4.1. Một số khái niệm chung

Như chúng ta thường nói phản ứng hoá học là quá trình biến đổi chất này thành chất khác, trong đó có quá trình phá vỡ liên kết cũ tạo ra liên kết mới. Quá trình phá vỡ liên kết cũ có thể tạo ra ion, tạo ra gốc tự do.

$$\dot{A} + \dot{B} \rightleftharpoons AB \rightleftharpoons \overset{+}{A} - \overset{-}{B} \rightleftharpoons \overset{+}{A} + \overset{-}{B}$$

Các phản ứng phân cực, các ion, các gốc tự do tác dụng các chất khác tạo ra chất mới.

Phản ứng hoá học có sự tham gia của gốc tự do gọi phản ứng theo gốc tự do. Các gốc tự do có năng lượng lớn, thời gian tồn tại ngắn, có khả năng cho phản ứng cao. Các hợp chất hyđro peroxit và peroxit dễ phân huỷ cho gốc tự do.

Phản ứng hoá học có sự tham gia của các ion gọi phản ứng ion. Tác nhân tương tác A^+ gọi là tác nhân ái điện tử. Tác nhân B^- gọi là tác nhân ái nhân. Tác nhân ái nhân cũng là một bazơ của Lewis, tác nhân ái điện tử là một axit của Lewis.

Trong phản ứng oxy hoá khử có thể xem tác nhân ái nhân là chất khử, còn tác nhân ái điện tử nhận điện tử của tác nhân ái nhân nên có thể xem là chất oxy hoá.

Như vậy các phản ứng hoá học: phản ứng cộng hợp, phản ứng thế, phản ứng tách loại, … có thể xảy ra theo cơ chế gốc tự do, hoặc cơ chế ion. Phản ứng theo cơ chế ion có cơ chế ái điện tử và cơ chế ái nhân.

Tuỳ thuộc vào số lượng các phân tử hoặc ion, … tham gia vào giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng mà có loại phản ứng đơn phân tử, lưỡng phân tử hoặc nhiều phân tử.

Trong phản ứng hoá hữu cơ, các chất tham gia phản ứng có thể thực hiện ở trạng thái hơi, trạng thái lỏng, trạng thái rắn có dung môi hòa tan hoặc không dung môi hoà tan.

4.2. Đặc điểm của phản ứng hữu cơ

Phản ứng hoá học hữu cơ không những có nhiều về số lượng, rất phức tạp và về cơ chế mà còn có những đặc điểm riêng sau đây:

- Phản ứng xảy ra thường là chậm.
- Phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn (phản ứng nối tiếp).
- Phản ứng xảy ra song song nhau (phản ứng cạnh tranh sinh ra sản phẩm phụ).

Phản ứng hữu cơ thường xảy ra không qua giai đoạn phân ly ra ion, mà qua giai đoạn tạo ra trạng thái trung gian gọi là trạng thái phức hoạt động hay trạng thái chuyển tiếp rồi sau đó tạo ra chất mới. Bằng con đường qua trạng thái chuyển tiếp phản ứng tiêu tốn năng lượng ít hơn nhiều so với phân ly ra ion.

4.2.1. Tốc độ phản ứng

Các phản ứng hoá học xảy ra một giai đoạn như:

$$aA + bB \rightarrow eE$$

Vận tốc của phản ứng được xác đinh: $v = k[A]^a [B]^b$. Phản ứng bậc a đối với A, bậc b đối với B và bậc của phản ứng là (a+b).

Các phản ứng qua nhiều giai đoạn việc tính vận tốc trở nên phức tạp hơn. Trường hợp này có thể tính gần đúng là bỏ qua các giai đoạn phản ứng nhanh, giai đoạn chậm nhất là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng.

4.2.2. Phản ứng cạnh tranh

Đặc điểm đặc biệt trong phản ứng hữu cơ là một trong các chất như nhau phản ứng xảy ra nhiều hướng khác nhau cho sản phẩm chính và sản phẩm phụ (phản ứng song song nhau).

Thí dụ: Chất A đồng thời phản ứng với chất B và D (hoặc cùng một chất B nhưng ở vị trí khác nhau trong phân tử):

$$A + B \xrightarrow{K_1} E$$

$$A + D \xrightarrow{K_2} G$$

Đối với phản ứng một chiều, có cùng bậc phản ứng thì tương quan giữa sản phẩm E và G tạo thành không đổi trong quá trình phản ứng. Tỷ lệ này là thước đo hoạt tính tương tác của B và D đối với A.

$$\frac{[E]}{[G]} = \frac{K_1}{K_2}$$

4.2.3. Trạng thái chuyển tiếp

Thuyết va chạm: muốn phản ứng hoá học xảy ra các chất tham gia phản ứng phảI va chạm nhau. Người ta tính được số va chạm giữa hai phân tử trong 1 giây ở thể tích $1cm^3$ và 15^0C khoảng 10^{14} va chạm. Nếu mỗi va chạm đều xảy ra phản ứng thì tốc độ phản ứng rất lớn. Thực sự không phải va chạm nào cũng xảy ra phản ứng. Các va chạm gây ra phản ứng chỉ đối với phân tử có năng lượng cao, ở năng lượng đó mỗi va chạm đều sinh ra chất mới. Năng lượng này được gọi là năng lượng hoạt hoá.

Nghiên cứu về vấn đề này Arenius đưa ra phương trình xác định sự phụ thuộc hằng số vận tốc phản ứng:

$$K = p.z.e^{-E/RT}$$

Với: K là hằng số vận tốc

z là số va chạm (vận tốc phản ứng tỷ lệ thuận với z)

E là năng lượng hoạt hoá

p là tác nhân xác suất, tác nhân lập thể. Nó cho biết sự khác nhau giữa tốc độ thực và tốc độ tính theo lý thuyết ($p = 10^{-1} – 10^{-3}$).

Việc tính yếu tố xác suất p không đơn giản, vì vậy thuyết va chạm bị hạn chế áp dụng cho nhiều phản ứng. Thuyết trạng thái chuyển tiếp ra đời. Đây là thuyết có giá trị trong việc giải quyết các cơ chế phản ứng hoá học.

Xét phản ứng hoá học: A + BC $\rightarrow$ AB + C

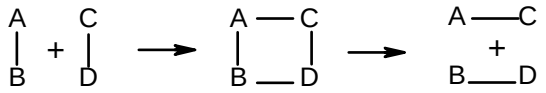
Muốn phản ứng hoá học xảy ra, trước hết BC phải phân ly thành B và C. Sau đó B kết hợp với A tạo ra AB. Phản ứng thực hiện bằng con đường này phải tiêu tốn năng lượng lớn để phân ly BC thành B + C. Năng lượng này xa với năng lượng thực tế cần thiết để tạo ra phân tử AB.

Theo Hayle – London – Ingold phản ứng xảy ra không qua giai đoạn BC phân ly thành B và C, mà BC cùng A tạo ra trạng thái chuyển tiếp, ở trạng thái này A...B...C cùng nằm trên một trạng thái đảm bảo năng lượng tương tác nhỏ nhất.

Có thể biểu diễn thuyết trạng thái chuyển tiếp áp dung cho khả năng phản ứng hệ 3 trung tâm như A + BC là:

A + BC $\rightarrow$ A...B...C $\rightarrow$ AB + C

Đối với hệ có 4 trung tâm AB + CD $\rightarrow$ AC + BD có thể biểu diễn trạng thái chuyển tiếp:



trạng thái chuyển tiếp

4.3. Phản ứng thế trong hoá học hữu cơ

4.3.1. Khái niệm

Phản ứng thế kí hiệu bằng chữ S (xuất phát từ *Substitution* có nghĩa là "sự thay thế") là phản ứng trong đó một nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong phân tử được thay thế bằng nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác.

Thí dụ: $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$

$CH_3-Cl + NaOH \longrightarrow CH_3-OH + NaCl$

Phản ứng trùng ngưng thực chất là những phản ứng thế nối tiếp nhau.

Phản ứng thế là phản ứng rất phổ biến trong hoá học hữu cơ, là phản ứng được nghiên cứu kỹ và rất lâu đời, ... Tuỳ thuộc vào bản chất từng loại tác nhân tương tác mà có thể chia các loại phản ứng sau:

4.3.2. Cơ chế phản ứng thế

a) Phản ứng thế theo cơ chế gốc tự do

$$\dot{R} + R' - R'' \longrightarrow R' - R + \dot{R}''$$

Các gốc tự do được tạo thành có thể do tác dụng nhiệt hoặc ánh sáng, ví dụ:

Các hydro peroxyt, peroxyt: $R-O-O-H \xrightarrow{t^0} R\dot{O} + \dot{O}H$

$$R-O-O-R' \xrightarrow{t^0} R\dot{O} + R'\dot{O}$$

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \dot{Cl} + \dot{Cl}$$

Các phản ứng halogen hoá ankan, phản ứng ankyl halogenua với kim loại, ... là những phản ứng thế theo gốc tự do.

$$R-Cl+Mg \longrightarrow \dot{R}+\dot{Mg}Cl$$

$$R-Cl+\dot{Mg}Cl \longrightarrow \dot{R}+MgCl_2$$

$$\dot{R}+Mg \longrightarrow R-Mg \xrightarrow{+R-Cl} R-MgCl+\dot{R}$$

Phản ứng clo hoá: R — H + Cl_2 $\xrightarrow{h\nu}$ RCl + HCl

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \dot{Cl}+\dot{Cl}$$

$$R-H+\dot{Cl} \longrightarrow \dot{R}+HCl$$

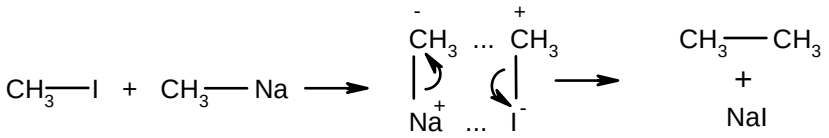
$$\dot{R}+Cl_2 \longrightarrow RCl+\dot{Cl}$$

b) Phản ứng thế theo cơ chế ái điện tử

Phản ứng thế ái điện tử được kí hiệu là S_E (S_E^1, S_E^2 là phản ứng đơn phân tử hay lưỡng phân tử). Sơ đồ tổng quát:

R^+ + $R^{/(-)}$—$R^{//(+)}$ ⟶ $R^/$ — R + $R^{//+}$

Thí dụ:



4.3.3. Phản ứng thế ái nhân vào nguyên tử C no

Phản ứng thế ái nhân chủ yếu tập trung vào nguyên tử C bão hoà và phản ứng thế H ở nhân benzen nghèo điện tử.

Sơ đồ chung: $R^{(-)}$ (R:) + $R^{/-}$ — $R^{//}$ ⟶ $R^{//}$ — R + $R^{/(-)}$ ($R^/$:)

Với $R^{(-)}$ (R:): là các anion, các hợp chất có cặp điện tử tự do (:) như Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, RO^-, RS^-, CN^-, ROH, $RCOO^-$, NH_3, RNH_2.

Còn $R^{/-}$ — $R^{//}$ là các ankyl halogen, rượu, ete, este, hợp chất diazo, các ankyl sunphat.

Thí dụ: $CH_3-CH_2-CH_2Cl + OH^- \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-OH + Cl^-$

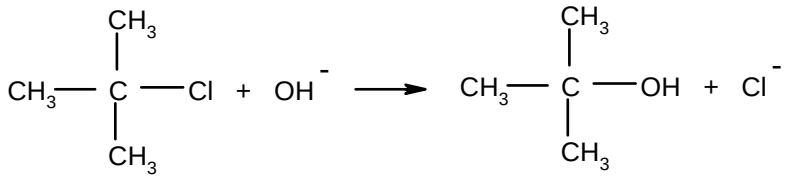
$C_2H_5-O-C_2H_5 + HBr \rightarrow C_2H_5OH + C_2H_5Br$

c) Phản ứng thế theo cơ chế nucleophin (S_N)

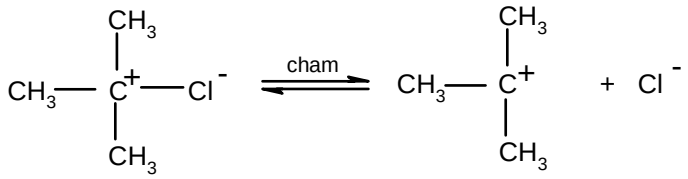
Phản ứng thế nucleophin có hai cơ chế: cơ chế đơn phân tử (S_N^1) và lưỡng phân tử (S_N^2).

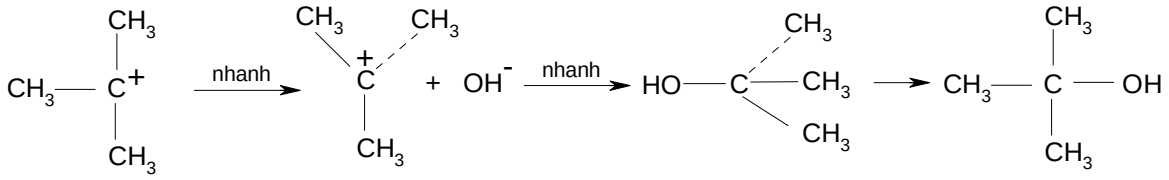
<u>Phản ứng thế đơn phân tử</u> (S_N^1)

Thí dụ:



Cơ chế:





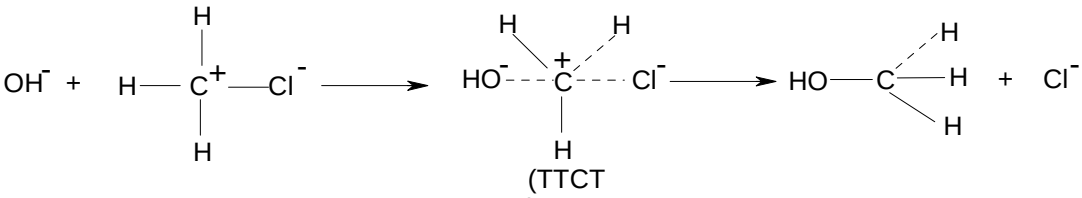
Giai đoạn đầu là giai đoạn ion hóa tạo ra ion, giai đoạn này thường chậm, cho nên tốc độ ion hoá cũng là tốc độ của phản ứng.

Giai đoạn hai có tính chất ion tương tác nên được thực hiên nhanh. Trước khi thực hiện giai đoạn hai ion cacboni ở trung tâm sẽ chuyển từ trạng thái tứ diện sang trạng thái mặt phẳng bền hơn. Nhờ vậy nhóm OH có xác suất tấn công vào hai phía như nhau.

<u>Phản ứng thế lưỡng phân tử</u> (S_N^2)

Thí dụ: $CH_3 – Cl + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Cl^-$

Cơ chế:



Giai đoạn chậm nhất là giai đoạn tạo thành TTCT có sự tham gia của CH_3Cl và ion OH^-. Theo thuyết TTCT, ba trung tâm phản ứng OH, C và Cl ở TTCT phải nằm trên một đường thẳng. Đó là điều kiện đảm bảo năng lượng tiêu tốn cho phản ứng cực tiểu. Khi liên kết OH và C đạt đến hàng rào năng lượng chuyển tiếp thì Cl tách ra khỏi C.

4.4. Phản ứng tách loại trong hoá học hữu cơ

4.4.1. Khái niệm

Phản ứng tách loại kí hiệu bằng chữ E (xuất phát từ Elimination có nghĩa là “sự tách bỏ”) là phản ứng làm cho hai nguyên tử hay nhóm nguyên tử bị tách ra khỏi một phân tử mà không có nguyên tử hay nhóm nguyên tử nào thay thế vào.

Thí dụ: $CH_3 — CH_3 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2$

$C_2H_5OH \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$

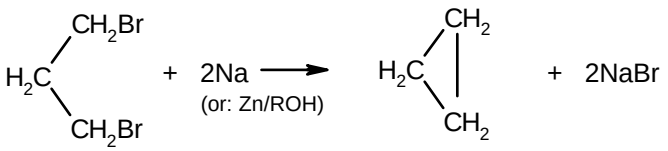
Crackinh thực chất là phản ứng tách loại.

Phản ứng tách loại có thể xảy ra với hai nhóm tách ra ở cùng một nguyên tử C hoặc khác nguyên tử C. Sản phẩm tách loại có thể là hợp chất không no, hoặc hợp chất vòng.

Trong phản ứng đóng vòng có phản ứng đóng vòng kiểu Dikman (hai nhóm tách loại không cạnh tranh)

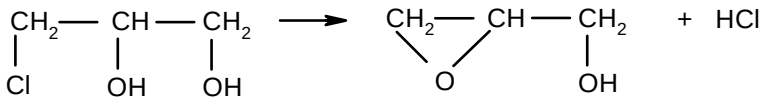
Trong phản ứng đóng vòng thường thực hiên bằng sự tách loại, nhưng cơ chế phản ứng tách loại kiểu đóng vòng nhiều trường hợp theo cơ chế thế nội phân tử.

Các phản ứng đóng vòng thường gặp:



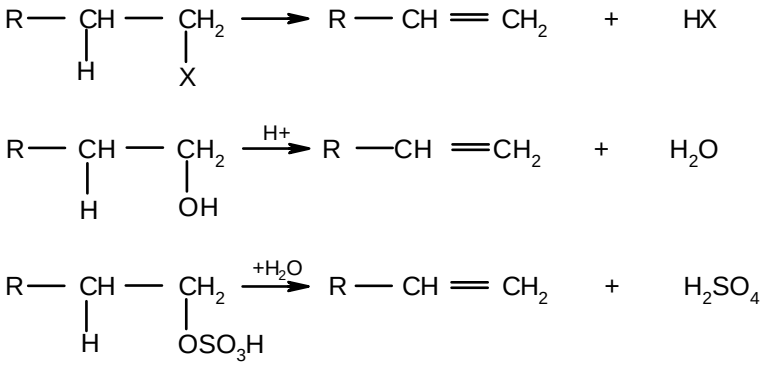
1,3-dibrom propan Xyclo propan

Đóng vòng tạo nhóm êpoxy:



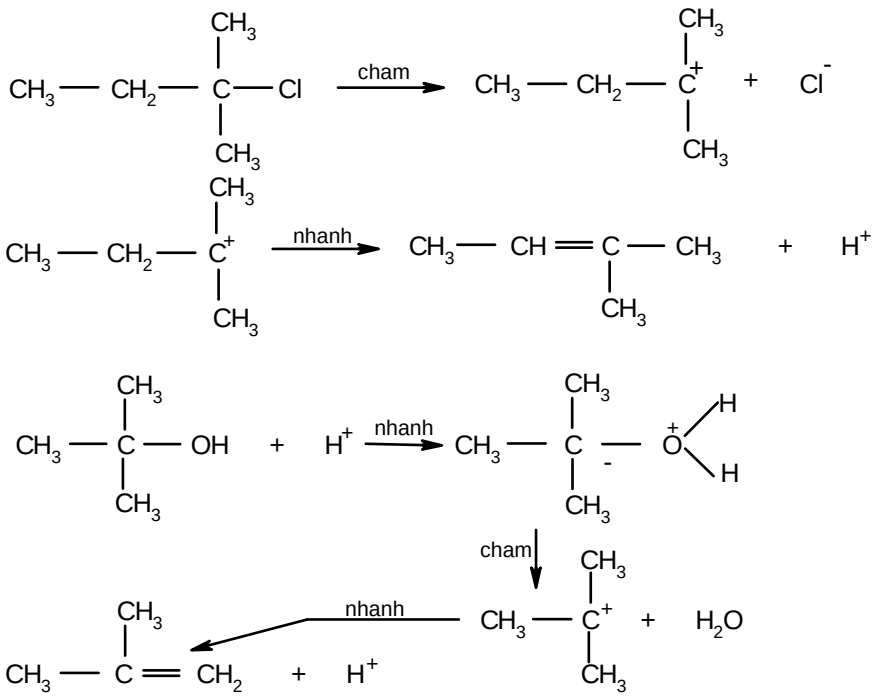
.....

Phản ứng tách loại có giá trị là phản ứng tách loại tạo ra olefin, ankin. Đây là phần chính của chương trình. Trước hết dẫn chứng một số phản ứng tách loại tạo ra nối đôi thường gặp trong hoá hữu cơ.



4.4.2. Cơ chế phản ứng tách loại

a) Phản ứng tách loại đơn phân tử (E_1)

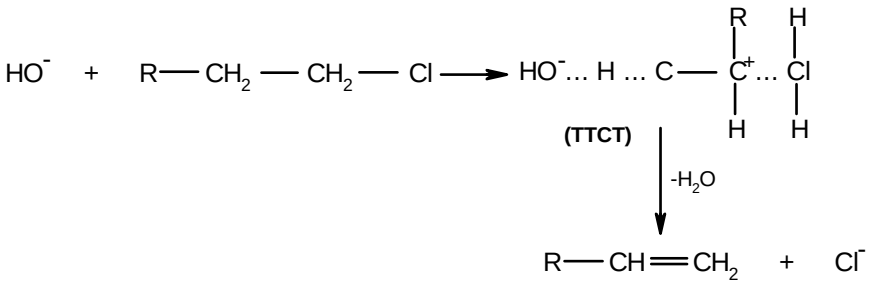


Hai phản ứng trên viết theo cơ chế loại đơn phân tử. Giai đoạn tạo ra cation cacboni là giai đoạn chậm nhất, nên đó là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng.

Vai trò của dung môi phân cực đối với phản ứng tách loại là sonvat hoá, tạo khả năng cho chất phân ly ra ion. Dung môi càng phân cực, phản ứng tách loại E_1 xảy ra nhanh và thuận lợi.

b) Cơ chế phản ứng tách loại lưỡng phân tử

Giống như phản ứng thế S_N^2, phản ứng tách loại E_2 cũng trải qua giai đoạn tạo thành trạng thái chuyển tiếp.



Theo chơ chế tách loại trên H^+ và Cl^- tách ra cùng một lúc. Thực nghiệm đã xác nhận tốc độ phản ứng phụ thuộc vào tác nhân tách loại (OH^-).

Phản ứng tách loại E_2 không những phụ thuộc vào nồng độ tác nhân ái nhân mà còn phụ thuộc vào sức ái nhân và độ bazơ của nó, ... Nồng độ tăng lên, tính bazơ tăng lên phản ứng tách loại E_2 xảy ra càng nhanh.

Phản ứng tách loại E_2 rõ ràng theo cơ chế còn phụ thuộc vào cấu trúc phân tử chất tách loại. Yếu tố cấu trúc ở đây chủ yếu phụ thuộc vào bậc C có H tách loại ra. Bậc C càng lớn ảnh hưởng yếu tố không gian càng mạnh, tác nhân ái nhân càng khó tiếp cận H^+, khó hình thành trạng

thái chuyển tiếp. Hướng tách loại E_2 bị hạn chế hoặc thay đổi.

Các tác nhân ái nhân thường gặp trong phản ứng tách loại E_2: H_2O, CH_3COO^-, $C_6H_5O^-$, OH^-, CH_3O^-, NH_2^-, CO_3^{2-}. Trong đó tác nhân bazơ mạnh RO^-, OH^-, NH_2^- dễ dàng loại proton cho phản ứng E_2.

Các nhóm chức trong phân tử tách loại có khả năng tách theo E_2: R_3N^+, R_3P^+, R_3S^+, $-SO_2R$, X^-, OSO_2R, $RCOO^-$. Trong đó dễ tách nhất là R_3N^+, R_3P^+, R_3S^+ còn X^- cần tác nhân bazơ mạnh mới tách được.

4.4.3. Sự cạnh tranh phản ứng tách loại và thế

Cơ chế phản ứng thế và tách loại có những điểm giống nhau. Trong phản ứng thế bao giờ cũng kèm theo phản ứng tách loại và ngược lại. Tỷ lệ sản phẩm thế và tách loại phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Phản ứng thế đơn phân tử S_N^1 và tách loại đơn phân tử E_1 đều qua giai đoạn tạo thành ion cacboni. Khi tăng nhóm thế ankyl sẽ tăng khả năng tách loại E_1 hơn thế S_N^1.

$R - CH_2 - CH_2 - X < R - CH_2 - CHR_1 - X < R - CH_2 - CR_1R_2 - X$

Đối với phản ứng tách loại theo cơ chế S_N^2 và E_2 cũng vậy, việc tăng nhóm thế ankyl sẽ tăng phản ứng E_2 hơn S_N^2.

4.5. Phản ứng cộng hợp trong hoá học hữu cơ

4.5.1. Khái niệm

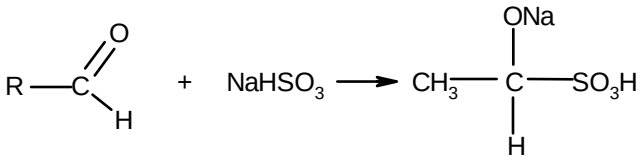
Phản ứng cộng được kí hiệu là bằng chữ A (xuất phát từ Addition có nghĩa là "sự công hợp") là phản ứng trong đó có hai phân tử kết hợp với nhau tạo thành phân tử mới.

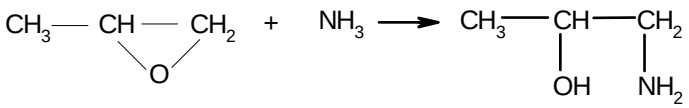
Phản ứng trùng hợp có bản chất là phản ứng cộng hợp nhiều lần.

Trong phản ứng hữu cơ thường gặp các dạng phản ứng cộng hợp sau:

$R - CH = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow R - CHCl - CH_2Cl$

$R - C \equiv CH + 2Cl_2 \longrightarrow R - CCl_2 - CHCl_2$





Liên kết pi là liên kết giàu năng lượng, có khả năng phản ứng khá mạnh dưới tác dụng môi trường bên ngoài hoặc do các hiệu ứng nội phân tử. Các nhóm thế gây hiệu ứng điện tử làm giảm hoặc tăng mật độ điện tử ở liên kết pi dẫn đến sự tăng phân cực của nó.

Trường hợp các hiệu ứng làm tăng mật độ điện tử ở liên kết pi, liên kết pi sẽ tăng hoạt hoá để tác dụng với nhiều ái nhân ái điện tử. Trường hợp này chính điện tử pi là tác nhân ái nhân, một bazơ mạnh.

Trong trường hợp ngược lại nhóm thế gây hiệu ứng làm giảm mật độ điện tử pi ở liên kết pi thì khả năng cộng hợp ái điện tử sẽ giảm, có xu hướng cộng hợp ái nhân.

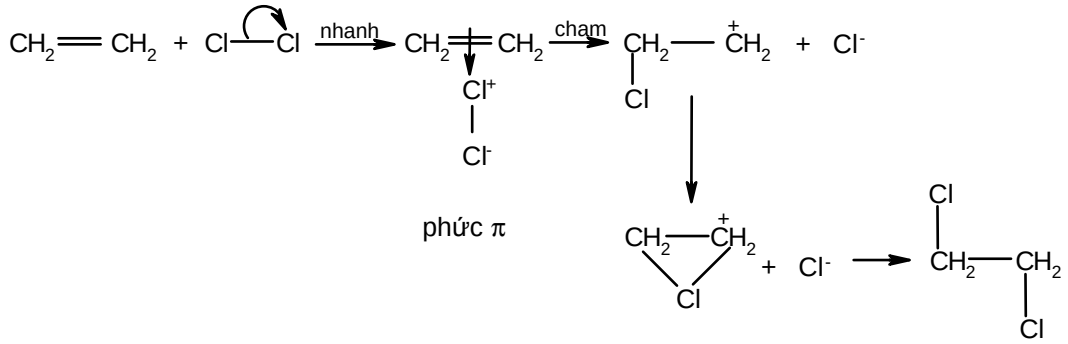
Riêng liên kết ba như axetylen có khả năng cộng hợp ái nhân lẫn ái điện tử. Một số tác nhân ái nhân mạnh RO^-, $RCOO^-$ trong môi trường bazơ, axetylen cộng hợp ái nhân.

Phản ứng cộng hợp có 3 cơ chế: cộng hợp ái nhân, ái điên tử và gốc tự do.

4.5.2. Cơ chế của phản ứng cộng hợp

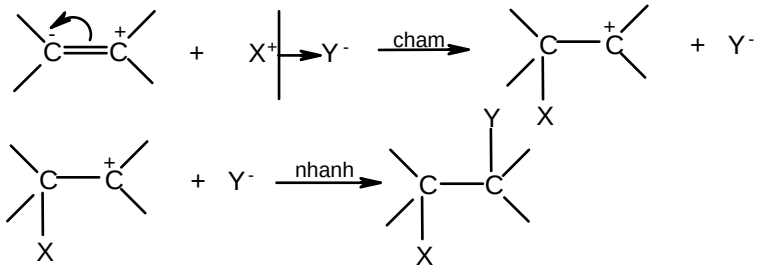
a) Phản ứng cộng hợp ái điện tử vào liên kết đôi C = C

Thí dụ:



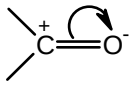
Phản ứng cộng hợp vào nối đôi C = C theo cơ chế ái điện tử cần phải có mặt của dung môi phân cực hoặc xúc tác như xúc tác Lewis để làm cho liên kết pi dễ phân cực và tác nhân cộng hợp phân cực (Cl_2). Nhờ sự phân cực trước nên gai đoạn tạo phức π nhanh. Quá trình phức π phá vỡ liên kết π tạo ra ion là quá trình khó và chậm. Vì vậy tốc độ phản ứng cộng hợp được xác định là gia đoạn phá vỡ liên kết pi tạo ra ion. Hơn nữa tác nhân ái điện tử sẽ cộng hợp vào trước và được cộng hợp vào giai đoạn quyết định này. Cho nên phản ứng cộng hợp vào nối đôi C = C là phản ứng cộng hợp ái điện tử.

<u>Cơ chế phản ứng:</u> cơ chế A_E



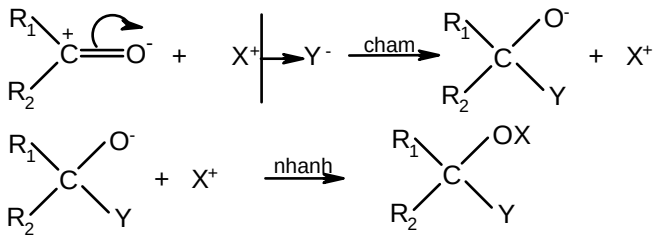
b) Phản ứng cộng hợp ái nhân vào liên kết đôi C = O

Nhóm cacbonyl có khả năng cộng hợp rất nhiều chất (H_2, HCN, $NaHSO_3$, H_2O, NH_2-OH, R-MgX, ...). Khả năng cộng hợp được nhiều của nhóm cacbonyl là do nguyên tử O có độ âm điện lớn làm cho liên kết pi bị phân cực mạnh về phía O

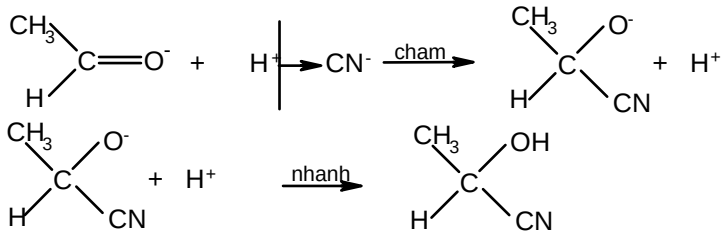


Tạo ra hai trung tâm: 1 trung tâm dương ($C^{\delta+}$) và một trung tâm âm ($O^{\delta-}$). Trung tâm dương sẽ tương tác với tác nhân ái nhân, trung tâm âm sẽ tương tác với tác nhân ái điện tử. Trong phản các ứng hoá học trung tâm dương có vai trò quyết định cho giai đoạn đầu của cộng hợp ái nhân.

<u>Cơ chế phản ứng:</u> cơ chế A_N



Thí dụ:



BÀI TẬP

4.1. Cơ chế phản ứng là gì? Hãy minh hoạ bằng cơ chế phản ứng sau:

a) $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$

b) $CH_2 = CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br - CH_2Br$

c) $CH_2 = CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3 - CH_2Br$

d) $CH_3 – CHO + NaHSO_3 \longrightarrow ?$

Chương 5: HIĐRO CACBON

5.1. HIĐROCACBON NO

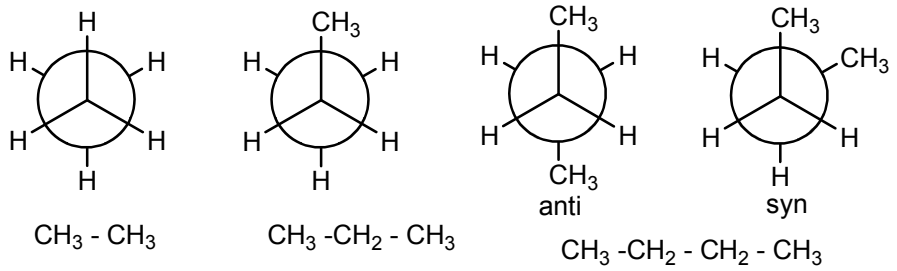
Hiđrocacbon no là những H – C mà trong phân tử của chúng chỉ có nguyên tử C_{sp3}, cho nên phân tử chỉ có liên kết đơn.

Phân loại: gồm hai loại H – C no mạch hở (ankan) và H – C no mạch vòng (xicloankan)

5.1.1. Cấu trúc phân tử

a) Đối với ankan

Phân tử ankan chỉ có những nguyên tử C_{sp^3} với góc hoá trị ~ $109^0 28^/$, do đó mạch C thường ziczac và tồn tại chủ yếu ở dạng xen kẽ, vì đó là những dạng bền (hình 5.1)

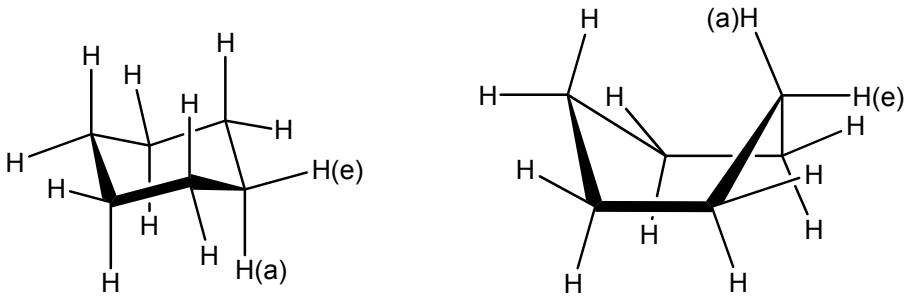


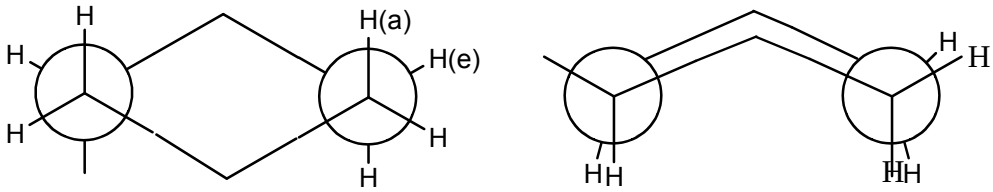
Hình 5.1: Cấu dạng xen kẻ của một số dạng ankan

b) Đối với xicloankan

Xiclopropan và xiclobutan là những vòng kém bền. Do góc (CCC) bị ép nhiều so với góc bình thường ($109^0 28^/$), liên kết C – C trong phân tử xiclopropan chẳng hạn được hình thành bằng cách xen phủ một bên, chính vì vậy liên kết này kém bền. Ngoài ra, nếu nhìn theo trục dọc liên kết C – C ta thấy các nguyên tử H ở vị trí che khuất nhau, yếu tố đó cũng góp phần làm cho vòng kém bền.

Xiclopentan và xiclohexan là những vòng bền. Vòng xiclohexan có dạng ghế nên góc liên kết tứ diện vẫn được bảo đảm còn các nguyên tử H luôn luôn ở vị trí xen kẽ. Dạng thuyền tuy vẫn đảm bảo góc liên kết, song có một nguyên tử H ở vị trí che khuất (hình 5.2) nên dạng thuyền không bền.





Dạng ghế Dạng thuyền

Hình 5.2: *Cấu dạng của xiclohexan*

5.1.2. Tính chất vật lý

Giữa các phân tử ankan chỉ có lực hút vandevan nên các chất đầu dãy đồng đẳng là những chất khí (từ metan đến butan), những chất sau là lỏng (từ C_5 đến C_{19}) hoặc rắn (từ C_{20} trở lên). Nói chung, khi phân tử khối của ankan tăng thì nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy cũng tăng theo (bảng 5.1). Sự phân nhánh làm cho nhiệt độ sôi giảm đi.

Bảng 5.1: *Hằng số vật lý của một số ankan*

CTPT	Tên	t_{nc}^0	t_s^0	d
CH_4	Mêtan	-183	-162	0,415
C_2H_6	Etan	-183	-89	0,561
C_3H_8	Propan	-188	-42	0,585
C_4H_{10}	n– butan	-138	-0,5	0,600
	Iso butan	-159	-10	0,603
C_5H_{12}	n- pentan	-130	36	0,626
	2 – metyl butan (iso pentan)	-160	28	0,620
	2,2 – đimetyl propan (iso pentan)	-	9,5	-
C_8H_{18}	n - octan	-57	126	0,703
$C_{10}H_{22}$	n – decan	-30	174	0,730
$C_{20}H_{42}$	n - icosan	37	343	0,778

Các ankan đều không tan trong nước (hoặc ít tan). Ngược lại chúng dễ tan trong nhiều dung môi hữu cơ, hoà tan được chất béo.

5.1.3. Tính chất hoá học

So với một số hợp chất hữu cơ khác, ankan có khả năng phản ứng rất kém. Ở điều kiện

thường, ankan không tác dụng với axit, bazơ, chất oxi hoá, kim loại hoạt động, ... vì thế ankan là một parafin (từ tiếng Latin *parum affinis* có nghĩa là ái lực)

Các phản ứng hoá học của ankan thường chỉ xảy ra khi đun nóng, khi chiếu sáng hoặc có mặt các chất khơi mào và xúc tác và hầu hết theo cơ chế đồng ly.

a) Phản ứng thế hiđro bằng halogen

Phản ứng chỉ xảy ra với clo hoặc brom, trong điều kiện chiếu sáng, iốt không phản ứng, còn flo gây ra phản ứng nổ.

• **Sơ đồ phản ứng:** $R-H + X_2 \xrightarrow{h\nu} R-X + HX$

Thí dụ:

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CCl_4$$

metyl metyl clorua metylenclorua clorofom cacbon tetraclorua

Cơ chế phản ứng: Cơ chế thế gốc tự do S_R

- Khơi mào phản ứng: $X_2 \xrightarrow{h\nu} 2X^*$

- Phát triển mạch: $X^* + R-H \longrightarrow R^* + HX$

$R^* + X-X \longrightarrow R-X + X^*$

X^* lại tiếp tục phản ứng với R — H như trên, quá trình được lặp lại n lần (nếu RH là CH_4 n~10000)

- Giai đoạn tắc mạch theo các hướng sau: $X^* + X^* \longrightarrow X_2$

$R^* + X^* \longrightarrow R-X$

$R^* + R^* \longrightarrow R-R$

• **Khả năng phản ứng và hướng phản ứng:** Khi halogen hoá các đồng đẳng của etan có thể sinh ra một hỗn hợp dẫn xuất monohalogen của nhau. Thí dụ:

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2,\ h\nu} \begin{cases} CH_3-CH_2-CH_2Cl & (A) \\ CH_3-CH(Cl)-CH_3 & (B) \end{cases}$$

Tỷ lệ % các sản phẩm đó phụ thuộc vào số lượng n_i các nguyên tử H cùng một loại, tức là liên kết với nguyên tử C bậc i (bậc I, bậc II hay bậc III) và phụ thuộc khả năng phản ứng r_i của nguyên tử H ở cacbon bậc i đó. Thực nghiệm cho thấy r_i của phản ứng ở 100^0C như sau:

	C_I — H	C_{II} — H	C_{III} — H
Clo hoá	1	4,3	7
Brom hoá	1	82	1600

Ta thấy bậc của C càng cao thì khả năng phản ứng của H càng lớn vì C bậc càng cao sẽ cho gốc tự do bậc cao bền hơn. Sự khác nhau về r_i trong phản ứng brom hoá rõ rệt hơn trong phản ứng clo hoá.

Giữa tỷ lệ % a_i của sản phẩm thế với n_i và r_i có mối quan hệ nư sau:

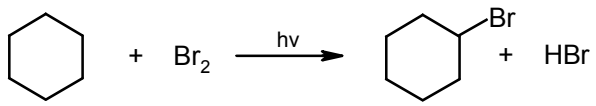
$$a_i(\%) = \frac{100 \times r_i \times n_i}{\sum n_i \times r_i}$$

Trong thí dụ về clo hoá propan ở trên $n_I = 6$; $n_{II} = 2$; $r_I = 1$; $r_{II} = 4,3$. Áp dụng biểu thức ở trên ta tính được:

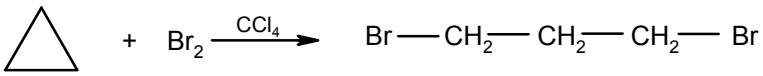
Sản phẩm A: $a_I(\%) \approx 41\%$ Sản phẩm B: $a_{II} \approx 59\%$

• **<u>Phản ứng của xicloankan với halogen:</u>**

Xiclohexan, xiclopentan, ... tác dụng với halogen tương tự ankan, nghĩa là cho sản phẩm thế. Thí dụ:



Tuy nhiên, xicloprpan lại tham gia phản ứng cộng - mở vòng, vì vòng này kém bền. Thí dụ:



Ngoài phản ứng cộng brom, xiclopropan còn dễ dàng cộng hiđro, HBr, H_2SO_4, ...

b) Phản ứng tác dụng nhiệt

• **<u>Đehiđro hoá hay là tách H_2:</u>** Khi đun nóng ankan có mạch ngắn với xúc tác (Cr_2O_3, Cu, Pt, ...) xảy ra phảnứng tách H_2 tạo thành H – C không no. Thí dụ:

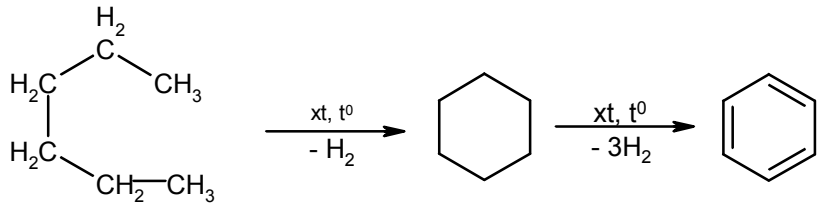
$$CH_3 — CH_3 \xrightarrow{xt,\ t^0} CH_2 = CH_2 + H_2$$

Khi nhiệt phân CH_4, tuỳ thuộc ở điều kiện phản ứng có thể thu được muội than hoặc axetylen:

$$CH_4 \underset{}{\overset{xt,\ 1000^0}{\rightleftharpoons}} C + 2H_2$$

$$2CH_4 \xrightarrow{1400 - 1500^0} HC \equiv CH + 3H_2$$

Phản ứng tách H_2 những ankan có 5 – 7 C trong mạch chính có thể dẫn tới sự đóng vòng hoặc xa hơn nữa là thơm hoá. Thí dụ:



• **<u>Crackinh:</u>** là quá trình bẻ gãy mạch C của ankan để tạo ra một hỗn hợp những anken và ankan có mạch C ngắn hơn. Quá trình này xảy ra nhờ tác dụng đơn thuần của nhiệt (500 – 700^{0}C) gọi là crackinh nhiệt, hoặc nhờ chất xúc tác ở nhiệ độ thấp hơn (450 – 500^{0}C) gọilà crackinh xúc tác. Thí dụ:

$$C_4H_{10} \longrightarrow CH_4 + C_3H_6$$
$$C_4H_{10} \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_4$$

c) Phản ứng oxi hoá

• **<u>Oxi hoá hoàn toàn:</u>** đốt cháy trong không khí

Khi có tia lửa đốt và đủ oxi, ankan và xicloankan có thể cháy hoàn toàn sinh ra CO_2, H_2O và toả nhiệt mạnh:

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \xrightarrow{t^0} nCO_2 + (n+1)H_2O$$

$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2}O_2 \xrightarrow{t^0} nCO_2 + nH_2O$$

Phản ứng cháy ankan được dùng rộng rãi trong công nghiệp và đời sống.

• **<u>Oxi hoá không hoàn toàn:</u>** Tuỳ theo điều kiện phản ứng, ankan bị oxi hoá không hoàn toàn cho những sản phẩm khác nhau trong công nghiệp.

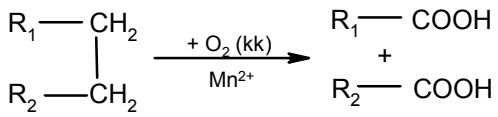
Oxi hoá metan:

$$CH_4 \xrightarrow{+\,O_2\,(kk)} \begin{cases} \xrightarrow{200\text{ at},\ 300^oC,\ Cu} HCHO + H_2O \\ \xrightarrow{Ni,\ 500^oC} CO_2 + 2H_2 \\ \xrightarrow{\text{thiếu oxi}} C + 2H_2O \end{cases}$$

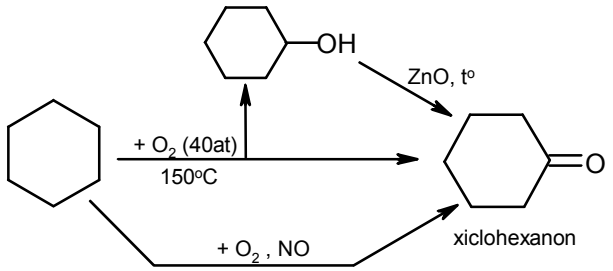
Oxi hóa butan:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow[Mn^{2+}]{+\,O_2\,(kk)} 2CH_3—COOH$$

Oxi hoá ankan cao:



Oxi hoá xiclohexan:



5.1.4. Phương pháp điều chế

a) Phương pháp tăng mạch cacbon

• **Từ cacbon oxyt và hiđro có xúc tác Fe, Co, Ni**

Hỗn hợp CO và H_2 cho đi qua nhiệt độ 200^0C và áp suất khí quyển có chất xúc tác sắt, coban cho hỗn hợp ankan

$$nCO + (2n + 1)\,H_2 \xrightarrow{200^0C, Fe, Co} C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

• **Phản ứng Wurtz – Fittig (Pháp 1855)**

Đây là phản ứng tổng hợp quan trọng để điều chế H – C loại no đi từ ankyl halogenua và natri kim loại.

$$R{-}X + 2Na + R'{-}X \longrightarrow \begin{cases} R{-}R \\ R{-}R' + 2NaX \\ R'{-}R' \end{cases}$$

Ví dụ: $2C_2H_5I + 2Na \longrightarrow C_2H_5 - C_2H_5 + 2NaI$

Cơ chế phản ứng: $2C_2H_5I + 2Na \rightarrow 2\dot{C}_2H_5 + 2NaI$

$$2\dot{C}_2H_5 \rightarrow C_2H_5 - C_2H_5$$

Như vậy cơ chế gốc giải thích sự tồn tạo thành sản phẩm chính và phụ.

• **Phản ứng tổng hợp Kolbe (Đức 1849):** Điện phân dd muối Na của axit cacboxylic

$$2RCOONa + 2H_2O \xrightarrow{dpdd} R—R + 2CO_2 + 2NaOH + H_2$$

b) Phương pháp giữ nguyên mạch cacbon

• **Phản ứng khử rượu bằng axit HI đậm đặc 80% ở 180 – 200^{0}C:** Phản ứng tiến hành qua hai giai đoạn:

$$ROH + HI \rightarrow RI + H_2O$$

$$RI + HI \rightarrow RH + I_2$$

Đôi khi thêm vào phản ứng một ít phôtpho đeer có tác dụng tạo ra HI bớit lượng HI đưa vào phản ứng:

$$3I_2 + 2P \longrightarrow 2PI_3$$

$$PI_3 + 3H_2O \longrightarrow H_2PO_3 + 3HI$$

• **Phản ứng khử H – C không no bằng H_2 có xúc tác:**

$$R – CH = CH – R^{/} + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} R – CH_2 – CH_2 – R^{/}$$

$$R – C \equiv C – R^{/} + 2H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} R – CH_2 – CH_2 – R^{/}$$

c) Phương pháp giảm mạch cacbon

Khi cất khan muối kiềm hoặc kiềm thổ của axit cacboxylic với vôi tôi xút sẽ thu được H – C có mạch C giảm đi một nguyên tử so với axit cacboxylic.

$$R – COONa + NaOH \xrightarrow{CaO,t^0} R – H + Na_2CO_3$$

Thí dụ: $CH_3 – COONa + NaOH \xrightarrow{CaO,t^0} CH_4 + Na_2CO_3$

5.1.5. Ứng dụng

- Dùng làm nhiên liệu (CH_4 dùng trong đèn xì để hàn, cắt kim loại).
- Dùng làm dầu bôi trơn.
- Dùng làm dung môi.
- Để tổng hợp nhiều chất hữu cơ khác: CH_3Cl, CH_2Cl_2, CCl_4, CF_2Cl_2,…
- Đặc biệt từ CH_4 điều chế được nhiều chất khác nhau: hỗn hợp CO + H_2, amoniac, $CH \equiv CH$, rượu metylic, anđehit fomic

BÀI TẬP

Câu 5.1: Viết CTCT và gọi tên các ankan có CTPT C_5H_{12}, C_6H_{14} và xicloankan C_5H_{10}. Dùng số la mã để chỉ rõ bậc của nguyên tử C và gọi tên CTCT tương ứng.

Câu 5.2: Có bao nhiêu gốc tự do tương ứng với công thức $\dot{C}_4H_9$. So sánh độ bền tương đối của các gốc tự do?

Câu 5.3: Cho n-butan phản ứng với clo theo tỷ lệ 1:1 có chiếu sáng ta được hỗn hợp 2 sản phẩm hữu cơ và một chất khí A.

a) Viết phương trình phản ứng và cơ chế phản ứng.

b) So sánh khối lượng hai sản phẩm hữu cơ, biết rằng một nguyên tử H ở C_{II} có khả năng phản ứng co hơn 3 lần so với một nguyên tử H ở C_I.

5.2. HIĐRO CACBON KHÔNG NO

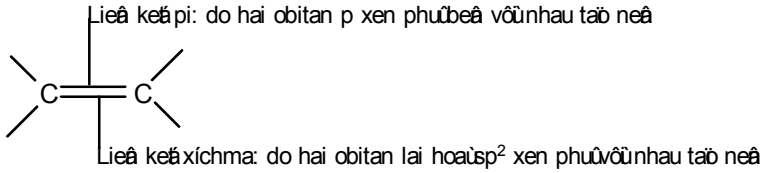
Hiđrocacbon không no là những H – C có chứa liên kết đôi hoặc liên kết ba, hoặc cả liên kết đôi và liên kết ba trong phân tử.

Ta phân biệt H – C có một nối đôi (anken C_nH_{2n} $n \geq 2$), nhiều nối đôi (polien), một nối ba (ankin C_nH_{2n-2} $n \geq 2$), nhiều nối ba (poliin), cả nối đôi lẫn nối ba (ankenin). Ngoài ra có những H – C không no mạch vòng, như xicloanken, ...

5.2.1. Cấu trúc phân tử

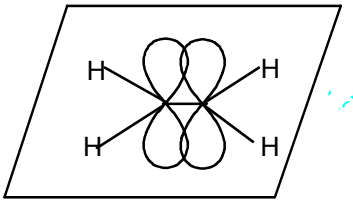
a) Anken

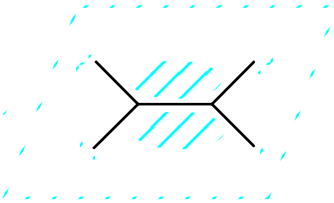
Phân tử anken có liên kết đôi, đó là tập hợp của một liên kết σ và một liên kết π.



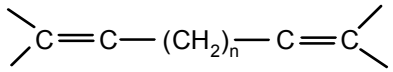
Ví dụ phân tử etilen có 6 nguyên tử (2C và 4H), tất cả đều nằm trên 1 mặt phẳng chứa trục của 5 liên kết σ. Độ dài của liên kết C – C là 1,34A^0 (trong khi đó của etan là 1,54A^0) góc liên kết (HCC và HCH gần bằng 120^0).

Năng lượng liên kết đôi C = C bằng 616 kJ/mol, nhỏ hơn nhiều so với năng lượng của hai liên kết đơn C – C (2 x 348 = 696 kJ/mol). Điều đó chứng tỏ năng lượng của liên kết pi nhỏ hơn so với liên kết xíchma, do đó lien kết pi kém bền.



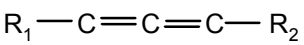


• Loại ankadien có nối đôi biệt lập: loại này có công thức chung:



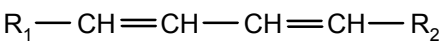
Ví dụ: n = 1: $CH_2 = CH – CH_2 – CH_2 – CH = CH_2$ (hexadien – 1,5)

• Loại ankadien có nối đôi tiếp cận nhau (liền nhau): loại này có công thức chung:

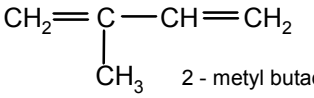


Ví dụ: $CH_2 = C = CH_2$ alen (propadien – 1,5)

• Loại ankadien có nối đôi liên hợp: loại này có công thức chung:



Ví dụ: $CH_2 = CH – CH = CH_2$ (butadien – 1,3)

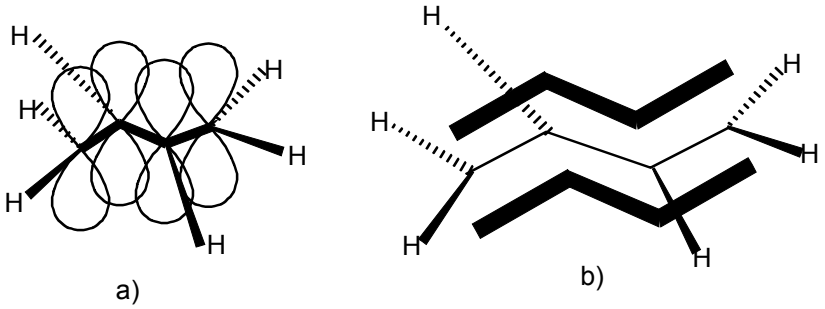


2 - metyl butadien - 1,3 (isopren)

<u>Cấu trúc phân tử:</u> butadien – 1,3

Trong phân tử butadien – 1,3 tất cả 10 nguyên tử (4C và 6H) và 9 liên kết σ (3 C – C và 6 C – H) đều nằm trên một mặt phẳng và tạo nên những góc liên kết ~ 120^0.

Các obitan p không những xen phủ bên với nhau tạo thành liên kết π giữa C_1 với C_2 và C_3 với C_4 mà còn xen phủ giữa C_2 với C_3 do xuất hiện obitan π bao trùm tất cả bốn nguyên tử C (h.5.4)



Hình 5.3: *Sự xen phủ các AO_p (a) tạo thành liên kết π chung cho toàn phân tử butadien (b)*

Hiên tượng xen phủ obitan như trên gọi là liên hợp, và do đó butandien – 1,3 là 1 đien liên hợp.

Ankadien liên hợp cũng có các cấu dạng khác nhau và cũng có đồng phân hình học, nếu nguyên tử C_{sp^2} đầu mạch nối với hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau. Thí dụ:

$CH_3 – CH = CH – CH = CH_2$ có hai đồng phân hình học

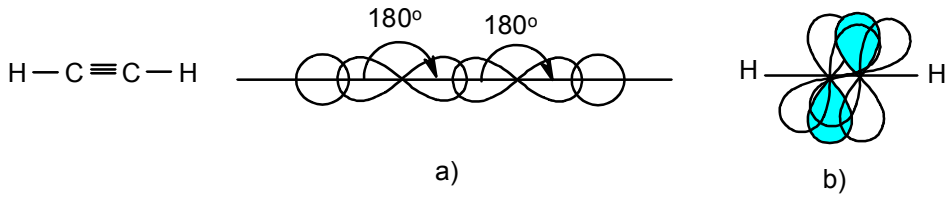
$CH_3 – CH = CH – CH = CH – C_2H_5$ có 4 đồng phân hình học

c) Ankin

Ankin là lạo hiđrocabon mạch hở, trong phân tử của chúng có liên kết ba.

Công thức phân tử C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$)

Phân tử chứa một liên kết ba, đó là tập hợp của liên kết σ (do hai AO_{sp} tạo nên) và hai liên kết π (do 4 AO_{2p} xen phủ nhau).



Hình 5.4: *Sự hình thành liên kết xích ma (a) và liên kết p (b) của C_2H_2*

Độ dài liên kết C ≡ C chỉ bằng 1,2A^0 (ngắn hơn C = C). Liên kết C_{sp}- H phân cực mạnh hơn $C_{sp^2} – H$ vì độ âm điện của $C_{sp} \rangle C_{sp^2}$.

Năng lượng liên kết ba bằng 813 kJ/mol, nhỏ hơn nhiều so với năng lượng của 3 liên kết đơn (3 x 348 = 1044 kJ/mol); điều đó cũng chứng tỏ liên kết pi linh động.

5.2.2. Tính chất vật lý

Hiđrocacbon khôngno có nhiều tính chát vật lý như nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, tỉ khối, tính tan, ... tương tự H – C no có cùng số nguyên tử C và cùng bộ khung C (xem bảng 5.2)

Bảng 5.2: *Hằng số vật lý của một số hiđrocacbon không no*

CTPT	Tên	t^0_{nc}	t^0_s	d
C_2H_4	Etylen $CH_2 = CH_2$	-169	-105	0,566
C_3H_6	Propen $CH_3 – CH = CH_2$	-185	-48	0,609
C_4H_8	Buten – 1: $CH_2 = CH – CH_2 – CH_3$	-185	-6	0,630
	Trans – butan - 2	-106	1	0,660
	Cis – butan - 2	-139	4	0,644
C_4H_6	Butadien – 1,3	-109	-4,5	0,646
C_5H_8	Isopren	-120	34	0,681
	Pentadien – 1,3	-88	42	0,683

	Pentadien – 1,4	-148	26	0,659
C_2H_2	axetylen	-82	-84	-
C_3H_4	Propin	-103	-223	-
C_4H_6	Butin - 1	-122	8,6	0,650
	Butin - 2	-24	27	0,694

5.2.3. Tính chất hoá học

Sự có mặt của liên kết pi trong phân tử làm cho H – C không no có khả năng phản ứng cao hơn H- C no. Chính nối đôi và nối ba là những trung tâm phản ứng được coi là nhóm chức.

5.2.3.1. Phản ứng cộng H_2 trên bề mặt xúc tác kim loại

Những phản ứng này tỏa nhiệt và chỉ xảy ra khi có chất xúc tác như Ni, Pt, Pd, ...

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3{-}CH_3$$

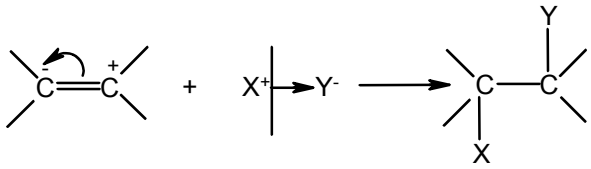
$$CH{\equiv}CH \xrightarrow[Pb\text{-}PbCO_3]{H_2} CH_2{-}CH_2 \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3{-}CH_3$$

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow[-12^0c]{Ni} \begin{cases} CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \ (45\%) \\ CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2 \ (48\%) \\ CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \ (6\%) \end{cases} \xrightarrow[Ni]{H_2}$$

5.2.3.2. Phản ứng cộng electrophin

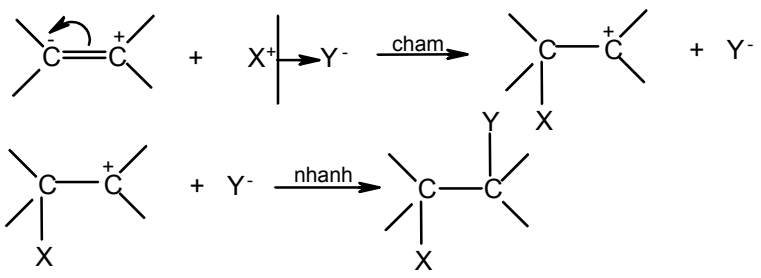
a) Anken

♦ **<u>Sơ đồ phản ứng:</u>**



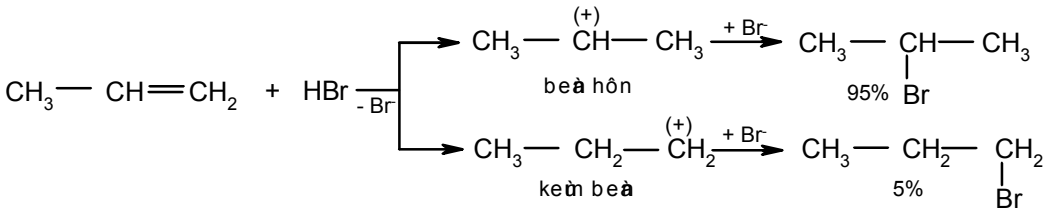
X – Y : H – X ; H – OH ; HO – SO_3H; Br – Br ; ...

♦ **<u>Cơ chế phản ứng:</u>** cơ chế $A_{\underline{E}}$



♦ **Hướng của phản ứng:**

Phản ứng cộng một tác nhân không đối xứng (như HCl, H_2SO_4, HOH, ...) vào moọt anken không đối xứng sẽ ưu tiên theo hướng tạo thành cacbocation trung gian bền hơn (quy tắc Maccôpnhicôp). Thí dụ:



♦ **Khả năng phản ứng của anken:**

Khi thay thế nguyên tử H trong etylen bằng nhóm đẩy electron (CH_3, C_2H_5, ...) mật độ electron ở nối đôi sẽ tăng lên và cacbocation sinh ra cũng bền hơn do đó phản ứng cộng cũng xảy ra dễ dàng hơn. Trái lại, nhóm thế hút electron sẽ làm giảm mật độ electron và cacbocation sinh ra cũng kém bền, do đó phản ứng cộng xảy ra khó khăn hơn. Vì vậy, ta có trình tự về khả năng phản ứng như sau:

$CH_2 = CHCOOH < CH_2 = CHCl < CH_2 = CH_2 < CH_2 = CHCH_3 < CH_2 = C(CH_3)_2$

♦ **Khả năng phản ứng của HX vào anken:**

Phản ứng cộng HX vào anken sẽ dễ dàng nếu HX có tính chất mạnh và $X^{(-)}$ có tính nucleophin cao. Vì vậy, khả năng phản ứng của HX giảm dần theo trình tự:

HI > HBr > HCl > HF

b) Ankin

• Phản ứng cộng: gồm hai giai đoạn

- Giai đoạn 1: Chuyển nối ba thành nối đôi

- Giai đoạn 2: Chuyển nối đôi thành nối đơn

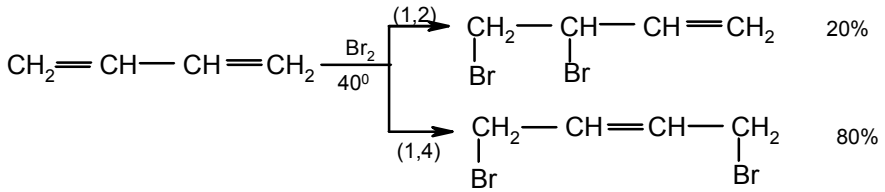
Phản ứng cộng halogen và HX vào ankin cũng tương tự phản ứng của anken về cơ chế phản ứng, hướng của phản ứng và ảnh hưởng của nhóm thế đến khả năng phản ứng. So với anken, thì ankin có khả năng phản ứng thấp hơn đôi chút.

$CH_3 – C \equiv CH > CH \equiv CH > CH \equiv C – COOH$

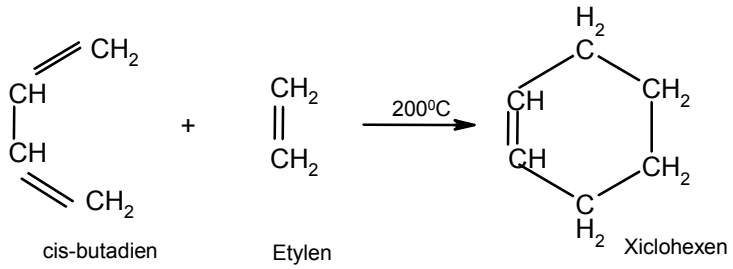
$CH_2 = CH_2 > CH \equiv CH$

c) Ankađien

Ankađien có thể cộng halogen và HX tạo ra hỗn hợp gồm sản phẩm cộng 1,2 và cộng 1,4. Tuỳ theo tác nhân phản ứng và nhiệt độ mà một sản phẩm nào đó sẽ chiếm tỷ lệ cao hơn. Thí dụ:



5.2.3.3. Phản ứng cộng đóng vòng



5.2.3.4. Phản ứng trùng hợp

Trùng hợp là quá trình cộng hợp liên tiếp nhiều phân tử nhỏ giống nhau hay tương tự nhau tạo thành phân tử có phân tử khối lớn (cao phân tử).

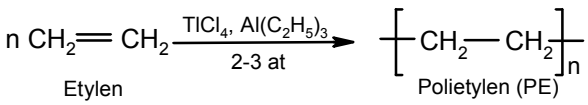
Chất đầu tham gia trùng hợp gọi là monome, trong phân tử monome thường phải có liên kép. Sản phẩm thu được là polime chứa n mắt xích cơ bản sinh ra từ n phân tử monome.

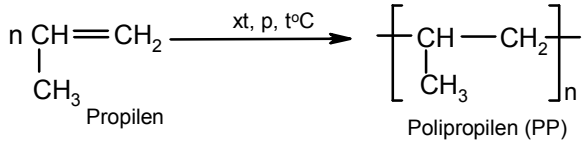
Nếu n = 2 → 10 polime được gọi là oligome bao gồm đime (n=2), trime (n=3), ...

n là hệ số trùng hợp hay độ trùng hợp

a) Anken

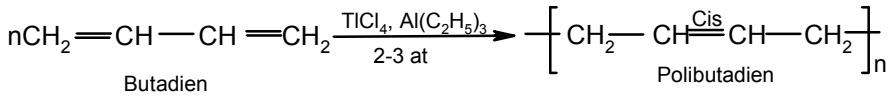
Các anken và dẫn xuất có công thức chung $CH_2 = CH – R$ tương đối dễ trùng hợp ở điều kiện nhiệt độ và áp suất nhất định có mặt của chất xúc tác, sinh ra polime tương ứng. Thí dụ:





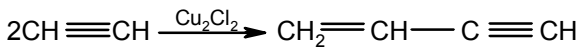
b) Ankađien

Các ankađien liên hợp và đơn giản như butadien, isopren, ... có thể tham gia phản ứng trùng hợp tạo thành polime dùng làm cao su. Thí dụ:

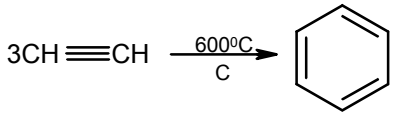


c) Ankin

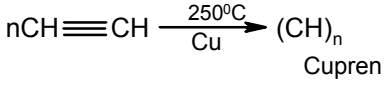
- Nhị hợp

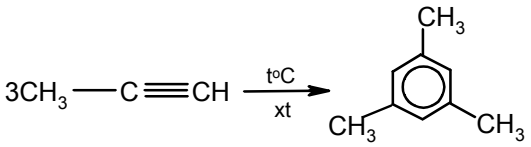


- Tam hợp



- Đa hợp

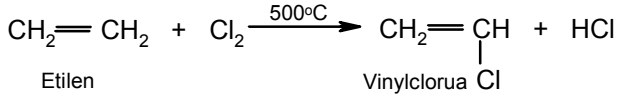


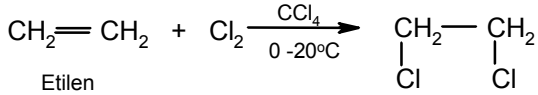


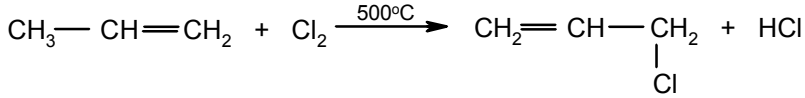
5.2.3.5. Phản ứng thế

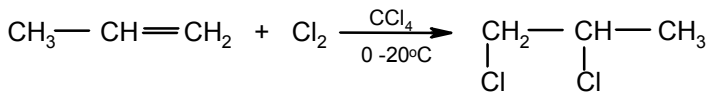
a) Anken

Ở nhiệt độ cao (500 – 600°C) một số anken đầu dãy đồng đẳng có thể tham gia phản ứng thế bởi clo. Thí dụ:



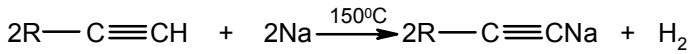




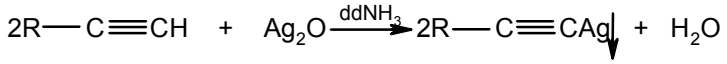


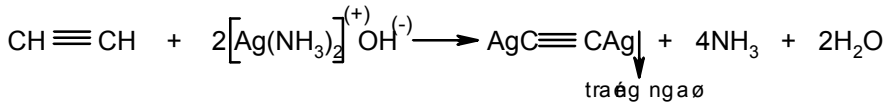
b) Ankin

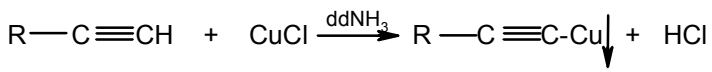
- Thế bằng kim loại kiềm



- Thế bằng các kim loại khác: Cu, Ag







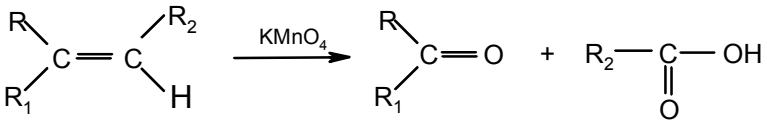
5.2.3.6. Phản ứng oxy hoá

a) Oxy hoá không hoàn toàn

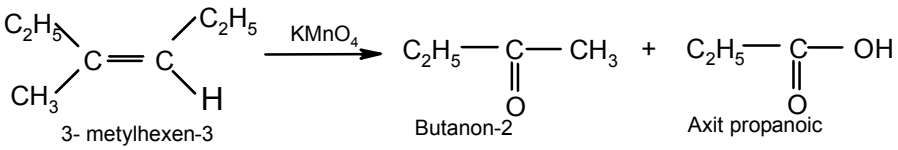
♦ **<u>Tác dụng của dung dịch $KMnO_4$</u>**

Dung dịch $KMnO_4$ loãng nguội bị mất màu bởi các H – C không no, nhờ đó có thể phân biệt với H – C no.

Dung dịch $KMnO_4$ đậm đặc và nóng oxi hoá mạnh làm đứt mạnh liên kết kép sinh ra hỗn hợp axit cacboxylic hoặc xeton hoặc cả hai, tuỳ theo mức độ thế của nguyên tử C không no. Đối với anken ta có sơ đồ sau:

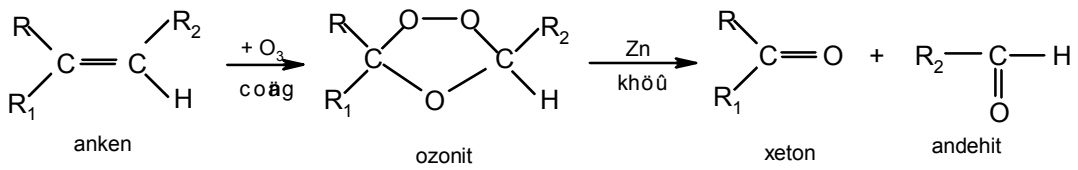


Thí dụ:

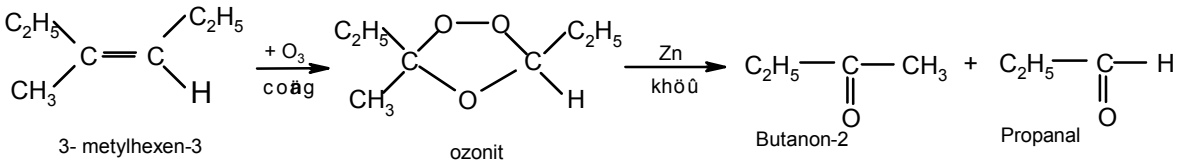


♦ **<u>Tác dụng của Ozon (O_3):</u>**

Tác dụng của ozon, sau khi khử bằng Zn, sơ đồ phản ứng của anken:



Thí dụ:



♦ **<u>Oxi hoá nhẹ bằng oxi không khí:</u>**

Oxi hoá nhẹ bằng oxi không khí trên hệ xúc tác $PdCl_2$ – Cu_2Cl_2. Phản ứng này được dùng trong công nghiệp sản xuất anđehit axetic từ etylen:

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow[100^oC]{PdCl_2\text{-}Cu_2Cl_2} 2CH_3{-}CHO$$

5.2.4. Phương pháp điều chế

5.2.4.1. Điều chế anken

a) Tách nước ra khỏi ancol

Đun nóng ancol với axit mạnh như với axit sunfuric hoặc axit photphoric, axit sẽ tương tác với ancol trước hết tạo este (este vô cơ) sau đó este bị phân huỷ cho anken theo sơ đồ sau:

$$R{-}CH_2{-}CH_2OH + H_2SO_4 \xrightarrow[\text{noùng}]{\text{ñun}} R{-}CH_2{-}O{-}SO_3H + H_2O$$

$$R{-}CH_2{-}O{-}SO_3H \longrightarrow R{-}CH{=}CH_2 + H_2SO_4$$

Thí dụ: đung nóng ancol etylic với H_2SO_4 đặc ở nhiệt độ trên 170^oC sẽ thu được etylen

$$CH_3{-}CH_2OH + HO{-}SO_3H \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}O{-}SO_3H + H_2O$$

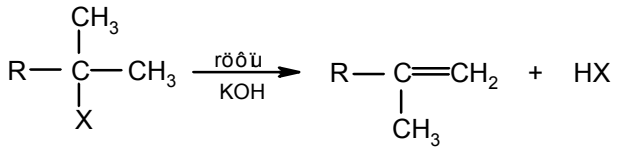
$$\underset{\underset{H}{|}}{CH_2}{-}\underset{\underset{OSO_3H}{|}}{CH_2} \xrightarrow{170^oC} CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4$$

b) Tách HX từ các dẫn xuất halogen

Các dẫn xuất monohalogen no, đặc biệt là dẫn xuất bậc ba khi tương tác với dung dịch bazơ mạnh như KOH, NaOH trong ancol và đun nóng sẽ bị tách một phân tử HX cho anken tương ứng.

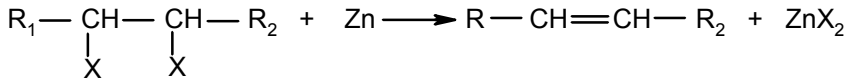
Các dẫn xuất halogen bậc hai bị tách HX khó hơn dẫn xuất bậc 3 và khó hơn cả các dẫn xuất bậc nhất.

So sánh khả năng tách HX của các dẫn xuất clo, brom, iốt, flo nhận thấy dẫn xuất iốt dễ bị tách HX hơn cả sau đó đến brom, clo và khó nhất HF.



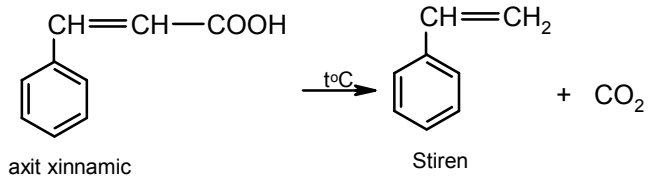
c) Đi từ dẫn xuất đihalogen

Tương tác giữa dẫn xuất đihalogen có 2 halogen đính vào 2 C liên tiếp nhau với bột kẽm trong dung dịch axit axetic, sẽ tách hai halogen tạo ra anken.



d) Đecacbonyl hoá axit chưa no

Khi đun nóng các axit chưa no, nhóm cacboxyl bị tách ra dễ hơn các axit no.



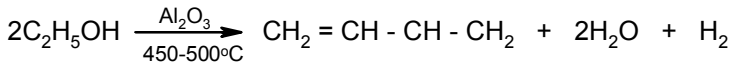
e) Đehiđro hoá ankan

Trong công nghiệp các anken thường điều chế bằng cách đehiđro hoá ankan dưới tác dụng của xúc tác CrO_3 ở 45°C.

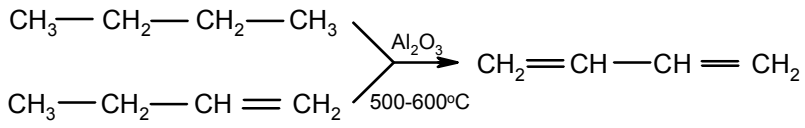
5.2.4.2. Điều chế ankadien

a) Điều chế butadien – 1,3

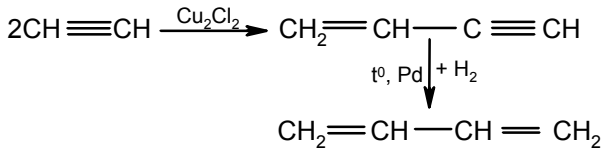
- Từ rượu etylic:



- Từ n-butan và buten



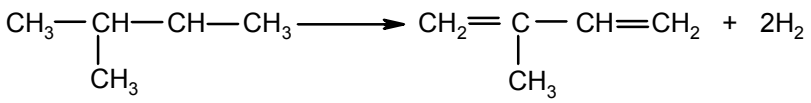
- Từ axetylen



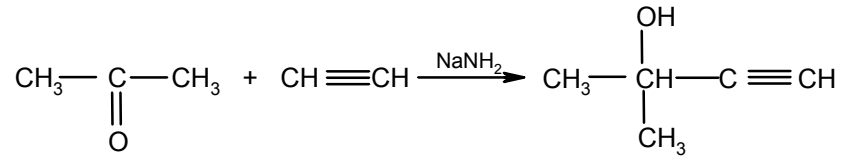
b) Điều chế isopren

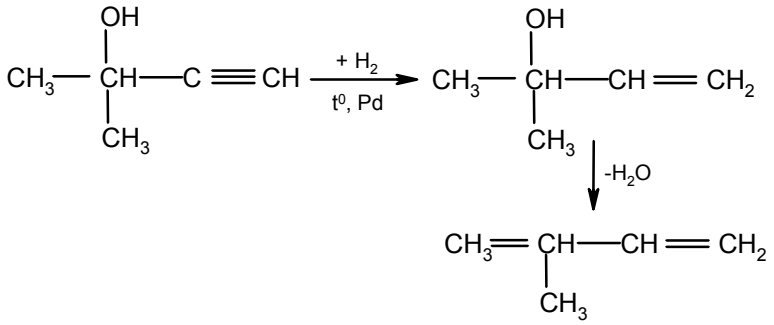
- Tách hiđro khỏi hiđrocacbon no

Phản ứng xảy ra ở 600°C, xúc tác $Cr_2O_3 + Al_2O_3$, áp suất thấp.



- Từ axeton:





5.2.4.3. Điều chế ankin

a) Điều chế axetylen:

- Thuỷ phân canxi cacbua: CaC_2

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

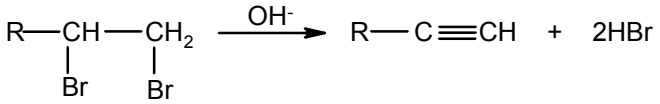
$$CaC_2 + 2HCl \rightarrow C_2H_2 + CaCl_2$$

- Piroly metan ở 1400 – 1500°C

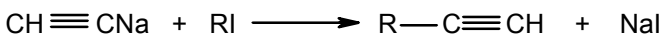
$$2CH_4 \xrightarrow{1400 - 1500^0} HC\equiv CH + 3H_2$$

b) Điều chế dãy đồng đẳng axetylen:

- Từ dẫn xuất đi halogen



- Từ đồng đẳng của axetylen:



5.2.4.5. Ứng dụng

a) Ứng dụng anken

Dùng để sản xuất rượu, các dẫn xuất halogen và các chất khác.

Để trùng hợp polime: polietilen, poliprpilen.

Etilen còn được dùng làm quả mau chín.

b) Ứng dụng của ankin

Chỉ có axetilen có nhiều ứng dụng quan trọng.

Để thắp sáng (khí đất đèn).

Dùng trong đèn xì để hàn, cắt kim loại.

Dùng để tổng hợp nhiều chất hữu cơ khác nhau: anđehit axetic, cao su tổng hợp (policlopren), các chất dẻo và các dung môi,…

5.2.5. Khái niệm về tecpen

Tecpen theo nghĩa hẹp là tên gọi một nhóm H – C đa số không no, thường gặp trong giới thực vật, nhất là trong tinh dầu thảo mộc (các tinh dầu thông, sả, cam, hoa hồng, ...).

Những H – C này có công thức chung $(C_5H_8)_n$ ($n \geq 2$).

Mạch cacbon dù hở hay vòng, dường như do isopren C_5H_8 kết hợp với nhau theo kiểu "đầu nối với đuôi" tại thành.

Các dẫn xuất chứa oxi của tecpen (ancol, anđehit, xeton, este, ...) được gọi là tecpenoit. Tecpenoit cũng rất phổ biến trong các loại tinh dầu thảo mộc và thường có tầm quan trọng lớn hơn chính H – C_{tecpen}.

Trong thực tế người ta thường dùng khái niệm "tecpen" cho cả tecpen thực thụ (H – C) và tecpenoit (dẫn xuất chứa oxi của tecpen)

Tecpen được phân loại theo n như sau:

n = 2	monotecpen	(hợp chất C_{10})
n = 3	sesquitecpen	(hợp chất C_{15})
n = 4	đitecpen	(hợp chất C_{20})
n = 6	tritecpen	(hợp chất C_{30})
n = 8	tetratecpen	(hợp chất C_{40})

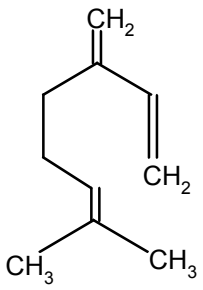
Cao su thiên nhiên được coi là politecpen cao phân tử.

5.2.5.1. Monotecpen

Môntecpen có thể có cấu trúc mạch hở hoặc mạch vòng (đơn vòng hoặc đa vòng). Chúng là những chất lỏng hoặc chất rắn có mùi thơm đặc trưng. Monotecpen tham gia các phản ứng của nhóm chức (nếu có) và phản ứng theo cơ chế gốc H – C.

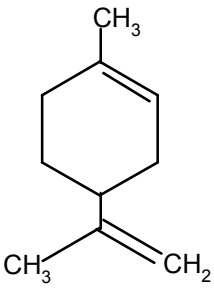
Một số tecpen được dùng làm dược phẩm, pha chế nước hoa, tổng hợp hữu cơ, ... Sau đây là một số tecpen quan trọng.

a) Hiđrocacbon – tecpen



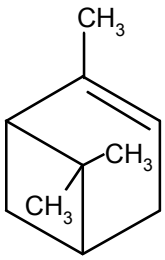
Miaxen

(Tinh dầu cây nguyên liệu quế)



Linomen

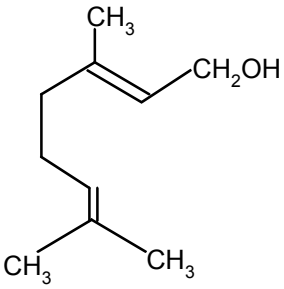
(Tinh dầu cam, chanh, thông)



- Pinen

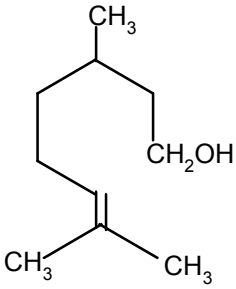
(Tinh dầu thông)

b) Ancol – tecpen



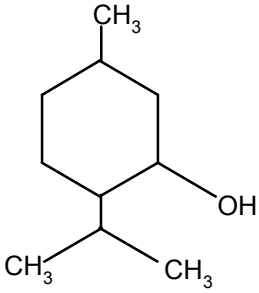
Geraniol

(Tinh dầu hoa hồng, sả)



Xit ronelol

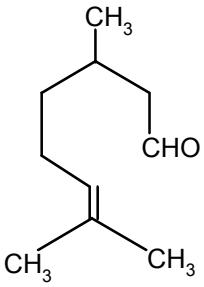
(Tinh dầu hoa hồng, sả)



Metol

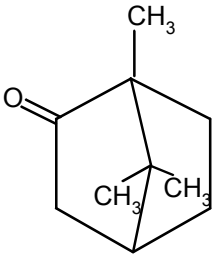
(Tinh dầu bạc hà)

c) Anđehit và xeton – tecpen



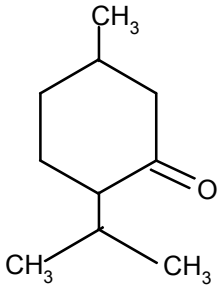
Xitronelal

(Tinh dầu sả)



Campho

(lông não)

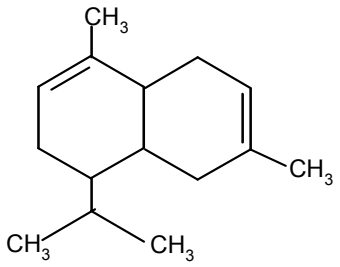


Menton

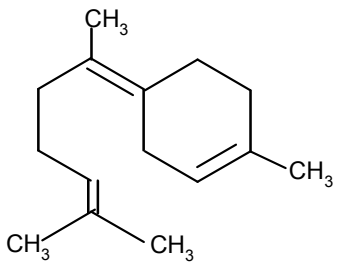
(Tinh dầu bạc hà)

5.2.5.2. Các loại tecpen khác

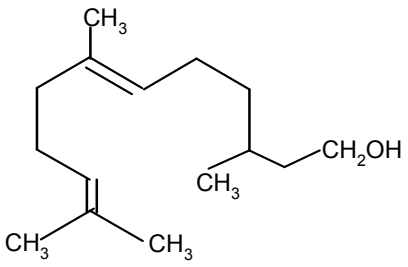
a) Sesquitecpen (hợp chất C_{15}): Có cấu trúc mạch hở hoặc mạch vòng:



- Cadinen



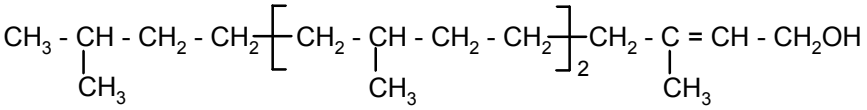
Bisabolen



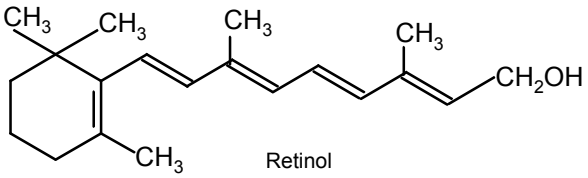
Fanesol

b) Đitecpen (hợp chất C_{20})

Quan trọng nhất là $C_{20}H_{39}OH$ (trong thành phần phân tử clorophin dưới dạng este) và retinol hay vitamin A $C_{20}H_{29}OH$ (trong dầu gan cá, lòng đỏ trứng, ...)

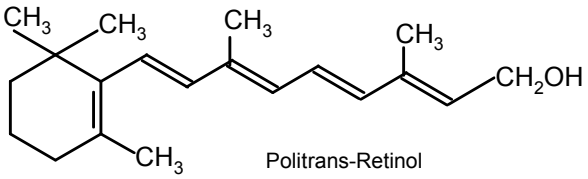


Phitol

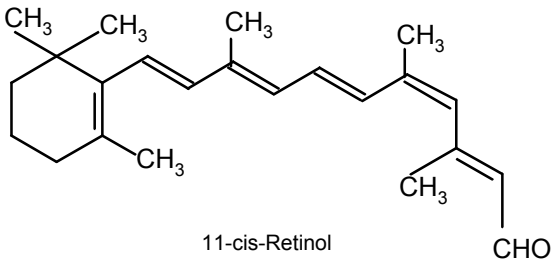


Retinol

Trong mắt người, nhờ có enzim thích hợp, retinol tham gia quá trình chuyển hoá qua lại (oxi hoá, đồng phân hóa, ...) với hai dạng andehit tương ứng là politrans-retinal và 11-cis-retinal:



Politrans-Retinol



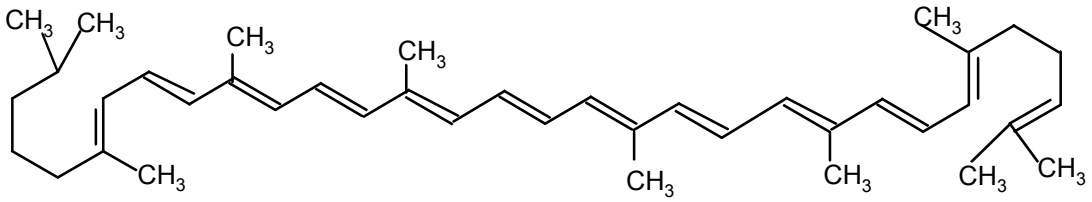
11-cis-Retinol

c) Tetratecpen (hợp chất C_{40})

Phổ biến nhất trong số các tetratecpen là những carotenoit. Đó là những sắc tố có màu vàng đến đỏ, rất phổ biến trong giới thực vật (và cả động vật), bao gồm hơn 60 chất, mà quan

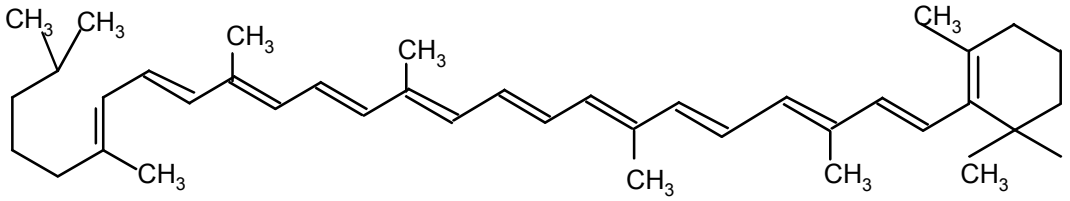
trọng nhất là licopen và caroten.

Licopen $C_{40}H_{56}$ là sắt tố màu đỏ của củ cà chua:



Licopenl

Caroten $C_{40}H_{56}$ sắc tố màu da cam trong củ cà rốt , qủa gấc, ... có cấu trúc gần giống licopen, chỉ khác nhau ở chỗ có hai vòng 6 cạnh ở hai đầu. Trong thiên nhiên có 3 dạng caroten là $\alpha-, \beta-, \gamma-$; chúng khác nhau về vị trí của nối đôi trong vòng. Đồng phân β chiếm tỷ lệ cao nhất (85%):

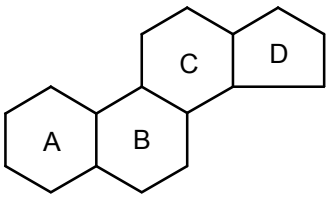


Caropenl

Caropen còn được gọi là provitamin A vì dưới tác dụng của enzim carotenaza có trong gan, mỗi phân tử caroten được chuyển thành hai phân tưr vitamin A.

5.2.6. Khái niệm về Steroit

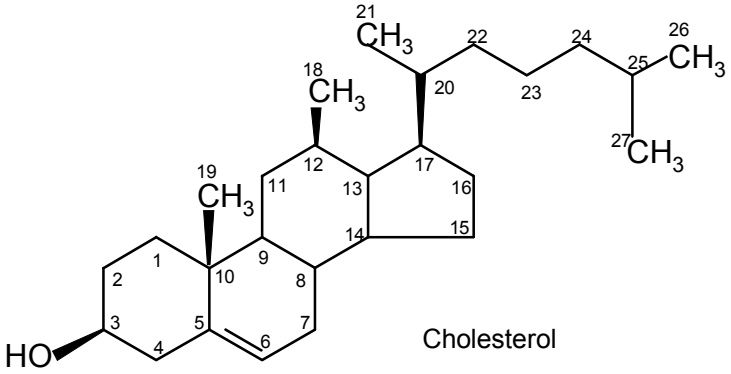
Steroit là những hợp chất thiên nhiên, trong phân tử có chứa khung pehiđro xiclopentanophenantren:



Thuộc vào nhóm steroit là các sterol, axit mật, hocmon sinh dục và các chất độc động và thực vật.

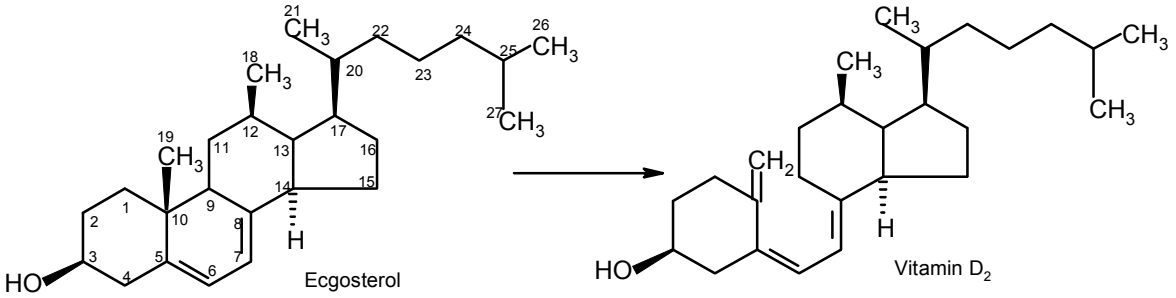
Sterol thuộc nhóm các ancol đa vòng, rất phổ biến trong cơ thể động vậtvà thực vật. Sterol động vật có chứa 27 nguyên tử C trong phân tử, còn sterol thực vật có chứa 28 hay 29 nguyên tử cacbon trong phân tử.

Sterol quan trọng và được biến sơm nhất là cholesterol (cholestorin), $C_{27}H_{45}OH$. Nó có trong hầu hết các bộ phận của cơ thể động vật, nhưng đặc biệt có lượng lớn trong tuỷ sống và trong não:



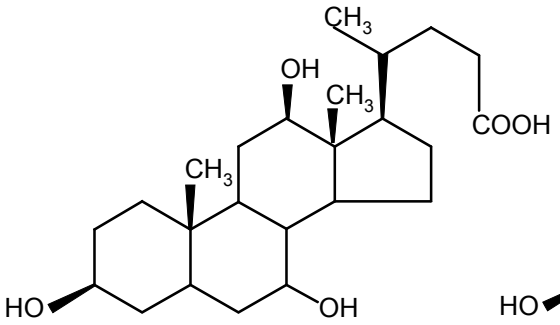
Cholesterol được phân lập lần đầu tiên từ sỏi mật (1775) và là thành phần chính của sỏi mật. Cholestrol là một ancol bậc hai, kết tinh hình kim.

Ecgosterol (ecgosterin), $C_{28}H_{43}OH$ được phân lập từ nấm men. Khi chiếu sáng bằng tia tử ngoại, ecgosterol đồng phân hoá thành vitamin D_2 hay canxipherol. Trong phản ứng chuyển hoá này,vòng B của ecgosterol bị mở ở liên kết C_9 – C_{10}, đồng thời tạo liên kết đôi giữa các nguyên tử C_{10} và C_{19}.

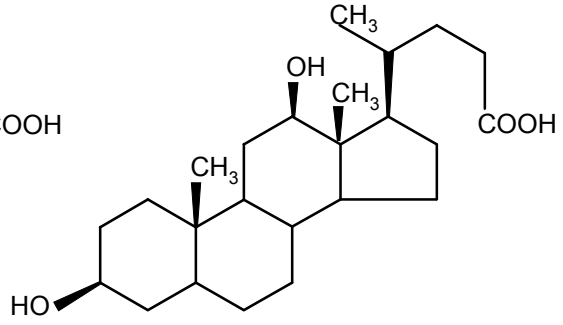


Như vậy ecgosterol là provitamin D_2. Vitamin D_3 được tạo thành từ 7-đehiđrôchlesterol. Vitamin D có nhiều trong dầu gan cá, lòng đỏ trứng, ... Trong nhóm các vitamin D. Vitamin D_2 và D_3 là quan trọng nhất. vitamin D cần thiết cho mọi người. Thiếu vitamin D, ở trẻ em thường bị còi xương, ở người lớn bị nhuyễn xương.

Axit mật: gồm một nhóm các axit có cấu tạo gần với sterol và được tách ra từ mật. Thí dụ, các axit cholic, đeoxicholic và liôchlic, ... có trong mật của người và động vật có sừng. Axit mật có vai trò sinh lý quan trọng, có khả năng nhũ twong háo và làm dễ dàng cho quá trình tiêu hoá và đồng hoá mỡ.



Axitcholic

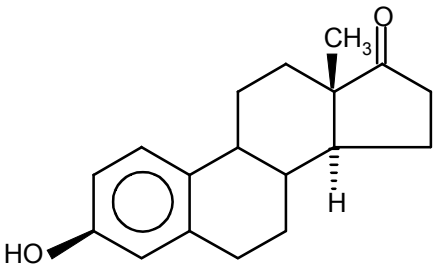


Axit dexicholic

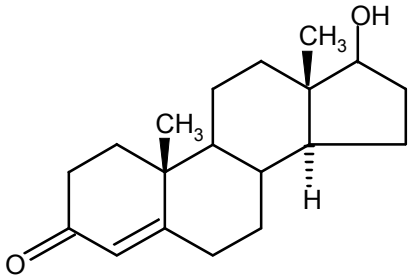
Các hocmon steroit, được phân lập từ tuyến sinh dục và vỏ tuyến thượng thận; các hocmon này có vai trò đặc biệt quan trọng, như điều hoà các quá trình trao đổi chất, phát triển, sinh sản và lão hoá.

Tuỳ thuộc vào tác dụng sinh học, người ta chia hocmon steroit thành hocmon sinh dục và hocmon coticoit.

Hocmon sinh dục: được phân lập từ tuyến sinh dục. Hocmon sinh dục nữ estron được phân lập lần đầu tiên bởi Butenan (Butenand – 1929), còn hocmon sinh dục nam testosteron đựoc phân lập năm 1935.



Estron



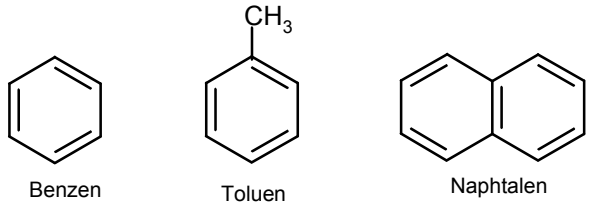
Testosteron

Việc phát triển hoá học các steroit đã dẫn tới tổng hợp ở qui mô công nghiệp các hệ steroit quan trọng nhất.

5.3. HIĐROCACBON THƠM

Hiđrocacbon thơm là những H – C mạch vòng chưa no nhưng có tính chất rất đặc trưng không giống các H – C không no ở trên, tính chất đó được gọi là tính thơm.

Benzen C_6H_6 là H – C thơm tiêu biểu và quan trọng nhất vì vòng này có mặt trong tất cả các H – C thơm có vòng benzen mà ta gọi là aren. Thí dụ:



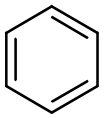
Ngoài ra còn có một số hợp chất thơm khác lại chứa những vòng thơm khác.

5.3.1. Cấu trúc phân tử benzen và khái niệm về vòng thơm

Benzen có cấu trúc phân tử C_6H_6 ứng với công thức chung C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$). Theo công thức này thì dường như benzen là hợp chất rất không no. Thực tế benzen là hợp chất vòng rất bền, có thể cộng H_2 một cách không dễ dàng (so với etylen, hexadien – 1,3, ...) tạo thành xiclohexan. Song lại thể hiện tính chất của một hợp chất no, như không tác dụng với nước brôm và dung dịch $KMnO_4$ loãng, dễ tham gia phản ứng thế với brôm, axit nitric, ... khi có mặt chất xúc tác, ... Đặc tính đó được gọi là tính thơm.

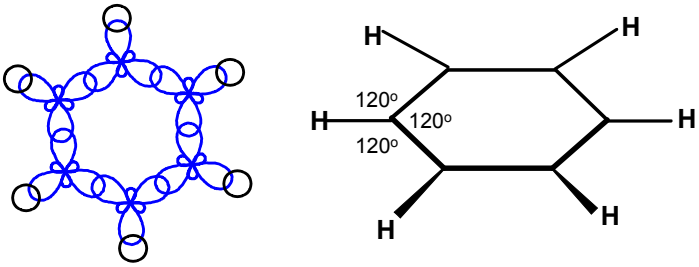
Các kết quả khảo sát cấu trúc phân tử benzen bằng phương pháp hoá học và phương pháp vật lý cho thấy benzen có vòng sáu cạnh đều và phẳng, tất cảc các góc $C\hat{C}C$ đều bằng 120^0, tất cả các liên kết C—C đều bằng 1,39 A^0 (dài hơn liên kết C = C trong etylen và ngắn hơn liên kết C—C trong etan).

Theo Kekule (1865) thì benzen là vòng sáu cạnh có ba liên kết đôi và ba liên đơn xen kẽ nhau. Công thức này không giải thích được tính thơm và đặc điểm hình học của benzen.



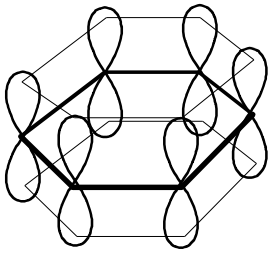
CT: Kekule

Theo quan điểm hiện nay: benzen có 6 nguyên tử C_{sp^2}, mỗi nguyên tử đó đã sử dụng ba obitan sp^2 để tạo ra 3 liên kết σ với 2 C_{sp^2} và một H.

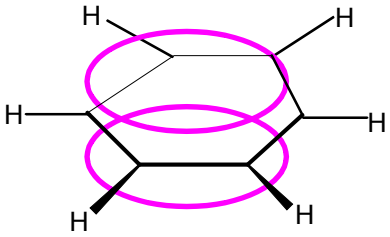


Hình 5.7: *các liên kết xích ma trong phân tử bezen.*

Còn lại obitan 2p có trục thẳng góc với mặt phẳng chứa các liên kết xích ma thì xen phủ bên với obitan 2p của hai nguyên tử C bên cạnh tạo thành obitan phân tử pi, tức là tạo liên kết π ở khắp vòng (hình 5.8)

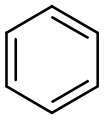


hay



Hình 5.8: *Liên kết pi trong phân tử benzen*

Để biểu diễn vòng benzen trên mặt phẳng giấy ta có thể dùng công thức Kekule (a) với cách hiểu nội dung mới ở trên. Hoặc công thức vòng đối xứng (b).

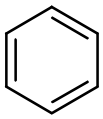


(a)

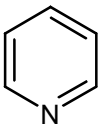
(b)

Vòng benzen là mọtt vòng thơm điển hình. Những vòng khác cũng có thể được coi là vòng thơm, nếu thoả mãn điều kiện sau đây:

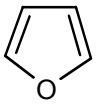
a) Vòng có cấu trúc phẳng và phải có hệ thống liên hợp khép kín: Những vòng đó không nhất thiết chỉ do C tạo nên mà có thể do nguyên tử của các nguyên tố khác. Thí dụ:



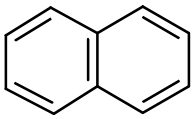
Benzen



Piridin

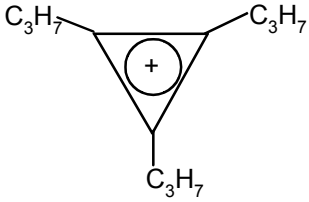


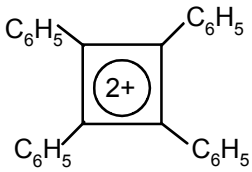
Furan



Naphtalen

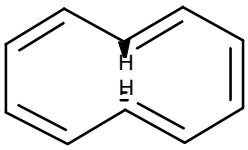
b) Hệ liên hợp khép kín đó có số electron π hoặc p cặp đôi đều với tổng số k=4n+2 (n= 1, 2, 3, 4, ...). Thí dụ: k = 2 (hay n= 0)





Vì vậy, những vòng sau đây không phải là vòng thơm, nên không bền hoặc kém bền:

k = 4



k = 10 (khoâng pha�g)

5.3.2. Tính chất vật lý

Aren là những chất lỏng hoặc rắn khôn gtan trongnước, tan trong các H – C khác và nhiều dung môi hữu cơ. Các aren lỏng đều nhẹ hơn nước. Hằng số vật lý của một số aren được trình bày ở bảng 5.3:

Bảng 5.3 *Hằng số vật lý của một số hiđrocacbon thơm*

Hợp chất	Công thức	t_{nc}^0	t_s^0	d
Benzen	C_6H_6	5,5	80	0,879
Toluen	$C_6H_5 – CH_3$	-95	111	0,867
Etyl bezen	$C_6H_5 – C_2H_5$	-95	136	0,867
Cumen	$C_6H_5 – CH(CH_3)_2$	-96	152	0,862
o-Xilen	1,2-$C_6H_4(CH_3)_2$	-25	144	0,880
m-Xilen	1,3-$C_6H_4(CH_3)_2$	-48	139	0,864
p-Xilen	1,4-$C_6H_4(CH_3)_2$	13	138	0,861
Stiren	$C_6H_5 – CH = CH_2$	-2	182	0,997
Naphtalen	$C_{10}H_8$	80	218	1,145
Antraxen	$C_{14}H_{10}$	217	340	1,250

5.3.3. Tính chất hoá học

Benzen có tính chất hoá học đặc trưng là phản ứng thế electrophin, còn những phản ứng cộng và phản ứng oxi hoá chỉ xảy ra trong điều kiện khắc nghiệt.

Các đồng đẳng của benzen cũng tham gia các phản ứng thế ở nhân thơm, ngoài ra còn các phản ứng ở nhóm ankyl, như thế hiđro và oxi hoá.

5.3.3.1. Phản ứng thế electrophin ở nhân thơm

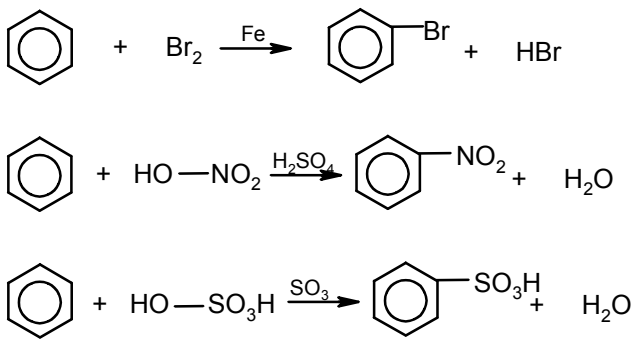
a) Sơ đồ phản ứng

$$Ar—H + Z—E \xrightarrow{xt} Ar—E + HZ$$

Với: Ar: gốc thơm

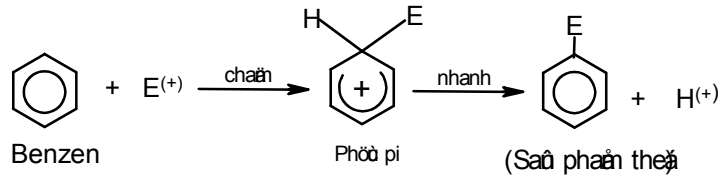
Z – E: có thể là Br – Br (xt), HO – NO_2, HO – SO_3H, HO – C_3H_7, ...

Thí dụ:



b) Cơ chế phản ứng

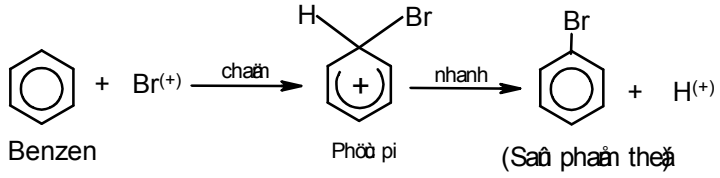
Nhờ có chất xúc tác thích hợp, tác nhân phản ứng Z – E cho ta ion $E^{(+)}$ (hoặc một dạng tương tự), ion này tấn công vòng benzen ở chỗ nào giàu mật độ electron hơn, theo sơ đồ sau:



Thí dụ 1: Cơ chế phản ứng brôm hoá benzen:

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

$$Br-Br + FeBr_3 \longrightarrow \overset{\delta+}{Br}...\overset{\delta-}{Br}FeBr_3 \text{ hoặc } \overset{(+)}{Br}\left[FeBr_4\right]^{(-)}$$

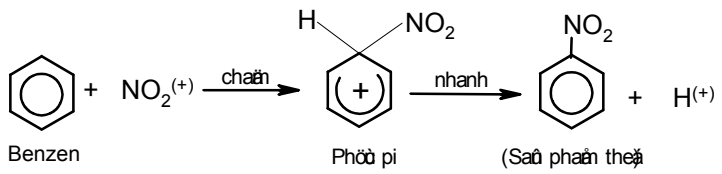


$$\left[FeBr_4\right]^{(-)} + H^{(+)} \longrightarrow FeBr_3 + HBr$$

Thí dụ 2: Cơ chế phản ứng nitro hoá benzen:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^{(+)} + HSO_4^{(-)}$$

$$HO-NO_2 + H^{(+)} \rightleftharpoons H-\underset{\underset{H}{|}}{O}-NO_2 \rightleftharpoons H_2O + NO_2^{(+)}$$

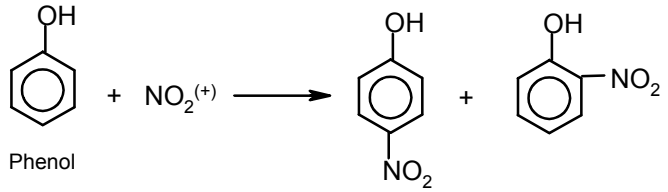


c) Quy luật thế ở vòng benzen

Quy luật thế trong nhân benzen nghiên cứu và giải thích khả năng định hướng và khả năng phản ứng của các nhóm thế có sẵn trong nhân. Quy luật này gồm 4 điểm sau:

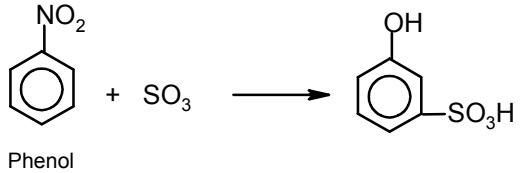
♦ **<u>Nhóm thế loại I:</u>** Nhóm thế loại I định hướng nhóm thế sau vào vị trí octo và para. Dẫn xuất meta tạo thành không đáng kể. Khi trong nhân tồn tại nhóm thế loại I (trừ halogen) thì phản ứng thế xảy ra dễ dàng hơn. Ta nói nhóm thế loại I làm cho nhân hoạt hoá. Nhóm thế loại I thuộc nhóm thế no (khôn gbị oxi hoá, không kết hợp với hiđro). Những nhóm thế loại I:

O^-, OH, OR, NH_2, NRH, NR_2, NHCOR, CH_3, C_2H_5, ..., C_6H_5, F, Cl, Br, I



♦ **<u>Nhóm thế loại II:</u>** Định hướng nhóm thế sau vào vị trí meta. Dẫn xuất octo và para tạo thành không đáng kể. Nhóm thế loại II làm cho nhân thụ động hoá. Nhóm thế loại II thuộc nhóm thế không no (dễ bị hiđro hoá, kết hợp với hiđro). Nhóm thế loại II là:

$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$, -CHO, -CN, $-CCl_3$, -COOH, $-SO_3H$, -COOR, -COCl, $CONH_2$, $-\overset{+}{N}H_3$, $\overset{+}{N}H_2R$, NO_2, ...



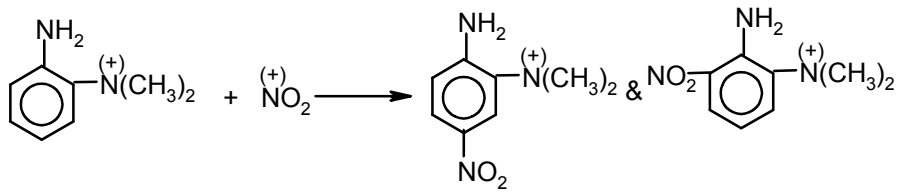
♦ **<u>Nhóm thế trung gian:</u>** Định hướng nhóm thế sau vào 3 vị trí octo, para và meta. Những nhóm thế trung gian là:

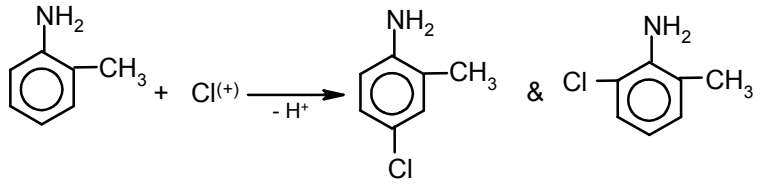
CH_2F, CH_2NO_2, CH_2-CH_2-NO_2, NO, ...

- Nếu trong nhân benzen tồn tại hai nhóm thế cùng loại: thì nhóm thế nào mạnh hơn quyết định hướng nhóm thế sau vào nhân benzen.

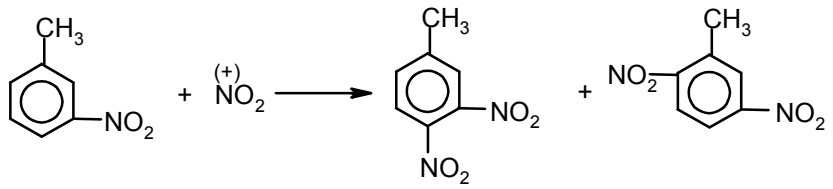
Nhóm thế loại I: $O^- > NR_2 > NRH > NH_2 > OH > OR > X > R$

Nhóm thế loại II: $NR_3^+ > COOH > SO_3H > NO_2$





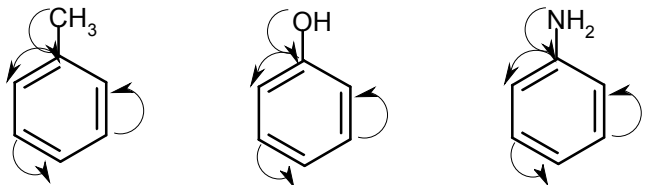
- Nếu trong nhân benzen tồn tại hai nhóm thế khác loại: thì nhóm thế loại I quyết định hướng nhóm thế sau vào nhân.



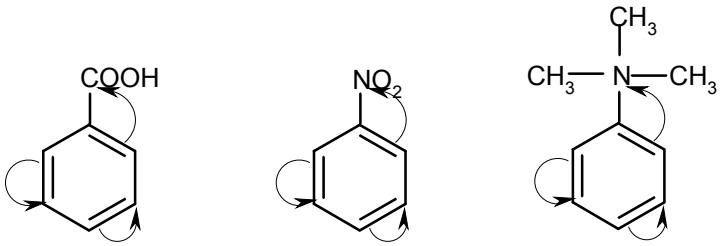
♦ **<u>Giải thích quy luật thế trong nhân benzen:</u>**

Theo thuyết điện tử giải thích sự định hướng và khả năng phản ứng của hợp chát H – C thơm có chứa nhóm thế bằng sự chuyển dịch điện tử (do hiệu ứng C và I) của phân tử ở trạng thái tĩnh và trạng thái động. Sự chuyển dịch điện tử này là do các nhóm thế gây nên.

<u>Yếu tố tĩnh:</u> Nhóm thế loại I (trừ halogen) là những nhóm thế đaayr điện tử, làm giàu mật độ điện tử trong nhân benzen đặc biệt ở vị trí o và p. Phản ứng thế vì vậy dễ xảy ra hơn. Ta nói nhóm thế loại một làm cho nhân hoạt hoá:



Nhóm thế loại II: là những nhóm thế hút electron, làm nghèo mật độ điện tích trong nhân đặc biệt ở vị trí o, p. Phản ứng thế xảy ra khó hơn so với benzen không có nhóm thế. Tác nhân Z^+ sẽ tấn công vào vị trí meta là nơi mật độ electron giàu tương đối hơn so với các vị trí kia (o, p). Nhóm thế loại II làm thụ động hoá nhân.



Yếu tố động: Giải thích sự định hướng và kảh năng phản ứng của các nhóm thế dựa vào cơ sở của hiệu ứng nhiệt (độ bền của sản phẩm phức σ. Tác nhân Z^+ sẽ tấn công vào vị trí nào mà phức σ tạo thành có năng lượng bé nhất.

Nhóm thế loại I ở trạng thái động cũng thể hiện khả năng cho điện tử, vì vậy những phức tạo thành có năng lượng bén nhất.

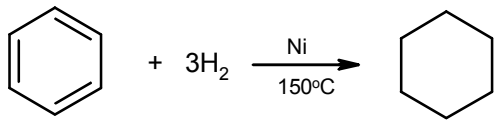
Nhóm thế loại I ở trạng thái động cũng thể hiện khả năng cho điện tử, vì vậy những phức σ tạo thành liên hợp với nhóm thế (o, p) sẽ được đèn bù mật độ điện tử (mật độ điện tử hao hụt do tác nhân Z^+ lấy ra) làm cho phức ở trạng thái như phân tử trung hoà. Năng lượng tạo phức bé, phức dễ tạo thành. Điều đó giải thích vì sao nhóm thế loại I định hướng nhóm thế sau vào vị trí o và p.

Nhóm thế loại II ở trạng thái động cũng hút điện tử. Vì vậy, khi giải toả điện tích dương của tác nhân NO_2^+ ở 3 vị trí o, p, m không có nhóm thế tham gia, nghĩa là không có sự đền bù điện tử từ nhóm thế vào nhân mà có thể ngược lại làm cho nhân tích điện dương nhiều hơn ở các vị trí o, p. Như vậy, yếu tố động không giải thích được sự định hướng của nhóm thế loại II vào vị trí meta.

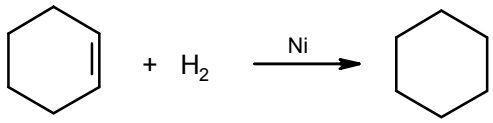
5.3.3.2. Phản ứng cộng

Phản ứng cộng vào vòng benzen có thể xảy ra, song tương đối khó khăn.

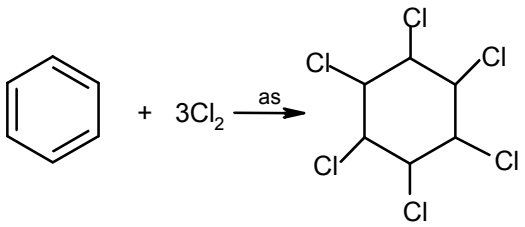
a) Cộng hiđro



Chú ý: xiclohexen có phản ứng nhanh, ngay ở nhiệt độ phòng

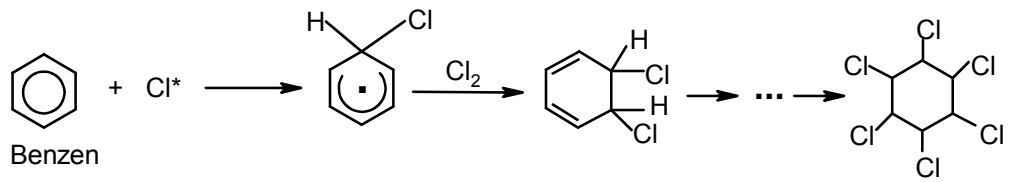


b) Cộng clo



Sản phẩm sinh ra có tên 1,2,3,4,5,6-hexacloxiclohexan. Có 8 đồng phân lập thể, trong các đồng phân lập thể đó chỉ có đồng phân γ có hoạt tính trừ sâu rất cao. Trong một thời gian dài đồng phân này đã được dùng làm thuốc trừ sâu, trừ muỗi dưới các tên gọi hexacloran, 666, lindan, ...

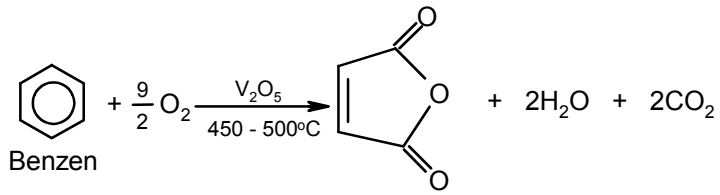
Phản ứng cộng theo cơ chế:



5.3.3.3. Phản ứng oxy hoá

a) Phản ứng oxy hoá không hoàn toàn

Benzen không phản ứng cao với dung dịch $KMnO_4$, nhưng ở nhiệt độ cao có và có mặt chất xúc tác V_2O_5 benzen bị oxy hoá thành anđehit maleic. Phản ứng xảy ra:



b) Phản ứng cháy

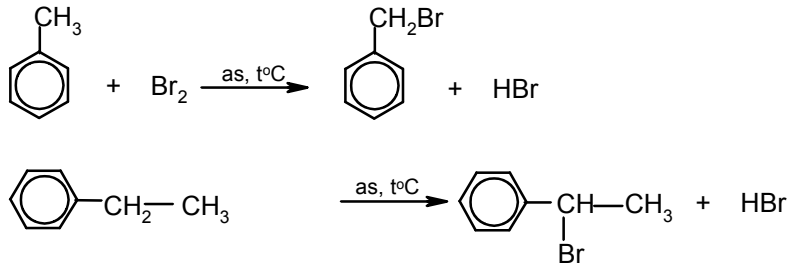
Benzen và các đồng đẳng của nó cháy trong không khí với ngọn lửa màu vàng và thường có mụi đen. Nếu có đủ oxi, phản ứng oxi hoá sẽ xảy ra hoàn toàn:

$$C_6H_6 + \frac{15}{2}O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 3H_2O \;;\; \Delta H = 3350 \text{ kJ/mol}$$

5.3.3.4. Các phản ứng ở mạch nhánh của ankylbenzen

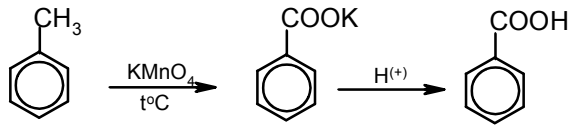
a) Halogen hoá mạch nhánh

Khi chiếu sáng và đun nóng, clo và brôm có thể thế hiđro ở nhánh ankyl một cách dễ dàng, nhất là ở vị trí α (do ảnh hưởng của vòng benzen). Thí dụ:



b) Oxy hoá mạch nhánh

Vị trí α của ankylbenzen rất hoạt động đối với chất oxy hoá mạnh như $KMnO_4$ hoặc $K_2Cr_2O_7$ trong môi trường axit H_2SO_4. Thí dụ:



Nếu ở vị trí α không còn H thì phản ứng xảy ra khó khăn hơn.

5.3.4. Phương pháp điều chế

a) Nguồn chủ yếu hợp chất H – C thơm là dầu mỏ, sản phẩm crắcking dầu và từ nhựa than đá.

Hợp chất thơm được tách ra từ nhựa than đá hoặc dầu lửa bằng cách chưng cất phân đoạn. Các phần của nhựa than đá:

- Dầu nhẹ (sôi 80 – 170°C, hiệu suất 3 – 5%) chứa benzen, toluen, xilen và một ít etyl benzen, ...

- Dầu trung bình (phần sôi 170 – 240°C, hiệu suất 10%) chủ yếu là phenol, crezol và naphtalen.

- Dầu nặng (phần sôi 240 – 270°C, hiệu suất 10 – 15%) chứa naphtanlen, crezol, điphenyl, antraxen và một ít quinolin.

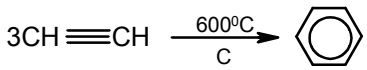
- Dầu antraxen hay dầu xanh (phần sôi ở 360°C, hiệu suất 20%) chứa antraxen, ...

- Phần cặn bã gọi tắc là hắc in (hiệu suất 5 – 6%) dùng để làm nhựa trải đường.

Dầu mỏ chứa nhiều H – C thơm chủ yếu là benzen và các đồng đẳng của nó. Tách H – C khỏi H – C no bằng cách dùng SO_2 lỏng ở -60°C chỉ tan H – C thơm.

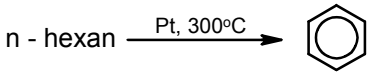
b) Điều chế benzen

- Từ axetylen:

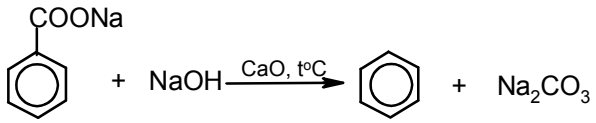


- Từ paraphin

Phản ứng "thơm" hoá paraphin tạo thành hợp chất H – C thơm có mặt xúc tác Pt, Pd, Cr_2O_3 được tìm ra cùng một lúc bởi nhiều tác giả: Kazan, Plate, Mondap, Kamusep.

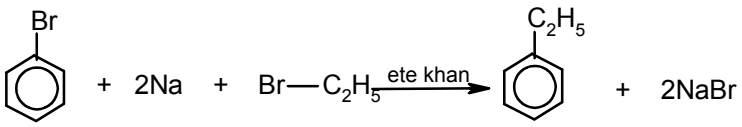


- Chưng khô muối axit benzoic:

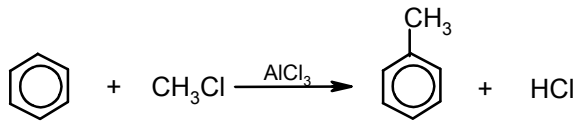


c) Điều chế dãy đồng đẳng của benzen

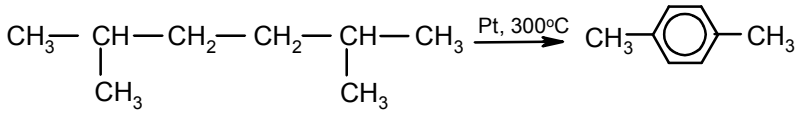
- Phản ứng Wurts – Fitting: Đồng đẳng của benzen có thể điều chế được bằng cách cho Na kim loại tác dụng với halogen thơm và thẳng trong môi trường ete khan:



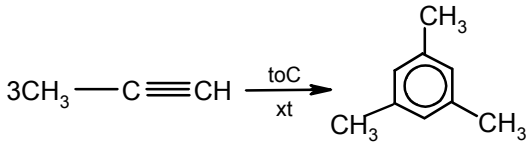
- Phản ứng Friede – Crabt: Các đồng đẳng của benzen có thể điều chế bằng cách ankyl hoá benzen có $AlCl_3$ làm xúc tác.



- Từ paraphin:



- Từ propin:



Chương 6: HỢP CHẤT HỮU CƠ ĐƠN CHỨC VÀ ĐA CHỨC

6.1. Dẫn xuất halogen

6.1.1. Khái niệm chung

Khi thay thế một hoặc vài nguyên tử H trong phân tử các H – C bằng các nguyên tử halogen sẽ thu được các hợp chất hữu cơ chứa halogen, gọi là dẫn xuất halogen.

Công thức tổng quát có dạng sau: R – X (vớii R: gốc H – C, X: halogen)

Can cứ vào đặc điểm cấu tạo trong phân tử có thể phân loại các dẫn xuất halogen theo nhiều cách khác nhau:

- Dựa vào bản chất của halogen: có 4 loại dẫn xuất halogen (dẫn xuất florua, clorua, bromua, iôtua)

- Dựa vào bản chất mạch C trong phân tử: dẫn xuất halogen no, dẫn xuất halogen không no, dẫn xuất halogen vòng no, dẫn xuất halogen thơm, ...

- Dựa vào số lượng nguyên tử halogen: dẫn xuất monohalogen và dẫn xuất polihalogen (đihalogen, trihalogen, ..., polihalogen)

Danh pháp:

- Tên thông thường: đọc tên gốc H – C (R) rồi thêm tên halogen tương ứng

- Tên quốc tế IUPAC: Vị trí của hal – tên hal + tên của H – C tương ứng.

Bảng 6.1: *Danh pháp của một số dẫn xuất hal*

Công thức	Danh pháp thông thường	Danh pháp quốc tế
$CH_3 – Cl$	Metyl clorua	Clo metan
$C_2H_5 – Cl$	Etyl clorua	Clo etan
$CH_3 – CH_2 – CH_2 – I$	n – propyl iotua	1 - iốt propan
$CH_3 — CH(I) — CH_3$	izo – propyl iotua	2 – iốt propan
$C_6H_5 – Br$	Phenyl bromua	Brom benzen
$CH_2 = CH – Cl$	Vinyl clorua	Clo eten

6.1.2. Tính chất vật lý

Tính chất vậtlý của các dẫn xuất hal phụ thuộc vào thành phần và cấu tạo của gốc H – C cũng như vào hal. Các ankyl halogenua có khối lượng phân tử thấp là những chất khí, trung bình là chất lỏng, cao là chất rắn.

Các dẫn xuất hal đều là hợp chất cộng hoá trị nên thực tế không tan trong nước, chúng tan trong dung môi hữu cơ và bản thân dẫn xuất hal cũng là dung môi hữu cơ tốt. Bảng 6.2 dẫn ra tính

chất vật lý của một số dẫn xuất hal.

Bảng 6.2: *Hằng số vật lý của một số dẫn xuất halogen*

CTPT	Tên	t_{nc}^0	t_s^0	d
$CH_3 – Cl$	Clometan (metyl clorua)	-97,00	-23,70	0,920
$CH_3 – Br$	Brom metan	-93,00	4,600	1,932
$CH_3 – I$	Iôt metan	-66,00	42,30	2,280
$C_2H_5 – Cl$	Clo etan	-139,0	12,00	0,898
$CH_3 – CH_2 – CH_2 – Cl$	1 – clo propan	-122,8	47,20	0,890
$CH_2 = CH – Cl$	Vinyl clorua (clô eten)	-154,0	-14,00	0,911
$CH_2 = CH – CH_2 – Cl$	3-clo propen - 1	-136,0	45,70	0,938
$C_6H_5 – Cl$	Clo benzen	-45,20	132,0	1,107
$C_6H_5 – Br$	Brom benzen	-30,60	155,1	1,499
$CHCl_3$	Clorofom	-63,50	61,20	1,500
CCl_4	Cacbon tetraclorua	-22,90	77,00	1,600

6.1.3. Điều chế dẫn xuất hal

a) Tác dụng trực tiếp hal với H – C tương ứng

Thí dụ: - Halogen hoá anken

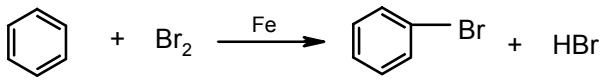
$$CH_3 – CH_2 – CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{as} CH_3 – CHCl – CH_3 + HCl$$

- Halogen hoá anken

$$CH_3 – CH = CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3 – CHBr – CH_2Br$$

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{300^0 C} CH_2 = CH – Cl + HCl$$

- Halogen hoá H – C thơm



$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{as} C_6H_6Cl_6$$

b) Đi từ ancol

Khi đun nóng ancol với HX (HCl, HBr, HI) có mặt của xúc tác $ZnCl_2$, ancol sẽ chuyển hóa

dễ dàng thành dẫn xuất hal tương ứng.

$$R-OH + HX \xrightarrow{ZnCl_2} R-X + H_2O$$

Thí dụ: $C_2H_5-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} C_2H_5-Cl + H_2O$

c) Cộng HX vào anken

$$R-CH=CH_2 + HX \longrightarrow R-CHX-CH_3$$

Thí dụ: $CH_3-CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3-CHBr-CH_3$

6.1.4. Tính chất hoá học

- **Bản chất của liên kết C – X**

Trung tâm phản ứng của dẫn xuất hal là liên kết C – X. Do $\chi_X > \chi_C$, nên liên kết C – X là liên kết cộng hoá trị phân cực:

$$\overset{\delta+}{C} \rightarrow \overset{\delta-}{C}$$

- **Khả năng phản ứng của các dẫn xuất hal**

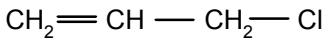
Khả năng phản ứng của các dẫn xuất hal , trước hết phụ thuộc vào bản chất của liên kết các hal. Tuỳ theo bản chất của hal, khả năng phản ứng của dẫn xuất hal được sắp xếp như sau:

R – I > R – Br > R – Cl > R – F

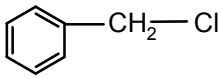
Như vậy dẫn xuât iốt là hoạt động nhất, loại kém nhất là dẫn xuất flo. Điều này được giải thích là do độ phân cực lớn của liên kết C – I lớn nhất so với các liên kết C – X khác.

Mặt khác khả năng liên kết của các dẫn xuất hal còn phụ thuộc vào đặc điểm của gốc H – C liên kết với hal. Đứng về mặt này, các dẫn xuất hal có thể được chia thành 3 loại:

- Loại có khả năng phản ứng cao: gồm các dẫn xuất hal, trong đó nguyên tử hal đính với nguyên tử C bê cạnh nguyên tử C mang nối đôi, hoặc với nguyên tử C ở cạnh nhân thơm. Thí dụ:

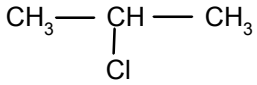


Alyl clorua

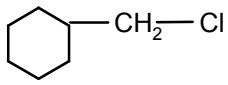


benzyl clorua

- Loại có khả năng phản ứng trung bình: gồm các ankyl và xicloankyl hal. Thí dụ

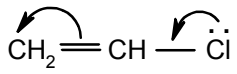


2-clo propan

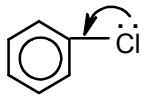


Metyl clorua xiclophenyl

- Loại có khả năng phản ứng kém gồm các ankenyl và aryl halogenua, trong đó hal nối trực tiếp với C_{sp2}. Khả năng phân cắt liên kết C – X giảm vì trong phân tử còn có hiệu ứng liên hợp +C của cặp electron p của hal với electron pi của liên kết đôi hoặc với hệ thống electron pi của nhân thơm. Thí dụ:



Vinyl clorua



Clobenzen

Những phản ứng quan trọng của dẫn xuất hal là thế, tách và tác dụng với kim loại. Ngoài ra, các hợp chất đó còn có thể tham gia phản ứng ở gốc H – C (thế nhân thơm, cộng vào gốc không no, ...)

6.1.4.1. Phản ứng thế

Phản ứng thế nguyên tử hal trong dẫn xuất hal xảy ra chủ yếu theo cơ chế S_N.

$$R-X + KOH \longrightarrow R-OH + KX$$

$$R-X + R_1ONa \longrightarrow R-O-R_1 + NaX$$

$$R-X + 2NH_{3\,dư} \longrightarrow R-NH_2 + NH_4X$$

$$R-X + KCN \longrightarrow R-CN + KX$$

$$R-X + R_1COONa \longrightarrow R_1COOR + NaX$$

Thí dụ: $CH_3-Cl + KOH \longrightarrow CH_3-OH + KCl$

$$C_2H_5-Cl + CH_3ONa \longrightarrow C_2H_5-O-CH_3 + NaCl$$

$$C_2H_5-Br + 2NH_{3\,dư} \longrightarrow C_2H_5-NH_2 + NH_4Br$$

$$C_2H_5-I + KCN \longrightarrow C_2H_5-CN + KI$$

$$C_2H_5-Cl + CH_3COONa \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + NaCl$$

Sơ đồ diễn ra như sau:

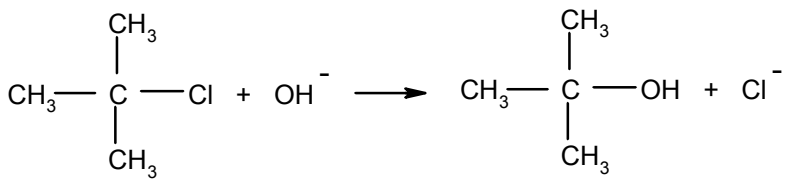
$$Y^{(-)} + R-X \longrightarrow R-Y + X^{(-)}$$

Tác nhân nucleophin $Y^{(-)}$ có thể gọi là anion hay phân tửu trung hoà có cặp e tự do ở một nguyên tử Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, CN^-, H_3N:, ... Nguyên tử hay nhóm nguyên tử X bị thay thế là nhóm hút e (-Cl, -Br, -I, -OH, $-NR_3$, $-SR_2$, ...)

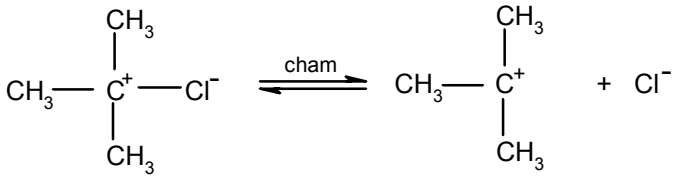
Tuỳ theo số phân tử tham gia vào giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng, ta phân biệt phản ứng thế S_N^2 và S_N^1. Các kết quả khảo sát bằng thực nghiệm cũng như lý thuyết đều đi đến kết luận rằng:

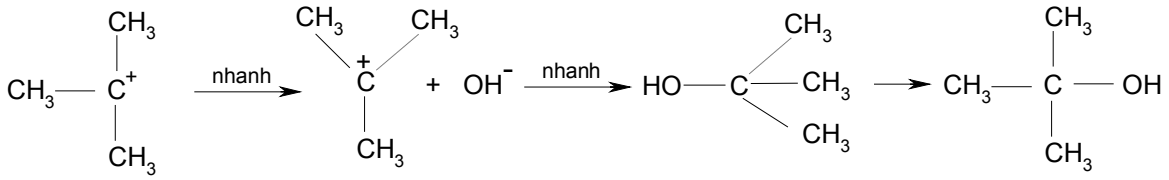
"bậc của gốc ankyl R càng cao thì khả năng tham gia phản ứng S_N^2 càng giảm, trong khi đó khả năng phản ứng S_N^1 càng tăng".

Thí dụ 1: phản ứng thế theo cơ chế S_N^1:



Cơ chế:

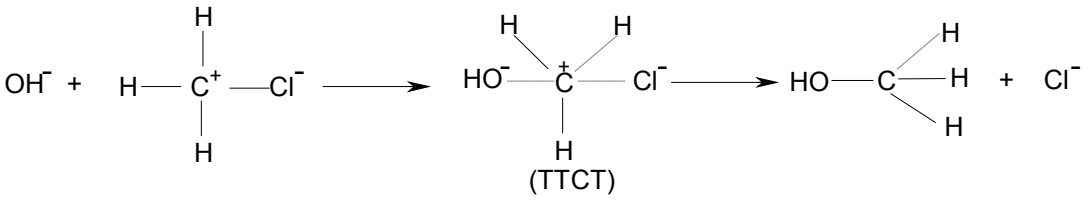




Thí dụ 2: Phản ứng thế lưỡng phân tử S_N^2

$$CH_3 – Cl + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Cl^-$$

Cơ chế:



6.1.4.2. Phản ứng tách HX

Khi đun nóng dẫn xuất hal với dung dịch kiềm trong etanol sẽ xảy ra phản ứng tách HX để tạo thành H – C không no. Thí dụ:

$$CH_3 – CH_2 – Br \xrightarrow{KOH,ancol} CH_2 = CH_2 + HBr$$

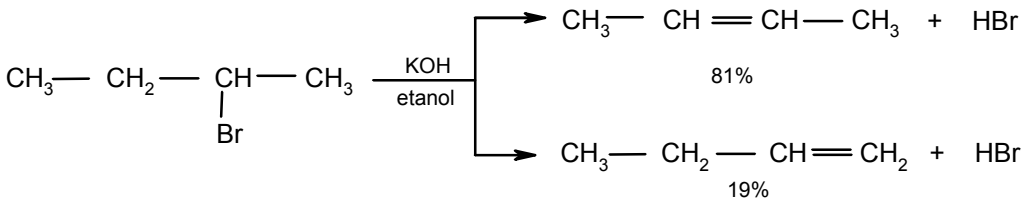
Đặc điểm cấu tạo của dẫn xuất hal có ảnh hưởng rõ rệt đến khả năng phản ứng tách. Đối với các dẫn xuất hal có cùng gốc R, nhưng có hal khác nhau thì khả năng tách theo trật tự sau:

R – I > R – Br > R – Cl > R – F

Phản ứng tách các dẫn xuất hal bậc 1 thường chỉ tạo ra một olephin, trong khi đó các dẫn xuất hal bậc 2 và bậc 3 tương ứng có thể tham gia phản ứng tách theo hai hoặc ba hướng khác nhau, tạo ra hai hoặc ba olephin đồng phân khác nhau.

Hướng chính của những phản ứng tách HX tuân theo qui tắc chung gọi là qui tắc Zaixep: *Trong đó phản ứung tách nucleophin, hal bị tách ra cùng với H ở nguyên tử C có bậc tương đối cao hơn, tạo ra olefin có tương đối nhiều nhóm thế hơn ở hai nguyên tử C mang nối đôi.*

Thí dụ:



6.1.3.3. Phản ứng với kim loại

Dẫn xuất hal phản ứng với kim loại tạo thành hợp chất cơ kim:

$$C_2H_5 – Br + 2Li \xrightarrow{\text{etekhan}} C_2H_5 – Li + LiBr$$

$$C_2H_5 – Br + Mg \xrightarrow{\text{etekhan}} C_2H_5 – Mg – Br$$

Với kim loại natri ta thu được ankan (phản ứng Wurtz):

$$2C_2H_5 – Br + 2Na \xrightarrow{\text{etekhan}} C_2H_5 – C_2H_5 + 2NaBr$$

Phản ứng xảy ra: $2C_2H_5Br + 2Na \rightarrow 2\dot{C}_2H_5 + 2NaBr$

$$2\dot{C}_2H_5 \rightarrow C_2H_5 – C_2H_5$$

Khả năng tách theo trật tự sau: R – I > R – Br > R – Cl > R – F

6.1.5. Giới thiệu các chất tiêu biểu

a) Metyl clorua, CH_3Cl

Là chất khí không màu, có thể điều chế cùng với các dẫn xuất clo khác của metan bằng cách clo hoá trực tiếp H – C này.

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{as}} CH_3 – Cl + HCl$$

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

$$CH_3 – OH + HCl \xrightarrow{\text{p,cao}} CH_3 – Cl + H_2O$$

Ứng dụng: CH_3Cl được dùng làm chất sinh hàn cho tử lạnh, làm dung môi và tác nhân metyl hóa.

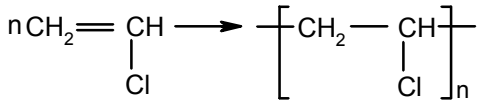
b) Vinyl clorua, $CH_2 = CH – Cl$

Vinyl clorua là chất khí, được điều chế bằng cáhc cộng $HCl_{khí}$ vào axetylen hay clo hoá etylen:

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{300^0 C} CH_2 = CH – Cl + HCl$$

$$CH \equiv CH + HCl \xrightarrow{120^0 C, Cu_2Cl_2} CH_2 = CH – Cl$$

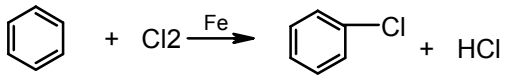
Dưới tác dụng của chất khơi mào, vinyl clorua trùng hợp theo cơ chế gốc tự do tạo thành polivinyl clorua (PVC):



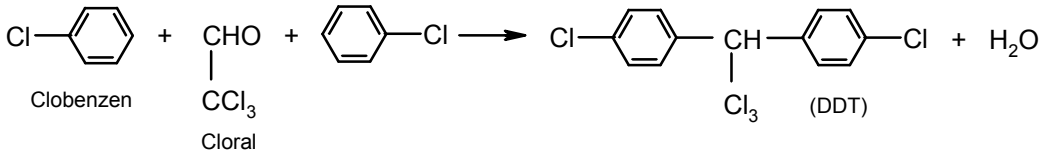
Ứng dụng: Dùng làm vải giả da, vật liệu cách điện, ...

c) Clo benzen, C_6H_5 – Cl

Clo benzen là chất lỏng, được điieefu chế bằng cách clo hoá trực tiếp benzen:

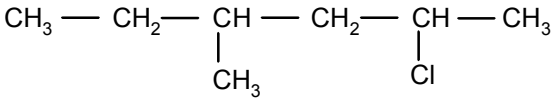


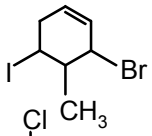
Ứng dụng: dùng để tổng hợp phenol, anilin và nhất là dùng để sản xuất thốc trừ sâu DDT:

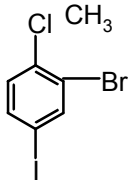


BÀI TẬP

6.1: Gọi tên hợp chất sau theo danh pháp IUPAC:

a) 

b) 

c) 

6.2: Đun nóng mỗi dẫn xuất sau đây với dung dịch NaOH đậm đặc trong nước.

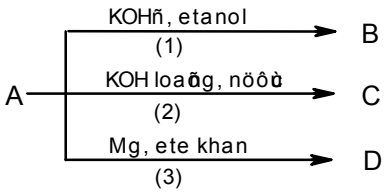
a) $CH_3 – CH_2 – Cl$

b) $(CH_3)_2CH – Cl$

c) $(CH_3)_3C – Cl$

Hãy viết phương trình phản ứng và so sánh tốc độ phản ứng.

6.3: Người ta chuyển hoá hợp chất A có CTPT C_4H_9Br theo sơ đồ:



B là sản phẩm chính và có cấu hình trans.

a) Viết CTCT của A, B, C, D.

b) Cho biết (1) và (2) thuộc loại phản ứng nào? (cộng, thế, tách).

6.4: Từ C_2H_5Br và các hoá chất cần thiết, viết ptpứ điều chế các ancol sau:

a) $CH_3 – CH_2 – CH_2 – OH$

b) $CH_3 – CH_2 – CH(OH) – CH_3$

c) $(CH_3)_2 – C(OH) – CH_2 – CH_3$

6.2. Hợp chất cơ nguyên tố

Cơ nguyên tố là ngành hoá học các hchc của hầu hết các nguyên tố trong BTH trừ các nguyên tố hữu cơ (oganogen) cổ điển như H, O, N, S, các hal. Trong phân tử của hợp chất cơ nguyên tố, nguyên tử của các nguyên tố liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon.

Phần lớn các nguyên tố trong BTH là kim loại cho nên hơn nửa các hợp chất cơ nguyên tố là hợp chất cơ kim. Giữa kim loại và phi kim không có giới hạn rõ ràng, tuy vậy người ta vẫn chia hợp chất cơ nguyên tố ra thành cơ kim và cơ phi kim.

6.2.1. Hợp chất cơ magie

Nhiều kim loại như các kim loại kiềm Li, Na, K; các kim loại nhóm II như Mg, Ca; kim loại nhóm III như Al; nhóm IV như Sn, Pb và các kim loại chuyển tiếp như Zn, Cd, Hg, ... có thể tạo thành các hợp chất cơ kim tương ứng. Các gốc hữu cơ liên kết với kim loại có thể là ankyl, ankenyl, ankinyl hoặc aryl.

Các hợp chất cơ kim được gọi theo tên gốc H – C với tên kim loại và hal.

C_2H_5Na	CH_3MgBr	C_6H_5HgCl
etyl natri	metyl magie bromua	phenyl thuyngan clorua

6.2.1.1. Điều chế

- Từ ankyl halogenua: cho kim loại tác dụng với dẫn xuất alkyl halogenua trong môi trường ete khan (tránh để thuỷ phân)

$$R-X + 2Li \xrightarrow{\text{ete,khan}} R-Li + LiX$$

$$R-X + Mg \xrightarrow{\text{ete,khan}} R-MgX$$

$$3R-X + 2Al \xrightarrow{\text{ete,khan}} R-AlX_2 + R_2AlX$$

- Tác dụng kim loại với các hợp chất cơ kim có sẵn: Các kim loại nặng hoạt động yếu không tác dụng trực tiếp với các hợp chất hal, song hợp kim của chúng với kim loại Na thì cho phản ứng với hiệu suất cao.

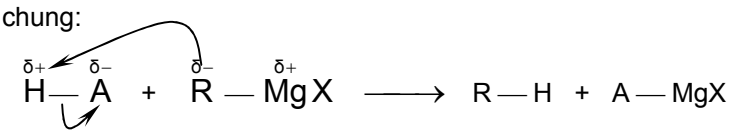
$$2CH_3-I + Hg(Na) \longrightarrow CH_3-Hg-CH_3 + 2NaI$$

6.2.1.2. Hoá tính

Hợp chất cơ magie thuộc loại có khả năng phản ứng cao, liên kết C – Mg dễ đứt ra để tham gia nhiều loại phản ứng khác nhau:

a) Phản ứng với hợp chất có H linh động

Sơ đồ chung:



Thí dụ:

Nước: $H-OH + RMgX \longrightarrow R-H + HO-MgX$

Ancol: $H-OR_1 + RMgX \longrightarrow R-H + R_1O-MgX$

Amin: $H - NHR_1 + RMgX \longrightarrow R - H + R_1NH - MgX$

Axit: $H - OCOR_1 + RMgX \longrightarrow R - H + R_1COO - MgX$

Dựa trên cơ sở các phản ứng trên, người ta đã đưa ra phương pháp dùng metyl magie iođua CH_3MgI để định tính và định lượng H linh động trong các hợp chất hữu cơ theo thể tích khí metan thoát ra:

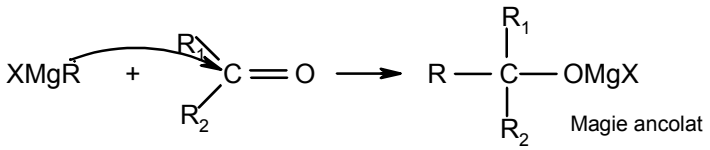
$H - OH + CH_3MgX \longrightarrow CH_4\uparrow + HO - MgX$

Phương pháp này có thể dùng để đo độ ẩm các dung môi.

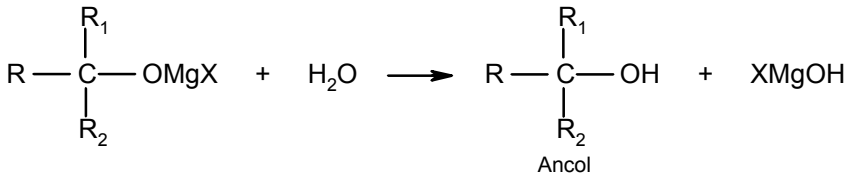
b) Phản ứng cộng với hợp chất cacbonyl và nitrin

Hợp chất magie cộng hợp dễ dàng vào các liên kết bội phân cực như C = O (hay C ≡ N) để hình thành ra các liên kết C – C mới. Cacbanion $R^{\delta-}$ tấn công vào $C^{\delta+}$ của nhóm C = O (hoặc C ≡ N) và Mg^{2+} kết hợp với nguyên tử O (hay N) mang điện tích âm, sau đó thuỷ phân tiếp theo để cho sản phẩm.

Sơ đồ chung của phản ứng cộng với hợp chất cacbonyl như sau:



Magie ancolat được thuỷ phân thành ancol:



Nếu $R_1 = R_2 = H$ ta có fomandehit HCHO và sản phẩm của phản ứng là ancol bậc môt, $R–CH_2OH$.

Nếy R_1 hoặc $R_2 = H$ ta có một andehit đồng đẳng của HCHO là $R_1 – CHO$ và sản phẩm của phản ứng là một ancol bậc hai, $R – CH(OH) – R_2$.

Nếu R_1 và R_2 đều là gốc H – C, ta có xeton $R_1 – CO – R_2$ và sản phẩm của phản ứung là một ancol bậc ba $(RR_1R_2)– OH$.

6.2.2. Hợp chất cơ phốtpho

Hợp chất cơ phi kim được nghiên cứu nhiều và có ứng dụng thực tế rộng rãi là hợp chất cơ photpho. Nó được dùng làm thuốc trừ sâu có hiệu lực cao, làm thuốc chữa bệnh, các hợp chất cao phân tử không cháy, chát phụ gia dầu nhờn, chất tuyển nổi quặng,....

Các hợp chất cơ photpho được chia thành hai nhóm:

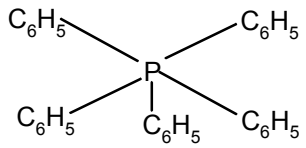
- Hợp chất có liên kết C – P, gồm các ankyl (aryl) photphin; các ankyl (aryl) thế của axit photphinơ, axit photphonơ, axit photphonic, axit photphoric và các photphinoxit.

- Hợp chất có liên kết gián tiếp của C với P: C – O – P gồm dẫn xuất của axit photphorow, axit photphoric.

6.2.2.1. Hợp chất cơ photpho có liên kết C – P

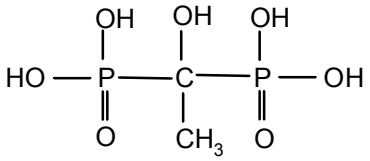
Trong số các hợp chất có liên kết C – P, đáng chú ý hợp chất trong đó, photpho tạo 5 liên kết cộng hoá trị đồng nhất.

Thí dụ 1: pentaphenylphotphoran (Wittig, 1949):



Đặc tính: tan trong dung môi hữu cơ và không tan trong nước, có nhiệt độ nóng chảy thấp.

Thí dụ 2: Ngoài ra cũng cần phải kể đến các dẫn xuất có chứa nhóm chức của axit ankyl photphonic, chẳng hạn như:

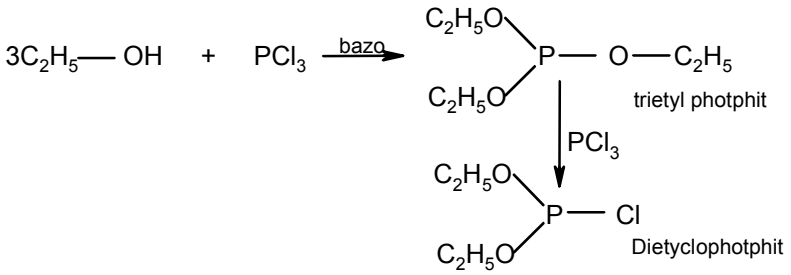


1-hidroxi etylidenphotphonic

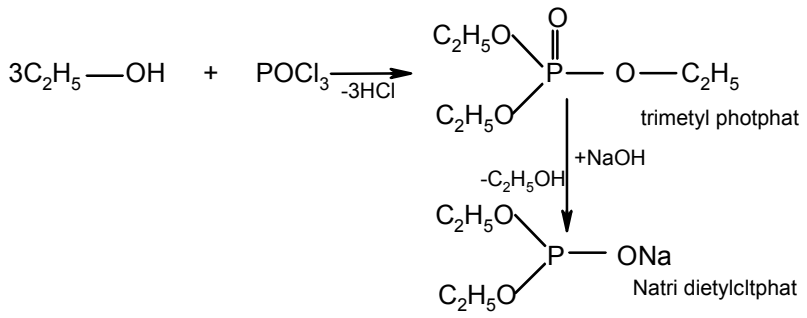
Đặc tính: có khả năng tạo phức bền với các nguyên tố kiềm thổ, chuyển tiếp và hiếm.

6.2.2.2. Hợp chất cơ photpho có liên kết C – O – P

Thuộc vào loại hợp chất này là các dẫn xuất của axit photphorơ và axit photphoric. Este hoàn toàn của axit photphorơ nhận được khi cho ancol tác dụng với photpho triclorua với sự có mặt của bazơ hay ancolat:



Còn etyl este hoàn toàn của axit photphoric (trietyl photphat) thu được bằng cách cho ancol etylic tác dụng với photphotriclorua với sự có mặt của bazơ hoặc natri etylat. Khi thuỷ phân trietyl este của axit photphoric bằng một lượng NaOH vừa đủ sẽ thu được natri đietylphotphat:



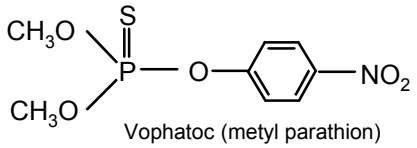
Nhiều hợp chất cơ photpho loại này có hoạt tính sinh lý mạnh, do đó chúng được ứng dụng rộng rãi làm chất phòng trừ dịch hại, nhất là trong lĩnh vực chất trừ sâu. Ưu điểm của chúng so với các dẫn xuất hal (hexacloran, DDT, ...) là bị phân huỷ tương đối nhanh, do đó ít gây ô nhiễm môi trường, có tính chọn lọc cao. Chúng có thể tiêu diệt côn trùng gây hại mà không ảnh hưởng đến các sinh vật có ích khác.

6.2.2.3. Một số hợp chất trừ sâu cơ phốtpho

a) Vophatoc [o,o – đimetyl – o-(4-nitrophenyl) photphothioat]

Đây là chất rắn có nhiệt độ nóng chảy 42^0C, diệt nhiều loại côn trùng gây hại, bảo vệ cây trồng như lúa, ngô, mía, cafe, bông, rau, ...

CTCT:



Vophatoc (metyl parathion)

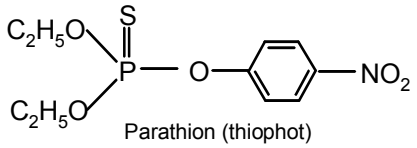
Đặc tính: rất độc, được xếp vào nhóm hoá chất bảo vệ thực vật chỉ được dùng hạn chế. Thời gian ngừng phun thuốc trước khi thu hoạch 20 ngày.

Thuốc giải độc Vophatoc: atropin, PAM, ...

b) Parathion [o,o – đietyl – o-(4-nitrophenyl) photphothioat]

Đây là chất rắn có nhiệt độ chớp cháy 174^0C, diệt nhiều loại côn trùng gây hại, tác dụng mạnh hơn vophatoc.

CTCT:



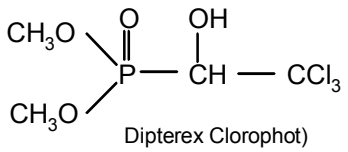
Parathion (thiophot)

Đặc tính: Parathion thuộc loại chất rất độc nguy hiểm, chỉ được dùng hạn chế.

Thuốc giải độc Parathion: atropin, PAM, ...

c) Đipterex

Là chất rắn, nhiệt độ nóng chảy khoảng 81 – 82^0C, diệt nhiều loại côn trùng gây hại, bảo vệ cây trồng như lúa, ngô, mía, các loại quả dễ rụng, đặc biệt chống côn trùng 2 cánh như bướn, ruồi, gián, bọ chét, rệp giường, ...

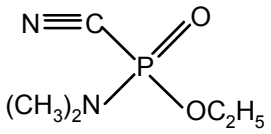
CTCT: 

Dipterex Clorophot)

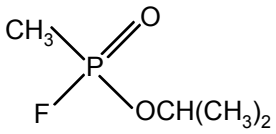
Đặc tính: Đipterex thuộc loại chất độc.

c) Tuban, Sarin, Soman

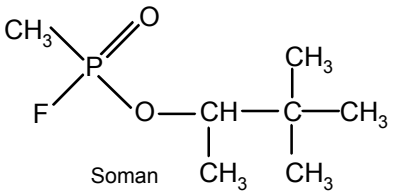
Đây là những loại chất độc mà Đức quốc xã đã sản xuất dùng trong chiến tranh thế giới thứ hai, nhưng âm mưu của chúng chưa kịp thực hiện thì chúng đã bị đồng minh đánh bại.

CTCT: 

Tabun



Sarin



Soman

Đặc tính: gây hại thần kinh.

BÀI TẬP

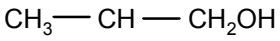
<u>6.5:</u> Xuất phát từ n – propyl magie bromua và những hoá chất cần thiết khác, hãy điều chế các hợp chất sau đây bằng phản ứng Grignard (Victor Grignard, 1900: $R - X + Mg \xrightarrow{\text{ete,khan}} R - MgX$)

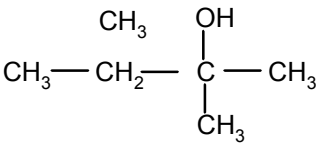
a) 2-metyl pentanol – 2

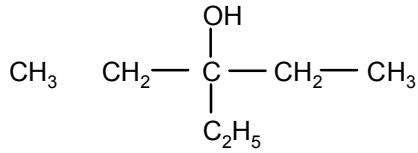
b) 4-metyl pentanol – 1

c) Rượu n-butylic

<u>6.6:</u> Đi từ các dẫn xuất hal có số nguyên tử C ít hơn hay bằng ba và những hoá chất cần thiết khác, hãy điều chế các hợp chất dưới đây:

a) 

b) 

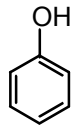
c) 

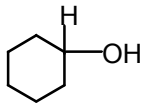
6.3. Ancol và phenol

6.3.1. Khái niệm chung

Khi thay thế nguyên tử H trong phân tử H – C bằng nhóm hiđroxyl (hay hiđroxi) OH ta được những dẫn xuất hiđroxyl, gọi là ancol (rượu) hoặc phenol tuỳ theo bản chất của gốc H – C nối với nhóm hiđroxi.

Phenol khác với ancol ở chỗ trong phân tử phenol nhóm OH liên kết trực tiếp với vòng thơm, còn trong phân tử ancol nhóm OH có thể liên kết với một gốc no, gốc không no hay ở mạch nhánh của vòng thơm. Thí dụ:

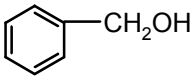




Ancol no
(Xiclo hexanol)

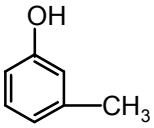
$CH_2 = CH - CH_2OH$

Ancol no
(R. alylic)

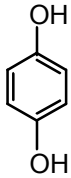


Ancol thom
R. benzylic

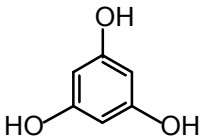
Dựa vào số nhóm hiđroxi có trong phân tử, có thể phân biệt monophenol, điphenol, ... poliphenol hoặc monoamcol (monol), điol, ... và poliol. Thí dụ:



Monophenol
(m-Crezol)



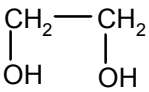
Diphenol
(Hidrquinol)



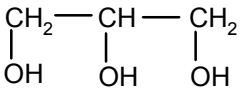
Triphenol
(Phlorogluxinol)

$CH_3 - OH$

Monoancol
(metanol)



Diol
(Etylenglicol)

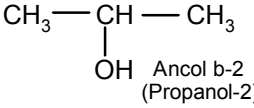


Triol
(Propatriol - 1,2,3)

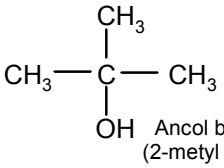
Đối với ancol người ta còn phân biệt ancol bậc 1, bậc 2 và ancol bậc 3 tuỳ theo nhóm OH liên kết với C bậc 1 hay 2 hay 3. Thí dụ:

$C_2H_5 - OH$

Ancol b-1
(etanol)



Ancol b-2
(Propanol-2)



Ancol b-3
(2-metyl Propanol-2)

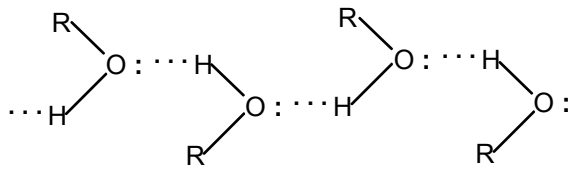
6.3.2. Tính chất vật lý

Khi so sánh tính chất vật lý của ancol và phenol với các H – C và nhiều dẫn xuất khác có khối lượng phân tử tương đương, ta thấy có nhiều điểm khác biệt, nhất là ở các chất đầu dãy đồng đẳng. Chẳng hạn ancol và phenol có nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy cao hơn rất nhiều:

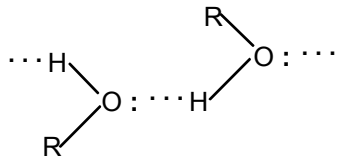
Hợp chất	C_2H_5OH	$CH_3 – O – CH_3$	$CH_3 – CH_2 – CH_3$
M	46	46	44

t_s(^oC)	78	-25	-42
t_{nc}(^oC)	114	-140	-189

Sở dĩ có sự khác biệt như trên là do các phân tử ancol và phenol kết hợp với nhau bằng những liên kết hiđro (biểu diễn bằng đường chấm):



Ancol và phenol cũng có thể tạo liên kết với H với nước:



Đó là nguyên nhân chủ yếu làm cho ancol dễ tan trong nước (CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH tan vô hạn trong nước). Khi số nguyên tử C trong phân tử tăng lên, độ tan trong nước giảm rất nhanh vì phần gốc H – C kị nước tăng lên.

Liên kết O – H ở phenol phân cực mạnh hơn ở ancol. Do đó, phênol tạo liên kết hiđro mạnh hơn ancol, thể hiện ở chỗ phenol có nhiệt độ sôi cao hơn và độ tan trong nước lớn hơn.

Phenol khác với ancol cao là tan tốt trong dd kiềm, có khả năng tách ra khỏi dd kiềm khi tác dụng với CO_2.

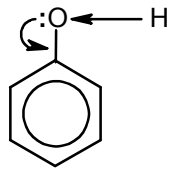
6.3.3. Tính chất hoá học

Trong phân tử ancol và phenol, nhóm chức đặc trưng có vai trò quyết định đến tính chất của phân tử là nhóm OH. Vì oxi có độ âm điện lớn hơn C và H, các liên kết C – O và O – H phân cực mạnh về phía oxi.

Tuỳ theo đặc điểm cấu tạo của gốc H – C, sự phân cực của liên kết C – O có thể tăng hoặc giảm, khi đó độ phân cực của liên kết O – H cũng biến đổi theo nhưng hướng ngược lại. Nói cách khác C – O càng ít phân cực thì O – H càng phân cực mạnh và ngược lại.

Thí dụ: Trong phenol, nhóm OH nối với C_{sp2} của nhân thơm, cặp e_p trên Oxi liên hợp với e_π của nhân, khiến proton của nhóm OH dễ tách ra và các phenol có tính axit.

Mặt khác, do có hiệu ứng liên hợp p - π này mà mật độ e của nhân thơm được tăng thêm và phenol dễ tiếp nhận phản ứng thế electrophin hơn so với benzen.



6.3.3.1. Đối với ancol

a) Phản ứng ở liên kết O – H

♦ **<u>Sự tạo thành ancolat</u>**

Do sự phân cực của liên kết O – H (O ← H), các ancol có thể tách proton tạo thành ion ancolat. Nói chung, các ancol là những axit yếu (yếu hơn nước). Thí dụ:

pK_a (CH_3OH) = 16

Tính axit phụ thuộc vào cấu tạo R, tính axit tăng khi gốc R hút điện tử (hiệu ứng –I), giảm khi R đẩy điện tử (+I). So sánh tính linh động của H trong nhóm OH giữa ancol các bậc ta có:

Ancol bậc I > Ancol bậc II > Ancol bậc III

Ancol có thể phản ứng với kim loại kiềm (Na, K, ...) kém mãnh liệt hơn so với nước, giải phóng ra H_2 và tạo thành ancolat kim loại:

$$2R-OH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{Natri ancolat}}{2R-ONa} + H_2$$

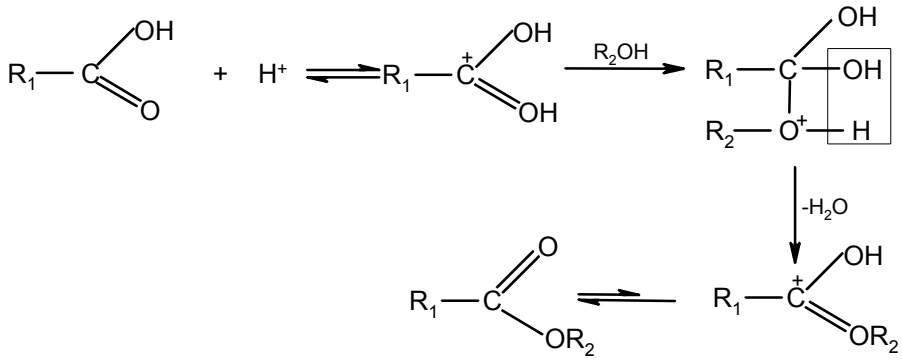
Các ancolat là những chất rắn dễ tan trong etanol tạo ra dung dịch ancolat trong etanol có tính bazơ mạnh. Vì ancol là những axit yếu nên các ancolat nhất là ancolat kim loại kiềm rất dễ bị thuỷ phân:

$$\underset{\text{Natri ancolat}}{R-ONa} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Ancolat}}{R-OH} + NaOH$$

♦ **<u>Sự tạo thành este:</u>** ancol có thể tác dụng với axit cacboxylic, có mặt chất xúc tác axit tạo thành este:

$$R_1COOH + R_2OH \underset{t^oC}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} R_1COOR_2 + H_2O$$

Cơ chế phản ứng:



Thí dụ:

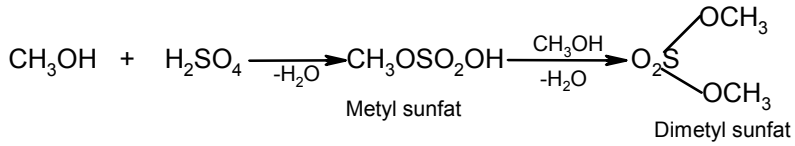
$$CH_3COOH + C_2H_5OH \underset{t^oC}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{Etyl axetat (90\%)}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O$$

Phản ứng nàu có tính thuận nghịch. Hằng số cân bằng:

$$K_{CB} = \frac{[CH_3COOC_2H_5]\times[H_2O]}{[CH_3COOH]\times[C_2H_5OH]} = 4$$

Hiệu suất phản ứng đạt khoảng 66% tạo thành este.

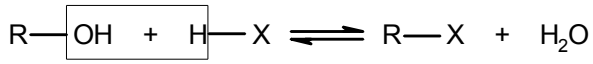
Ancol cũng tác dụng với axit vô cơ tạo thành este vô cơ:



b) Phản ứng ở liên kết C – O

♦ **<u>Sự tạo thành halogenua ankyl:</u>**

Khi rượu tác dụng với HX ta thu được RX:

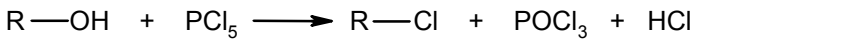


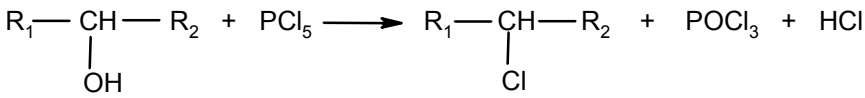
Phản ứng tạo thành R – X từ HX và rượu là phản ứng thuận nghịch xảy ra với tốc độ lớn khi có mặt của của axit vô cơ hoặc khi dùng thừa HX.

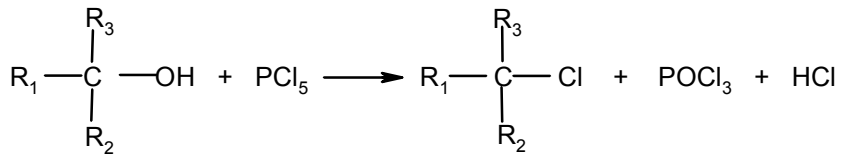
Khả năng phản ứng: HI > HBr > HCl > HF

Ancol bậc I > bậc II > bậc III

Có thể dùng halogenua photpho (PX_5, PX_3) để tạo thành R – X:



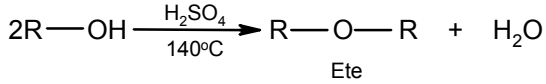


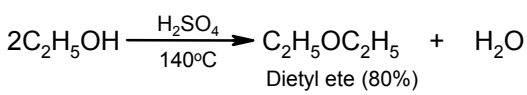


♦ **<u>Đehyđrat hoá ancol:</u>**

Phản ứng loại nước từ ancol xảy ra khi đun nóng ancol có H_2SO_4 đặc làm xúc tác. Có hai trường hợp:

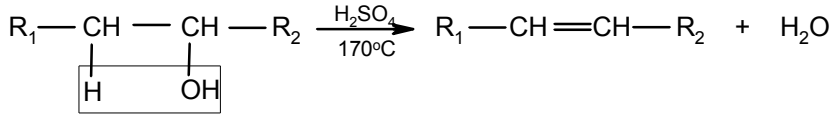
- Loại nước giữa hai phân tử ancol tạo ete: khi đun nóng ancol ở 140^0C và có mặt H_2SO_4 đặc, ancol có thể phản ứng với nhau tạo thành ete. Thí dụ:



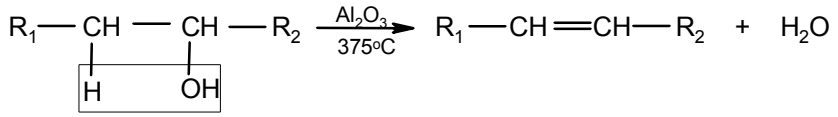


- Loại nước nội phân tử tạo thành olefin: khi đun nóng ancol ở 170^0C và có mặt H_2SO_4

đặc thì ancol sẽ tách nước (tuân theo quy tắc Maccopnhicop) tạo thành olefin:



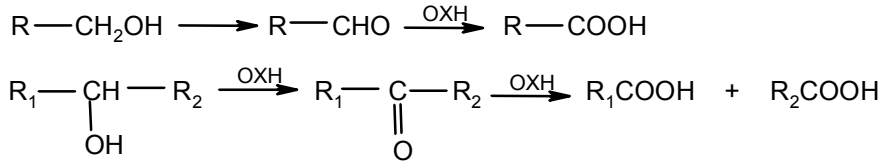
Phản ứng loại nước ancol tạo thành anken có thể xảy ra khi cho hơi ancol đi qua xúc tác Al_2O_3 ở 375^0C:



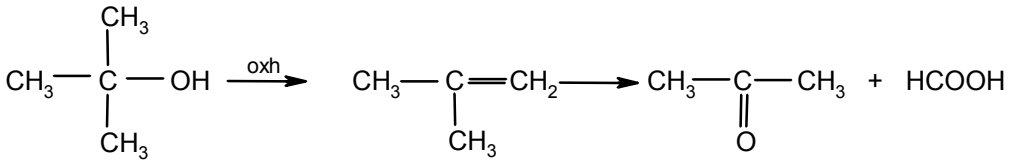
c) Phản ứng oxy hoá và đehiđrô hoá ancol

♦ **<u>Phản ứng oxy hóa:</u>**

Ancol có thể bị oxy hoá dưới tác dụng của những chất oxy hóa mạnh như hỗn hợp ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ và $K_2MnO_4 + H_2SO_4$) trong quá trình oxh thường hướng vào nguyên tử C liên kết với nhóm OH. Tuỳ theo cấu tạo của ancol mà sản phẩm thu được khác nhau.



Đối với ancol bậc III: trong ancol bậc 3 nguyên tử C mang nhóm OH không còn H do đó chúng rất khó bị oxh. Trường hợp dùng chất oxh mạnh sẽ cho ra hỗn hợp xêton và axit:



Khả năng phản ứng: Ancol bậc I > ancol bậc II > ancol bậc III

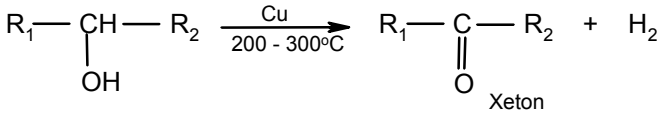
Tuỳ theo bậc C mà cho sản phẩm oxy hóa khác nhau. Vì vậy có thể sử dụng phản ứng này để phân định cấu tạo các hchc.

♦ **<u>Phản ứng đềhiđro hóa:</u>**

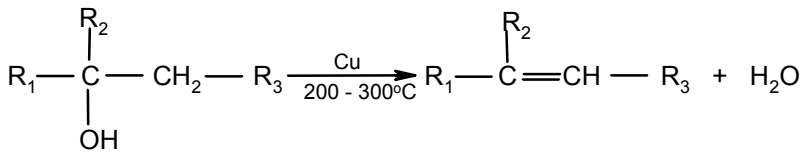
Khi cho hơi ancol đi qua kim loại Cu nung nóng ở 200 – 300^oC thì từ ancol bậc I thu được anđehit, ancol bậc II thu được xeton. Còn ancol bậc III không cho phản ứng tương tự, mà lại loại nước tạo anken:

Ancol bậc I: $R - CH_2OH \xrightarrow{Cu} R - CHO + H_2$

Ancol b-II:



Ancol b-III:



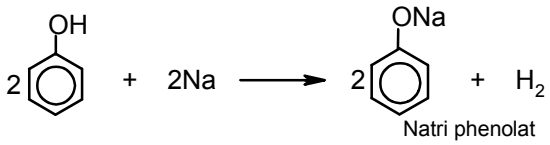
Các phản ứng này được dùng để phân biệt 3 loại ancol.

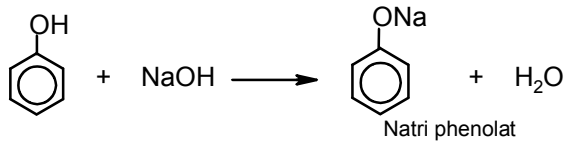
6.3.3.2. Đối với Phenol

a) Hoá tính của nhóm OH

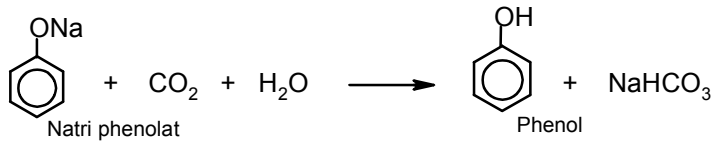
- **<u>Tính axit:</u>**

Phenol có tính axit mạnh hơn ancol nên có khả năng tạo muối với Na hoặc NaOH:

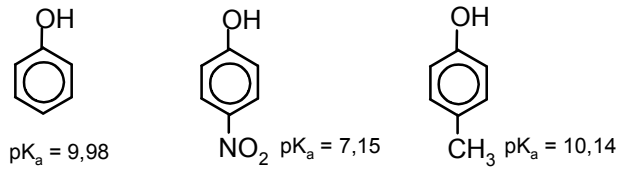




Phenol khác với ancol cao là tan tốt trong dd kiềm, có khả năng tách ra khỏi dd kiềm khi tác dụng với CO_2.

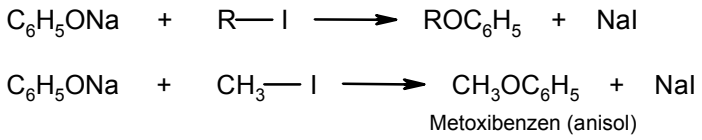


Khi so sánh giá trị pK_a của phenol và các phenol thế ta dễ thấy rằng, nhóm thế hút e làm tăng độ axit của nhóm OH và ngược lại:



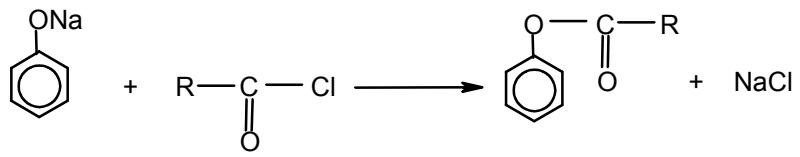
- **<u>Phản ứng tạo ete:</u>**

Đối với phenol sự phân cắt liên kết C – O xảy ra khó hơn ở ancol nên ete của phenol được điều chế bằng cách cho phenolat natri tác dụng với ankyl halogenua, điankyl sunfat, ...

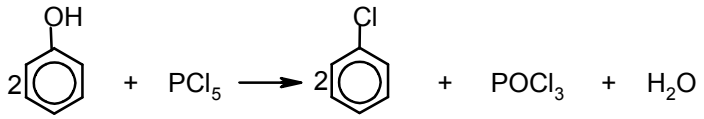


- **<u>Phản ứng tạo este:</u>**

Không thể este hoá trực tiếp phenol bằng axit cacboxylic có xúc tác như ancol mà muốn tạo este người ta cho phenolat tác dụng với các anhyđrit axit hữu cơ. Thí dụ:



♦ **Phản ứng tạo aryl halogenua:**

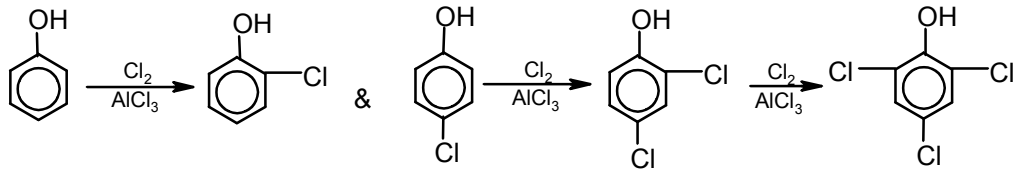


b) Hoá tính của nhân benzen

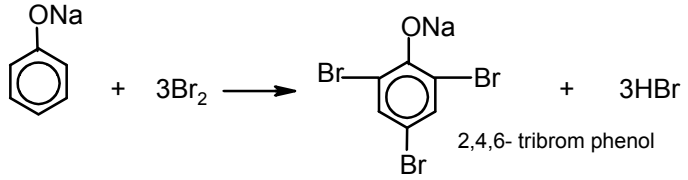
Phenol chứa nhóm OH là nhóm thế loại một, nên nó sẽ định hướng nhóm thế sau vào vị trí o, p và làm cho nhân hoạt hoá hơn.

♦ **Halogen hóa:**

Clo hoá phenol sẽ nhận được hỗn hợp o, p - clo phenol. Tiếp tục clo hoá sẽ nhận được 2,4-điclo phenol và cuối cùng là 2,4,6-triclo phenol:

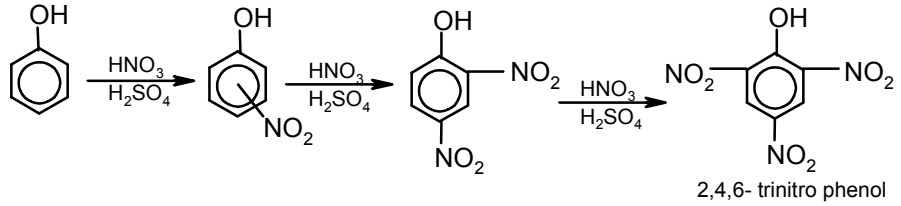


Phenolat hoạt tính cao hơn phenol phân tử, vì vậy cho dd nước brom và dd phenolat natri tác dụng với nhau cho kết tủa trắng ngay tức khắc:



♦ **Nitro hoá:**

Nitro hoá phenol bằng HNO_3 loãng thu được o,p-nitro phenol. Tiếp tục nitro hóa sẽ thu được đinitro và trinitro phenol (axit picric):



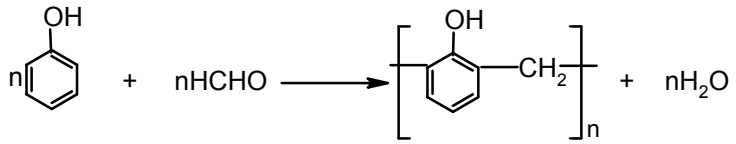
c) Phản ứng ngưng tụ

Phenol dễ dàng tham gia phản ứng ngưng tụ với andehit và axit.

♦ **Ngưng tụ với anđehit fomic:**

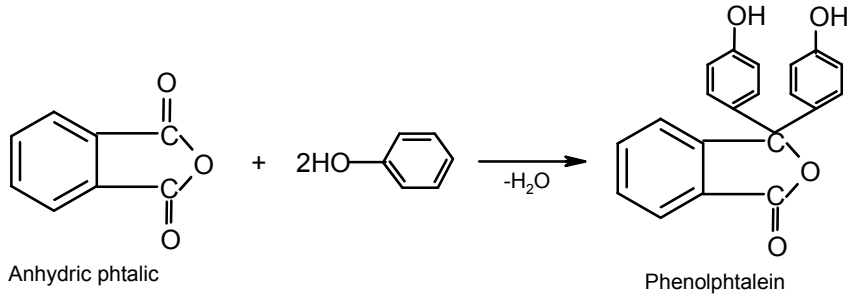
Khi có mặt của xúc tác axit hoặc kiềm, phenol sẽ tham gia phản ứng với HCHO cho nhựa

phenol focmanđehit:

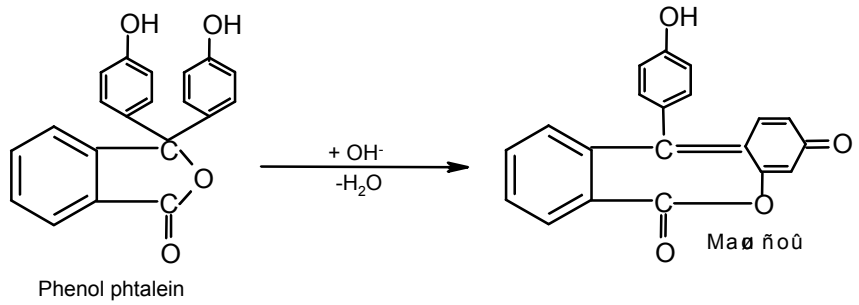


Nhựa phenol focmanđehit bền với axit và bazơ nên được dùng làm chất cách điện trong ngành điện máy và vô tuyến điện.

- **<u>Ngưng tụ với anhyđrit phtalic:</u>**



Trong môi trường kiềm phenolphtalein tạo thành muối và cho màu đỏ:



6.3.4. Phương pháp điều chế

6.3.4.1. Điều chế ancol

a) Thuỷ phân dẫn xuất halogen

Các ankyl halogenua (R – X) tham gia phản ứng thuỷ phân cho các ancol có số C tương ứng với số C của gốc H – C:

$$R-X + HOH \rightleftharpoons R-OH + HX$$

Phản ứng thuỷ phân trực tiếp dẫn xuất halogen là phản ứng thuận nghịch. Để phản ứng xảy ra dễ dàng cho ancol hiệu suất cao ta thường cho tác dụng dẫn xuất hal với AgOH:

$$R-X + AgOH \rightleftharpoons R-OH + AgX\downarrow$$

Nguyên tử hal trong R – X càng linh động thì phản ứng thuỷ phân càng dễ dàng xảy ra. Vì vậy, khả năng phản ứng của R – X như sau:

$$R-I > R-Br > R-Cl > R-F$$

b) Thuỷ phân este trong môi trường kiềm

$$R_1COOR_2 + NaOH \xrightarrow{t^oC} R_2-OH + R_1COONa$$

c) Khử andehit và xeton

$$R-CHO + H_2 \xrightarrow[t^oC]{Ni} R-CH_2OH$$

$$R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2 + H_2 \xrightarrow[t^oC]{Ni} R_1-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R_2$$

d) Đi từ dẫn xuất cơ kim

$$R-\underset{\underset{R_2}{|}}{\overset{\overset{R_1}{|}}{C}}-OMgX + H_2O \longrightarrow R-\underset{\underset{R_2}{|}}{\overset{\overset{R_1}{|}}{C}}-OH + XMgOH$$

Ancol

e) Hiđrat hoá olefin

Tuỳ theo cấu tạo của olefin, khi hiđrat hoá có thể thu được ancol có bậc khác nhau. Etylen cho ancol bậc I, còn đồng đẳng của etylen cho ancol bậc II hay bậc III:

$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3-CH_2-OH$$

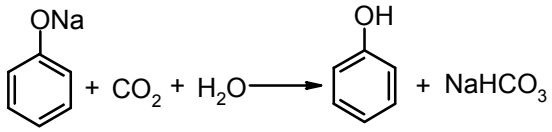
$$R-CH=CH_2 + H-OH \xrightarrow{H^+} R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

$$R_1-\underset{\underset{R_2}{|}}{C}=CH_2 + H-OH \xrightarrow{H^+} R-\underset{\underset{R_2}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CH_3$$

6.3.4.2. Điều chế phenol

a) Chưng khan than đá

Chưng khan than đá ở 170 – 270^{0}C thu được phenol. Để loại bỏ tạp chất khác nhau như naphtalen người ta đem chế hoá với kiềm thu được natri phenolat. Sau đó bơm khí CO_2 vào để chuyển hoá thành phenol.

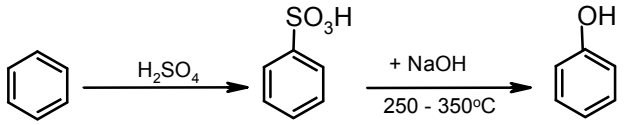


b) Thuỷ phân dẫn xuất halogen

$$C_6H_6 \xrightarrow[Fe]{+Cl_2} C_6H_5Cl \xrightarrow[t^0cao,\ p\ cao]{+NaOH\ đặc} C_6H_5OH$$

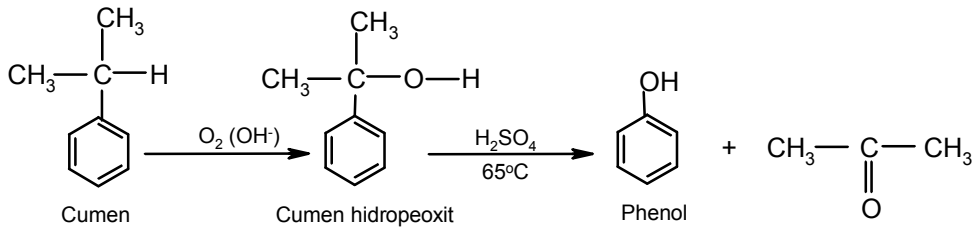
c) Phản ứng tan chảy kiềm

Cho tan chảy kiềm với dẫn xuất sunfonic axit thơm ta nhận được phenol:



d) Trong công nghiệp

Hiện nay người ta hay dùng phương pháp oxi hóa cumen (iso-propylbenzen), vì cả hai sản phẩm của phản ứng (phenol và xeton) đều quan trọng đối với công nghiệp hoá học:



6.3.5. Hợp chất tiêu biểu

a) Metanol

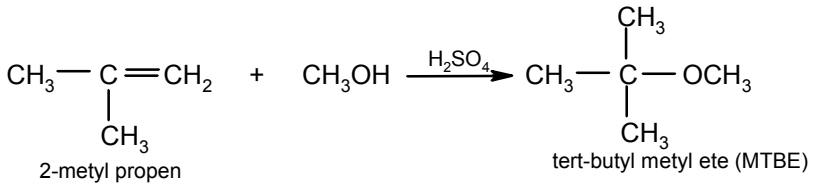
Là chất lỏng không màu, dễ cháy và rất độc. Uống một lượng nhỏ metanol (10 ml) cũng có thể làm mù mắt, với số lượng lớn hơn có thể gây tử vong.

Tù lâu metanol được sản xuất bằng cách chưng cất khan gỗ.

Ngay nay người ta sản xuất metanol chủ yếu từ hh cacbon monoxit và H_2 với sự có mặt của chất xúc tác ZnO – Cr_2O_3 ở 300°C và 200 atm:

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[ZnO\text{-}Cr_2O_3]{200\ atm,\ 300^oC} CH_3OH$$

Ứng dụng: dùng để sản xuất HCHO và tert-Butyl metyl ete (MTBE) để thay thế tetra etyl chì làm phụ gia chống nổ cho xăng:



b) Etanol

Được điều chế trong công nghiệp bằng cách lên men rượu $C_6H_{12}O_6$ hoặc hiđrat hoá etylen với sự có mặt của xúc tác như P_2O_5, V_2O_5, đất sét đã được xử lý:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{LMR} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[300^oC]{100\text{ - }300\ atm} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

Ứng dụng: được dùng để pha rượu uống, điều chế butadien trong sản xuất cao su tổng hợp. etanol 90% - 95% được dùng chủ yếu trong công nghiệp sơn, vecni, pha chế hương liệu, dược phẩm.

c) Ancol benzylic: $C_6H_5 – CH_2OH$

Là ancol thơm đơn giản nhất, có ở trạng thái tự do và dưới dạng các este trong tinh dầu hoa nhài và các hoa khác.

Ứng dụng: nó được dùng trong công nghiệp hương liệu để sản xuất nước hoa.

d) Phenyl etanol: $C_6H_5 – CH_2 – CH_2 – OH$

Thành phần chính của tinh dầu hoa hồng.

Ứng dụng: được dùng để sản xuất nước hoa.

e) Phenol

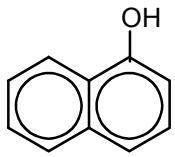
Là chất kết tinh không màu, nóng chảy ở 41^0C, sôi 182^oC. Trong không khí phenol bị oxy hóa, lúc đầu có màu hồng nhạt, sau tím thẫm lại. Khó tan trong nước lạnh, tan nhiều trong nước nóng. Tan trong ancol, ete và benzen theo bất cứ tỷ lệ nào.

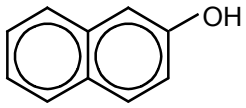
Phenol độc gây bỏng da, phenol cho với sắt (III) màu tím đặc trưng.

Ứng dụng: phenol là sản phẩm trung gian quan trọng của công nghiệp tổng hợp hữu cơ, dùng để sản xuất nhựa phenol focmandehit, tơ sợi tổng hợp (capron, nilon), tổng hợp phẩm nhuộm, dược phẩm, các chất diệt cỏ, ...

f) Các naphtol

Quan trong nhất là α-naphtol (hay 1-naphtol) và β-naphtol (hay 2-naphtol)



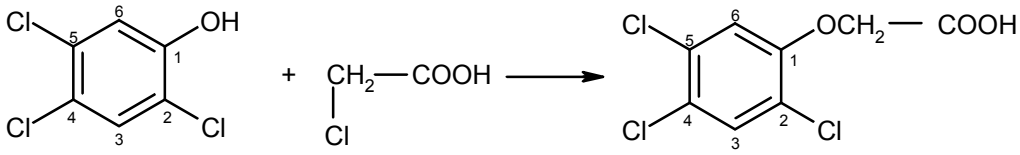


α-naphtol ($t^0_{nc}=96^0C$, $t_s = 288^0C$) β-naphtol ($t^0_{nc}=122^0C$, $t_s = 294^0C$)

Ứng dụng: dùng trong công nghiệp sản xuất phẩm nhuộm.

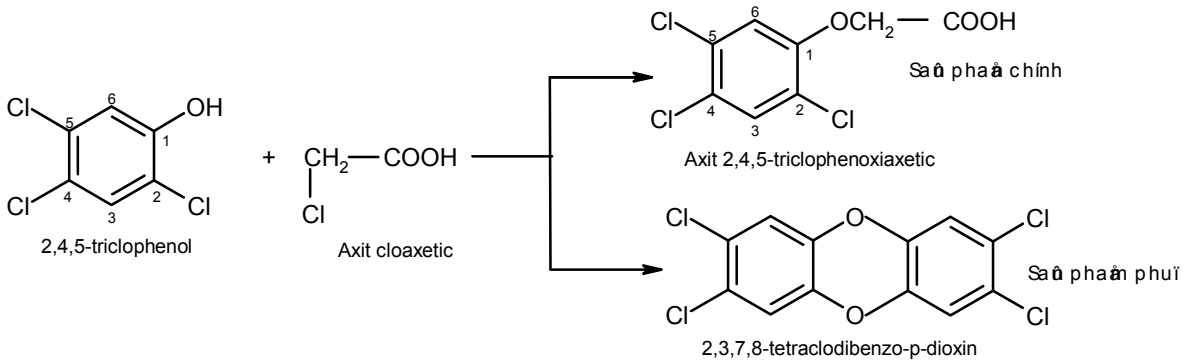
g) Đioxin: 2,3,7,8-tetraclođibenzo-p-đioxin

Chất diệt cỏ 2,4,5-T (axit 2,4,5-triclo phenoxi axetic) được điều chế bằng cách đun nóng 2,4,5-triclo phenol với axit cloaxetic và NaOH, rồi xử lý tiếp theo bằng axit loãng:



2,4,5-triclophenol Axit cloaxetic Axit 2,4,5-triclophenoxiaxetic

Sản phẩm của phản ứng này là chất độc 2,3,7,8-tetraclođibenzo-p-đioxin, thường gọi tắc là đioxin



Chất diệt cỏ 2,4,5-T luôn luôn có lẫn một lượng rất nhỏ đioxin. Đioxin bị phân huỷ rất chậm nên nó tích luỹ dần trên đồng ruộng và gây ô nhiễm môi trường. Do đó, từ lâu người ta không dùng 2,4,5-T làm chất diệt cỏ nữa.

Các thí nghiệm trên cơ sở súc vật cho thấy đioxin là một trong những chất độc nhất mà người ta biết được. Thử trên chuột, đioxin độc hơn strichnin 2000 lần và độc hơn natri xianua khoảng 150.000 lần.

Trong cuộc chiến tranh ở Việt Nam quân dội Mỹ đã rải một lượng lớn chất làm rụng lá "màu da cam", còn gọi là chất độc "màu da cam" (gồm chủ yếu là 2,4,5-T) có chứa 2ppm đioxin.

BÀI TẬP

6.7: So sánh xiclohexanol và phenol về cấu trúc phân tử và tính chất hoá học.

6.8: Viết phương trình phản ứng xảy ra khi cho phenol, rượu benzylic riêng rẽ tác dụng lần lượt với: Na, NaOH, HBr, Br_2 (nước). Giải thích?

6.9: Từ đất đèn và các chất vô cơ cần thiết viết phương trình phản ứng điều chế:

a) Phenol, rượu benzylic

b) Nhựa phenol focmandehit

c) $CH_3COOC_6H_5$, $CH_3COOCH_2C_6H_5$

d) 2,4,5-T

6.4. Andehit và xeton

6.4.1. Khái niệm chung

Hợp chất cacbonyl là những hợp chất hữu cơ có chứa nhóm chức (C=O) hoá trị hai gọi là nhóm cacbonyl

Nếu nhóm cacbonyl liên kết với một gốc H – C và một nguyên tử H ta có andehit.

Nếu nhóm cacbonyl liên kết với hai gốc H – C ta có xeton:

Các hợp chất cacbonyl còn được chia thành nhiều loại khác nhau tuỳ thuộc vào số lượng nhóm cacbonyl và bản chất của gốc H – C trong phân tử.

Theo số lượng nhóm cacbonyl trong phân tử ta phân biệt hợp chất:

Monocacbonyl: CH_3CHO, CH_3COCH_3, ...

Đicacbonyl: HOC – CHO, $CH_3COCH_2COCH_3$, ...

Theo bản chấtgốc H – C ta có hợp chất:

Cacbonyl no: xiclohaxancacboxandehit C_6H_{11} – CHO, đietyl xeton C_2H_5–CO–C_2H_5

Cacbonyl không no: acrolein CH_2 = CH – CHO, ...

Cacbonuy thơm: C_6H_5 – CHO, axetophenon C_6H_5 – CO – CH_3, ...

6.4.2. Tính chất vật lý

Khác với ancol, trong phân tử andehit và xeton không có nguyên tử H linh động, cho nên chúng tồn tại ở trạng thái không cộng kết (vì không có liên kết hiđro) và có nhiệt độ sôi thấp hơn đáng kể so với các ancol tương ứng.

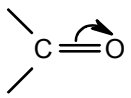
Andehit fomic là chất khí ở điều kiện thường, các andehit tiếp theo là chất lỏng, còn andehit cao là chất rắn.

Xeton và các chất tiếp theo là chất lỏng, xeton cao là chất rắn.

Andehit thấp và xeton thấp tan trong nước, andehit và xeton cao ít tan trong nước. Các andehit thấp có mùi thơm.

6.4.3. Tính chất hoá học

Andehit và xeton là những hợp chất có khả năng phản ứng cao do có chứa nhóm cacbonyl phân cực mạnh.



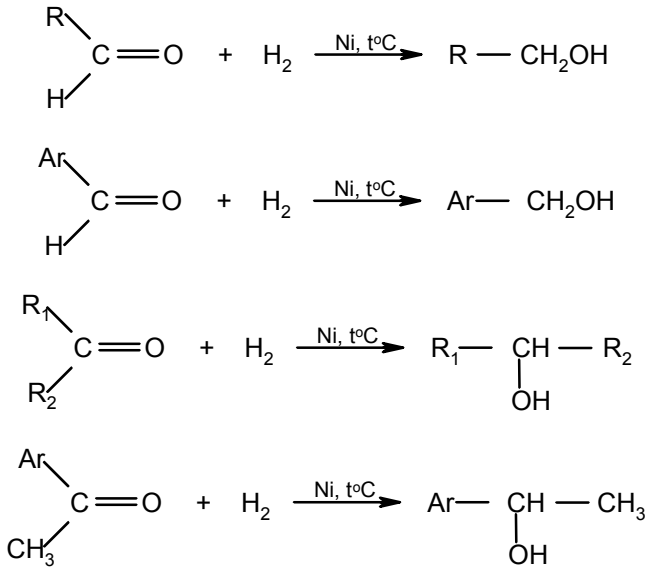
Sự phân cực mạnh nhóm cacbonyl gây ra khả năng phản ứng cao của nhóm cacbonyl trong andehit và xeton đặc biệt là phản ứng <u>cộng.</u>

Mặt khác sự phân cực của nhóm cacbonyl làm phân cực liên kết C – H trong gốc H – C mạch thẳng làm cho các H đặc biệt ở vị trí C^{α} trở nên linh động hơn nên dễ tham gia phản ứng <u>thế</u>.

6.4.2.1. Phản ứng của nhóm cacbonyl

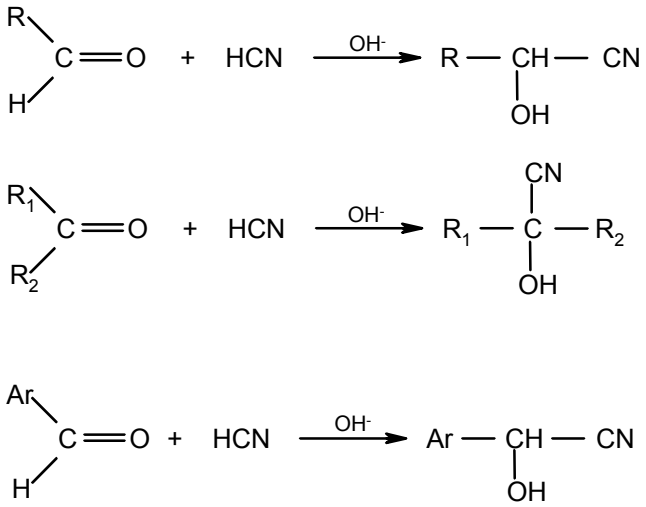
a) Phản ứng cộng H_2 (khử, hiđro hóa)

Phản ứng xảy ra phá vỡ LK đôi của nhóm cacbonyl chuyển thành liên kết đơn. Andehit chuyển thành rượu bậc một, xeton chuyển thành rượu bậc hai:



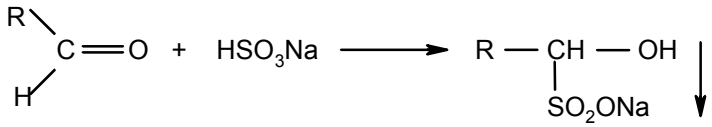
b) Cộng hiđroxianua (HCN)

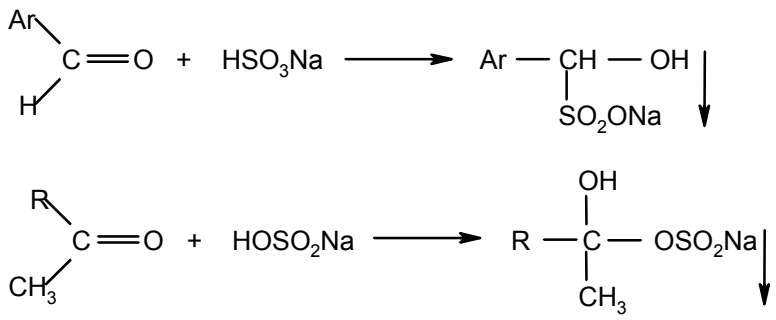
Phản ứng tạo thành hiđroxynitrin (xyanhiđrin) là sản phẩm trung gian quan trọng trong tổng hợp hiđroxiaxit và aminoaxit:



c) Cộng với bisunfitnatri

Andehit và xeton (chỉ có loại R – CO – CH_3) cộng với <u>bisunfitnatri</u> tạo thành hợp chất bisunfit kết tủa:

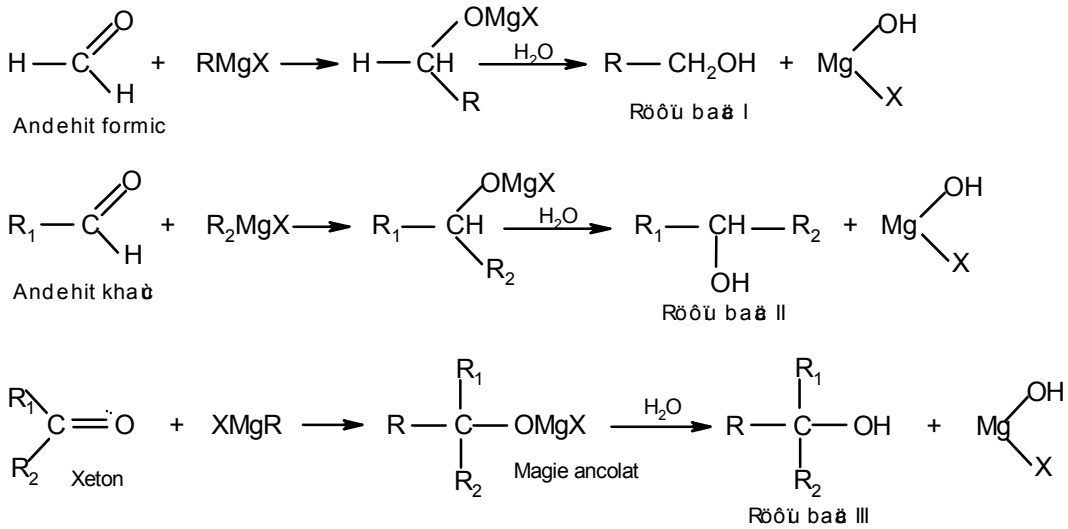




Ứng dụng của phản ứng này để tách và tinh chế các andehit

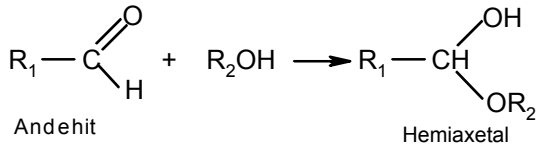
d) Cộng hợp với hợp chất cơ magiê

Phản ứng này quan trọng và dùng để phân biệt các rượu. Sau khi thuỷ phân, từ focmandehit cho rượu bậc 1, từ andehit khác cho rượu bậc 2 và từ xeton cho rượu bậc 3:

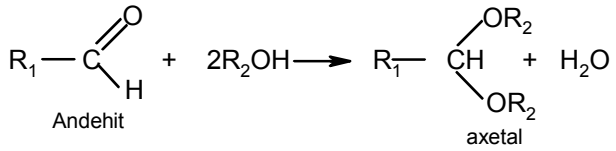


e) Cộng với rượu:

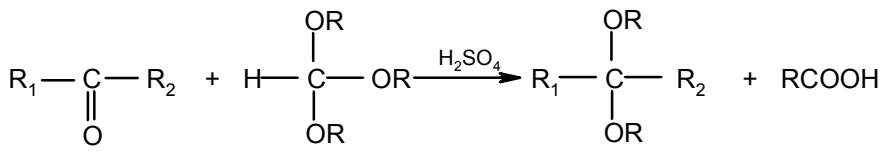
Andehit cộng với rượu tạo thành hemiaxetal:



Đun nóng andehit với rượu trong môi trường axit sản phẩm tạo ra axetal:



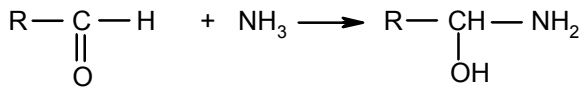
Xeton cũng cho sản phẩm tương tự như axetal gọi là xetal nhưng không thu được bằng cách tác dụng trực tiếp với rượu mà bằng cách tác dụng với este octofomiat ankyl:



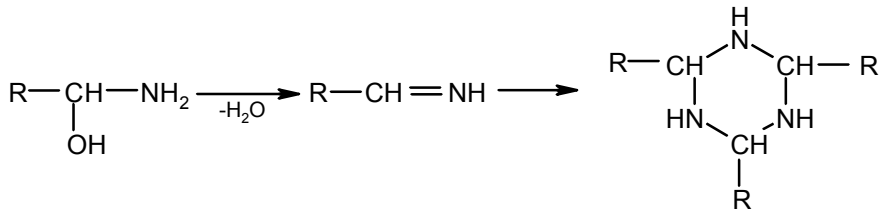
Axetal và xetal dễ thuỷ phân trong môi trường axit, bền trong môi trường kiềm.

f) Cộng hợp với amoniac:

Andehit cộng với amoniac tạo thành andehit amoniac:

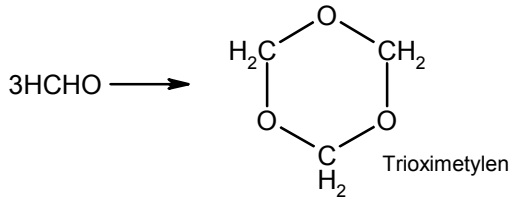


Andehit amoniac dễ loại nước và trùng hợp (tam hợp) cho ra hợp chất dị vòng:



g) Phản ứng trùng hợp:

Phản ứng này chỉ đặc trưng cho loại andehit béo. Andehit thơm và xeton khác không cho phản ứng trùng hợp. Trùng hợp andehit xảy ra khi có xúc tác axit vô cơ như clohydric. Chẳng hạn andehit fomic, ở trạng thái khí trùng hợp thành trioxit vòng – trioximetylen:



Ở trạng táhi dd 40% andehit fomic trùng hợp cho polime có cấu tạo thẳng polioximetylen hay polifomandehit:

$$(n+1)\ HCHO + H_2O \longrightarrow HOCH_2 - (OCH_2)_n - OH$$

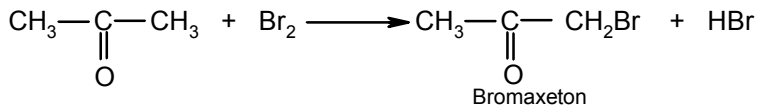
6.4.3.2. Phản ứng của gốc:

a) Phản ứng thế với sự tham gia của nguyên tử H ở vị trí C^{α}:

$$CH_3 - CHO + 3I_2 \longrightarrow CI_3 - CHO \xrightarrow{+NaOH} CHI_{3\ (Iodofom)} + HCOONa$$

Phản ứng này được dùng để tổng hợp các halofom (clorofom, bromofom, lođofom) và dùng để xác định sự có mặt của các nhóm CH_3CO- và CH_3CHOH- trong các phân tử hữu cơ.

Nguyên tử H ở C^{α} của xeton cũng dễ bị clo hoá và brom hoá:



b) Phản ứng canizaro:

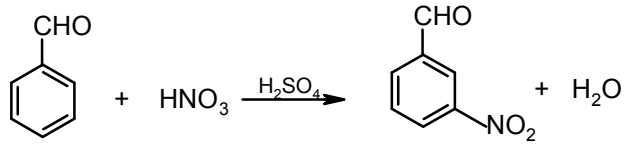
Đối với các andehit không có H ở C^{α} như andehit fomic, benzoic có khả năng tham gia phản ứng oxi hoá khử trong môi trường kiềm mạnh:

$$2HCHO + NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3OH + HCOONa$$

$$2C_6H_5 - CHO + NaOH \xrightarrow{H_2O} C_6H_5 - CH_2OH + C_6H_5 - COONa$$

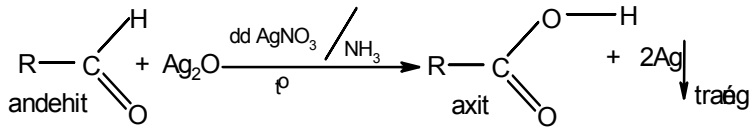
c) Phản ứng thế vào nhân benzen:

Nhóm andehit hay nhóm cacbonyl là nhóm thế loại II, nhóm định hướng nhóm thế tiếp theo vào vị trí meta và làm thụ động hoá nhân benzen:

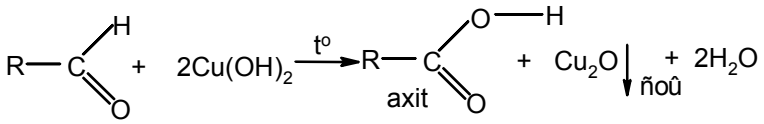


6.4.3.3. Phản ứng oxy hóa

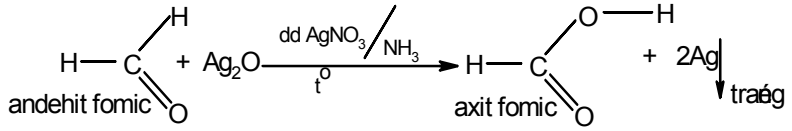
Andehit và xeton bị oxi hóa khác nhau. Andehit rất dễ bị oxi hóa ngay cả với tác nhân oxi hoá yếu như $ddAgNO_3/ddNH_3$ hay $Cu(OH)_2$



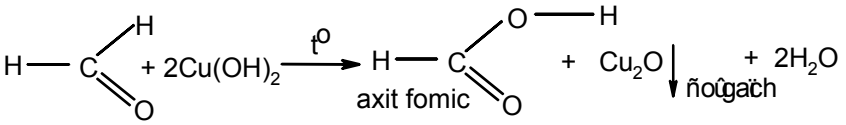
Hay: $R - CHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow R - COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$



Đặc biệt:



Nếu dư $AgNO_3$ thì: $HCOOH + Ag_2O \xrightarrow{ddAgNO_3/NH_3,\ t^0} CO_2 + H_2O + 2Ag$



Nếu dư $Cu(OH)_2$ thì: $HCOOH + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} CO_2 + 3H_2O + Cu_2O$

Phản ứng oxi hóa bằng phức bạc – amoniac còn được dùng để tráng gương, tráng phích nước.

Andehit nói chung dễ bị oxi hoá khi tiếp xúc với không khí, dễ chuyển thành axit. Khác với

andehit, xeton chỉ bị oxy hóa khi đun nóng với oxi hóa mạnh và phân tử bị đức ra ở hai bên nhóm cacbonyl tạo thành hỗn hợp các axit cacboxylic.

6.4.4. Phương pháp điều chế

a) Đehidro hoá và oxy hoá ancol

Khi đêhidro hoá ancol có xúc tác Cu ta thu được andehit hoặc xeton tương ứng:

Sơ đồ:

$$R-CH_2OH \xrightarrow{OXH} R-CHO + H_2O$$

$$R_1-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R_2 \xrightarrow{OXH} R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2 + H_2O$$

Hay: $R-CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^oC} R-C(=O)H + Cu + H_2O$

Ví dụ:

$$CH_3-CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^oC} CH_3-C(=O)H + Cu + H_2O$$

b) Nhiệt phân muối của axit cacboxylic (Piria, 1856) hoặc axit cacboxylic

- **<u>Đối với muối:</u>**

Khi chưng khan muối canxi hoặc muối bari của axit cacboxylic ta được hợp chất cacbonyl theo sơ đồ sau:

$$(R-COO)_2Ca \xrightarrow{300^0C} R-CO-R + CaCO_3$$

Hoặc: $(R-COO)_2Ca + (R^/-COO)_2Ca \xrightarrow{300^0C} 2R-CO-R^/ + 2CaCO_3$

Sản phẩm phụ là: $R-CO-R$ và $R^/-CO-R^/$

Nếu $(R-COO)_2Ca + (H-COO)_2Ca \xrightarrow{300^0C} 2R-CHO + 2CaCO_3$

Sản phẩm phụ là: $R-CO-R$

- <u>Đối với axit:</u>

Người ta cho hơi axit đi qua nhiệt độ hơn 300°C có xúc tác MnO thu được:

$$2R-COOH \xrightarrow{MnO,300^0C} R-CO-R + CO_2 + H_2O$$

Trường hợp hỗn hợp axit khi phản ứng cho xeton:

$$R-COOH + R^/-COOH \xrightarrow{MnO,300^0C} R-CO-R^/ + CO_2 + H_2O$$

Và một trong các axit là axit fomic cho andehit:

$$R-COOH + H-COOH \xrightarrow{MnO,300^0C} R-CHO + CO_2 + H_2O$$

c) Điều chế từ dẫn xuất cơ Magiê:

Cho hợp chất cơ kim (thuốc thử Grinhe) tác dụng với dẫn xuất axit fomic tạo thành andehit, với dẫn xuất của axit khác, tạo thành xeton:

$$R - MgBr + HCOONa \longrightarrow R - CHO + NaBr + MgO$$

$$R - MgBr + HCOOC_2H_5 \longrightarrow R - CHO + C_2H_5MgBr$$

$$R - MgBr + R' - COCl \longrightarrow R - CO - R' + ClMgBr$$

d) Thuỷ phân các axetylen

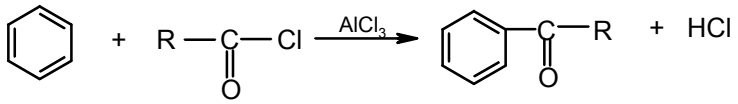
Axetylen và các đồng đẳng của nó khi tác dụng với nước có xúc tác $HgSO_4$ cho andehit hoặc xeton:

$$CH \equiv CH + HOH \xrightarrow{HgSO_4} CH_3 - CHO$$

$$R - C \equiv CH + HOH \xrightarrow{HgSO_4} R - CO - CH_3$$

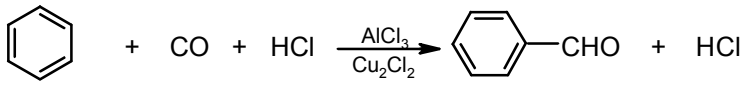
e) Điều chế xeton thơm (phản ứng Friedel – Craft)

Khi có xúc tác $AlCl_3$, benzen pứ với clorua axit hay andehit tạo ra xeton:



f) Tổng hợp andehit thơm theo Gateman - Cốc:

Cho H – C thơm tác dụng với hỗn hợp khí CO + HCl có $AlCl_3$ xúc tác và Cu_2Cl_2 xúc tác ta sẽ thu được andehit thơm:



6.4.5. Giới thiệu các chất tiêu biểu

a) Fomandehit, HCHO:

Được tạo thành với lượng rất nhỏ khi đốt cháy không hoàn toàn nhiều chất hữu cơ như gỗ, đường, H – C, ... Vì vậy, trong khói bếp thường có chút ít fomandehit, góp phần làm cho khói bếp có tính sát trùng.

Trong công nghiệp, fomandehit được điều chế từ metanol hoặc metan. Dung dịch HCHO 30 - 40% trong nước được gọi là fomon hay fomalin.

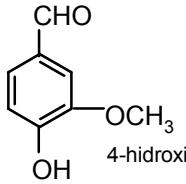
Fomandehit là chất khí , có mùi xốc; fomadehit độc, dùng để tẩy uế, sát trùng. Bảo quản các mẫu giải phẫu.

b) Benzandehit, C_6H_5 – CHO

Có trong dầu hạnh nhân và hạt đào, mận, ... dưới dạng glicozit gọi là amindalin. Thuỷphân amiđalin sẽ được banzandehit.

Trong công nghiệp, benzandehit được điều chế từ benzyliđen clorua (thuỷ phân bằng kiềm), benzyl clorua, ...

Benzandehit là chất lỏng không màu, sôi ở 180°C, có mùi thơm đặc trưng. Benzandehit được dùng để tổng hợp chất màu và chất thơm. Vanilin là dẫn xuất của benzandehit:



4-hidroxi - 3 - metoxibenzandehit (Vanilin)

c) Axeton, $CH_3 – CO – CH_3$

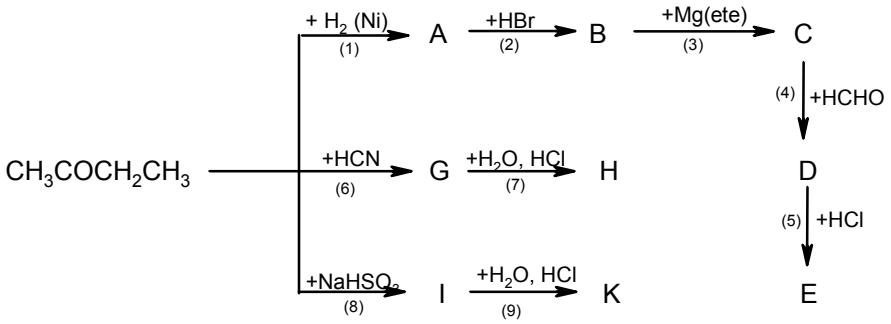
Được điều chế trong công nghiệp theo nhiều cách khác nhau: cất khan gỗ, cất khan canxi axetat, nhiệt phân axit axetic, ... Đáng chú ý là phương pháp đi từ axetylen và nước, với sự có mặt của chất xúc tác ZnO ở 400^{0}C.

$$2C_2H_2 + 3H_2O \xrightarrow{ZnO, 400^oC} CH_3 – CO – CH_3 + CO_2 + 2H_2$$

Axeton là chất lỏng không màu, sôi ở 56,5^{o}C, tan vô hạn trong nước, udngf làm dung môi trong tổng hợp hữu cơ, trong sản xuất tơ nhân tạo, gelantin hoá nitrat xenlulozơ trong ssản xuất thuốc súng không khói.

BÀI TẬP

Cho sơ đồ chuyển hóa sau:



a) Viết sơ đồ phản ứng

b) Viết cơ chế phản ứng (6)

6.5. Axit cacboxylic và dẫn xuất

6.5.1. Axit cacboxylic

6.5.1.1. Khái niệm chung

a) Khái niệm

Axit hữu cơ (còn gọi là axit cacboxylic là những hợp chất có một hay nhiều nhóm cacboxyl (-COOH) liên kết với nguyên tử C hoặc H.

Công thức tổng quát: $R(COOH)_n$

R có thể là H hay gốc hiđrocacbon.

- R = O, n = 2 → axit oxalic: HOOC - COOH

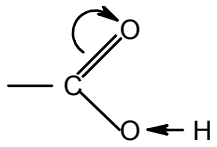
- Nếu R là gốc hiđrocacbon chưa no, ta có axit chưa no.

- Nếu R có nhóm chức khác chứa axit, ta có axit tạp chức.

Axit no một lần axit có công thức tổng quát: C_nH_{2n+1} – COOH hay CTPT: $C_mH_{2m}O_2$.

b) Cấu tạo

♦ **<u>Trong nhóm – COOH:</u>**

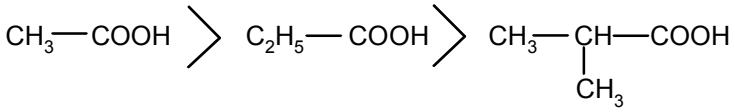


Do nguyên tử O hút mạnh cặp electron liên kết của liên kết đôi C = O đã làm tăng độ phân cực của liên kết O - H. Nguyên tử H trở nên linh động, dễ tách ra. Do vậy tính axit ở đây thể hiện mạnh hơn nhiều so với phenol.

♦ **<u>Ảnh hưởng của gốc R đến nhóm - COOH:</u>**

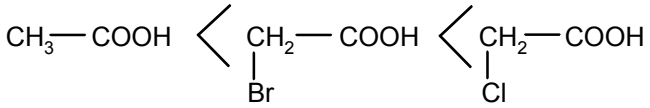
- Nếu R là gốc ankyl có hiệu ứng cảm ứng +I (đẩy electron) thì làm giảm tính axit. Gốc R càng lớn hay bậc càng cao. +I càng lớn, thì tính axit càng yếu.

Ví dụ: Tính axit giảm dần trong dãy sau.



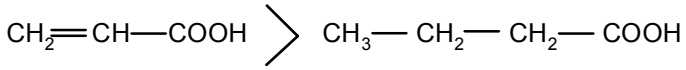
- Nếu trong gốc R có nhóm thế gây hiệu ứng cảm ứng -I (như F > Cl > Br > I hay NO_2 > F > Cl > OH) thì làm tăng tính axit.

Ví dụ: Tính axit tăng theo dãy sau.



- Nếu trong gốc R có liên kết bội như C = C gây ra hiệu ứng –I cũng làm tăng tính axit:

Ví dụ:

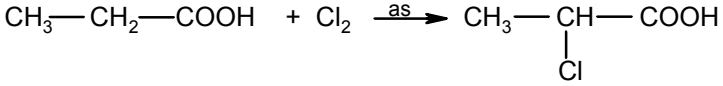


- Nếu có 2 nhóm -COOH trong 1 phân tử, do ảnh hưởng lẫn nhau nên cũng làm tăng tính axit.

♦ **<u>Ảnh hưởng của nhóm -COOH đến gốc R:</u>**

Nhóm -COOH hút electron gây ra hiệu ứng -I làm cho H đính ở C vị trí α trở nên linh động, dễ bị thế.

Ví dụ: $-\overset{\gamma}{C}H_2-\overset{\beta}{C}H_2-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH$



c) Cách gọi tên

♦**<u>Tên thông dụng:</u>**

Thường bắt nguồn từ tên nguồn nguyên liệu đầu tiên đã dùng để tách được axit.

Ví dụ Axit fomic (axit kiến), axit axetic (axit giấm)

♦ **<u>Danh pháp quốc tế:</u>**

Tên axit = Tên hiđrocacbon tương ứng +oic.

$CH_3 - CH_2 - COOH$: propanoic

$CH_2 = CH - CH_2 - COOH$: butenoic.

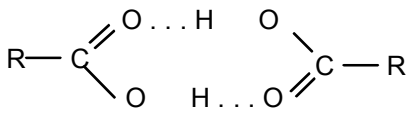
6.5.1.2. Tính chất vật lý

a) Tính chất vật lý của axit no, mạch hở một lần axit (C_nH_{2n+1} - COOH)

Ba chất đầu dãy đồng đẳng là chất lỏng, có vị chua, tan vô hạn trong nước, điện li yếu trong dung dịch.

Những chất sau là chất lỏng, rồi chất rắn, độ tan giảm dần. Nhiệt độ sôi tăng dần theo n.

Giữa các phân tử axit cũng xảy ra hiện tượng liên hợp phân tử do liên kết hiđro.



Do đó, *axit có nhiệt độ sôi cao hơn anđehit và rượu tương ứng*

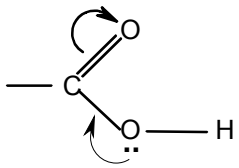
b) Đối với điaxit

Là những chất tinh thể, tan được trong nước, độ tan giảm khi số nguyên tử C tăng.

Ví dụ: Axit oxalic HOOC – COOH. Là chất tinh thể, thường ở dạng $C_2H_2O_4.2H_2O$, Khi đun nóng dễ bị mất CO_2.

6.5.1.3. Tính chất hoá học

Về hình thức, nhóm – COOH là tổ hợp của nhóm CO và nhóm OH. Hai nhóm này ảnh hưởng lẫn nhau rất mạnh, chủ yếu vì có sự liên hợp giữa obitan π của nhóm C = O và obitan n của nhóm OH. Kết qủa là liên kết O – H ở axit yếu hơn ở ancol và điện tích dương δ+ ở nguyên tử cacbon cacbonyl có giá trị nhỏ hơn andehit tương ứng. Ngoài ra, người ta còn thấy ảnh hưởng giữa nhóm C=O và gốc H – C đã gặp ở các hợp chất cacbonyl:



Phản ứng hóa học của axit cacboxylic gồm 4 loại chính:

Phản ứng làm đứt liên kết O – H

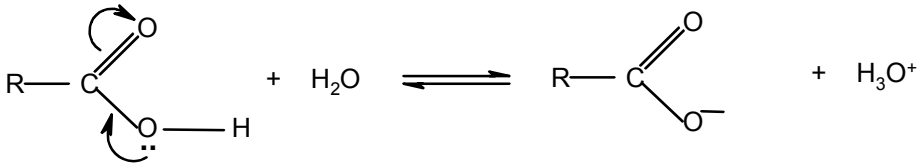
Phản ứng vào nhóm C= O

Phản ứng đêcacboxyl hoá

Phản ứng ở gốc H – C

a) Phản ứng làm đứt liên O – H. Sự phân ly axit

Trong dung dịch nước điện li ra ion H^+ (H_3O^+) theo cân bằng:



R càng nhiều C, axit điện li càng yếu.

Nếu so sánh với ancol, ta thấy axit monocacboxylic phân li mạnh hơn nhiều.

♦ Làm đỏ giấy quỳ (axit yếu).

♦ Phản ứng trung hoà

$$R - COOH + NaOH \longrightarrow R - COONa + H_2O$$

$$2R-COOH + CaO \longrightarrow (R-COO)_2Ca + H_2O$$

♦ Hoà tan kim loại đứng trước H trong dãy Bêkêtôp.

$$2R-COOH + Mg \longrightarrow (R-COO)_2Mg + H_2$$

♦ Đẩy mạnh axit yếu hơn ra khỏi muối:

$$2R-COOH + CaCO_3 \longrightarrow (R-COO)_2Ca + CO_2 + H_2O$$

b) Phản ứng cộng và thế ở nhóm cacboxylic

♦ **Phản ứng thế nhóm OH tạo thành este**

Cho axit tác dụng với rượu tạo thành este.

$$R_1COOH + R_2OH \rightleftharpoons R_1COOR_2 + H_2O$$

$$C_6H_5COOH + CH_3OH \rightleftharpoons C_6H_5COOCH_3 + H_2O$$

♦ **Phản ứng tạo thành halogen axit**

Axit phản ứng với halogenua photpho (PX_5, PX_3) hay thionylclorua $SOCl_2$ tạo thành halogen axit trong đó nhóm OH được thay thế bằng hal:

$$3R-COOH + PCl_3 \longrightarrow 3R-COCl + H_3PO_3$$

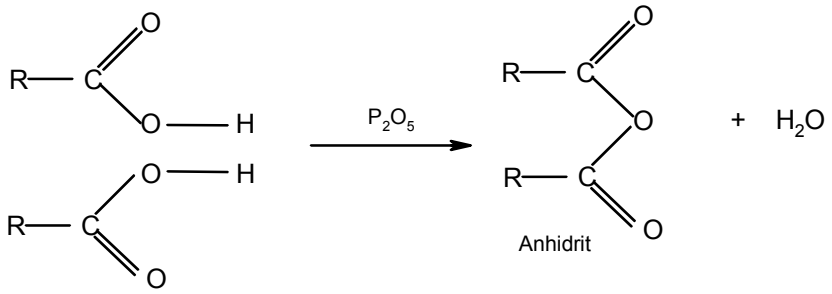
$$R-COOH + PCl_5 \longrightarrow R-COCl + POCl_3 + HCl$$

$$R-COOH + SOCl_2 \longrightarrow R-COCl + HCl + SO_2$$

Ví dụ: $C_6H_5-COOH + PCl_5 \longrightarrow C_6H_5-COCl + POCl_3 + HCl$

♦ **Phản ứng tạo thành anhyđrit**

Khi đun nóng axit có P_2O_5 sẽ xảy ra loại nước giữa hai phân tử axit tạo thành anhyđrit là sản phẩm thế nhóm OH bằng gốc $R-COO^-$:



♦ **Phản ứng tạo thành amit**

Cho tác dụng axit với amoniac tạo thành muối amon. Nhiệt phân muối amon của axit sẽ loại nước tạo thành amit là sản phẩm thế OH của axit bằng nhóm NH_2:

$$R-COOH + NH_3 \longrightarrow R-COONH_4 \xrightarrow{t^oC} R-CONH_2 + H_2O$$

Ví dụ: $C_6H_5-COOH + NH_3 \longrightarrow C_6H_5-COONH_4 \xrightarrow{t^oC} C_6H_5-CONH_2 + H_2O$

c) Phản ứng đêcacboxyl hoá (loại nhóm cacboxyl)

Nhiệt phân hay điện phân muối của axit béo hoặc thơm sẽ loại CO_2 của nhóm cacboxyl tạo thành H – C hay andehit và xeton:

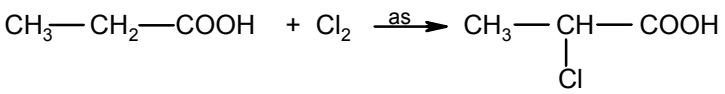
$$R-COOH + NaOH \xrightarrow{t^oC} R-H + Na_2CO_3$$

$$(R-COO)_2Ca \xrightarrow{t^oC} R-CO-R + CaCO_3$$

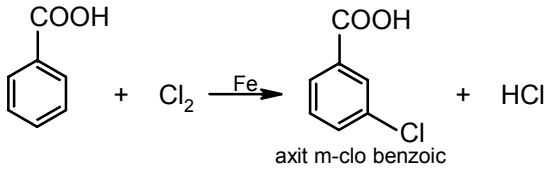
d) Phản ứng ở gốc hiđrocacbon

Đối với axit béo, do ảnh hưởng của nhóm cacboxyl là nhóm hút điện tử gây ra hiệu ứng -I làm cho H đính ở C vị trí α trở nên linh động, dễ bị thế.

Ví dụ: $-\overset{\gamma}{C}H_2-\overset{\beta}{C}H_2-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH$



Đối với gốc H – C thơm thì nhóm thế COOH (nhóm thế loại II) sẽ định hướng nhóm thế tiếp theo vào vị trí meta. Nhóm COOH làm cho nhân thụ động hóa:



6.5.1.4. Phương pháp điều chế

a) Oxy hóa ancol, andehit cho axit cùng số cacbon

$$R-CH_2OH \xrightarrow{[O]} R-CHO \xrightarrow{[O]} R-COOH$$

Ví dụ: $C_6H_5-CH_2OH \xrightarrow{[O]} C_6H_5-CHO \xrightarrow{[O]} C_6H_5-COOH$

b) Oxi hoá các hiđrocacbon

Oxi hoá hiđrocacbon no bằng O_2 của không khí với chất xúc tác (các muối Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+},…) ở P = 7 - 20 atm và đun nóng sẽ thu được axit béo có từ 10 -20 nguyên tử C trong phân tử.

c) Thủy phân dẫn xuất trihalogen

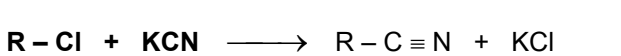
$$R-CCl_3 + 3NaOH \longrightarrow R-C(OH)_3 \xrightarrow{kb} R-COOH$$

d) Tổng hợp qua nitril

Tác dụng dẫn xuất monohalogen với xyanua kali cho nitril:

$$\mathbf{R-Cl} + \mathbf{KCN} \longrightarrow R-C\equiv N + KCl$$

Thuỷ phân nỉtin cho axit:

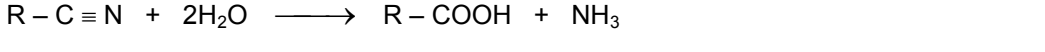


$$R-C\equiv N + 2H_2O \longrightarrow R-COOH + NH_3$$

e) Tổng hợp từ hợp chất cơ magie

Cho tác udngj dẫn xuất hal với Mg trong ete khan sẽ tạo thành hợp chất cơ magiê. Dẫn xuất cơ magiê tác dụng với khí CO_2 tạo thành sản phẩm cộng rồi thuỷ phân cho axit tăng 1 C so với dẫn xuất hal ban đầu:

$$R-Br + Mg \xrightarrow{ete} R-MgBr$$



$$RMgBr + O=C=O \longrightarrow R-COOMgBr \xrightarrow{+H_2O} R-COOH + BrMgOH$$

6.5.1.5. Giới thiệu một số axit cacboxylic tiêu biểu

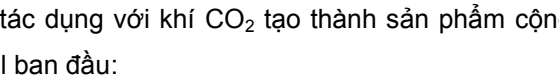
a) Axit fomic, H - COOH

Là chất lỏng, không màu, tan nhiều trong nước, có mùi xốc, nhiệt độ sôi = 100,5^oC.

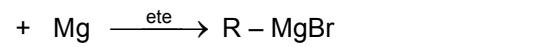
Trong phân tử có nhóm chức anđehit -CHO nên có tính khử mạnh của anđehit.

Axit fomic có trong nọc kiến, trong một số trái cây, trong mồ hôi động vật.

Điều chế: có thể điều chế từ CO và NaOH (cho CO đi qua kiềm nóng)



$$CO + NaOH \xrightarrow{t^oC} HCOONa$$



$$HCOONa + H_2SO_{4(loãng)} \longrightarrow HCOOH + NaHSO_4$$

Axit fomic được dùng làm chất khử trong ngành nhuộm, tổng hợp các hợp chất hữu cơ khác.

b) Axit axetic, CH_3 - COOH

Là chất lỏng, không màu, tan nhiều trong nước, có mùi chua, xốc, nhiệt độ sôi = 118,5^oC.

Dung dịch 5 - 8% là giấm ăn.

Điều chế: ngoài các phương pháp chung, axit axetic còn được điều chế bằng những cách sau.

+ Đi từ axetilen.

+ Cho rượu etylic lên men giấm.

+ Chưng khô gỗ: trong lớp nước có 10% CH_3COOH. Trung hoà bằng vôi thành $(CH_3COO)_2Ca$. Tách muối ra rồi chế hoá bằng H_2SO_4 để thu axit axetic.

Axit axetic được dùng trong công nghiệp thực phẩm, trong công nghiệp dược phẩm và kỹ nghệ sản xuất chất dẻo và tơ nhân tạo.

c) Axit béo có KLPT lớn

Quan trọng nhất là

$C_{15}H_{31}COOH$ $C_{17}H_{35}COOH$

(axit panmitic) (axit stearic)

Cả hai đều có cấu tạo mạch thẳng, không phân nhánh.

Là những chất rắn như sáp, không màu.

Không tan trong nước nhưng tan nhiều trong dung môi hữu cơ.

Phản ứng với kiềm và tan trong dung dịch kiềm.

Muối của các axit này với Mg và kim loại kiềm thổ (Ca, Ba, …) không tan trong nước.

d) Axit oxalic, HOOC - COOH

Là chất tinh thể, thường ở dạng $C_2H_2O_4.2H_2O$.

Khi đun nóng dễ bị mất CO_2:

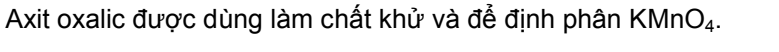
$$HOOC - COOH \xrightarrow{t^0} HCOOH + CO_2$$

Dễ bị oxi hoá:

$$5HOOC - COOH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 10CO_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Axit oxalic được dùng làm chất khử và để định phân $KMnO_4$.

- *Điều chế*



$$2HCOONa \xrightarrow{400^oC} NaOOC - COONa$$

$$NaOOC - COONa + 2HCl \longrightarrow HOOC - COOH + 2NaCl$$

e) Axit ađipic, HOOC - $(CH_2)_4$ - COOH

Dùng để sản xuất nhựa tổng hợp (amit), sợi tổng hợp (nilon)

Điều chế: Oxi hóa xiclohexan (lấy từ dầu mỏ).

f) Axit acrilic, CH_2 = CH - COOH

Là chất lỏng không màu, mùi xốc, tan vô hạn trong nước, tan nhiều trong rượu, ete.

Este của axit acrilic dùng để sản xuất chất dẻo.

Là chất lỏng không màu, tan được trong nước, rượu, ete.

Este của nó với rượu metylic được trùng hợp để chế tạo thuỷ tinh hữu cơ (plexiglat).

g) Axit sorbic, CH_3 - CH = CH - CH = CH - COOH

Chất tinh thể màu trắng, ít tan trong nước.

Dùng để bảo quản thực phẩm.

h) Axit oleic, $CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7$ - COOH

Là chất lỏng như dầu.

Có trong dầu động, thực vật dưới dạng este với glixerin, đặc biệt có tới 80% trong dầu oliu.

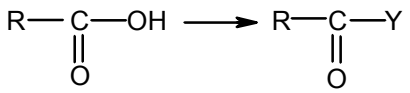
Phản ứng với hiđro tạo thành axit stearic.

Muối oleat của Na, K dùng làm xà phòng giặt. Các oleat của Ca, Mg *không tan trong nước*.

6.5.2. Dẫn xuất của axit cacboxylic

6.5.2.1. Khái niệm chung

Khi thay thế OH ở nhóm cacboxyl của cacboxylic bằng những nhóm thế khác nhau ta được dẫn xuất ở nhóm chức của axit cacboxylic:

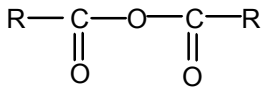


Tuỳ theo bản chất của nhóm thế Y ta có:

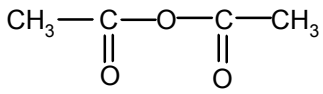
♦ Halogenua axit (hay axyl halogenua): R – COX

Thí dụ: CH_3 – COCl (axetyl clorua) ; C_6H_5 – COCl (benzoyl clorua)

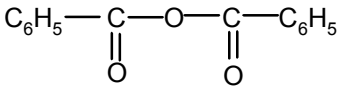
♦ Anhidrit axit:



Thí dụ:



anhidrit axetic



anhidrit bezoic

♦ Este: R – COOR$^{/}$

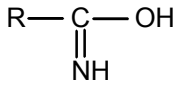
♦ Amit: R – $CONH_2$

Thí dụ: axetamit: CH_3 – $CONH_2$; benzamit: C_6H_5 – $CONH_2$

Các dẫn xuất nêu trên đều có gốc chung là R – CO - gọi là axyl:

H-CO-	CH_3-CO-	CH_3CH_2-CO-	C_6H_5-CO-
Fomyl	axetyl	propionyl	benzoyl

Dẫn xuất ở nhóm chức của axit cacboxylic còn là những sản phẩm thế nguyên tử O trong nhóm cacboxyl, thí dụ axit hiđroxamic:



Hoặc sản phẩm thế cả nguyên tử oxi lẫn nhóm OH trong nhóm cacboxyl, thí dụ nitrin:

R – C ≡ N

6.5.2.2. Tính chất hóa học

Các dẫn xuất của axit cacboxylic có một số phản ứng chung sau đây:

a) Phản ứng thuỷ phân

Các dẫn xuất axit dễ bị thuỷ phân, hồi lại axit cacboxylic, nhất là khi có mặt xúc tác axit hoặc bazơ. Các halogenua axit và anhiđrit thuỷ phân nhanh, không cần xúc tác:

$$R-COY + H_2O \xrightarrow{H^+ \text{hay} OH^-} R-COOH + HY$$

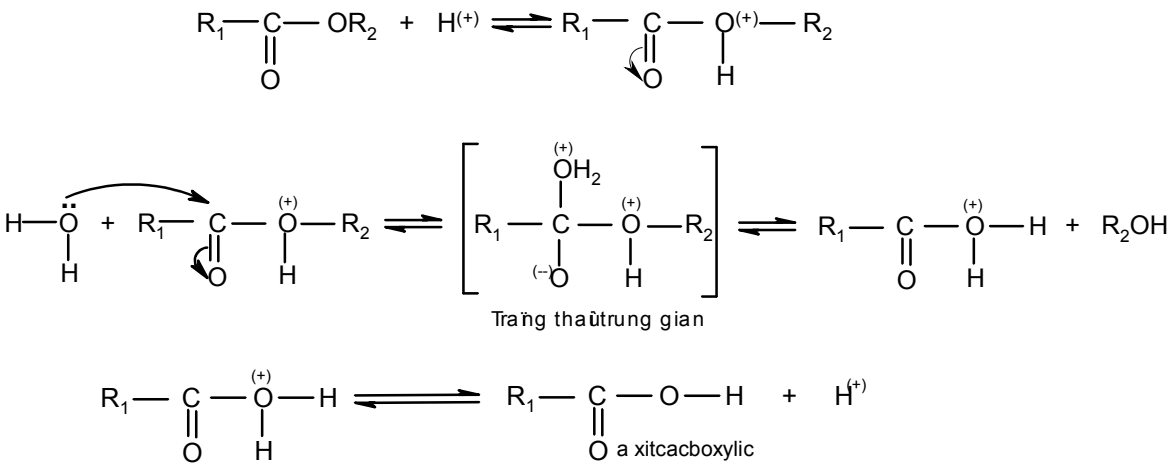
Y có thể là: Hal, OR, NH_2, OCOR.

Khả năng phản ứng của các dẫn xuất của axit cacboxylic giảm theo thứ tự:

$$R-COCl > R-COOCO-R > R-COOR' > RCONH_2$$

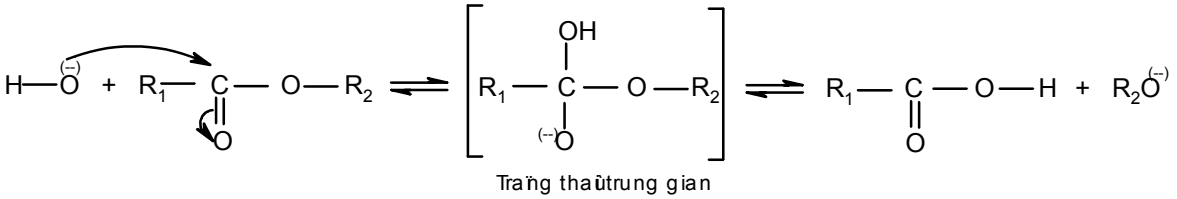
Các phản ứng thuỷ phân đều theo một quy tắc chung, trên cơ sở giải thích có chế phản ứng thuỷ phân este. Thuỷ phân là quá trình thuận nghịch của phản ứng este hóa. Quá trình thuỷ phân có thể được xúc tác bằng axit hoặc bazơ.

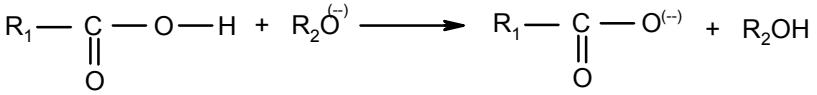
Vai trò của axit là proton hoá este, tạo điều kiện cho tác nhân nucleophin (HOH) dễ dàng tấn công vào nhóm C=O, sinh ra sản phẩm cộng không bền, sản phẩm này chuyển hoá ngay thành axit và ancol:



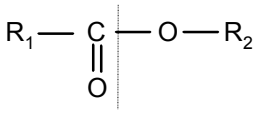
Tất cả các giai đoạn trong sơ đồ phản ứng trên đều là thuận nghịch; vì vậy axit vô cơ vừa xúc tác cho quá trình thuỷ phân lại vừa xúc tác cho quá trình este hóa.

Trong phản ứng thuỷ phân nhờ xúc tác bazơ, ion hiđroxyl HO^- đóng vai trò một tác nhân nucleophin, sẽ tấn công vào nhóm C=O của este. trạng thái trung gian sinh ra có thể trở về trạng thái đầu hay chuyển thành axit và anion ancolat theo những quá trình thuận nghịch. Nhưng ion này là bazơ rất mạnh, nó tác dụng rất nhanh và bất thuận nghịch với axit, cho nên toàn bộ phản ứng thuỷ phân là bất thuận nghịch. Do đó, không thể thực hiện trong môi trường kiềm:



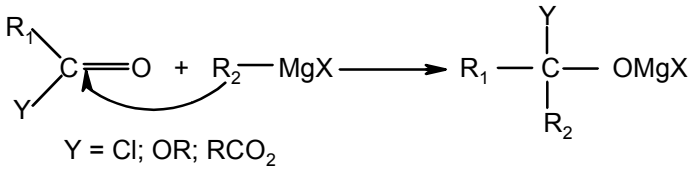


Những phản ứng thuỷ phân ở trên đều là những phản ứng lưỡng phân tử kiểu S_N^2. Phân tử este (và phân tử axit trong quá trình este hóa) bị phân cắt ở liên kết axyl – oxi:



b) Phản ứng với hợp chất cơ kim

Các dẫn xuất của axit đều có thể phản ứng với hợp chất cơ kim (RMgX, RLi), giai đoạn quyết định là sự tấn công của R_2 vào cacbon cacbonyl:



Phản ứng không ngừng ở giai đoạn này mà tiếp tục cho đến khi tạo thành ancol bậc ba

c) Phản ứng oxy hóa

Clo axit, anhiđrit và este có thể bị khử bằng liti nhôm hiđrua để tạo thành ancol bậc một:

$$R - COY \xrightarrow{1.LiAlH_4;2.H^+,H_2O} R - CH_2OH$$

Thí dụ: $R - CONH_2 \xrightarrow{1.LiAlH_4;2.H^+,H_2O} R - CH_2 - NH_2$

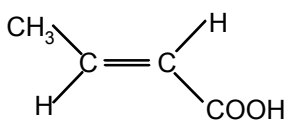
6.5.3. Axit mono và điaxitcacboxylic

a) Axit không no đơn chức

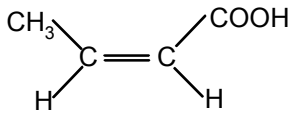
Axit không no là nững axit chứa nối đooi C = C hoặc nối ba C ≡ C trong phân tử.

Axit cacboxylic khôngno có một nối đôi có công thức chung: $C_nH_{2n-1}COOH$. loại đơn giản nhất là axit acrylic: $CH_2 = CH - COOH$.

Ngoài đồng phân về mạch C, về vị trí liên kết bội, axit không no còn có đồng phân hình học cis – trans. Thí dụ:



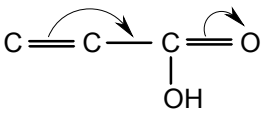
Axit crotonic (trans)



Axit crotonic (cis)

Các axit không nó có đầy đủ tính chất của tất cả các tính chất của nhóm cacboxyl như axit no và có tính chất của nối đôi hay nối ba như trong anken, ankin. Do ảnh hưởng của nối đooi C = C và nối ba C ≡ C có hiệu ứng –I, axit không no có tính axit mạnh hơn axit no tương ứng.

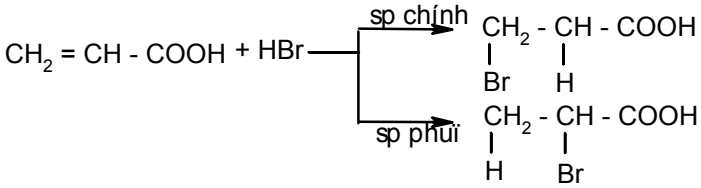
Nối đôi càng gần nhóm COOH, hiệu ứng –I càng tăng, do đó axit càng mạnh. Tuy vậy, nếu nối đôi ở vị trí α, β đối với nhóm cacboxyl thì ngoài hiệu ứng –I còn có hiệu ứng liên hợp +C:



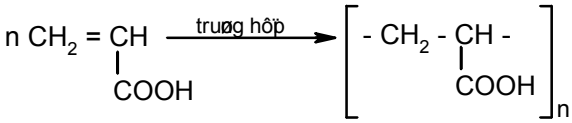
Hiệu ứng +C làm giảm tính axit, do đó axit α, β không no tuy mạnh hơn axit no tương ứng, nhưng không mạnh bằng đồng phân β, γ không no.

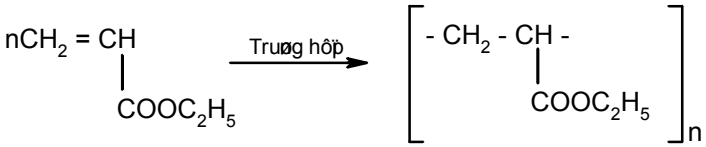
Axit không no có thể cộng tác nhân electrophin vào nối đôi C = C, phản ứng ngược với quy tắc Maccopnhicop và theo kiểu cộng hợp 1,4:

$$CH_2 = CH - COOH + HBr \longrightarrow CHBr - CH_2 - COOH$$



Axit không no và este của nó có khả năng trùng hợp , chẳng hạn axit acrylic trùng hợp cho poliacrylic:





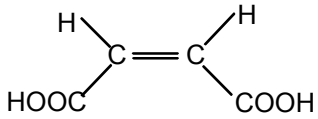
b) Axit đicacboxylic

- **<u>Khái niệm:</u>** là loại axit có hai nhóm cacboxylic ở hai đầu mạch cacbon.

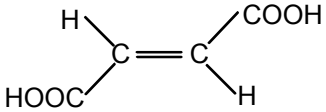
Axit đicacboxylic không no đặc trưng nhất là axit etylen-1,2-điaxitcacboxylic

HCOO – CH = CH – COOH

Tồn tại ở hai dạng đồng phân hình học:



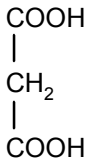
Axit maleic (cis)
(ñoä)



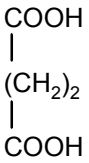
Axit maleic (trans)
(Khoâng ñoä)

Axit amelic không có trong tự nhiên, nó được điều chế bằng cách oxy hóa benzen hoặc oxy hoá hỗn hợp n-buten.

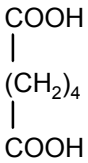
Ngoài ra còn có một số điaxit thường gặp:



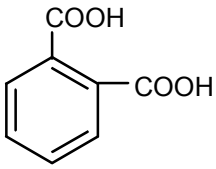
Axit maloic



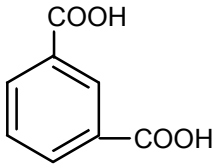
Axit sucxinic



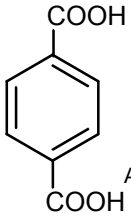
Axit adipic



Axit o-phtalic



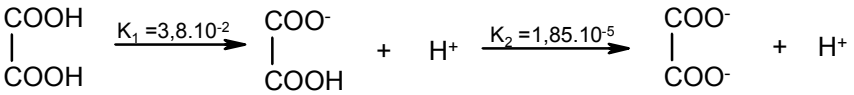
Axit m-phtalic



Axit p-phtalic

♦ **Tính chất:**

Tính chất điaxit tương tự như monoaxxit, song do trong phân tử của nó có chứa hai nhóm COOH nên các phản ứng thường xảy ra theo hai giai đoạn:



Axit hai chức có tính axit cao hơn axit đơn chức do ảnh hưởng của hai nhóm cacboxyl với nhau (có hiệu ứng âm). Trong axit béo, axit oxalic là axit mạnh nhất, nếu mạch giữa hai nhóm cacboxyl tăng lên thì tính axit giảm dần.

- Phản ứng của este malonat: vì có nhóm CH_2 ở giữa hai nhóm COOH nên H của nó linh động. Người ta dùng nó để tổng hợp nhiều hợp chất hữu cơ khác.

6.5.4. Lipit

Lipit là tên gọi chung bao gồm các chất béo và các chất tương tự chất béo gọi là lipoit. Các chất lipit lại chia thành nhiều nhóm nhỏ như photphatit, xerebrozit, sáp.

a) Chất béo

Chất béo (nguồn gốc động vật, thực vật) là este của glixerin với axit béo (axit hữu cơ một lần axit mạch thẳng, khối lượng phân tử lớn).

Các chất béo được gọi chung là *glixerit*.

Công thức tổng quát của chất béo.

- CTCT:

$$\begin{array}{l} CH_2-OCOR_1 \\ | \\ CH-OCOR_2 \\ | \\ CH_2-OCOR_3 \end{array}$$

Vôi R_1, R_2, R_3 là gốc H - C

Nếu R_1, R_2, R_3 là gốc H - C → no: mỡ (TT rắn); → không no: dầu (TT lỏng)

Một số axit béo thường gặp.

Axit panmitic: $C_{15}H_{31}$ – COOH

Axit stearic: $C_{17}H_{35}$ – COOH

Axit oleic: $C_{17}H_{33}$ – COOH (có một nối đôi)

Hai axit sau đây có nhiều nối đôi cũng thường gặp trong dầu:

Axit linoleic: $C_{17}H_{31}$ – COOH (có hai nối đôi)

Axit linolenoic: $C_{17}H_{29}$ – COOH (có ba nối đôi)

Thường gặp các glixerit pha tạp. *Ví dụ*:

$$\begin{array}{l} CH_2-OCOC_{15}H_{31} \\ | \\ CH-OCOC_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2-OCOC_{17}H_{35} \end{array}$$

Trong chất béo, ngoài este của glixerin với axit béo còn có một lượng nhỏ *axit ở dạng tự do* được đặc trưng bởi *chỉ số axit*.

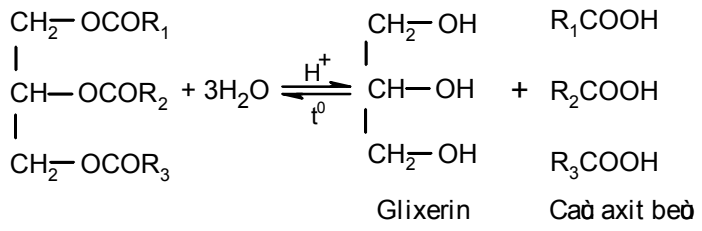
Chỉ số axit của một chất béo là số miligam KOH cần thiết để trung hoà axit tự do trong một gam chất béo.

Ví dụ: Một chất béo có chỉ số axit bằng 9 (Nghĩa là để trung hoà 1 gam chất béo cần 9 mg KOH)

♦ **<u>Tính chất của chất béo:</u>**

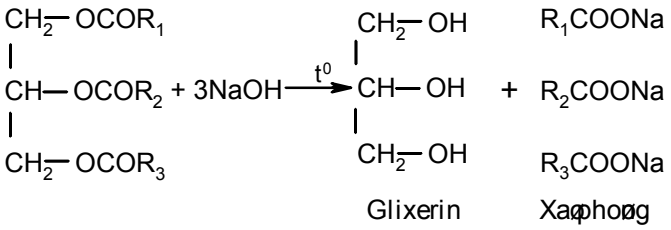
- Phản ứng thuỷ phân**:** Chất béo ít tan trong nước nên không bị thuỷ phân bởi nước lạnh hay nước sôi.

Để thuỷ phân chất béo phải đun nóng trong nước ở áp suất cao (25atm) để đạt đến nhiệt độ cao (220°C):



Có thể dùng axit vô cơ (axit sunfuric loãng) để tăng tốc độ phản ứng thuỷ phân. Axit béo không tan trong nước, được tách ra.

- Phản ứng xà phòng hoá: Nấu chất béo với kiềm

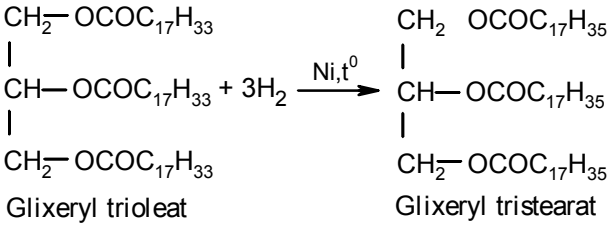


Các muối tạo thành là xà phòng tan trong dung dịch. Khi thêm NaCl vào hỗn hợp phản ứng, xà phòng sẽ nổi lên thành lớp, đông đặc. Glixerin tan trong dung dịch được tách bằng cách chưng phân đoạn.

- Phản ứng cộng của glixerit chưa no, biến dầu thành mỡ.

Quan trọng nhất là phản ứng cộng hiđro (sự hiđro hoá) biến glixerit chưa no (dầu) thành glixerit no (mỡ).

Ví dụ:



- Các glixerit chưa no dễ bị oxi hoá ở chỗ nối đôi.

Làm mất màu dung dịch $KMnO_4$.

Bị oxi hoá bởi oxi của không khí.

b) Sáp

Sáp có thành phần chủ yếu là este của axit monocacboxxylic no hay không no với các ancol đơn chức, trong đó phần lớn lag axit và ancol có số C chẵn (C_{16} – C_{36}). Ngoài ra, sáp còn chứa các axit và ancol tự do và cả H – C nữa.

Trong các chất phụ kèm theo ssáp, đáng chú ý là stearin và các chất màu loại carotenoit.

Sáp thực vật là những lớp mỏng trên lá, qủa, thân, làm chất bảo vệ, ngăn ngừa vi khuẩn có hại và sự mất nước.

Sáp động vật, trước hết kể đến sáp cá voi, sáp ong.

Sáp cá có trong dầu cá voi, thành phần chủ yếu là este xetyl panmitat $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$.

Sáp ong có chứa este của ancol C_{24} – C_{34} và các axit cao, thí dụ este mirtixyl panmitat $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$, ...

c) Xà phòng và chất giặt rửa

Ngoài xà phòng thường, hiện nay người ta còn dùng nhiều loại chất tẩy rửa tổng hợp khác nhau. Đó cũng là những chất hoạt động bề mặt, thuộc mấy loại sau.

- Những chất tẩy rửa sinh ion (iongen)

Phân tử gồm gốc hiđrocacbon R và nhóm phân cực. Ngoài loại R - COONa, còn có những chất hoạt động bề mặt nhờ ion phức tạp.

Ví dụ:

Các ankyl sunfat: R - O - SO_3Na (R có > 11C)

Các ankyl sunfonat: R - SO_3Na, điều chế bằng cách.

$$R-H + HO-SO_2-OH \longrightarrow R-SO_2-OH \xrightarrow{NaOH} R-SO_3Na$$

(R có 10 - 20 nguyên tử C)

Các ankyl aryl sunfonat:

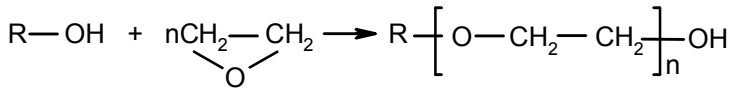
$$R-C_6H_4-SO_3Na$$

Những chất hoạt động bề mặt nhờ cation phức tạp. *Ví dụ :*

$$C_{18}H_{37}NH_3-Cl \qquad C_{16}H_{33}(CH_3)_3N-Cl$$

Những chất tẩy rửa không sinh ion

Phân tử chứa gốc R không phân cực và các nhóm phân cực như -OH, -O- (ete). *Ví dụ*:



R : có thể có tới 18C,

n : có thể bằng 6 - 30 tuỳ theo công dụng.

Các chất tẩy rửa trên vẫn giữ được tác dụng tẩy rửa cả trong môi trường axit và nước cứng.

6.6. Amin

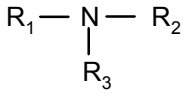
6.6.1. Khái niệm về amin

Amin là dẫn xuất của NH_3 khi thay thế một hay nhiều nguyên tử H bằng gốc hiđrocacbon.

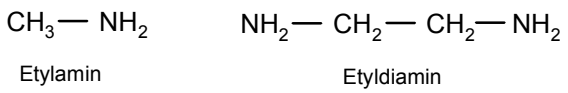
Cũng có thể xem amin như dẫn xuất của hiđrocacbon khi thay thế nguyên tử H bằng nhóm NH_2. Phân loại: bậc của amin:

Amin bậc một: R – NH_2

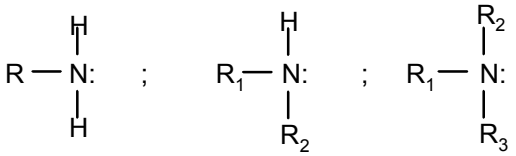
Amin bậc hai: R – NH – $R^{/}$

Amin b.3 

Tùy theo số nhóm NH_2 ta có monoamin, điamin,… *Ví dụ*:



Trong phân tử amin (giống trong phân tử NH_3), nguyên tử N có 1 cặp electron không phân chia.



Vì thế amin có khả năng kết hợp proton (H^+), thể hiện tính bazơ.

Nếu R là gốc no mạch hở, có khuynh hướng đẩy electron, làm tăng điện tích âm ở N, làm tăng khả năng kết hợp H^+, nghĩa là làm tăng tính bazơ. *Amin bậc cao có tính bazơ mạnh hơn amin bậc thấp*.

Nếu R là nhân benzen, có khuynh hướng hút electron, ngược lại làm giảm tính bazơ của amin (tính bazơ yếu hơn NH_3)

6.6.2. Tính chất vật lý

a) Các amin mạch hở: Những chất đơn giản nhất (CH_3 - NH_2, C_2H_5 - NH_2) là những chất khí, tan nhiều trong nước, có mùi đặc trưng giống NH_3.

Khi khối lượng phân tử tăng dần, các amin chuyển dần sang lỏng và rắn, độ tan trong nước cũng giảm dần.

Ví dụ.

Chất :	CH_3CH_2,	$(CH_3)_2NH$,	$C_2H_5NH_2$,	$C_2H_4(NH_2)_2$
Nhiệt độ sôi	-6,3°C	+6,9°C	+16,6°C	+116,5°C

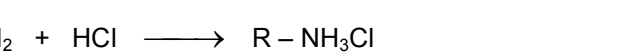
b) Các amin thơm: là những chất lỏng hoặc chất tinh thể, có nhiệt độ sôi cao, mùi đặc trưng, ít tan trong nước.

6.6.3. Tính chất hoá học

Nói chung amin là những bazơ yếu, có phản ứng tương tự NH_3.

a) *Tính bazơ*

- *Các amin mạch hở* tan được trong nước cho dung dịch có tính bazơ.

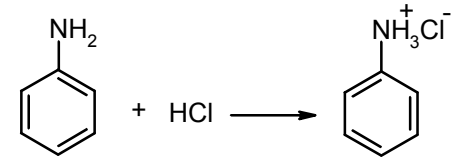


$$C_2H_5 - NH_2 + H_2O \longrightarrow C_2H_5 - NH_3^+ + OH^-$$

Do đó *làm quỳ có màu xanh*.

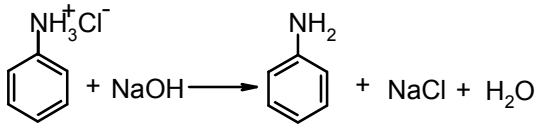
- *Anilin* (C_6H_5 - NH_2) và các amin thơm khác do tan ít trong nước, không làm xanh giấy quỳ.

- *Phản ứng với axit tạo thành muối*.



$$R - NH_2 + HCl \longrightarrow R - NH_3Cl$$

Các muối của amin là chất tinh thể, tan nhiều trong nước. Khi cho các muối này tác dụng với kiềm mạnh lại giải phóng amin.

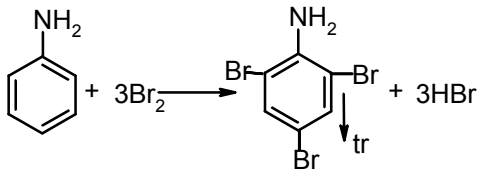


b) *Các điamin*: Các điamin có thể tham gia phản ứng trùng ngưng với các điaxit tạo thành polime.

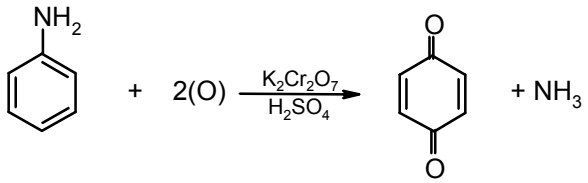
c) *Amin thơm*:

- Nhóm NH_2 có ảnh hưởng hoạt hoá nhân thơm và định hướng thế vào vị trí o-, p-.

Ví dụ:

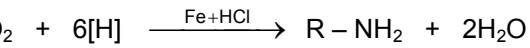


- Do ảnh hưởng của nhóm NH_2, tính bền của nhân benzen giảm xuống, dễ bị oxi hoá (ví dụ bằng hỗn hợp $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) cho nhiều sản phẩm khác nhau. Ví dụ:



6.6.4. Phương pháp điều chế

a) *Khử hợp chất nitro bằng hiđro mới sinh*:



$$R - NO_2 + 6[H] \xrightarrow{Fe+HCl} R - NH_2 + 2H_2O$$

b) *Phản ứng giữa NH_3 với R - X* (X = Cl, Br, I)

$$R-I + 2NH_3 \longrightarrow R-NH_2 + NH_4I$$

Phản ứng có thể tiếp tục cho amin bậc cao:

$$NH_3 + R_1-NH_2 + R_2-I \longrightarrow R_1-NH-R_2 + NH_4I$$

c) *Phương pháp Sabatie*

$$R-OH + NH_3 \xrightarrow{350^oC} R-NH_2 + H_2O$$

6.6.5. Giới thiệu một số amin

a) Metylamin $CH_3 - NH_2$

Là chất khí, có mùi giống NH_3, tan nhiều trong nước, trong rượu và ete.

b) Etylamin $C_2H_5 - NH_2$

Là chất khí (nhiệt độ sôi bằng 16,6^{o}C), tan vô hạn trong nước, tan được trong rượu, ete.

c) Hecxametylđiamin $H_2N - (CH_2)_6 - NH_2$:

Là chất tinh thể, nhiệt độ sôi = 42°C.

Được dùng để chế nhựa tổng hợp poliamit, sợi tổng hợp.

d) Anilin $C_6H_5 - NH_2$:

Là chất lỏng như dầu, nhiệt độ sôi = 184,4^{o}C. Độc, có mùi đặc trưng. ít tan trong nước nhưng tan tốt trong axit do tạo thành muối. Để trong không khí bị oxi hoá có màu vàng rồi màu nâu. Dùng để sản xuất thuốc nhuộm.

e) Toluđin $CH_3 - C_6H_4 - NH_2$

Dạng ortho và meta là chất lỏng. Dạng para là chất kết tinh.

Điều chế bằng cách khử nitrotoluen.

6.6.6. Muối điazo thơm

a) Khái niệm

Hợp chất điazo có công thức chung $C_6H_5N_2X$

Trong đó X là: Cl^-, HSO_4^-, NH_3^-, OH^-, ^-OMe, ...

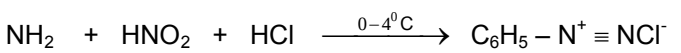
Công thức cấu tạo có hai dạng cấu tao:

$C_6H_5 - N = N - X$ (1):hợp chất điazo thật ; $C_6H_5 - N^+ \equiv N - X^-$ (2): muối điazo

Thực tế chứng minh rằng hợp chất điazo có tính dẫn điện. Nó là một muối amonium bậc 4. Điện tích dương ion điazon ở nguyên tử N nối với gốc phenyl (công thức 2). Công thức cổ điển của hợp chất điazoni (công thức 1) không phản ánh được đặc tính muối của hợpc chất này.

b) Điều chế

Hợp chất điazo thơm được điều chế bằng cách điazo hóa hợp chất amin thơm bằng axit nitơ và axit vô cơ khác như HCl, H_2SO_4 ở 0 – 4^{0}C.



$$C_6H_5 - NH_2 + HNO_2 + HCl \xrightarrow{0-4^0C} C_6H_5 - N^+ \equiv NCl^-$$

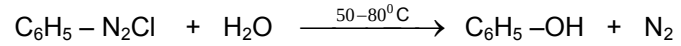
c) Hoá tính

Hợp chất điazo thuộc loại hợp chất hữu cơ có khả năng hoạt động hoá học lớn nhất. Từ hợp chất điazo ta có thể điều chế hầu hết các hợp chất thơm khác chỉ trừ andehit và xeton thơm.

Các phản ứng của hợp chất điazo có thể chia làm hai loại:

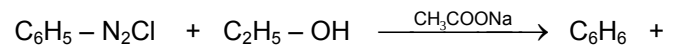
♦ **<u>Phản ứng thoát nitơ</u>**

- Phản ứng thuỷ phân: Điazo hoá amin bậc 1 ở nhiệt độ thấp (0 – 4^0C) ta nhận được dd muối điazonium. Khi nấu nóng dd (50 – 80^0C) hoặc đun sôi thì quan sát thấy nitơ thoát ra mãnh liệt và ta thu được phenol.



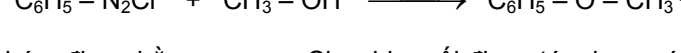
$$C_6H_5 - N_2Cl + H_2O \xrightarrow{50-80^0C} C_6H_5 - OH + N_2 + HCl$$

- Thế nhóm điazo bằng H: Cho dd muối điazo tác dụng với một số hợp chất có tính khử sẽ xảy ra phản ứng thay thế nhóm điazo bằng H. Thí dụ:



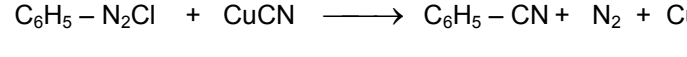
$$C_6H_5 - N_2Cl + C_2H_5 - OH \xrightarrow{CH_3COONa} C_6H_6 + N_2 + CH_3CHO + HCl$$

- Thế nhóm điazo bằng nhóm alkoxyl (-OR): Đun nóng rượu với hợp chất điazo cho ta ete



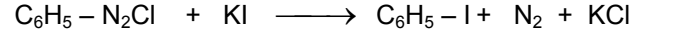
$$C_6H_5 - N_2Cl + CH_3 - OH \xrightarrow{t^0C} C_6H_5 - O - CH_3 + N_2 + HCl$$

- Thế nhóm điazo bằng xyanua: Cho dd muối điazo tác dụng với CuCN thu được hợp chất nitrin:



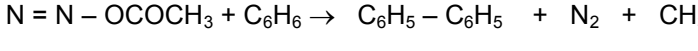
$$C_6H_5 - N_2Cl + CuCN \longrightarrow C_6H_5 - CN + N_2 + CuCl$$

- Thế nhóm điazo bằng halogen: Khi đun nóng dd muối điazo với KI sẽ thu được iod benzen:



$$C_6H_5 - N_2Cl + KI \longrightarrow C_6H_5 - I + N_2 + KCl$$

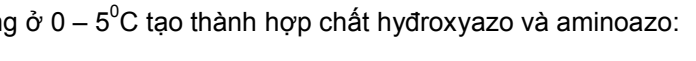
- Thế nhóm điazo bằng nhân benzen: chế hoá muối điazo bằng NaOH hoặc CH_3COONa với hợp chất H – C thơm thì sẽ thu được hợp chất điaryl:



$$C_6H_5 - N = N - OCOCH_3 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 - C_6H_5 + N_2 + CH_3COOH$$

♦ **<u>Phản ứng không thoát nitơ:</u>**

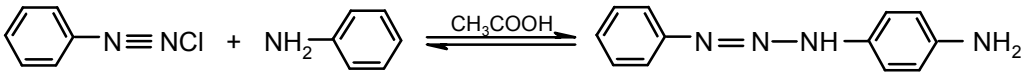
- Phản ứng ghép azo: muối điazo dễ dàng phản ứng với phenol, amin thơm và các dẫn xuất của chúng ở 0 – 5^0C tạo thành hợp chất hyđroxyazo và aminoazo:



$$C_6H_5 - N_2Cl + C_6H_5 - OH \xrightarrow{NaOH} C_6H_5 - N \equiv N - C_6H_4 - OH + HCl$$

p-hyđroxy azobenzen

- Phản ứng tạo hợp chất dị vòng điazo aminobenzen: một số amin bậc 1 và bậc 2 ngưng tụ với hợp chất điazo tại nguyên tử N, mà không ở nguyên tử C vòng benzen như amin bậc 3, tạo thành hợp chất điazo aminobenzen:



điazo aminobenzen

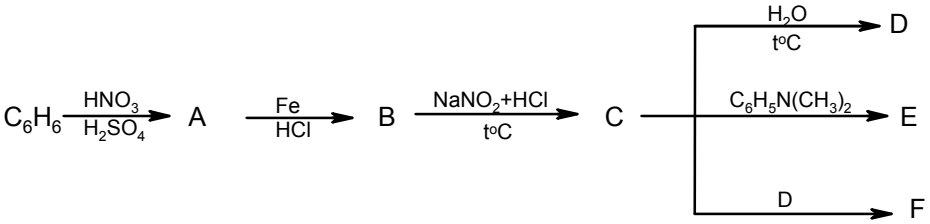
- Khử thành hiđrazin: khử muối điazo bằng $NaHSO_3$, sau đó thuỷ phân sẽ nhận được phenyl hyđrazin:

$$C_6H_5 - N_2Cl + 2NaHSO_3 + 2H_2O \xrightarrow{-100^0C} C_6H_5 - NH - NHH_2 + 2NaHSO_4 + HCl$$

phenyl hyđrazin

BÀI TẬP

Viết đầy đủ các phương trình phản ứng theo sơ đồ sau:



Chương 7: HỢP CHẤT HỮU CƠ TẠP CHỨC

7.1. Hiđroxiaxit

Hợp chất tạp chức: Trong phân tử có nhiều nhóm chức khác nhau.

Ví dụ: các aminoaxit

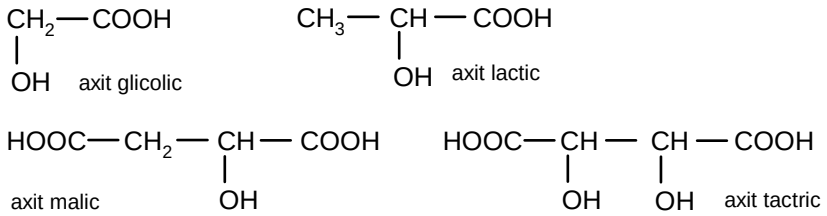
H_2N - R - COOH, HO - CH_2 - CH_2 - CHO,…

Các hiđroxiaxit được chia làm hai nhóm lớn: các hợp chất có chứa nhóm hiđroxi nối với mạch không vòng hay với mạch nhánh của vòng thơm và các hợp chất có chứa nhóm hiđroxi nối trực tiếp với vòng thơm (hay axit phenolcacboxylic)

7.1.1. Hiđroxiaxit dãy béo

Nhiều hiđroxiaxit có trong thiên nhiên và được gọi theo tên thông thường. Axit glicolic có trong thành phần nước ép cây mía.

Axit lactic lần đầu tiên được phân lập từ sữa chua. Nhiều hiđroxiaxit quan trọng là axit đicacboxylic, như axit malic có trong nước ép trái cây, axit tactric có trong cặn rượu vang.

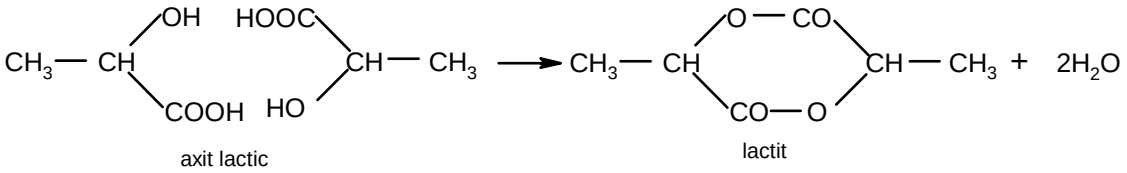


Đa số các hiđroxiaxit đều có C^* trong phân tử, nên tồn tại đồng phân quang học.

a) Tính chất hoá học

Tuỳ thuộc vào vị trí của nhóm OH, các hiđroxiaxit dễ dàng mất nước, tạo thành hợp chất hoàn toàn khác nhau:

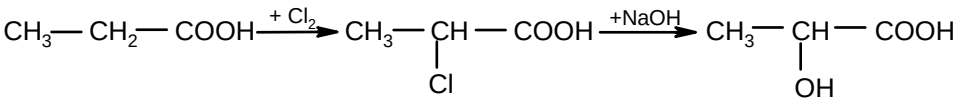
Khi đun nóng, hai phân tử α-hiđroxiaxit dễ dàng mất nước tạo thành este vòng được gọi là lactit:

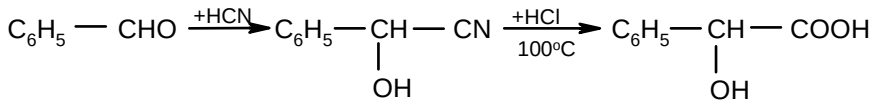


Lactit là chất rắn kết tinh, đun sôi với nước và có mặt của axit hay kiềm nó bị xà phòng hóa và tạo thành hiđroxiaxit ban đầu.

b) Phương pháp điều chế

Các α-hiđroxiaxit thường được điều ché bằng cách thuỷ phân α-halogenaxit hoặc thuỷ phân hợp chất xianhiđrin. Thí dụ:

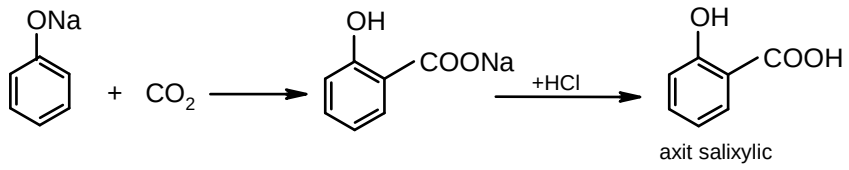




7.1.2. Hiđroxiaxit dãy thơm

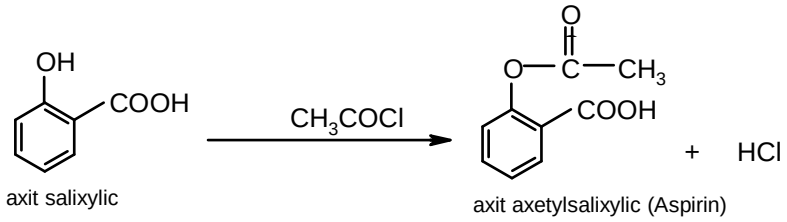
Hiđroxit dãy thơm tiêu biểu và quan trọng nhất là axit salixylic (axit 2-hiđroxi benzoic). Nó tồn tại trong thiên nhiên dưới dạng este trong thành phần của một số tinh dầu.

Điều chế: từ natri phenolat và CO_2 ở nhiệt độ 120 – 140^{0}C theo phản ứng:



Axit salixilic có nhiều ứng dụng, dùng làm điều chế chất thơm, làm chất khử trùng trong y học, dưới dạng natri salixylat làm chất bảo quản thực phẩm.

Dẫn xuất axetyl của axit salixylic được gọi là aspirin, là một loại thuốc giảm sốt và giảm đau thần kinh tốt:

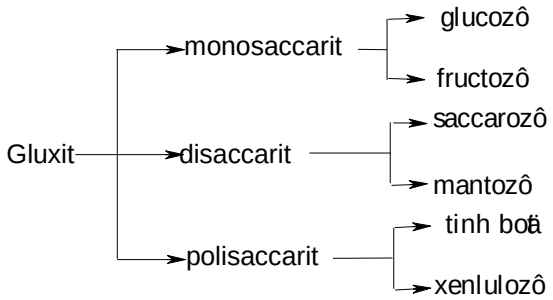


7.2. Gluxit

Gluxit (saccarit) là các polihiđroxiandehit và polihiđroxixeton. Gluxit là tên gọi một loại hợp chất hữu cơ rất phổ biến trong cơ thể sinh vật

Công thức phân tử $C_n(H_2O)_m$.

Các chất gluxit được phân làm 3 loại.



- *Monosaccarrit* là những gluxit đơn giản nhất, không bị thuỷ phân thành những gluxit đơn giản hơn. Ví dụ: glucozơ, fructozơ ($C_6H_{12}O_6$), ribozơ ($C_5H_{10}O_5$)

- *Oligosaccarit* là những sản phẩm ngưng tụ từ 2 đến 10 phân tử monosaccarit với sự tách bớt nước. Quan trọng nhất là các đisaccarit hay điozơ có công thức chung $C_{12}H_{22}O_{11}$. Các đisaccarit này bị thuỷ phân tạo thành 2 phân tử monosaccarit. Ví dụ thuỷ phân saccarozơ.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

- *Polisaccarit* là những hợp chất cao phân tử. Khi bị thủy phân, polisaccarit tạo thành một số lớn phân tử monosaccarit.

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+} nC_6H_{12}O_6$$

Ví dụ: Tinh bột, xenlulozơ, glicogen đều có công thức chung là $(C_6H_{10}O_5)_n$.

7.2.1. Monosaccarit

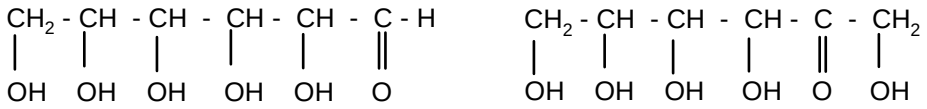
a) Khái niệm, phân loại và cấu trúc

Monosaccarit là những gluxit không thể thuỷ phân được.

Tuỳ thuộc vào nhóm C=O nằm ở dưới dạng andehit hay xeton, các monosaccarit được phân chia thành andozơ (có nhóm andehit) và xetozơ (có nhóm xeton)

Công thức phân tử: $C_6H_{12}O_6$

Công thức cấu tạo:



andozô Xetozô

Tuỳ theo số nguyên tử cacbon trong phân tử, monosaccarit (anđozơ và xetozơ) được gọi là triozơ (3C), tetrozơ (4C), pentozơ (5C), hexozơ (6C), heptozơ (7C). Những monosaccarit quan trọng đều là hexozơ và sau đó là pentozơ. Ví dụ: glucozơ, frutozơ,…

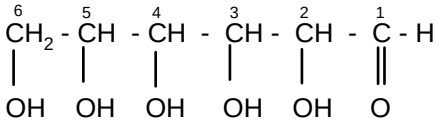
Ngoài đồng phân cấu tạo (anđozơ và xetozơ), monossaccarit còn có đồng phân không gian gọi là đồng phân quang học, mỗi đồng phân không gian lại có tên riêng.

♦ **<u>Cấu tạo dạng mạch hở của glucozơ.</u>**

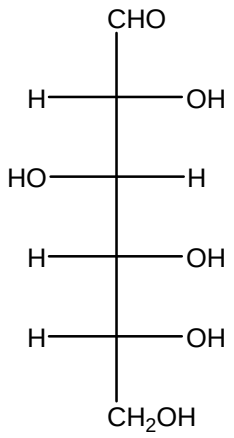
- Glucozơ tham gia phản ứng tráng bạc và khử được Cu^{2+}, do vậy phân tử phải có nhóm chức anđehit (-CH = O).

- Glucozơ tác dụng với $(CH_3CO)_2O$ sinh ra pentaeste $C_6H_7O(OCOCH_3)_5$, chứng tỏ trong phân tử có 5 nhóm -OH; các nhóm -OH đó có thể tạo phức chất màu xanh lam khi tác dụng với $Cu(OH)_2$ (tương tự như glixerin).

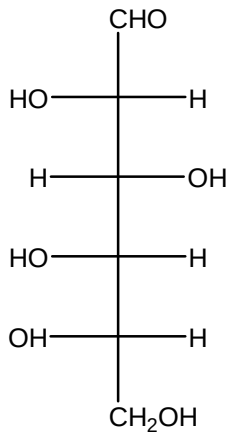
- Từ các kết quả thực nghiệm, người ta thấy rằng glucozơ là một pentahiđroxi anđehit có mạch thẳng không phân nhánh.



Do sự phân bố khác nhau của các nhóm -OH trong không gian, glucozơ có nhiều đồng phân không gian. Glucozơ thiên nhiên, được gọi là D-glucozơ (có nhóm -OH tại C_5 ở bên phải) để phân biệt với một đồng phân điều chế trong phòng thí nghiệm là L-glucozơ (nhóm -O đó ở bên trái). Công thức cấu trúc như sau:



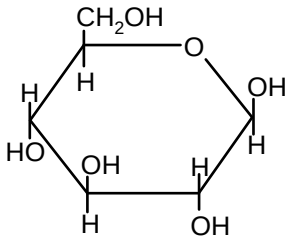
D-Glucozo



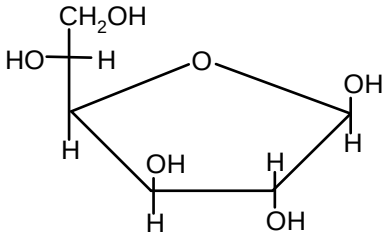
L -Glucozo

♦ **<u>Cấu trúc dạng mạch vòng của glucozơ</u>**

Ngoài dạng mạch hở, glucozơ còn có các dạng mạch vòng 6 cạnh hoặc 5 cạnh. Glucozơ vòng 6 cạnh được gọi là glucopiranozơ vì vòng này có dạng của dị vòng piran, còn vòng 5 cạnh được gọi là glucofuranozơ vì có dạng dị vòng furan.



Glucopiranozo

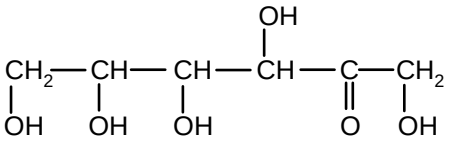


Glucofuranozo

Glucopiranozơ bền hơn rất nhiều so với glucofuranzơ.

♦ **<u>Cấu trúc phân tử fructozơ</u>**

Fructozơ trong thiên nhiên được gọi là D-fructozơ, có công thức cấu trúc.



b) Tính chất vật lý - trạng thái tự nhiên

Monosaccarit là những chất không màu, có vị ngọt, dễ tan trong nước, không tan trong dung môi hữu cơ, có khả năng làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực sang phải và hoặc sang trái.

Trong thiên nhiên, glucozơ có trong hầu hết các bộ phận cơ thể thực vật: rễ, lá, hoa… và nhất là trong quả chính. Glucozơ cũng có trong cơ thể người, động vật.

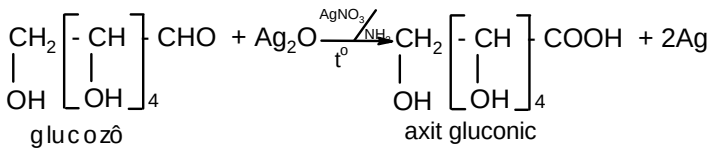
Fructozơ ở trạng thái tự do trong quả cây, mật ong. Vị ngọt của mật ong chủ yếu do fructozơ.

c) Tính chất hoá học

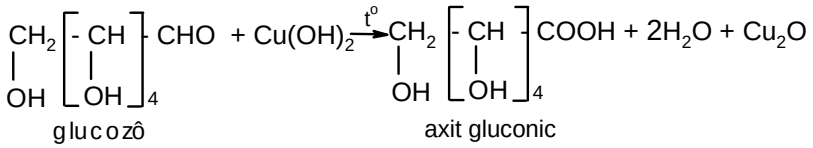
♦ **<u>Phản ứng của nhóm anđehit</u>** - CH = O

Phản ứng oxi hoá nhóm chức anđehit thành nhóm chức axit. Khi đó glucozơ trở thành axit gluconic.

+ Phản ứng tráng gương.



+ Phản ứng với $Cu(OH)_2$ (trong môi trường kiềm)

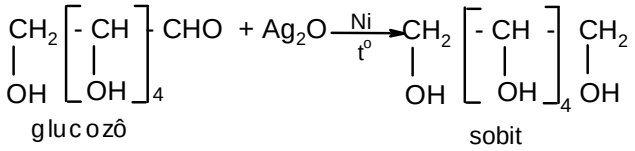


(màu đỏ gạch)

+ Phản ứng oxi hoá trong môi trường trung tính và axit, ví dụ bằng HOBr:

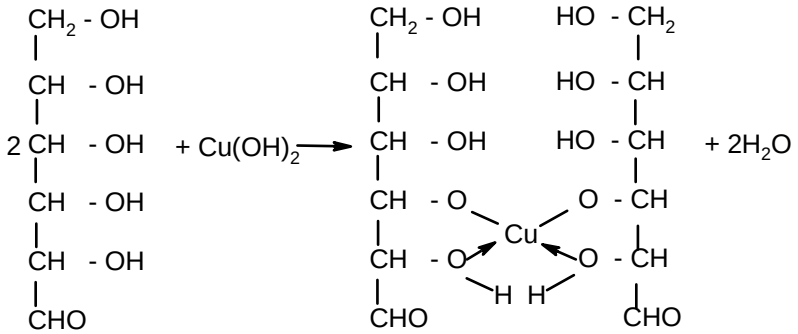
$$CH_2OH – (CHOH)_4 – CHO + HOBr \rightarrow CH_2OH – (CHOH)_4 – COOH + HBr$$

+ Phản ứng khử nhóm -CHO tạo ra rượu 6 lần rượu.

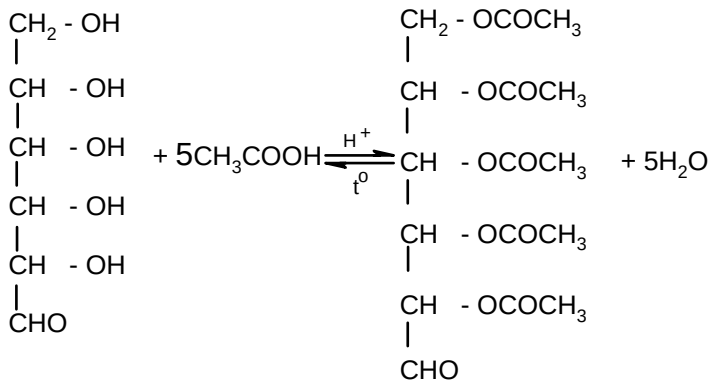


♦ **<u>Phản ứng của các nhóm -OH</u>**

- Phản ứng với $Cu(OH)_2$ cho dung dịch màu xanh lam.

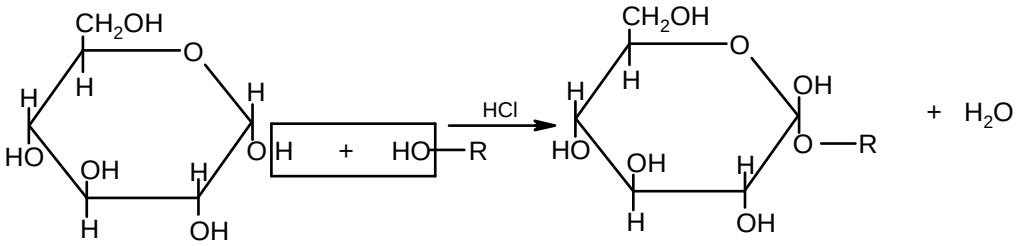


- Tạo este có chứa 5 gốc axit một lần axit. Ví dụ glucozơ phản ứng với axit axetic CH_3COOH tạo thành pentaaxetyl glucozơ :



♦ **<u>Phản ứng của glucozơ dạng vòng:</u>**

Nhóm OH ở nguyên tr C_1 trong phân tử glucozơ dạng vòng linh động hơn các nhóm OH khác nên dễ dàng tạo ete với các phân tử rượu khác (ví dụ với CH_3OH) tạo thành glucozit:



♦ **<u>Phản ứng lên men</u>**

Dưới tác dụng của các chất xúc tác men do vi sinh vật tiết ra, chất đường bị phân tích thành các sản phẩm khác. Các chất men khác nhau gây ra những quá trình lên men khác nhau.

Ví dụ:

- *Lên men etylic* tạo thành rượu etylic.

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{LM röôïu}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

- *Lên men butyric* tạo thành axit butyric:

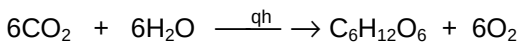
$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{LM:butylric}} CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH + 2H_2 + 2CO_2$$

- *Lên men lactic* tạo thành axit lactic:

$$\underset{\text{glucozô}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{LM lactic}} 2CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - COOH \quad \text{axit lactic}$$

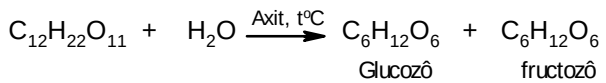
d) Điều chế

- *Quá trình quang hợp* của cây xanh dưới tác dụng của bức xạ mặt trời, tạo thành glucozơ và các monosaccarit khác:

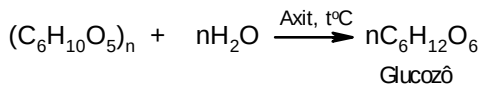


$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{qh} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

- *Thuỷ phân đi, polisaccarit* có trong thiên nhiên (như saccarozơ, tinh bột, xenlulozơ…) dưới tác dụng của axit vô cơ hay men.



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{Axit,\ t^oC} \underset{\text{Glucozô}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fructozô}}{C_6H_{12}O_6}$$



$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{Axit,\ t^oC} \underset{\text{Glucozô}}{nC_6H_{12}O_6}$$

- *Trùng hợp anđehit fomic*

$$6HCHO \xrightarrow{Ca(OH)_2} C_6H_{12}O_6$$

7.2.2. Đisaccarit

Đisaccarit là loại gluxit phức tạp hơn, khi thuỷ phân cho hai phân tử monosaccarit.

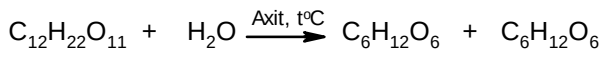
Những monosaccarit tiêu biểu và quan trọng là saccarozơ, mantozơ, lactozơ đều có công thức phân tử $C_{12}H_{22}O_{11}$.

a) Tính chất vật lý

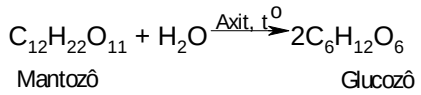
Tất cả các đisaccarit đều là những chất không màu, kết tinh được và tan tốt trong nước.

b) Tính chất hóa học

♦ **<u>Phản ứng thuỷ phân</u>**



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{Axit,\ t^oC} \underset{\text{Glucozô}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fructozô}}{C_6H_{12}O_6}$$



$$\underset{\text{Mantozô}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{Axit,\ t^o} \underset{\text{Glucozô}}{2C_6H_{12}O_6}$$

♦ **<u>Phản ứng của nhóm anđehit</u>**

- Saccarozơ không có nhóm chức anđehit nên không tham gia phản ứng tráng gương và phản ứng với $Cu(OH)_2$.

- Mantozơ và lactozơ khi hoà tan trong dung dịch chuyển một phần sang dạng tautome có nhóm chức anđehit nên có phản ứng tráng gương và phản ứng với $Cu(OH)_2$.

♦ **<u>Phản ứng với hiđroxit kim loại</u>** (tác dụng với $Cu(OH)_2$) và tham gia phản ứng tạo ete và este (phản ứng của rượu nhiều lần rượu).

c) Điều chế

Các đisaccarit được điều chế từ các nguồn nguyên liệu thiên nhiên. Ví dụ

Saccarozơ lấy từ mía, củ cải đường.

Saccarozơ trong mía tác dụng với sữa vôi tạo thành dung dịch canxi saccarat trong suốt. Khi sục CO_2 vào dung dịch canxi saccarat lại tạo thành saccarozơ:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + Ca(OH)_2 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Canxi saccarat}}{C_{12}H_{22}O_{11}.CaO.2H_2O}$$

$$CO_2 + C_{12}H_{22}O_{11}.CaO.2H_2O \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + CaCO_3 + 2H_2O$$

Mantozơ là chất đường chủ yếu trong mạch nha (đường mạch nha). Nó là sản phẩm của sự thuỷ phân tinh bột.

Lactozơ có trong sữa người, động vật (vì vậy còn có tên là đường sữa). Ngoài ra cũng tìm thấy có lactozơ trong thực vật.

7.2.3. Polisaccarit

Polisaccarit là những gluxit được cấu thành bởi nhiều đơn vị monosaccarit nối với nhau bằng những liên kết glicozit.

Những polisaccarit thường gặp: tinh bột, xenlulozơ,…

7.2.3.1. Tinh bột $(C_6H_{10}O_5)_n$

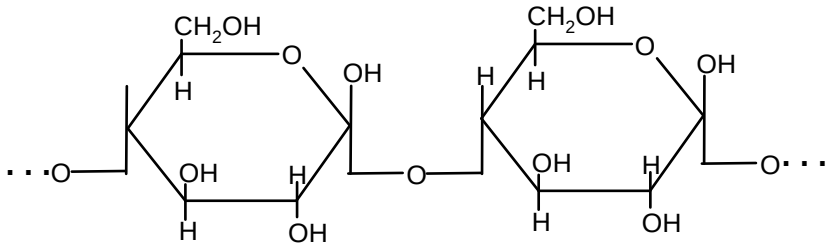
a) *Cấu tạo*:

Tinh bột là hỗn hợp các polisaccarit $(C_6H_{10}O_5)_n$, khác nhau về số n và cấu trúc của chuỗi polime. Tinh bột có trong củ và hạt nhiều loại cây.

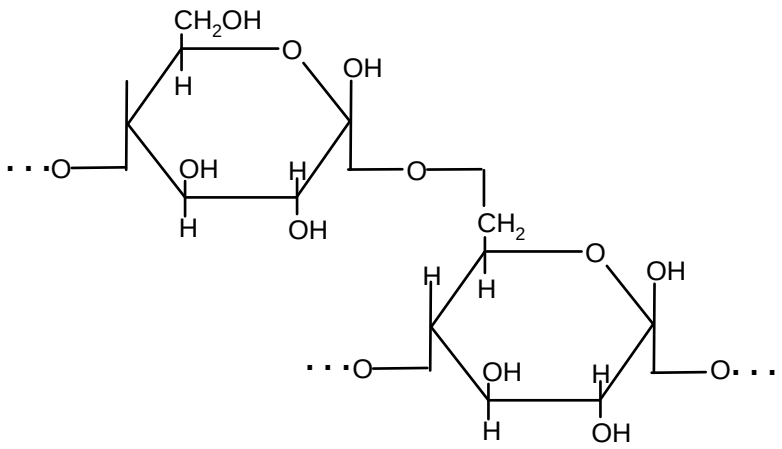
Các phân tử tinh bột gồm 2 loại:

- *Loại amilozơ* cấu tạo từ chuỗi polime không phân nhánh gồm các mắt xích a- glucozơ mạch vòng với n vào khoảng 200¸ 400 và có khi tới 1000.

Giữa 2 mắt xích là một cầu oxi nối nguyên tử C_1 của gốc thứ 1 với nguyên tử C_4 của gốc thứ 2. Cầu oxi này được gọi là liên kết a-1, 4 glicozit.



- *Loại amilopectin*: Chuỗi polime có sự phân nhánh, hệ số n từ 600 - 6000. Sự hình thành mạch nhánh là do liên kết a - 1,6 glicozit, được biểu diễn như sau:



Tỷ lệ amilozơ và amilopectin thay đổi tuỳ theo từng loại tinh bột, amilozơ thường chiếm 20% và amilopectin chiếm khoảng 80%.

b) Tính chất vật lý

Tinh bột cấu tạo từ những hạt nhỏ có hình dạng và kích thước khác nhau, phần ngoài của hạt tinh bột cấu tạo từ amilopectin, phần bên trong cấu tạo từ amilozơ.

Các hạt tinh bột không tan trong nước lạnh. Trong nước nóng hạt bị phồng lên rồi vỡ thành dung dịch keo gọi là hồ tinh bột.

c) Tính chất hoá học

- Hồ tinh bột + dung dịch iot ® dung dịch màu xanh.

- Tinh bột không tham gia các phản ứng khử (phản ứng tráng gương và với Cu^{2+}) vì trong phân tử không có chức anđehit.

- Phản ứng thuỷ phân tinh bột thành glucozơ xảy ra khi đun nóng với xúc tác axit vô cơ loãng hoặc nhờ các enzim, phương trình tổng quát:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{\text{Axit, t}^oC} \underset{\text{Glucozô}}{nC_6H_{12}O_6}$$

d) Sự tạo thành tinh bột từ CO_2 và H_2O

Năng lượng mặt trời được lá cây hấp thụ, chuyển qua các sắc tố: clorofin (màu xanh lục), carotin (màu da cam), xantofin (màu vàng) và dùng để thực hiện quá trình quang hợp.

e) Ứng dụng của tinh bột

- Làm lương thực cho người và động vật.

- Điều chế glucozơ.

- Điều chế mạch nha.

- Điều chế rượu etylic

- Hồ vải.

7.2.3.2. Xenlulozơ $(C_6H_{10}O_5)_n$

a) Cấu tạo phân tử

Khác với tinh bột, cấu tạo phân tử của xenlulozơ có những đặc điểm sau:

- n rất lớn (từ 6000 ® 12000).

- Chuỗi polime của xenlulozơ là mạch thẳng không phân nhán, vì vậy nó tạo thành sợi (sợi bông, sợi gai, sợi đay…) trong đó các chuỗi polime được xếp theo cùng một phương và xuất hiện lực tương tác giữa các chuỗi đó.

- Mỗi mắt xích (1 mắt xích glucozơ) có 3 nhóm OH, trong đó 1 nhóm chức rượu bậc 1 và 2 nhóm chức rượu bậc 2. Để nhấn mạnh đặc điểm này, người ta thường viết công thức phân tử của xenlulozơ như sau:

$$\left[C_6H_7O_2(OH)_3\right]_n$$

b) Tính chất vật lý

Xenlulozơ là chất rắn, không mùi, không có vị, có dạng sợi, có tính thấm nước.

Xenlulozơ không tan trong nước, ete, rượu nhưng tan trong một số dung môi đặc biệt như dung dịch Sveze gồm $Cu(OH)_2$ trong NH_3 đặc, dung dịch H_2SO_4 đặc.

c) Tính chất hoá học

- Bền hơn tinh bột (không tạo màu xanh với iot)

- *Tạo thành este*

$$\left[C_7H_6O_2(OH)_3\right]_n + 3nHNO_3 \xrightarrow[t^o]{H_2SO_4,\ ñ} \underset{\text{Xenlulozô trinitrat (Piroxylin)}}{\left[C_6H_7O_2(NO_2)_3\right]_n} + 3nH_2O$$

Trinitroxenlulozơ là chất nổ mạnh, được dùng làm thuốc súng không khói.

Khi este hoá không hoàn toàn sẽ thu được mono, đinitroxenlulozơ dùng để chế sơn, làm phim, keo dán,…

- *Phản ứng tạo thành xenlulozơ điaxetat và xenlulozơ triaxetat*.

Các chất trên được điều chế bằng phản ứng giữa xenlulozơ và anhiđrit axetic có H_2SO_4 xúc tác:

Xenlulozơ axetat không dễ cháy như xenlulozơ nitrat, được dùng để chế tơ nhân tạo, đồ nhựa, sơn.

- *Khi chế hoá với kiềm đặc* (NaOH) xenlulozơ bị phồng lên thành xenlulozơ kiềm là sản phẩm thế không hoàn toàn.

Xenlulozơ kiềm khi chế hoá với CS_2 tạo thành xenlulozơ xantogenat

Xenlulozơ xantogenat hoà tan trong dung dịch kiềm loãng thành dung dịch rất nhớt gọi là visco. Khi ép để visco chảy qua lỗ nhỏ vào dung dịch axit sẽ thu được sợi xenlulozơ hiđrat, đó là tơ visco.

- *Phản ứng thuỷ phân xenlulozơ.*

Xenlulozơ khó bị thuỷ phân hơn tinh bột. Phải đun nóng lâu với axit vô cơ loãng ở áp suất cao, xenlulozơ thuỷ phân hoàn toàn thu được glucozơ:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{\text{Axit, t}^oC} \underset{\text{Glucozô}}{nC_6H_{12}O_6}$$

d) Xenlulozơ trong tự nhiên - Ứng dụng

- Xenlulozơ có nhiều trong sợi bông (98%), sợi đay, gai…Trong gỗ cớ khoảng 50% xenlulozơ.

- Xenlulozơ được dùng để làm giấy, làm vải, sợi, tơ nhân tạo (ví dụ tơ visco), thuốc súng không khói, chất dẻo (xenluloit), sơn, sản xuất rượu etylic.

7.3. Aminoaxit

7.3.1. Khái niệm về aminoaxit

Aminoaxit là hợp chất hữu cơ tạp chức, có chứa cả nhóm $-NH_2$ (bazơ) và nhóm -COOH (axit) trong phân tử.

Công thức tổng quát : $(NH_2)_x$ - R - $(COOH)_y$

Có thể coi aminoaxit là dẫn xuất thế NH_2 vào nguyên tử H ở gốc R của axit cacboxylic, khi đó nhóm NH_2 có thể đính vào những vị trí khác nhau (α, β, γ,…) trên mạch C.

$$\overset{\gamma}{C}-\overset{\beta}{C}-\overset{\alpha}{C}-COOH$$

Các aminoaxit có trong các chất anbumin tự nhiên đều là α-aminoaxit.

Có những aminoaxit trong đó số nhóm NH_2 và số nhóm COOH không bằng nhau. Tính axit - bazơ của aminoaxit tuỳ thuộc vào số nhóm của mỗi loại.

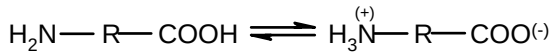
7.3.2. Tính chất vật lý

Các aminoaxit đều là những chất tinh thể, nóng chảy ở nhiệt độ tương đối cao đồng thời bị phân huỷ. Phần lớn đều tan trong nước, ít tan trong dung môi hữu cơ.

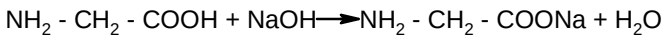
7.3.3. Tính chất hoá học

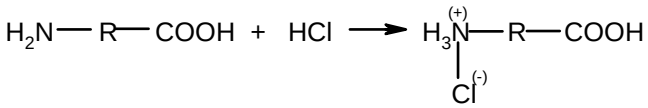
a) *Vừa có tính axit, vừa có tính bazơ*

- Trong dung dịch tự ion hoá thành lưỡng cực:

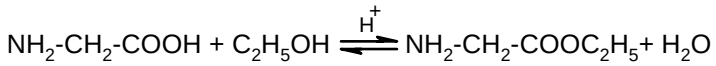


- Tạo muối với cả axit và kiềm:



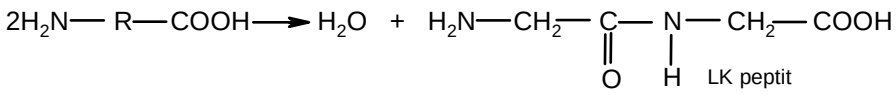


- Phản ứng este hoá với rượu.

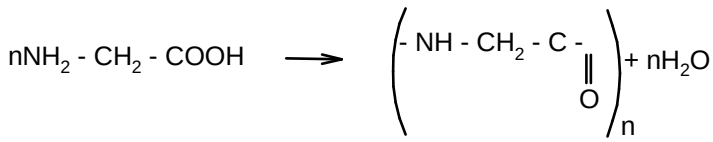


b) Phản ứng trùng ngưng tạo polipeptit

- Trùng ngưng giữa 2 phân tử tạo đipeptit.



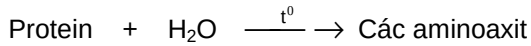
- Trùng ngưng tạo ra polipeptit



Các polipeptit thường gặp trong thiên nhiên (protein)

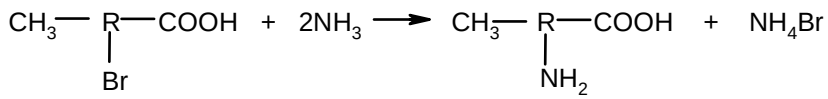
7.3.4. Điều chế

a) Thuỷ phân các chất protein thiên nhiên



b) Tổng hợp

- Từ dẫn xuất halogen của axit.



- Tổng hợp nhờ vi sinh vật.

7.4. Protein

7.4.1. Thành phần - cấu tạo

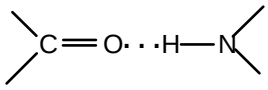
- Thành phần nguyên tố của protein gồm có: C, H, O, N, S và cả P, Fe, I, Cu.

- Protein là những polime thiên nhiên cấu tạo từ các phân tử aminoaxit trùng ngưng với nhau.

- Sự tạo thành protein từ các aminoaxit xảy ra theo 3 giai đoạn.

+ *Giai đoạn 1*: Tạo thành chuỗi polipeptit nhờ sự hình thành các liên kết peptit.

+ *Giai đoạn 2*: Hình thành cấu trúc không gian dạng xoắn (như lò xo) của chuỗi polipeptit nhờ các liên kết hiđro giữa nhóm C=O của vòng này với nhóm - NH - của vòng tiếp theo.



ở dạng xoắn, gốc R hướng ra phía ngoài.

+ *Giai đoạn 3* các chuỗi polipeptit ở dạng xoắn cuộn lại thành cuộn nhờ sự hình thành liên kết hoá học giữa các nhóm chức còn lại trong gốc aminoaxit của chuỗi polipeptit.

Với cách cấu tạo như vậy từ hơn 20 aminoaxit đã tạo thành hàng ngàn chất protein khác nhau về thành phần, cấu tạo trong mỗi cơ thể sinh vật. Mỗi phân tử protein với cấu hình không gian xác định, với nhóm chức bên ngoài hình xoắn mang những hoạt tính sinh học khác nhau và thực hiện những chức năng khác nhau trong hoạt động sống của cơ thể.

7.4.2. Tính chất

a) Các protein khác nhau tạo thành những cuộn khác nhau: Có 2 dạng chính.

- Hình sợi: như tơ tằm, lông, tóc.
- Hình cầu: Như anbumin của lòng trắng trứng, huyết thanh, sữa.

b) Tính tan: rất khác nhau

- Có chất hoàn toàn không tan trong nước (như protein của da, sừng, tóc…)
- Có protein tan được trong nước tạo dung dịch keo hoặc tan trong dung dịch muối loãng.

Tính tan của một số protein có tính thuận nghịch: nếu tăng nồng độ muối thì protein kết tủa, nếu giảm nồng độ muối protein tan.

c) Hiện tượng biến tính của protein

Khi bị đun nóng hay do tác dụng của muối kim loại nặng hoặc của axit (HNO_3, CH_3COOH), protein bị kết tủa (đông tụ) kèm theo hiện tượng biến tính. Khi đó, các liên kết hiđro, liên kết muối amoni, liên kết đisunfua, liên kết este bị phá huỷ và làm mất hoạt tính sinh học đặc trưng của protein.

d) Tính lưỡng tính của protein

Vì trong phân tử protein còn có nhóm - NH_2 và - COOH tự do nên có tính bazơ và tính axit tuỳ thuộc vào số lượng nhóm nào chiếm ưu thế.

Trong dung dịch, protein có thể biến thành ion lưỡng cực $^{+}H_3N$ - R - COO^{-}.

Khi tổng số điện tích dương và điện tích âm của ion lưỡng cực bằng không thì protein được gọi là ở trạng thái đẳng điện.

e) Thuỷ phân protein

$$\text{Protein} \xrightarrow{+H_2O,H^+} \text{các poli peptit} \xrightarrow{+H_2O,H^+} \text{các peptit} \xrightarrow{+H_2O} \text{các aminoaxit}$$

f) Phản ứng có màu của protein

Tương tự peptit và aminoaxit, protein tham gia phản ứng cho màu.

- *Phản ứng biure*: Cho protein tác dụng với muối đồng ($CuSO_4$) trong môi trường kiềm cho màu tím do sự tạo thành phức chất của đồng (II) với hai nhóm peptit.

- *Phản ứng xantoproteinic*: Cho HNO_3 đậm đặc vào protein sẽ xuất hiện màu vàng. Nguyên nhân do phản ứng nitro hoá vòng benzen ở các gốc aminoaxit tạo thành các hợp chất nitro dạng thơm có màu vàng.

7.4.3. Phân loại protein

Gồm 2 nhóm chính:

a) Protein đơn giản: chỉ cấu tạo từ các aminoaxit, khi thuỷ phân hầu như không tạo thành các sản phẩm khác. Các protein đơn giản lại được chia thành nhiều nhóm nhỏ. Ví dụ:

- *Anbumin*: Gồm một số protein tan trong nước, không kết tủa bởi dung dịch NaCl bão hoà nhưng kết tủa bởi $(NH_4)_2SO_4$ bão hoà. Đông tụ khi đun nóng. Có trong lòng trắng trứng, sữa.

- *Globulin*: Không tan trong nước, tan trong dung dịch muối loãng, đông tụ khi đun nóng. Có trong sữa, trứng.

- *Prolamin*: Không tan trong nước, không đông tụ khi đun sôi. Có trong lúa mì,ngô.

- *Gluein*: Protein thực vật tan trong dung dịch kiềm loãng. Có trong thóc gạo.

- *Histon*: Tan trong nước và dung dịch axit loãng.

- *Protamin*: Là protein đơn giản nhất. Tan trong nước, axit loãng và kiềm. Không đông tụ khi đun nóng.

b) Các protein phức tạp: Cấu tạo từ protein và các thành phần khác không phải protein. Khi thuỷ phân, ngoài aminoaxit còn có các thành phần khác như hiđratcacbon, axit photphoric.

Protein phức tạp được chia thành nhiều nhóm.

- *Photphoprotein*: có chứa axit photphoric.

- *Nucleoprotein*: trong thành phần có axit nucleic. Có trong nhân tế bào động, thực vật.

- *Chromoprotein*: có trong thành phần của máu.

- *Glucoprotein*: trong thành phần có hiđratcacbon.

- *Lipoprotein*: trong thành phần có chất béo.

7.7.4. Sự chuyển hoá protein trong cơ thể

Protein là một thành phần quan trọng nhất trong thức ăn của người và động vật để tái tạo các tế bào, các chất men, các kích thích tố, xây dựng tế bào mới và cung cấp năng lượng.

Khi tiêu hoá, đầu tiên protein bị thuỷ phân (do tác dụng của men) thành các polipeptit (trong dạ dày) rồi thành aminoaxit (trong mật) và được hấp thụ vào máu rồi chuyển đến các mô tế bào của cơ thể. Phần chủ yếu của aminoaxit này lại được tổng hợp thành protein của cơ thể. Một phần khác để tổng hợp các hợp chất khác chứa nitơ như axit nucleic, kích thích tố…Một phần bị phân huỷ và bị oxi hoá để cung cấp năng lượng cho cơ thể.

Đồng thời với quá trình tổng hợp, trong cơ thể luôn xảy ra quá trình phân huỷ protein qua các giai đoạn tạo thành polipeptit, aminoaxit rồi các sản phẩm xa hơn, như NH_3, ure $O = C(NH_2)_2$ tạo thành CO_2, nước…Quá trình tổng hợp protein tiêu thụ năng lượng, quá trình phân huỷ protein giải phóng năng lượng.

7.4.5. Ứng dụng của protein

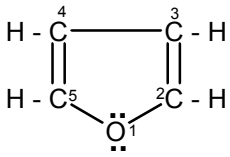
- Dùng làm thức ăn cho người và động vật.
- Dùng trong công nghiệp dệt, giày dép, làm keo dán.
- Một số protein dùng để chế tạo chất dẻo (như cazein của sữa).

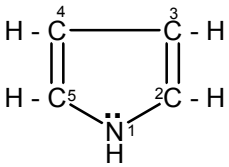
Chương 8: HỢP CHẤT DỊ VÒNG

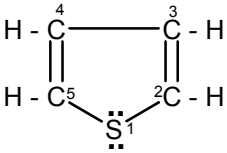
8.1. Khái niệm

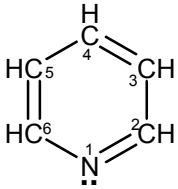
Hợp chất dị vòng là những hợp chất hữu cơ có vòng kín trong phân tử, nhưng trong vòng đó ngoài C ra còn có một vài nguyên tử của nguyên tố khác được gọi là dị tử. Những hợp chất dị vòng quan trọng thường chứa các dị tử là nitơ, oxi và lưu huỳnh. Tuy vậy, người ta cũng còn gặp các dị vòng chứa dị nguyên tử selen, telu, photpho, silic và các nguyên tố khác.

Trong chương này chúng ta chỉ xét chủ yếu các hợp chất dị vòng 5 và 6 cạnh có chứa dị tử, cụ thể là furan, pirol, thiophen và piridin:


Furan

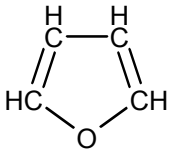

Pirol

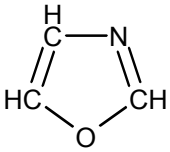

Thiophen


Piridin

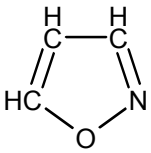
Các dị vòng 5 cạnh như furan, pirol và thiophen có thể coi như những dẫn xuất của xiclopentadien trong đó nhóm metylen CH_2 có thể thay thế bằng dị tử O, NH và S.

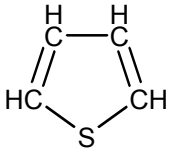
Nếu trong các dị vòng 5 cạnh ở trên, một nhóm CH được thay thế bằng một dị tử N ta sẽ được những dị vòng 2 dị tử là oxazol và isooxazol; thiazol và isothiazol; imidazol và pirazol:

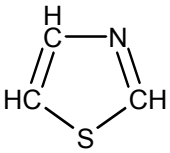

Furan


Oxazol

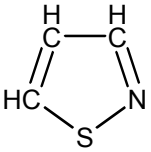
&

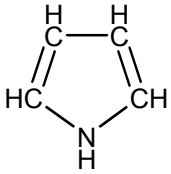

Isoxazol

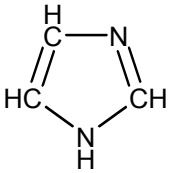

Thiophan


Thiazol

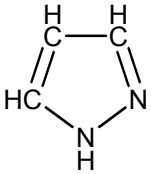
&


Isothiazol

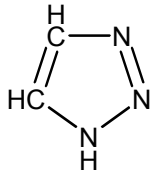

Pirol


Imidazol

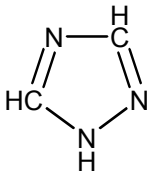
&



Tiếp theo đó nếu đi từ pirazol, ta thay thế một nhóm – CH = bằng một dị tử nitơ – N = thứ ba ta sẽ có các triazol:

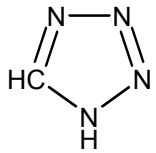


1,2,3- Triazol



1,2,4- Triazol

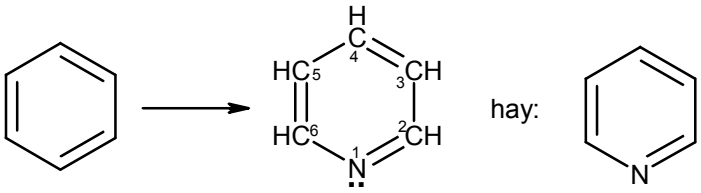
Nếu một dị tử nitơ thứ tư – N = thế cho một nhóm – CH = ta có một tetrazol:



1,2,3,4- Tetrazol

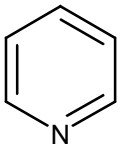
Người ta thường dùng đuôi "ol" hay "ole" cho tên các vòng 5 cạnh, chú ý là không nên nhầm với đuôi "ol" dành cho nhóm OH của ancol.

Ngoài các dị vòng 5 cạnh, người ta cũng biết các dị vòng 6 cạnh có một dị tử, hai, ba, bốn dị tử. Piridin là dị vòng 6 cạnh một dị tử N. Người ta thường coi dị vòng piridin như một nhân benzen có hình lục giác đều với 6 cạnh trên cùng một mặt phẳng, trong đó một nhóm – CH = đã được thay thế bằng một nguyên tử nitơ – N =:

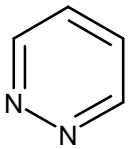


Piridin

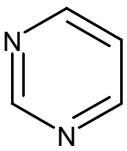
Nếu một nhóm – CH = thứ hai trong vòng piridin được thay thế bằng một dị tử nitơ ta sẽ được những điazin:



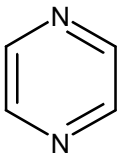
Piridin



Piridazin
(o-diazin)

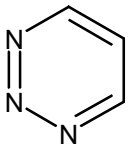


Pirimidin
(m-diazin)

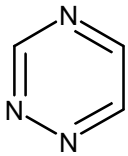


Pirazin
(p-diazin)

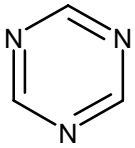
Nếu nhóm – CH = thứ ba trong nhân benzen được thay thế bàng một dị tử nitơ – N = thứ ba, ta sẽ được những triazin:



1,2,3- Triazin



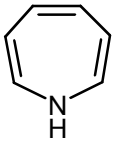
1,2,4- Triazin



1,3,5- Triazin

Theo lí thuyết ta phải có 3 đồng phân triazin như trên đây, nhưng trong thực tế chỉ mới biết được một số hợp chất của chúng mà thôi.

Ngoài ra, người ta cũng biết được hợp chất dị vòng 7 cạnh một dị tử:

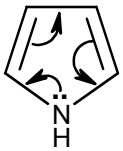


Azepin

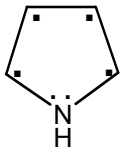
8.2. Dị vòng 5 cạnh một dị tử

8.2.1. Tính thơm

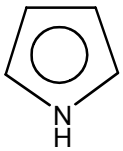
Các dị vòng 5 cạnh biểu lộ tính thơm là do sự liên hợp của hệ lục tử thơm. Thí dụ trong dị vòng pirol, sự hình thành hệ lục tử thơm là do sự liên hợp của 4 electron pi với một cặp electron chưa sử dụng của nitơ. Đối với dị vòng furan và thiophen cũng vậy:



hay:



hay:

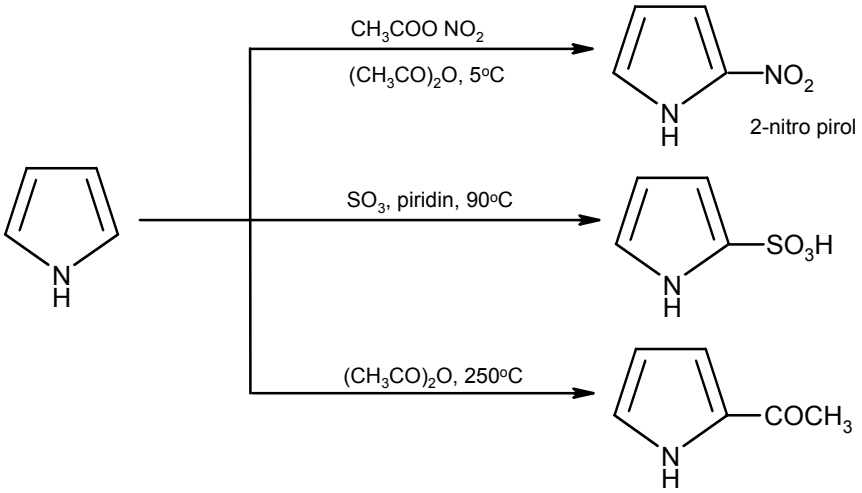


8.2.2. Hoá tính của các hợp chất dị vòng 5 cạnh

a) Phản ứng thế electrophin trong pirol

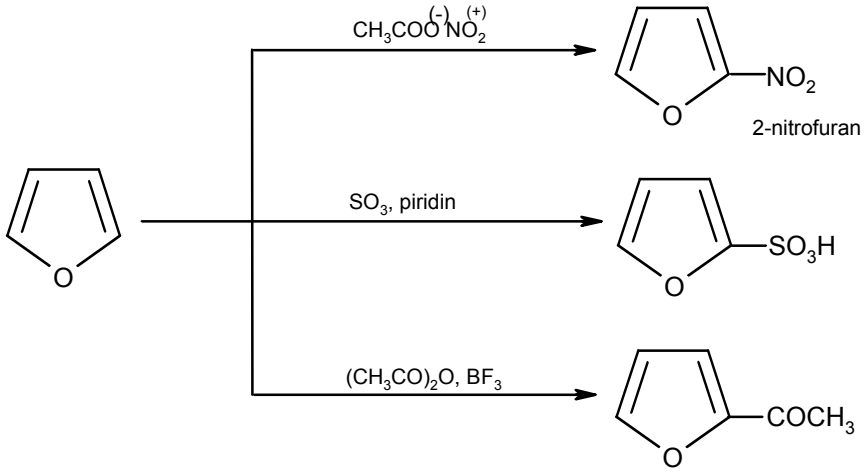
Đối với pirol thì sự thế electrophin chủ yếu vào vị trí 2, và cũng cần chú ý là có thể nitro hóa, sunfo hóa vòng pirol nhưng chỉ trong môi trường phản ứng không có axit, bởi vì nếu có axit thì pirol sẽ bị trùng hợp.

Mặt khác pirol có thể tiếp nhận phản ứng halogen hóa và axyl hoá mà không cần xúc tác. Tuy vậy, nếu trong phân tử pirol mà có chứa nhóm thế hút electron (nhóm – NO_2 và – COOH) thì lúc đó khả năng phản ứng sẽ kém hơn pirol không có nhóm thế và đòi hỏi phải có xúc tác phản ứng mới xảy ra:



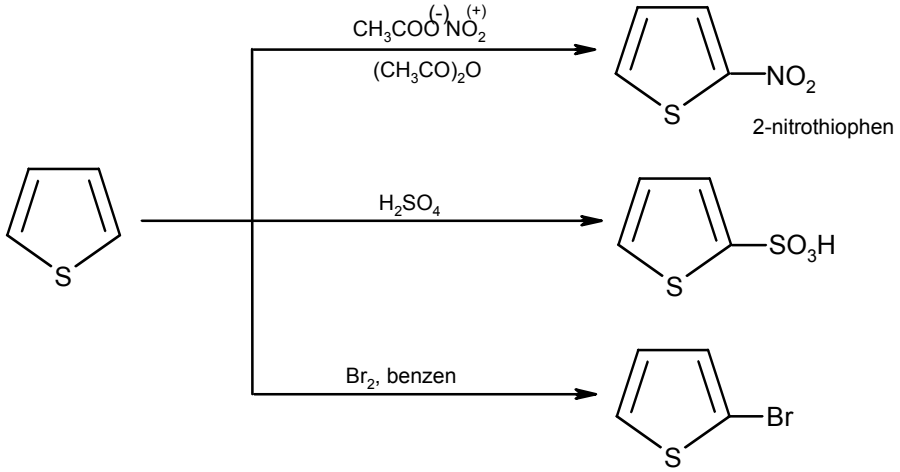
b) Phản ứng thế electrophin trong furan

Về khả năng phản ứng thì furan tương tự pirol, nhưng có phần mạnh hơn pirol. KHi clo hóa furan ở -40°C có thể dẫn tới 2-clofuran và 2,5-điclofuran:



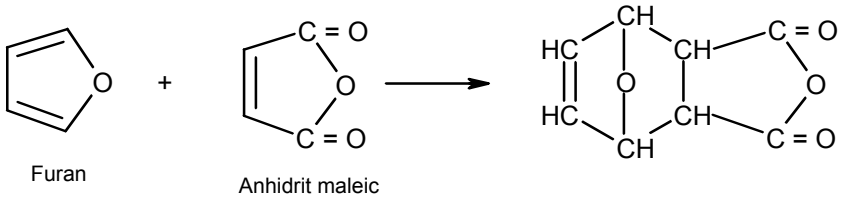
c) Phản ứng thế electrophin trong thiophen

Khả năng phản ứng của thiophen kém hơn furan và pirol (nhất là khi tác dụng với các axit mạnh) do đó nó có thể tiếp nhận phản ứng nitro hóa, sunfo hóa trong điều kiện độ axit cao. Clo hóa thiophen dãn tới hỗn hợp phức tạp của các sản phẩm tổng hợp, nhưng brom hóa và iốt hóa có thể dãn tới sự tạo thành 2-brom và 2-iotthiophen:



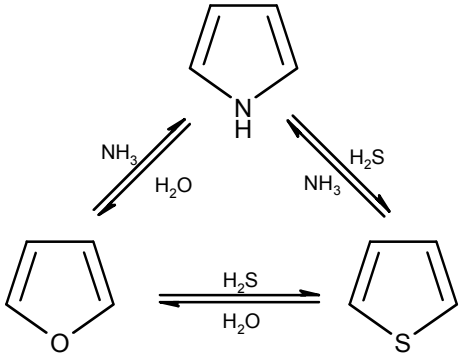
d) Phản ứng cộng hợp theo Đinxơ – Anđơ (Diels – Alder)

Trong số các dị vòng thơm 5 cạnh, chỉ có furan có đặc tính liên hợp điên, nghĩa là có thể tham gia vào phản ứng cộng 1,4:



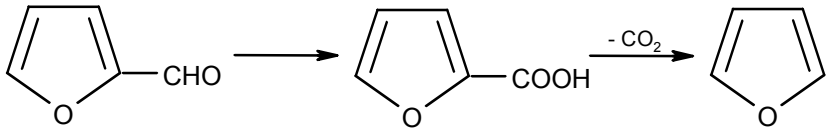
e) Phản ứng chuyển hóa lẫn nhau giữa các dị vòng 5 cạnh mộ dị tử (Iurep, 1936)

Ở nhiệt độ khoảng 300°C, với sự có mặt của chất xúc tác Al_2O_3, sẽ xảy ra phản ứng sau:



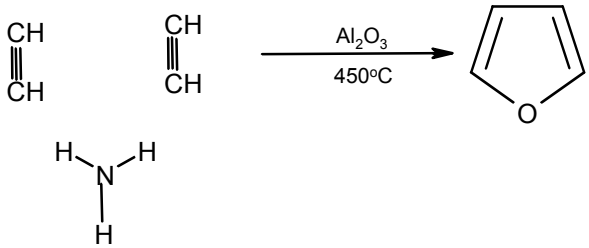
8.2.3. Điều chế

a) Furan: Decacboxyl hóa axit furoic



b) Pirol

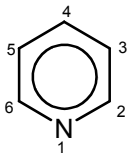
Điều chế từ axetylen và NH_3



8.3. Dị vòng 6 cạnh một dị tử - Piriđin

8.3.1. Cấu trúc của piriđin

Cấu trúc của piriđin làm ta nhớ lại cấu trúc của benzen. Tất cả các liên kết C – C nằm trên một mặt phẳng, có độ dài giống nhau 1,39A^0 (độ dài liên kết của C – C là 1,54A^0 và C = C là 1,34A^0). Hai liên kết C – N cũng có độ dài giống nhau 1,37A^0 (ngắn hơn độ dài của liên kết đơn C-N là 1,4A^0 và dài hơn liên kết C = N là 1,28A^0).



Các thông số của phân tử piriđin và độ bền thơm đặc biệt của nó nói lên sự giải toả 6 electron p - π (của 5 nguyên tử C và của N).

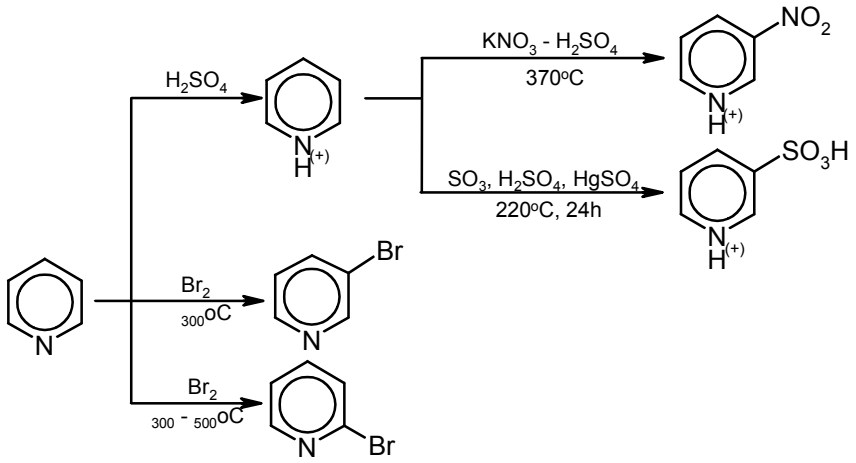
8.3.2. Tính chất của piriđin

Dựa trên cơ sở cấu trúc của piriđin, ta có thể dự đoán được tính chất của nó. Phần nhân tham gia phản ứng thế (thế electrophin và thế nucleophin) và nguyên tử N có ảnh hưởng rõ rệt đến các phản ứng này.

Ngoài ra, piriđin tác dụng như một bazơ hoặc tác nhân nucleophin. Các phản ứng này do nitơ trực tiếp tham gia phản ứng và được gây do cặp electron chưa sử dụng của nó.

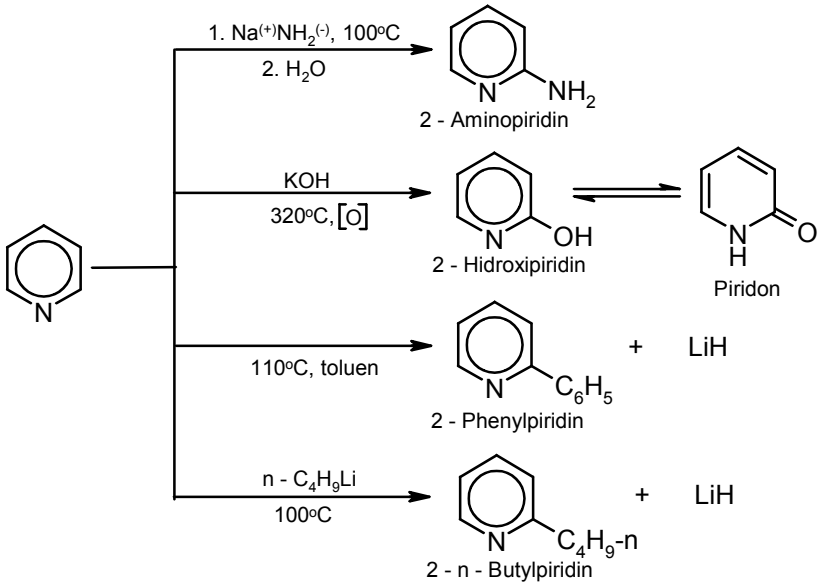
a) Phản ứng thế electrophin

Phản ứng thế electrophin trong nhân piriđin thực hiện rất khó khăn, phần thì do tác dụng vô hoạt hóa của dị tử lên nhân, phần thì do trong môi trường axit, khi nitro hóa và sunfo hóa, vòng còn bị hoạt hóa do tạo thành ion piriđin. Cũng vì vậy mà điều kiện thực hiện phản ứng thế khắt khe, và đa số trường hợp cho hiệu suất thấp:



b) Phản ứng thế nucleophin

Phản ứng thế quan trọng nhất trong nhân piriđin là phản ứng thế nucleophin. Piriđin có thể được amin hóa (bằng natri amiđua khi đun nóng), hyđroxyl hóa (với tác dụng của KOH), cũng như ankyl hóa và aryl hóa:



BÀI TẬP

8.1: Hợp chất dị vòng là gì ? Trình bày sự phân loại hợp chất dị vòng kèm theo các thí dụ minh hoạ?

8.2: Viết công thức cấu tạo của các dị vòng furan, thiophen, pirol và piriđin. Vì sao những dị vòng này có tính thơm? Đặc điểm chung về cấu tạo của hợp chất thơm là gì?

8.3: So sánh hoá tính của pirol, piriđin và benzen ?

Bài 1: PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH NGUYÊN TỐ TRONG HỢP CHẤT HỮU CƠ

1.1. XÁC ĐỊNH CACBON VÀ HYĐRO BẰNG PHƯƠNG PHÁP OXI HÓA

Hóa chất: Sacarozơ (hoặc axit benzoic), bột CuO, dung dịch bão hòa $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$,$CuSO_4$ khan bột.

Trộn đều 0,2 -0,3g saccarozơ với 1 – 2g CuO trên mặt kính hoặc giấy. Cho hỗn hợp vào ống nghiệm khô. Cho tiếp thêm khoảng 1 g CuO trên mặt kính hoặc giấy. Cho hỗn hợp vào ống nghiệm khô. Cho tiếp thêm khoảng 1g Cuo để phủ kín hỗn hợp. Phần trên của ống nghiệm được dồn một nhúm bông, rắc lên nhúm bông đó một ít $CuSO_4$ khan. Lắp dụng cụ như hình 1.

Đun nóng ống nghiệm chứa hỗn hợp phản ứng, lúc đầu đun nhẹ nhàng toàn bộ ống nghiệm, sau đó đun mạnh ở phần có hỗn hợp phản ứng.

?

1. *Nêu nguyên tắc phân tích định tính các nguyên tố trong hợp chất hữu cơ.*
2. *Những hiện tượng gì đã xảy ra trong cả hai ống nghiệm? Giải thích?*
3. *Viết các phương trình phản ứng đã xảy ra.*

1.2. XÁC ĐỊNH NITƠ

Hóa chất: Ure (khan), axetamid, Na, dung dịch $FeSO_4$ 1%, dung dịch $FeCl_3$ 1%, dung dịch HCl đặc, dung dịch HCl 10%, hỗn hợp vôi-xut (rắn), C_2H_5OH 96^0.

a. *Trường hợp riêng: Hợp chất có N liên kết trực tiếp với C và H.*

Trộn đều khoảng 0.1g ure và 1 g vôi –xut rồi cho vào ống nghiệm khô. Đun nóng ống nghiệm. Nhận xét kết quả thí nghiệm bằng 3 cách sau:

- Ngửi mùi khí thoát ra ở miệng ống nghiệm.
- Đặt mẫu giấy quỳ đỏ đã thấm ướt trên miệng ống nghiệm.
- Đưa mẫu đũa thuỷ tinh có tẩm dung dịch HCl đặc vào miệng ống nghiệm.

b. *Trường hợp chung*

Lấy khoảng 0.5g ure (hoặc hợp chất hữu cơ khác có N như anilin, axetamit…) và chia thành 2 phần bằng nhau. Phần thứ nhất được cho vào đáy ống nghiệm khô. Cho tiếp vào đó một mẫu Na (đã được cạo sạch ở lớp ngoài và ép khô giữa hai mảnh giấy lọc). Phần ure còn lại cho tiếp vào ống nghiệm để phủ kín mẫu Na.

Đun nóng (cẩn thận) ống nghiệm trên đèn cồn cho đến khi đáy ống nghiệm nóng đỏ. Để nguội, nhỏ từ từ vào ống nghiệm khoảng 1mL ancol etylic để phân huỷ Na còn dư. Cho thêm 2 mL nước cất, khuấy đều, lọc hỗn hợp để thu lấy dung dịch trong. Nhỏ 2-3 giọt dung dịch $FeSO_4$ 1% và 1-2 giọt dung dịch $FeCl_3$ 1% vào dung dịch vừa thu được. *Quan sát màu sắc kết tủa:*

Axit hóa hỗn hợp bằng vài giọt dung dịch HCl 10 % cho đến khi xuất hiện màu xanh da trời.

?

1. *Viết các phương trình phản ứng hóa học đã xảy ra.*
2. *Những kết tủa nào được tạo ra khi cho các muối sắt vào dung dịch lọc?*

1.3. XÁC ĐỊNH LƯU HUỲNH

Hóa chất: Axit sunfanilic hoặc thioure, Na, dung dịch $Pb(CH_3COO)_2$ 2%, dung dịch NaOH 10%, dung dịch HCl 10%.

Tiến hành phân huỷ hợp chất chứa lưu huỳnh bằng cách nung nóng với Na như phần b của thí nghiệm 2. Lọc nhiều lần để lấy dung dịch trong. Chia dung dịch vừa lọc thành hai phần để làm các thí nghiệm tiếp theo.

a. Lấy một ống nghiệm khác đã có 0.5mL dung dịch $Pb(CH_3COO)_2$ 2%, nhỏ từ từ vào đó tứng giọt dung dịch NaOH 10% cho đến khi hòa tan hết chì hidroxit (vừa sinh ra). Rót dung dịch muối chì vừa thu được vào dung dịch lọc ở trên (Phần thứ nhất)

Quan sát hiện tượng xảy ra:

b. Nhỏ từ từ từng giọt dung dịch HCl 10% vào phần dung dịch lọc còn lại. *Nhận xét mùi đặc trưng của khí thoát ra.*

?

Những hiện tượng gì đã xảy ra ở thí nghiệm a và b ? Giải thích bằng phương trình phản ứng hoá học.

1.4. XÁC ĐỊNH HALOGEN

Hóa chất: Cloroform (hoặc dicloetan, clobenzen, brombenzen, idofom…), dung dịch $AgNO_3$ 1%, dung dịch NH_3, ancoletylic.

Dụng cụ: Dây đồng, phễu thuỷ tinh.

Phương pháp 1: Lấy một sợi dây đồng nhỏ uốn thành những vòng lò xo nhỏ và buộc vào đầu đũa thuỷ tinh. Đốt dây đồng trên ngọn lủa đèn cồn tới khi không còn ngọn lủa màu xanh của tạp chất. Nhúng dây đồng vào hợp chất hữu cơ có chứa halogen, đem đốt trên ngọn lửa đèn cồn, *Nhận xét màu đặc trưng của ngọn lửa.*

Phương pháp 2: lấy một mảnh giấy nhỏ, tẩm ancol etylic và nhỏ thêm mấy giọt hợp chất hữu cơ có chứa halogen (chất lỏng hoặc dung dịch trong etanol). Đồng thời chuẩn bị một phễu thuỷ tinh, nhỏ vào thành phía trong của phễu mấy giọt dung dịch $AgNO_3$ 1%, úp phễu lên phía trên mảnh giấy rồi đốt cháy giấy. *Nhận xét hiện tượng xảy ra ở thành phễu.* Sau đó nhỏ lên thành phía trong của phễu mấy giọt dung dịch NH_3

?

Tiếp tục theo dõi hiện tượng xảy ra.

Phân tích quá trình tiến hành thí nghiệm tìm halogen theo phương pháp 1 và 2. Viết phương trình phản ứng.

Bài 2: HIĐRO CACBON

2.1. HIĐRO CACBON NO

a) Điều chế và tính chất của metan

Hóa chất: Natri acetat khan, vôi xut khan (hỗn hợp NaOH rắn và CaO), nước brôm bão hòa, dung dịch $KmnO_4$ rất loãng, dung dịch Na_2Co_3 5%.

TN1: Điều chế và đốt cháy Mêtan

Cho vào ống nghiệm khô có nút và ống dẫn khí cong (hình 1) khoảng 4-5g hỗn hợp natri acetat khan và vôi xut (theo tỉ lệ 1 phần muối, 2 phần vôi xút về khối lượng) đã được nghiền nhỏ và trộn đều trong cối xứ. Kẹp ống nghiệm trên giá sắt và đun nóng bằng ngọn lửa đèn cồn. Lúc đầu đun nóng nhẹ toàn bộ ống nghiệm, sau đó đun nóng mạnh phần có hỗn hợp phản ứng. Đầu tiên không khí trong ống nghiệm thoát ra, tiếp theo là khí metan.

Đốt khí mêtan ở đầu ống dẫn khí (*). *Nhận xét mâù ngọn lửa.* Đưa nắp chén sứ chạm vào ngọn lửa của metan đang cháy. *Quan sát màu sắc của nắp chén sứ trước vàsau thí nghiệm.*

Lượng khí mêtan còn lại để làm các thí nghiệm tiếp theo.

? 1. *Cho biết màu ngọn lửa do Mêtan cháy. Tại sao trên nắp chén sứ (của thí nghiệm trên) không xuất hiện vết muội đen?*

2. Viết các phương trình phản ứng điều chế và đốt cháy mêtan.

TN2: Tương tác của Metan với nước brom và dung dịch kali permanganat

Trong khi chuẩn bị thí nghiệm điều chế Metan cũng chuẩn bị sẵn hai ống nghiệm sau: Ống 1 chứa 2mL nước brom, ống thứ hai chứa 2mL dung dịch $KMnO_4$ loãng và 1mL dung dịch Na_2CO_3 5%.

Sau thí nghiệm đốt cháy dẫn khí mêtan còn lại vào ống nghiệm chứa nước brom trong khoảng 1 phút. Nhận xét xem nước brom có bị mất màu không ?

Đưa ống dẫn khí metan vào ống nghiệm chứab dung dịch $KMnO_4$. *Quan sát màu của dung dịch.*

? *Ở nhiệt độ phòng metan có phản ứng với nước brom hoặc dung dịch $KMnO_4$ không?*

b) Phản ứng brom hóa hidrocacbon no

Hóa chất: n-Hexan hoặc hỗn hợp hidrocacbon no (thí dụ ete dầu hoả có nhiệt độ sôi khoảng 60-70^{0}C), dung dịch Br_2 5% trong CCl_4, dung dịch NH_3 25%.*

Rót vào ống nghiệm khô khoảng 1 ml hidrocacbon no. Nhỏ thêm vài giọt dung dịch Br_2 5% trong CCl_4. Lắc nhẹ hỗn hợp phản ứng. *Quan sát màu của dung dịch Br_2.*

Đun hỗn hỗn hợp trong nồi nước nóng. Theo dõi kết quả thí nghiệm bằng các cách sau:

- Quan sát sự đổi màu của dung dịch Br_2
- Đưa mẫu giấy quỳ xanh tẩm ướt vào miệng ống nghiệm
- Đưa đầu đũa thuỷ tinh tẩm dung dịch NH_3 vào miệng ống nghiệm.

?

1. *Nêu những hiện tượng xảy ra khi cho brom tác dụng với hiđrocacbon no*

2. Điều kiện xảy ra phản ứng brom hoá hidrocacbon no?

c) Tác dụng của kali permaganat với hiđro cacbon no

Hóa chất: Hiđrocacbon no lỏng (xem thí nghiệm 2.2), dung dịch Na_2CO_3 5%, dung dịch

Cho vào ống nghiệm khoảng 0.5mL hiđrocacbo no, 0.5ml dung dịch Na_2CO_3 5%, sau đó nhỏ thêm vài giọt dung dịch $KMnO_4$ 1% và lắc đều. *Quan sát mầu sắc của dung dịch $KMnO_4$.*

? *Kết luận gì được rút ra từ kết quả thí nghiệm?*

d) Tác dụng của axit sunfuric với hiđrocacbon no

Hóa chất: Hiđrocacbon no lỏng (xem thí nghiệm 2.2), axit sunfuric đặc.

Cho vào ống nghiệm khô khoảng 0,5ml hiđrocacbon lỏng, 0,5 ml H_2SO_4 đặc. Lắc nhẹ hỗn hợp trong khoảng 2 – 3 phút. *Theo dõi mầu sắc và nhiệt của hỗn hợp.*

e) Tác dụng của axit nitric với hiđrocacbon no

Hóa chất: Hidrocacbon lỏng (xem thí nghiệm 2.2), HNO_3 đặc.

Cho khoảng 0,5mL. Lắc nhẹ hỗn hợp trong khoảng 2 – 3 phút. Để yên và quan sát hỗn hợp phản ứng.

? *Kết luận gì được rút ra rừ kết quả thí nghiệm cho hidrocacbon no tác dụng với H_2SO_4 đặc và HNO_3 đặc ở nhiệt độ phòng?*

2.2. HIDROCACBON KHÔNG NO

a) Điều chế etilen

Hóa chất: Ancol etylic 96^0, axit sufuric đặc, vôi xút, cát sạch hoặc sứ xốp (hạt nhỏ).

Cho 2ml ancol etylic vào ống nghiệm khô, cẩn thận nhỏ thêm từng giọt 4ml H_2SO_4 đặc đồng thời lắc đều. Cho vào hỗn hợp vài hạt cát hoặc vài viên sứ xốp. Kẹp ống nghiệm vào giá và lắp ống dẫn khí có nối với ống đựng vôi xút.

Đun nóng cẩn thận hỗn hợp phản ứng và không cho hỗn hợp trào sang ống chứa vôi xút.

Nhận xét màu của hỗn hợp phản ứng.

Đốt khí etylen ở đầu ống dẫn khí. *nhận xét mầu ngọn lửa.* Đưa nắp chén sứ chạm vào ngọn lửa etylen đang cháy. *Quan sát mầu của nắp chén sứ trước và sau thí nghiệm.*

Lượng khí etylen còn lại để làm các thí nghiệm tiếp theo.

?

1. *Tại sao phải cho thêm cát hoặc sứ xốp vào hỗn hợp phản ứng?*
2. *Tại sao phải nối ống dẫn khí với ống đựng vôi xút?*
3. *Viết các phương trình phản ứng đã xảy ra?*

b) Phản ứng cộng brom vào etylen

Hóa chất: Dung dịch nước brom bão hòa.

Cho 1ml dung dịch nước brom bão hòa vào ống nghiệm. Dẫn khí etilrn vào nước brom. *Quan sát sự biến đổi màu của dung dịch.*

c) Phản ứng oxihóa etilen bằng dung dịch kali permanganat

Hóa chất: Dung dịch $KMnO_4$ 2%, dung dịch Na_2CO_3 10%

Cho 2ml dung dịch $KMnO_4$ 2% và 0,5ml dung dịch Na_2CO_3 10% vào ống nghiệm. Dẫn khí etilen vào hỗn hợp. *Qu8an sát sự biến đổi màu của dung dịch.*

Kết luận nào được rút ra từ các kết quả của thí nghiệm 3.2 và 3.3? Viết các phươong trình phản ứng xảy ra.

d) Điều chế axetilen

Hóa chất: Canxi cacbua

Cho vào ống nghiệm vài viên canxi cacbua. Rót nhanh khoảng 1ml nước vào ống nghiệm và đậy nhanh bằng nút có ống dẫn khí với đầu vuốt nhọn. Đốt khí axetilen ở đầu ống dẫn khí. *Nhận xét màu ngọn lửa.*

Đưa nắp chén sứ chạm vào ngọn lửa. *Quan sát mầu của nắp chén sứ trước và sau thí nghiệm. So sánh với thí nghiệm đốt cháy metan và etilen.*

?

1. *Viết phương trình phản ứng điều chế axetilen từ canxi cacbua và phương trình đốt cháy của axetilen (cháy hoàn toàn và không hoàn toàn).*
2. *Khí sinh ra trong quá trình đốt cháy axetilen có múi khó ngửi. Giải thích.*

e) Phản ứng cộng brom vào axetilen

Hóa chất: Dung dịch nước brom bão hòa.

Cho 1ml dung dịch nước brom bão hòa vào ống nghiệm (chuẩn bị sẵn ngay khi lắp dụng cụ điều chế axetilen. Dẫn khí axetilen vào dung dịch bằng ống dẫn khí cong hình 3.3). *Nhận xét quá trình biến đổi màu của nước brom.*

f) Phản ứng oxi hóa acxetilen bằng dung dịch permaganat

Hóa chất: Dung dịch $KMnO_4$ 1%, dung dịch Na_2CO_3 10%

Cho 1ml dung dịch $KMnO_4$ 1% v à 1ml dung dịch Na_2CO_3 10% v ào ống nghiệm. Dẫn khí C_2H_2 vào hỗn hợp. *Quan sát màu của dung dịch.*

? *Nêu những kết luận được rút ra từ kết quả của các thí nghiệm 3.5 và 3.6. Viết các phương trình phản ứng.*

g) Phản ứng tạo thành bạc axerilua

Hóa chất: Dung dịch $AgNO_3$ 1%, dung dịch NH_3 5%

Cho 2ml dung dịch $AgNO_3$ 1% vào ống nghiệm. Nhỏ thêm tứng giọt dung dịch NH_3 5% cho đến khi hòa tan hoàn toàn kết tủa Ag_2O (vừa được sinh ra). DẫN khí axetilen vào hỗn hợp. *Quan sát sự xuất hiện kết tủa bạc axetilua và màu sắc kết tủa.*

Lọc lấy kết tủa bạc axetilua, rửa kết tủa bằng lượng nhỏ nước, ép kết tủa trong tờ giấy lọc. Nung nóng cẩn thận kết tủa trên tấm lưới amiăng bằng đèn cồn hoặc bếp điện (cẩn thận! Cần bảo vệ mắt). *Theo dõi quá trình phân huỷ và những tiếng nổ nhỏ của bạc axetilua.*

Giấy lọc và những vết bạc axetilua còn lại được cho vào cốc nước. Cho thêm một lượng nhỏ axit clohidric đặc hoặc axit nitric đặc (khoảng ¼ thể tích nước trong cốc).

h) Phản ứng tạo thành đồng (I) axetilua

Hóa chất: Đồng (I) clorua, dung dịch NH_3 đặc.

Điều chế dung dịch phức $[Cu(NH_3)_2]Cl$

Lắc 1g muối CuCl với 1,5 – 2,0ml dung dịch NH_3 đặc pha loãng hỗn hợp bởi 10ml nước. Để lắng kết tủa, gạn lấy dung dịch không màu để làm thí nghiệm.

? *Nếu dung dịch nhóm màu xanh (do có lẫm ion Cu^{2+}) thì đun nhẹ dung dịch, đồng thời nhỏ vào từng giọt dung dịch hidroxilamin clohidrat 1% (hoặc hidroxilamin sunfat 1%) cho tới khi dung dịch trở thành không màu.*

Hydroxylamin là chất khử:

$$4Cu^{2+} + 2\,H_2NOH \rightarrow 4Cu^{+} + 4\,H^{+} + N_2O + H_2O$$

Cho 2 ml dung dịch phức $[Cu(NH_3)_2]Cl$ vào ống nghiệm và dẫn dòng khí axetlen vào dung dịch. *Quan sát quá trình xuất hiện kết tủa đồng axetilua và màu sắc của kết tủa.*

Sau thí nghiệm đồng acetilua được phân giải bằng cách nhỏ vào kết tủa vài giọt HCl đặc hoặc HNO_3 đặc.

?

1. *Những kết luận gì được rút ra từ kết quả thí nghiệm tạo ra bạc và đồng axetilua? Viết các phương trình phản ứng.*
2. *Tại sao phải cho dung dịch axit vào kết tủa đồng và bạc axetilua? Viết các phương trình phản ứng.*

2.3. HIDROCACBON THƠM

a) Phản ứng oxi hóa benzen và toluen

Hóa chất: Benzen (tinh khiết), toluen, dung dịch $KMnO_4$ 5%, dung dịch H_2SO_4 2N.

Cho vào hai ống nghiệm, mỗi ống 1ml dung dịch $KMnO_4$ 5% và 1ml dung dịch H_2SO_4 2N. Cho tiếp vào ống thứ nhất 0,5ml benzen, ống thứ hai 0,5ml Toluen. Cả hai ống nghiệm được đậy nút có ống thuỷ tinh thẳng đứng. Lắc nhẹ và đun nóng cả hai ống nghiệm trên nồi nước. *Quan sát hiện tượng(màu, kết tủa) xảy ra trong cả hai ống nghiệm.*

?

Nêu mục đích của thí nghiệm. Giải thích nguyên nhân sự khác nhau về tính chất của benzen và toluen đối với kalipermanganat. Viết phương trình phản ứng.

b) Phản ứng brom hóa benzen và toluen

Hóa chất: Benzen (tinh khiết), dung dịch brom trong cacbon tetraclorua (tỉ lệ 1:5 theo thể tích). Bột sắt.

a. Lấy hai ống nghiệm khô, cho 1ml benzen vào ống thứ nhất và 1 ml toluen vào ống thứ hai. Cho tiếp vào mỗi ống 1mldung dịch brom rồi lắc đều.

Chia dung dịch trong mỗi ống thành hai phần bằng nhau. Phần thứ nhất được đặt trên giá. Phần thứ hai đun nóng đến sôi nhẹ (nên đậy ống nghiệm bằng nút có lắp ống thuỷ tinh thẳng đứng) trên nồi nước rồi đặt vào giá. *Quan sát và so sánh màu dung dịch của phần thứ nhất và phần thứ hai của từng hidrocacbon.*

b. Cho một nhúm bột sắt (bằng hạt đậu xanh), 1ml benzen và 1ml dung dịch brom vào ống nghiệm khô. Lắc nhẹ và đun nóng hỗn hợp đến sôi nhẹ trên nồi nước. Khi hỗn hợp đang sôi đưa mảnh giấy quỳ xanh tẩm ướt vào miệng ống nghiệm. *Quan sát sự biến đổi màu của dung dịch và màu của mảnh giấy quỳ.*

?

1. *Nêu mục đích của thí nghiệm.*
2. *Nêu và giải thích các hiện tượng xảy ra. Viết các phương trình phản ứng.*
3. *Vai trò của bột sắt? Có thể thay bột sắt bằng chất nào?*

c) Phản ứng nitro hóa benzen

Hóa chất: Benzen, axit sunfuric (D=1,84 g/ml), axit nitric (D=1,4 g/ml).

Dụng cụ: cốc thuỷ tinh 50ml.

Rót từ từ 2ml axit sufuric vào ống nghiệm (hoặc bình cầu nhỏ) đã chứa sẵn 1,5ml axit nitric và làm lạnh trong chậu nước. Nhỏ từ từ 1ml benzen vào hỗn hợp axit đồng thời lắc mạnh ống nghiệm trong chậu nước. Sau khi đã lắc liên tục hỗn hợp trong vòng 6-10 phút rót từ từ hỗn hợp vào cốc chứa 20 -30 ml nước lạnh. Dùng đũa thuỷ tinh khuấy đều hỗn hợp, sau đó để yên. *Quan*

sát quá trình phân lớp của hỗn hợp! Nhận xét mầu và mùi thơm đặc trưng (mùi hạnh nhân) của lớp chất hữu cơ (ở dưới) có chứa nitro benzen.

?

1. *Vai trò của axit sunfuric trong phản ứng nitro hóa? Viết phương trình phản ứng tạo ra nitro benzen bằng hỗn hợp nitro hóa.*
2. *Tại sao phải làm lạnh hỗn hợp phản ứng (tạo ra nitro benzen)?*

d) Phản ứng sunfo hóa benzen và toluen

Hóa chất: Benzen, toluen, axit sunfuric đặc (D=1,84 g/ml). Dụng cụ: Ống nghiệm có nút lắp với ống thuỷ tinh thẳng, cốc thuỷ tinh 50ml.

Cho 0,5ml benzen vào ống nghiệm thứ nhất, 0,5ml toluen vào ống nghiệm thứ hai. Cho tiếp vào mỗi ống 2ml axit sunfuric. Cả hai ống nghiệm được đậy bằng nút có ống thuỷ tinh thẳng đứng và đun nóng trên nồi nước sôi, đồng thời lắc đều. *Theo dõi quá trình hòa tan dần các chất trong hỗn hợp.* Tiếp tục đun nóng đến khi được hỗn hợp đồng nhất. Để nguội. Từng hỗn hợp được rót vào một cốc riêng chứa sẵn 20ml nước. *Nhận xét khả năng hòa tan của hỗn hợp phản ứng trong nước.*

?

1. Đặc điểm của phản ứng sunfo hóa hidrocacbon thơm ?Viết phương trình phản ứng sunfo hóa benen và toluen bằng axit sunfuric.

2. Giải thích tại sao hỗn hợp sản phẩm phản ứng tan được trong nước.

e) Phản ứng nitro hóa naphtalen

Hóa chất: Naphtalen (bột) axit nitric đặc (D=1,4 g/ml)

Dụng cụ: Cốc thuỷ tinh nhỏ.

Cho 0,5g naphtalen (dạng bột) vào ống nghiệm đã chứa sẵn 2ml axitnitric đặc. Lắc hỗn hợp ở nhiệt độ phòng . *Nhận xét sự biến đổi màu của hỗn hợp!* Đun nóng hỗn hợp trên nồi nước sôi và lắc nhẹ cho đến khi hòa tan hết naphtalen. Rót hỗn hợp vào cốc chứa 10ml nước lạnh. *Quan sát màu sắc của các tinh thể alpha-nitronaphtalen.* Lọc lấy sản phẩm. Rửa kết tủa bằng nước.

?

1. Tại sao khi nitro hóa nitro naphtalen không cần cho thêm axit sunfuric? Viết phương trình phản ứng tạo ra alpha-nitronaphtalen.

2. Tại sao khi nitro hóa nitro naphtalen bằng axitnitric đặc không thu được beta-nitronaphtalen.

f) Phản ứng sunfo hóa naphtalen

Hóa chất: Naphtalen (bột), axit sunfuric đặc.

TN1: Axit β - naphtalensunfonic

Cho 1g naphtalen vào ống nghiệm và đun trên ngọn lửa đèn cồn cho naphtalen nóng chảy. Sau khi để nguội, cho thêm 1ml axit sunfurcic đặc vào ống nghiệm. Đun nóng cẩn thận hỗn hợp trên đèn cồn và lắc đều, đến khi tạo ra chất lỏng đồng nhất; Làm lạnh chất lỏng, cho thêm 2-3 ml nước và đun nóng nhẹ. Khi để nguội axit β - naphtalensunfonic từ từ kết tủa xuống (không có kết tủa khi cho nhiều nước).

TN2: Axit - naphtalensunfonic

Cho 1g naphtalen và 1ml và axit sunfuric đặc vào ống nghiệm. Đun nóng hỗn hợp trên nồi nước sôi trong khoảng 10 – 15 phút cho đến khi naphtalen tan hết. Làm nguội và cẩn thận rót 2 – 3ml nước vào hỗn hợp. *Nhận xét khả năng tan của axit α - naphtalensunfonic trong nước.*

?

Nêu sự khác nhau cơ bản về điều kiện phản ứng tạo ra axit α- và β - naphtalensunfonic. Viết phương trình phản ứng.

Bài 3: DẪN XUẤT HALOGEN CỦA HIĐROCACBON

3.1. ĐIỀU CHẾ ETYL BROMUA

Hóa chất: Ancol etylic, axit sunfuric đặc, kali bromua (dạng bột).

Cho 1,5ml ancol etylic và 1ml nước vào ống nghiệm (1). Đặt ống nghiệm vào chậu nước lạnh, nhỏ từ từ từng giọt 1,5ml H_2SO_4 đặc vào dung dịch ancol đồng thời lắc đều. Làm lạnh hỗn hợp tới nhiệt độ phòng, cho tiếp 1,5g KBr vào hỗn hợp. Lắp dụng cụ như (hình vẽ). Ống nghiệm hứng (ống 2) chứa 1ml nước và vài viên nước đá.

Đun nóng hỗn hợp phản ứng, lúc đầu đun nhẹ, sau đó đun nóng đến sôi. *Quan sát những giọt chất lỏng từ từ lắng xuống đáy ống nghiệm hứng.* Ngừng đun khi thấy lượng chất lỏng trong bình hứng không tăng. Dùng pipet lấy 1 giọt chất lỏng ở đáy ống nghiệm hứng . Nhỏ giọt chất lỏng đ ó chứa 1ml nước vài viên nước và vài viên nước đá.

Đun nóng hỗn hợp phản ứng, lúc đầu đun nhẹ, sau đó đun nóng đến sôi. *Quan sát những giọt chất lỏng từ từ lắng xuống đáy ống nghiệm hứng.* Ngừng đun khi thấy lượng chất lỏng trong bình hứng không tăng. Dùng pipet lấy một giọt ở đáy ống nghiệm hứng. Nhỏ giọt chất lỏng đó lên sợi dây đồng (uốn thành những vòng lò xo nhỏ và đã được đốt nóng trên ngọn lửa đèn cồn) và đưa ngọn dây đồng vào ngọn lửa đèn cồn. *Nhận xét màu ngọn lửa.*

?

1. *Tại sao phải đưa thêm nước vào hỗn hợp phản ứng ?*
2. *Viết phương trình phản ứng điều chế etyl bromua từ ancol etylic. Nêu những phương pháp đã dùng để chuyển dịch cân bằng phản ứng sang phía tăng hiệu suất etyl bromua.*
3. *Những phản ứng phụ xảy ra trong quá trình điều chế etyl bromua?*

3.2. ĐIỀU CHẾ ETYL CLORUA

Hóa chất: Alcol etylic, axit sunfuric đặc, natri clorua (dạng bột).

Cho vào ống nghiệm 2ml ancol etylic, 1ml H_2SO_4 đặc và 0.1g natri clorua. Đậy ống nghiệm bằng nút có lắp ống thuỷ tinh thẳng và đầu vuốt nhọn (H5). Lắc nhẹ, đun hỗn hợp phản ứng trên ngọn lửa đèn cồn (*cẩn thận! hỗn hợp dễ bị trào*). Đốt khí etyl clorua $t_s = 12,4^0C$ thoát ra ở đầu ống dẫn khí. *Quan sát màu ngọn lửa.*

? *Viết các phương trình phản ứng điều chế etylclorua từ ancol etylic, natriclorua và axit sunfuric. Giải thích màu đặc trưng của ngọn lửa khi đốtetyl clorua.*

3.3. ĐIỀU CHẾ IODOFOM TỪ RƯỢU ETYLIC VÀ ACETON

Hóa chất: Rượu etylic, axeton, dung dịch KI bão hòa I_2, dung dịch NaOH 2N.

a) Điều chế iodofom từ rượu etylic

Cho vào ống nghiệm 0.5ml rượu etylic 1.5ml dung dịch KI bão hòa iod và 1.5ml dung dịch NaOH 2N. Lắc đều ống nghiệm và đun nhẹ (*không được đun sôi!*) cho đến khi dung dịch xuất hiện kết tủa vẩn đục. Làm lạnh ống nghiệm bằng nước lạnh. *Quan sát màu chất kết tủa.*

b) Điều chế iodofom từ axeton

Cho vào ống nghiệm 2ml dung dịch KI bão hòa I_2 và 2ml dung dịch NaOH 2N. Rót 0.5ml dung dịch axeton vào hỗn hợp trên và lắc nhẹ. *Quan sát màu của chất kết tủa.*

?

1. *Viết phương trình phản ứng điều chế iodofom từ rượu etylic và aceton.*
2. *Tại sao không được đun sôi hỗn hợp phản ứng.*
3. *Cho biết đặc điểm cấu tạo của các hợp chất có khả năng phản ứng với I_2 để tạo ra iodofom.*

3.4. ĐIỀU CHẾ BROMOFOM TỪ AXETON

Hóa chất: Axeton, brom, dung dịch NaOH 10%

Cho 1.5ml axeton, 3ml dung dịch NaOH 10% và 10 giọt Br_2 (*Cẩn thận!bLàm trong tủ hót*) vào ống nghiệm. Lắc nhẹ hỗn hợp. Quan sát dung dịch phản ứng (*màu sắc, trạng thái…*)

Gạn bỏ lớp nước ở trên, lấy sợi dây đồng nhúng vào phần còn lại của đáy ống nghiệm rồi đưa vào ngọn lửa đèn cồn (làm tương tự thí nghiệm 5 chương 1). *Nhận xét màu ngọn lửa.*

?

1. *Viết phương trình phản ứng điều chế bromofom từ axeton.*
2. *Nhận xét về độ tan của bromofom trong nước và so sánh khối lượng riêng của bromofom với nước. Giải thích.*

3.5. ĐIỀU CHẾ BROM BENZEN

Hóa chất: Benzen, brom, sắt (bột), vôi xút, dung dịch NaOH 2N

Thí nghiệm được tiến hành trong tủ hốt, dụng cụ theo hình 6. Cho vào ống nghiệm khô một ít bột sắt, 1ml benzen và 0.5ml brom.

Miệng ống nghiệm được đậy ngay bằng nút có ống dẫn khí cong. Đầu cuối của ống dẫn khí nối với ống hấp thụ.Lắc đếu ống nghiệm.*Quan sát hiện tượng xảy ra trong ống nghiệm (màu của dung dịch, bọt khí…).*

Sau khi không còn bọt khí tách ra, đặt ống nghiệm vào nồi nước nóng (60 – 70^{0}C) khoảng 2 phút. Đưa ống nghiệm ra khỏi nước nóng, làm lạnh. Lắc hỗn hợp sản phẩmvới dung dịch NaOH cho đến khi dung dịch không còn màu brom. Lớp nước ở trên được hút bằng pipet. Lớp chất lỏng còn lại chứa brom benzen. Có thể sơ bộ nhận ra brombenzen nhờ phản ứng xác định định tính brom (tương tự thí nghiệm 5 chương 1).

?

1. *Viết phương trình phản ứng điều chế brmbenzen từ benzen*
2. *Tại sao phải lập ống hấp thụ khí vào ống nghiệm phản ứng?*
3. *Tại so phải đun nóng hỗn hợp phản ứng trong nồi nước nóng ?*

3.6. PHẢN ỨNG CỦA DẪN XUẤT HALOGEN VỚI DUNG DỊCH KIỀM

Hóa chất: Dẫn xuất halogen mạch hở (C_2H_5Br, C_2H_5Cl), dung dịch NaOH 10% (trong nước, không lẫn ion halogen), dung dịch HNO_3 20%, dung dịch $AgNO_3$ 1%.

Cho 0.5ml dẫn xuất halogen và 2-3 ml nước cất vào ống nghiệm rồi lắc đều. Để hỗn hợp tách thành 2 lớp, gạn bỏ lớp nước ở trên sang ống nghiệm khác đã chứa sẵn vài giọt $AgNO_3$. Nếu thấy có kết tủa bạc halogenua, tiếp tục tiến hành như trên đến khi thử nước rửa không còn ion halogen.

Sau đó cho 2 ml dung dịch NaOH 10% vào ống nghiệm chứa dẫn xuất halogen. Lắc nhẹvà đun hỗn hợp phản ứng đến sôi. Để nguội, gạn lớp nước ở trên sang ống nghiệm khác, axit hóa lớp nước này bằng HNO_3 20% và nhỏ thêm vài giọt dung dịch $AgNO_3$. *Nhận xét hiện tượng xảy ra.*

?

1. *Nêu mục đích của thí nghiệm.*
2. *Giải thích quá trình tiến hành thí nghiệm.*
3. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra.*
4. *Nêu dự kiến kết quả thí nghiệm thu được khi thay dung dịch NaOH trong nước bằng dung dịch NaOH trong ancol.*

3.7. PHẢN ỨNG CLOROFORM VỚI DUNG DỊCH KIỀM

Hóa chất: Cloroform, dung dịch NaOH 10%(trong nước, không lẫn ion halogen), dung dịch HNO_3 20%, dung dịch dung dịch Amoniac 10%, dung dịch $KMnO_4$ 1%.

Cho 1ml $CHCl_3$ đã rửa sạch ionhalogen (xem thí nghiệm 5.6) và 3ml dung dịch NaOH 10% vào ống nghiệm. Lắc đều và cẩn thận đun sôi hỗn hợp. LÀm lạnh hỗn hợp phản ứng, gạn lấy phần dung dịch trong ở phía trên rồi chia thành 3 phần:

- Phần thứ nhất được axit hóa bằng HNO_3, sau đó nhỏ thêm vài giọt dung dịch $AgNO_3$ 1%. *Nhận xét hiện tượng xảy ra.*

- Cho 1ml dung dịch bạc amoniacat vào phần thứ hai và đun nóng nhẹ. *Quan sát hiện tượng kết tủa bám vào thành ống nghiệm.*

?

1. *Nêu mục đích của thí nghiệm.*
2. *Giải thích quá trình tiến hành thí nghiệm*
3. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra.*

3.8. KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG CỦA NGUYÊN TỬ HALOGEN LIÊN KẾT VỚI NHÂN THƠM

Hóa chất: Clobenze hoặc brombenzen, dung dịch NaOH 10% (trong nước, không lẫn halogen), dung dịch HNO_3 10%, dung dịch $AgNO_3$ 1%.

Cho 0.5ml clobenzen đã loại hết halogen (xem thí nghiệm 5.6) và 1- 2ml dung dịch NaOH 10% vào ống nghiệm. Lắc đều và đun hỗn hợp đến sôi. Làm lạnh hỗn hợp, gạn lấy phần dung dịch ở phía trên. Axit hóa phần đó bằng dung dịch HNO_3 20%, nhỏ thêm 1-2 giọt dung dịch $AgNO_3$ 1%. *Quan sát xem có hiện tượng kết tủa hay không?*

?

1. Nêu mục đích của thí nghiệm

2. Từ kết quả thí nghiệm hãy rút ra nhận xét về khả năng phản ứng của dẫn xuất halogen thơm. Giải thích.

3.9. KHẢ NĂNG CỦA PHẢN ỨNG CỦA NGUYÊN TỬ HALOGEN LIÊN KẾT VỚI MẠCH BÊN CỦA NHÂN THƠM.

Hóa chất: Benzyl clorua, dung dịch NaOH 10% (trong nước, không lẫn ion halogen), dung dịch HNO_3 20%, dung dịch $AgNO_3$ 1%.

a/ Cho 0.5ml benzyl clorua đã loại hết ion halogen (xem thí nghiệm 3.6) và 1-2ml dung dịch NaOH 10% vào ống nghiệm.

Lắc đều và đun cẩn thận hỗn hợp đến sôi. Làm lạnh hỗn hợp rồi gạn lấy phần dung dịch trong ở phía trên. Axit hoá phần dung dịch vừa gạn được bằng HNO_3 20% và nhỏ thêm vào đó 1-2 giọt dung dịch $AgNO_3$ 1%. *Quan sát hiện tượng xẩy ra.*

b/ Cho 0.5ml enzyl clorua đã loại hết ion halogen, và 1-2ml nước cất vào ống nghiệm. Lắc đều và đun cẩn thận hỗn hợp đến sôi. Làm lạnh hỗn hợp, gạn lấy phần dung dịch trong ở trên. Nhỏ vào phần dung dịch trong đó 1-2giọt dung dịch $AgNO_3$ 1%. *Quan sát hiện tượng xẩy ra.*

?

1. *Nêu mục đích của thí nghiệm.*
2. *Từ các kết quả thí nghiệm ở phần a/ và b/ hãy rút ra nhận xét về khả năng phản ứng của của dẫn xuất halogen có nguyên tử halogen liên kết với mạch ben của nhân thơm. Giải thích.*
3. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra.*

Bài 4: ANCOL – PHENOL – ETE

4.1. ĐIỀU CHẾ ANCOL ETYLIC TUYỆT ĐỐI

Hóa chất: Ancol etylic 96^0, $CuSO_4$.

Cho 1g $CuSO_4$ vào chén sứ, đun nóng chén sứ cho đến khi được $CuSO_4$ khan (có màu trắng). Để nguội.

Cho $CuSO_4$ khan và 2-3 ml ancol etylic 96^0 vào ống nghiệm khô. Lắc đều hỗn hợp và đun nóng nhẹ ống nghiệm.

Nhận xét sự thay đổi màu của $CuSO_4$. Gạn ancol etylic tuyệt đối sang ống nghiệm khô để làm thí nghiệm 6.2.

4.2. PHẢN ỨNG CỦA ANCOL ETYLIC VỚI NATRI

Hóa chất: Ancol etylic tuyệt đối, natri kim loại, phenolphtalein (dung dịch 1% trong ancol etylic).

Cho một mẫu Na (bằng hạt đậu xanh nhỏ) đã được cạo sạch (lớp oxit…) vào ống nghiệm khô đã chứa sẵn 2ml ancol etylic khan. Bịt miệng ống nghiệm bằng ngón tay cái. Khi phản ứng đã kết thúc, đưa miệng ống nghiệm lại gần ngọn lửa đèn cồn và bỏ ngón tay bịt miệng ống nghiệm ra.

Kết tủa trắng còn lại trong ống nghiệm được hòa tan bằng 0.5 – 1.0ml nước cất. Nhỏ vào miệng ống nghiệm một vài giọt phenolphtalein. *Nhận xét các hiện tượng xảy ra trong quá trinnh2 thí nghiệm.*

?

1. *Nêu mục đích của thí nghiệm*
2. *Tại sao phải dùng ancol etylic tuyệt đối*
3. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra.*

4.3. OXI HÓA ANCOL ETYLIC BẰNG ĐỒNG (II) OXIT

Hóa chất: Ancol etylic, dây đồng (uốn thành vòng xoắn), dung dịch axit fucsinsunfurơ (thuốc thử Sip).

Cho 0.5 – 1.0ml ancol etylic vào ống nghiệm khô. Nung nóng sợi dây đồng (phần vòng xoắn) trên ngọn lửa đèn cồn cho tới khi tạo ra lớp đồng (II) oxit mầu đen. Nhúng ngay sợi dây đồng đang còn nóng vào ống nghiệm chứa ancol etylic. *Quan sát sự biến màu của sợi dây đồng.* Lặp lại quá trình trên vài lần. Nhỏ vào ống nghiệm 5-6 giọt dung dịch axit sunfurơ. *Quan sát sự thay đổi màu của dung dịch (xem thí nghiệm về phản ứng màu andehit, chương VII).*

?

1. *Giải thích quá trình tiến hành thí nghiệm và các hiện tượng xảy ra.*
2. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra.*

4.4. OXI HÓA ANCOL ETYLIC BẰNG DUNG DỊCH KALI PERMANGANAT

Hóa chất: Ancol etylic, dung dịch $KMnO_4$ 0.1N, dung dịch H_2SO_4 2N , dung dịch axit fucsinsunfurơ (thuốc thử Sip).

Cho 1ml ancol etylic, 1ml dung dịch $KMnO_4$ 0.1N và 1ml dung dịch H_2SO_4 2N vào ống nghiệ. Đun nóng nhẹ ống nghiệm trên ngọn lửa đèn cồn (đun nóng nhẹ để tránh rượu, đặc biệt sản phẩm sinh ra dễ bay hơi) và *quan sát sự thay đổi màu của dung dịch.* Nếu dung dịch vẫn còn màu tím hồng thì thêm vào đó vài tinh thể natri sunfit hoặc tinh thể natri hidrosunfit.

Sau khi hỗn hợp phản ứng đã mất màu hoàn toàn, nhỏ vào đó 5- 6 giọt dung dịch axit fucsinsunfurơ. *Quan sát màu của hỗn hợp.*

?

1. Giải thích sự biến đổi màu của dung dịch trong quá trình thí nghiệm.

2. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.

4.5. PHẢN ỨNG CỦA ANCOL VỚI THUỐC THỬ LUCA

Hóa chất: Ancol n-propylic, ancol iso propylic, ancol tert-butylic, thuốc thử Luca ($ZnCl_2$ trong HCl đặc).

Cho vào ống nghiệm khô, mỗi ống nghiệm 0.5ml một trong các ancol sau ancol n-propylic, ancol iso propylic, ancol tert-butylic. Cho tiếp vào mỗi ống 1.5ml thuốc thử Luca. Lắc đều hỗn hợp, sau đó để yên trên giá ống nghiệm khoảng 2-3 phút. *Quan sát hiện tượng phân lớp, đục…) xảy ra trong 3 ống nghiệm.*

?

1. *Nêu mục đích của thí nghiệm*
2. *Nhận xét gì được rút ra từ kết quả thí nghiệm? Viết phương trình phản ứng.*
3. *Trong phản ứng với thuốc thử Luca, ancol thể hiện tính chất gì (axit hay bazơ) ?*

4.6. PHẢN ỨNG CỦA ETYLENGLYCOL VÀ GLIXERIN VỚI ĐỒNG (II) HIDROXIT

Hóa chất: Etylenglycol, glixerin, ancol etylic, dung dịch $CuSO_4$ 2%, dung dịch NaOH 10%, dung dịch HCl 10%.

Chuẩn bị ba ống nghiệm, cho vào mỗi ống 3-4 giọt dung dịch $CuSO_4$ 2% và 2-3ml dung dịch NaOH 10%. Lắc nhẹ. Tiếp tục nhỏ vào ống thứ nhất 2-3 giọt etylenglycol, ống thứ hai 2-3 giọt glixerin, ống thứ 3 2-3 giọt ancol etylic. Lắc nhẹ cả 3 ống nghiệm và *quan sát các hiện tượng (mầu sắc dung dịch, kết tủa) xảy ra.* Sau đó thêm vào 3 ống nghiệm từng giọt dung dịch HCl và quan sát các hiện tượng (màu sắc dung dịch….) xảy ra.

?

1. Nêu mục đích của thí nghiệm.

2. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.

3. Cho biết môi trường (axit hay bazơ) của phản ứng giữaetylenglycol hoặc glyxerin với đồng (II) hidroxit?

4.7. PHẢN ỨNG ĐEHYDRAT HÓA GLIXERIN

Hóa chất: Glixerin, kali hoặc natri hidrosufat khan, dung dịch axit fucsinsunfurơ.

Cho khoảng 1g kali hydrosunfat khan vào ống nghiệm khô và nhỏ thêm vào đó 5-6 giọt glixerin. Đun nóng mạnh ống nghiệm và đặt một mảnh nhỏ giấy lọc có tẩm dung dịch axit fucsinsunfurơ lên miệng ống nghiệm. *Nhận xét mùi đặc trưngcủa sản phẩm và quan sát sự xuất hiện màu của mảnh giấy lọc.*

?

1. *Vai trò của kalihydrosunfat khan và axit fucsinsunfurơ trong thí nghiệm?*
2. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra.*

4.8. ĐIỀU CHẾ DIETYLETE (ETE ETYLIC)

Hóa chất: Ancol etylic, H_2SO_4 đặc.

Cho 1ml ancol etylic vào ống nghiệm khô, cho tiếp từng giọt từ từ từng giọt H_2SO_4 đặc (1ml) và lắc đều. Đun hỗn hợp cẩn thận đến sôi nhẹ. Đưa ống nghiệm ra xa nguồn nhiệt và nhỏ từ từ 5-10 giọt ancol etylic theo thành ống nghiệm vào hỗn hợp đang nóng. *Nhận xét mùi đặc trưng của dietyl ete bay ra.* Sau đó đậy ống nghiệm bằng nút có ống dẫn khí vuốt nhỏ ở đầu phía trên. Tiếp tục đun nóng cẩn thận hỗn hợp và dùng que diêm cháy để đốt ete thoát ra từ ống dẫn khí. *Nhận xét màu ngọn lửa cháy của ete.*

?

1. *Tại sao cần nhỏ thêm ancol etylic vào hỗn hợp ancol etylic và axit sunfuric?*
2. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra.*
3. *Ngọn lửa cháy của dietyl ete sáng hơn ngọn lửa cháy của ancol etylic. Giải thích.*

4.9. NHẬN BIẾT PEOXIT TRONG DIETYL ETE

Hóa chất: Dietyl ete (đã bảo quản lâu), dung dịch KI 1% (không lẫn I_2), dung dịch hồ tinh bột

Cho vào ống nghiệm 1ml dietyl ete, 1ml KI 1% và 0.5% dung dịch H_2SO_4 10%. Lắc nhẹ ống nghiệm. *Nhận xét màu của dung dịch.* Nhỏ thêm 2 giọt dung dịch hồ tinh bột 0.5% vào hỗn hợp và lắc nhẹ. *Tiếp tục quan sát màu của dung dịch.*

?

1. Khi để lâu trong không khí, đặc biệt có chiếu sáng, dietyl ete bị oxi hóa bởi oxi không khí tạo ra hợp chấthidropeoxit. Viết phương trình phản ứng oxi hóa dietyl ete bởi oxi không khí.

2. Mô tả các hiện tượng xảy ra và viết phương trinh phản ứng của hidropeoxit với KI trong môi trường axit.

4.10. PHẢN ỨNG CỦA PHENOL VỚI NATRI HIDROXIT VÀ MUỐI NATRI CACBONAT

Hóa chất: Dung dịch bão hòa phenol trong nước, dung dịch NaOH 2N, dung dịch Na_2CO_3 2N, dung dịch $NaHO_3$ 2N, dung dịch HCl 2N.

a/ Cho 1ml dung dịch phenol vào ống nghiệm và cho thêm từ từ từng giọt dung dịch NaOH 2N đến khi được dung dịch trong suốt.

Chia hỗn hợp thành hai phần để làm tiếp các thí nghiệm sau:

- Cho từ từ từng giọt dung dịch HCl vào phần thứ nhất, lắc nhẹ và *quan sát hiện tượng xảy ra.*
- *Dẫn luồng khí CO_2 dư vào phần thứ hai. Quan sát hiện tượng xảy ra.*

b/ Cho vào hai ống nghiệm,mỗi ống 1mL dung dịch phenol bão hòa trong khi lắc nhẹ thêm vào ống thứ nhất 1ml dung dịch Na_2CO_3 2N và vào ống thứ hai 1ml dung dịch $NaHCO_3$ 2N. Theo dõi hiện tượng xảy ra ở cả hai ống nghiệm.

?

1. *Nêu mục đích của thí nghiệm*
2. *Những nhận xét được rút ra từ các kết quả thí nghiệm?*
3. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra.*

4.11. PHẢN ỨNG CỦA CÁC PHENOL VỚI SẮT (III) CLORUA

Hóa chất: Dung dịch phenol 5%, dung dịch m-crezol 5%, dung dịch p-crezol 5%, dung dịch $FeCl_3$ 5%, ancol etylic, dung dich HCl 2N.

Cho vào 3 ống nghiệm, mỗi ống một ml dung dịch của một trong các chất sau: phenol 5%, m-crezol 5%, p-crezol 5%. Cho tiếp vào mỗi ống một giọt dung dịch $FeCl_3$ 1% và lắc nhẹ. *Nhận xét sự đổi màu của các dung dịch.*

Mỗi dung dịch được chia thành 2 phần. Nhỏ từ từ từng giọt ancol etylic vào phần thứ nhất và dung dịch HCl 2N vào phần thứ hai cho đến khi dung dịch mất màu.

4.12. PHẢN ỨNG BROM HÓA PHENOL

Hóa chất: Dung dịch phenol 5%, dung dịch bão hòa brom trong nước

Cho 0.5ml dung dịch phenol vào ống nghiệm và nhỏ tiếp từng giọt dung dịch nước brom, đồng thời lắc nhẹ dung dịch cho đến khi xuất hiện kết tủa. Tiếp tục nhỏ thật dư nước brom vào dung dịch. *Nhận xét sự biến đổi màu sắc của dung dịch.*

?

1. *Nêu nục đích của thí nghiệm*
2. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra.*
3. *Từ kết quả của thí nghiệm hãy rút ra kết luận về khả năng phản ứng thế của phenol. Giải thích.*

4.13. ĐIỀU CHẾ AXIT PICRIC (2,4,6 - TRINITROPHENOL)

Hóa chất: Phenol, axit sunfuric đặc, axit nitric đặc (D = 1.5 g/ml)

Cho 0.5g phenol và 1.5ml H_2SO_4 đặc vào ống nghiệm, sau đó đun nóng hỗn hợp để thu được chất lỏng đồng nhất. Rót cẩn thận hỗn hợp lỏng đã được làm nguội sang ống nghiệm khác có chứa sẵn 2ml nước lạnh. Nhỏ từ từ axit nitric đặc vào hỗn hợp và lắc đều. Dung dịch nhóm màu đỏ tối. Đun nóng hỗn hợp trên nồi nước nóng trong vòng 15 phút. Sau khi làm lạnh đem pha loãng bằng một thể tích nước tương đương. Axit picric kết tủa ở dạng tinh thể màu vàng.

?

1. *Để điề chế axit picric người ta phải tiến hành phản ứng sunfo hóa trước phản ứng itro hóa. Giải thích.*
2. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra.*

4.14. ĐIỀU CHẾ PHENOLPHTALEIN

Hóa chất: Phenol, anhydric phtalic, axit sunfuric đặc (D = 1,84g/ml), dung dịch NaOH 2N, dung dịch HCl 2N.

Cho 0.05 – 0.1 g anhydric phtalic (nghiền nhỏ) 0.1 – 0.2g phenol và 3-4 giọt H_2SO_4 đặc vào ống nghiệm khô. Đun nóng hỗn hợp đến nóng chảy (hỗn hợp nhuốm màu đỏ tối) trên ngọn lửa đèn cồn trong vòng 2 – 3 phút. Làm nguội hỗn hợp, rót vào đó 5-6ml nước. Đun nóng nhẹ ống nghiệm để sản phẩm mau tan. Lấy một giọt dung dịch nhỏ trên tờ giấy lọc. Sau khi giọt dung dịch đã thấm hết vào giấy, đem nhỏ thêm vào giữa vết thấm 1 giọt dung dịch kiềm. *Nhận xét màu của vết thấm trên giấy lọc.*

Nhỏ lên vết thấm có màu 1 giọt dung dịch HCl. Nhỏ tiếp vào đó 1 giọt dung dịch kiềm. *Theo dõi sự biến đổi màu trên vết thấm.*

?

1. *Viết phương trình phản ứng điều chế phenolphtalein*
2. *Giải thích hiện tượng biến đổi màu của phenolphtalein trong môi trường bazơ và môi trường axit.*

Bài 5: ANĐEHIT – XETON

5.1. ĐIỀU CHẾ AXETANDEHIT TỪ AXETILEN

Hóa chất: Cnxi cacbua (đất đèn), thuỷ ngân oxit, axit sunfuric đặc, dung dịch axit fucsinsunfurơ.

Cho vào bình cầu 1 (hình vẽ) vài viên canxi cacbua. Cho vào ống nghiệm (2) khoảng 0.1g HgO. Rót vào ống nghiệm (3) khoảng 1 – 2 ml nước lạnh và vài viên nước đá nhỏ.

Sau khi đã chuẩn bị xong mới lắp dụng cụ như hình vẽ. Hệ thống ống dẫn khí phải thật kín. Đặt ống nghiệm (2) trong cốc nước nóng (nhiệt độ khoảng 80 – 90^{0}C và duy trì nhiệt độ này trong suốt thời gian thí nghiệm). Đặt ống nghiệm (3) trong cốc nước đá. Từ phễu nhỏ giọt (6) nhỏ từng giọt nước lạnh xuống bình cầu với tốc độ vừa phải để có thể đếm được từng bọt khí axetilen đi sang ống nghiệm (2) trong thời gian 10 phút. *Nhận xét hiện tượng xảy ra ở ống nghiệm (2).*

Axetandehit ($t^0_{sôi}$: 20.8^{0}C) được dòng khí axetilen dư cuốn theo sang ống nghiệm (3) và tan vào nước lạnh. Nhỏ vào ống nghiệm (3) vài giọt dung dịch axit fucsinsunfurơ. *Theo dõi màu của dung dịch trong ống nghiệm (3).*

?

1. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra.*
2. *Phản ứng cộng nước vào axetilen xảy ra ở ống nghiệm nào? Chất xúc tác của phản ứng? Tại sao phải đặt ống nghiệm 3 trong cốc nước đá?*

5.2. ĐIỀU CHẾ ACETON TỪ CANXI ACETAT

Hóa chất: Canxi acetat khan (nghiền nhỏ thành bột), dung dịch NaOH 10%, dung dịch HCl 10%, iot tinh thể.

Cho canxi acetat khan vào ống nghiệm khô (lượng canxi acetat chiếm khoảng ¼ chiều cao ống nghiệm). Đậy ống nghiệm bằng nút có ống dẫn khí cong. Đầu cuối của ống dẫn khí nhúng vào ống nghiệm hứng chứa sẵn 1 – 1.5ml H_2O (xem hình 1, chương I). Đun nóng nhẹ toàn bộ ống nghiệm, sau đó tập trung đun nóng phần chứa canxi acetat trong khoảng 5-7 phút. *Nhận xét sự tăng thể tích của dung dịch trong ống nghiệm hứng.*

Cho vài tinh thể iot vào dung dịch trong ống nghiệm hứng lắc đều và cho thêm từng giọt dung dịch NaOH 10% cho đến khi mất màu iot. *Theo dõi hiện tượng kết tủa trong dung dịch.*

Sau khi làm lạnh ống nghiệm chứa hỗn hợp phản ứng ban đầu, nhỏ vào đó 1 – 2 ml dung dịch HCl 10%. *Theo dõi hiện tượng sủi bọt khí.*

?

1. *Viết phương trình phản ứng điều chế axeton từcanxi axeta.t*
2. *Tại sao có sự tăng thể tích dung dịch trong ống nghiệm hứng?*
3. *Mục đích của thí nghiệm cho iot và dung dịch NaOH vào dung dịch trong ống nghiệm hứng cho dung dịch HCl vào ống nghiệm chứa hỗn hợp phản ứng ban đầu?*

5.3. PHẢN ỨNG MÀU CỦA ANDEHIT VỚI AXIT

Hóa chất: Dung dịch fomendehit 40%,dung dịch axetandehid 20%, dung dịch axit fucsinsunfurơ, dung dịch HCl đặc.

Dung dịch axit fucsinsunfurơ được điều chế bằng cách hòa tan 0.2g fucsin (rosanilin) trong 200ml nước cất và cho thêm vài ml dung dịch nước bão hòa khí SO_2 (hoặc 2g $NaHSO_3$ và 2ml dung dịch HCl đặc). Nếu sau 15 – 20 phút mà dung dịch không mất màu thì cho thêm một ít tha hoạt tính, lắc cho đến khi mất mà, sau đó lọc bỏ than hoạt tính..

Thuốc thử được giữ trong bình kín, tránh ánh sáng. Lượng dư của SO_4 trong thuốc thử càng ít, thuốc thử càng nhạy.

Cho vào hai ống nghiệm, mỗi ống hai giọt dung dịch axit fucsinsunfurơ. Nhỏ vào ống nghiệm thứ nhất 5 giọt dung dịch axetandehit 20%. *Nhận xét hiện tượng xuất hiện màu ở cả hai ống nghiệm.*

?

1. *Bản chất của phản ứng màu giữa andehit với axit fucsinsunfurơ? Tại sao các xeton không có phản ứng với axit fucsinsunfurơ.*
2. *Giải thích các kết quả thí nghiệm.*

5.4. PHẢN ỨNG OXI HÓA ANDEHIT BẰNG HỢP CHẤT PHỨC CỦA BẠC (THUỐC THỬ TOLEN)

Hóa chất: Dung dịch fomandehit 5% (hoặc dung dịch axetandehit), dung dịch $AgNO_3$ 1%, dung dịch NaOH 10%, dung dịch NH_3 5%.

Các ống nghiệm dùng trong thí nghiệm này phải rửa thật sạch bằng cách nhỏ vào mấy giọt dung dịch kiềm đun nóng nhẹ, tráng đều, sau đó đổ đi và tráng ống nghiệm bằng nước cất.

Cho vào ống nghiệm (đã rửa sạch) 1ml dung dịch $AgNO_3$ 1%, lắc ống nghiệm và nhỏ thêm từ từ từng giọt NH_3 5% cho đến khi vừa hòa tan kết tủa bạc oxit (thuốc thử Tolen sẽ kém nhạy nếu cho dư dung dịch NH_3).

Nhỏ vài giọt dung dịch fomandehit vào dung dịch thuốc thử Tolen. Đun nóng hỗn hợp vài phút trên nồi nước nóng 60-70^{0}C. *Quan sát lớp bạc kim loại bám trên thành ống nghiệm* (đôi khi bạc kim loại tách ra ở dạng kết tủa vô định hình màu đen).

Tiến hành thí nghiệm tương tự với axetandehit.

?

1. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra.*
2. *Tại sao cần rửa sạch ống nghiệm bằng dung dịch kiềm trước khi tiến hành thí nghiệm?*

5.5. PHẢN ỨNG OXI HÓA ANDEHIT BẰNG ĐỒNG (II) HIDROXIT

Hóa chất: Dung dịch fomendehit 5%, dung dịch NaOH 10%, dung dịch $CuSO_4$ 2%.

Cho 1ml dung dịch fomandehit 5% và 1ml dung dịch NaOH 10% vào ống nghiệm. Lắc hỗn hợp và nhỏ từ từ từng giọt $CuSO_4$ 2% cho đến khi xuất hiện huyền phù. Đun nóng phần trên của hỗn hợp trên ngọn lửa đèn cồn cho đến sôi, còn phần dưới của hỗn hợp để so sánh. *Quan sát hiện tượng biến đổi từ màu xanh nhạt (của huyền phù) sang màu vàng (của kết tủa) rồi mầu đỏ (của kết tủa).*

?

1. *Viết phương trình phản ứng oxi hóa andehit fomic đến axit fomic bởi đồng (II) hidroxit.*
2. *Những hợp chất nào (của đồng) có màu xanh nhạt, màu vàng, màu đỏ?*

5.6. PHẢN ỨNG OXI HÓA ANDEHIT BẰNG THUỐC THỬ FELING

Hóa chất: Dung dịch fomandehit 5%, dung dịch thuốc thử feling.

Thuốc thử feling là hỗn hợp của dung dịch feling A và feling B.

Feling A: Hoà tan 34.6g $CuSO_4.5H_2O$ trong 500ml nước.

Feling B: Hoà tan 173g muối natrikali tactrat, 70g NaOH trong 500ml nước.

Khi cần làm thí nghiệm, người ta trộn hai thể tích bằng nhau của dung dịch Feling A và B sẽ được dung dịch xanh thẩm, gọi là thuốc thử Feling.

Cho 1ml dung dịch thuốc thử Feling và 1-2 giọt dung dịch fomadehit vào ống nghiệm. Đun nóng nhẹ hỗn hợp trên ngọn lửa đèn cồn. *Quan sát hiện tượng xảy ra trong hỗn hợp.*

?

1. *Viết phương trình phản ứng xảy ra khi trộn Feling A với Feling B.*
2. *Viết phương trình phản ứng oxi hóa andehit fomic bằng thuốc thử Feling tạo ra axit fomic.*
3. *Dùng thuốc thử Feling để oxi hoá andehit thuận lợi hơn dùng đồng (II) hidroxit. Giải thích.*

5.7. PHẢN ỨNG CỦA AXETON VÀ ANDEHID BENZOIC VỚI NATRI HIDROSUNFIT.

Hoá chất: Axeton, andehit benzoic, dung dịch bão hòa $NaHSO_3$, dung dịch HCl 10%, dung dịch Na_2CO_3 10% .

a/ Rót 3ml dung dịch bão hòa $NaHSO_3$ vào ống nghiệm. Lắc mạnh và cho tiếp 1ml axeton vào dung dịch chứa $NaHSO_3$. Hỗn hợp toả nhiệt. Đặt ống nghiệm trong cốc nước đá và *quan sát sự xuất hiện kết tủa tinh thể trong ống nghiệm.* Nếu hiện tượng kết tủa xảy ra chậm thì có thể khơi mào kết tủa bằng cách dùng đũa thuỷ tinh cọ nhẹ vào thành ống nghiệm (chỗ có dung dịch). Lọc lấy kết tủa tinh thể. Chia thành hai phần và cho vào hai ống nghiệm. Rót vào phần thứ nhất 1ml dung dịch HCl 10%, vào phần thứ hai 1ml dung dịch Na_2CO_3 10%. Đun nóng nhẹ cả hai ống nghiệm và *nhận xét mùi bay lên (cẩn thận khi ngửi mùi).*

b/ Rót 0.5ml benzoic, 2ml dung dịch bão hòa $NaHSO_3$ vào ống nghiệm và lắc mạnh. Mùi đặc trưng của andehit benzoic dần dần biến mất và sản phẩm tạo ra ở dạng tinh thể. Tiếp tục lắc hỗn hợp tới khi lượng kết tủa không tăng lên. Rót 6-8ml nước vào hỗn hợp và đặt ống nghiệm vào nồi nước nóng. *Quan sát hiện tượng xảy ra (lượng kết tủa, mùi).*

?

1. *Nêu mục đích của thí nghiệm.*
2. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra.*
3. *Nếu thay oxeton trong thí nghiệm trên bằng metyletylxeton hoặc dietylxeton thì phản cộng có xảy ra không?*

5.8. PHẢN ỨNG TẠO 2,4-DINITROPHENYLHIDRAZON CỦA BENZANDEHIT VÀ AXETON

Hóa chất: Benzandehit, axeton, dung dịch 2,4 – dinitro –phenyl hydrazin hidroclorua.

Cho vào ống nghiệm 1-2m dung dịch 2,4-dinitrophenylhidrazin và 1-2 giọt benzandehit. Lắc nhẹ hỗn hợp. *Theo dõi hiện tượng xảy ra(*kết tủa, màu*).* Lọc và rửa kết tủa bằng nước, sấy khô sản phẩm để dùng cho thí nghiêm 7.14

Tiến hành thí nghiệm tương tự đối với axeton.

?

1. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra.*
2. *Tại sao phải dùng 2,4-dinitrophenylhidrazin ở dạng muối với axit clohidric?*

5.9. PHẢN ỨNG TẠO RA SEMICACBAZON CỦA AXETON

Hóa chất: Axeton, semicacbazit hidroclorua, kali axxetat.

Hòa tan 0.5g semicacbazit hidroclorua trong 2ml nước sau đó cho tiếp 0.2m axeton và 0.4g kali axxetat. Đậy ống nghiệm bằng nút và lắc mạnh hỗn hợp trong 2-3 phút. Đậy ống nghiệm bằng nút và lắc mạnh hỗn hợp trong 2-3 phút. Đặt ống nghiệm vào cốc nước lạnh và *quan sát sự xuất hiện kết tủa.*

?

1. *Tại sao phải đưa thêm kali axxetat vào hỗn hợp phản ứng?*
2. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra.*

5.10. PHẢN ỨNG NGƯNG TỤ ANDOL VÀ CROTON CỦA ANDEHIT AXETIC

Hóa chất: Andehit axetic, dung dịch NaOH 10%.

Rót 3ml dung dịch NaOH 10% vào óng nghiệm. Cho thêm 5-6 giọt andehit axetic và đun nóng nhẹ hỗn hợp. Lúc đầu phản ứng tạo ra andol (có mùi dễ chịu), sau đó andol chuyển thành andehit crotonic (có mùi khó chịu, *cần cẩn thận khi ngửi mùi*). Khi tiếp tục đun nóng lâu hơn, chất lỏng chuyển thành nhựa màu nâu.

?

1. *Viết các phương trình phản ứng ngưn tụ của andehit axetic.*
2. *Tại sao khi đun nóng lâu, chất lỏng chuyển thành nhựa.*

5.11. PHẢN ỨNG CỦA ANDEHIT BENZOIC VỚI DUNG DỊCH KIỀM

(Phản ứng Kanizaro - Tisenco)

Hóa chất: Andehit benzoic, dung dịch KOH 10% (trong ancoletylic, vừa mới pha), kali bicromat (bột) axit sunfuric đặc.

Rót 5ml dung dịch KOH 10% (trong ancol etylic) vào 1ml andehit benzoic trong ống nghiệm và lắc đều. Hỗn hợp phát nhiệt và xuất hiện khối đông đặc các tinh thể sản phẩm (tinh kali banzoat). Lọc lấy phần kết tủa tinh thể, rồi chuyển vào ống nghiệm. Cho thêm vào đó 4-5ml nước, lắc cho tan hết kết tủa, rồi rót thêm 1ml dung dịch HCl loãng. *Theo dõi sự xuất hiện kết tủa.*

Chuyển phần dung dịch lọc (sau khi đã lọc lấy phần kali benzoat trên phễu) vào ống nghiệm và đun trong nồi nước sôi để làm bay hơi phần lớn ancol etylic. Cho 1-2ml nước, một ít bột kali bicromat và 1ml axit sunfuric đặc vào phần còn lại trong ống nghiệm. Đun hỗn hợp đến sôi trên ngọn lửa đèn cồn. *Nhận xét mùi của hỗn hợp.*

?

1. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra.*
2. *Tại sao phải dùng dung dịch kiềm trong ancol etylic?*
3. *Cho biết đặc điểm cấu tạo phân tử của các andehit có khả năng tham gia phản ứng Kanizaro – Tisenco.*

Bài 6: AXIT CACBOXYLIC VÀ DẪN XUẤT

6.1. TÍNH CHẤT AXIT CỦA AXIT CACBOXYLIC

Hóa chất: Dung dịch CH_3COOH 10%, axit axetic kết tinh, dung dịch Na_2CO_3 10%, Mg (bột), dung dịch Metyl da cam, dung dịch quỳ xanh, dung dịch phenolphtalein 1% (trong ancol etylic).

a/ Nhỏ vào ba ống nghiệm, mỗi ống 1 -2 giọt dung dịch CH_3COOH 10%. Thêm vào ống thứ nhất 1 giọt metyl da cam, ống thứ hai một giọt quỳ xanh, ống thứ ba một giọt phenolphtalein. *Theo dõi sự biến đổi màu trong cả ba ống nghiệm.*

b/ cho thêm một ít Magiê bột (bằng hạt đậu xanh). Đậy ống nghiệm bằng nút có ống dẫn khí thẳng, đầu phía trên được vuốt nhỏ (xem hình 5). Đưa đầu que diêm đang cháy vào đầu vuốt nhỏ của ống dẫn khí. *Quan sát hiện tượng bùng cháy của ngọn lửa.*

c/ Cho khoảng 0.1 – 0.2 gam CuO vào ống nghiệm. Rót tiếp vào đó 2 – 3ml axit axetic và đun nhẹ hỗn hợp trên ngọn lửa đèn cồn. *Quan sát mầu của dung dịch.*

d/ Rót 1 – 2 ml axit axetic kết tinh vào ống nghiệm đã chứa sẵn 1 – 2ml dung dịch Na_2SO_3 10%. Đưa que diêm đang cháy vào miệng ống nghiệm. *Quan sát hiện tượng xảy ra trong dung dịch và ngọn lửa ở đầu que diêm.*

?

1. *Nêu các hiện tượng xảy ra trong quá trình thí nghiệm và giải thích.*
2. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra*
3. *Những kết luận nào được rút ra từ các kết quả thí nghiệm.*

6.2. PHẢN ỨNG OXI HÓA AXIT FOMIC

Hóa chất: Axit formic, dung dịch NaOH 10%, dung dịch $AgNO_3$ 1%, dung dịch NH_3 5%, dung dịch H_2SO_4 10%, dung dịch $KMnO_4$ 5%, dung dịch nước vôi trong.

a/ Oxi hóa axit fomic bằng thuốc thử Tolen

Cho vào ống nghiệm thứ nhất 1 – 2 ml dung dịch $AgNO_3$ 1%, cho tiếp khoảng 1 – 2 giọt dung dịch NaOH 10% tới khi thấy xuất hiện kết tủa. Nhỏ thêm từng giọt dung dịch NH_3 5% để vừa hòa tan kết tủa.

Cho vào ống nghiệm thứ hai 0.5ml axit fomic, nhỏ thêm từng giọt dung dịch NaOH 10% cho tới khi đạt môi trường trung tính (thử bằng giấy quỳ trung tính).

Rót hỗn hợp trong ống nghiệm hai vào hỗn hợp trong ống nghiệm một. Đun nóng hỗn hợp phản ứng trong nồi nước nóng 60 – 70^0C. *Nhận xét hiện tượng xảy ra trong ống nghiệm.*

b/ *Oxi hóa axit fomic bằng dung dịch kali permanganat*

Cho 0.5ml axit fomic, 0.5ml dung dịch H_2SO_4 10%, và 1ml dung dịch $KMnO_4$ 5% vào ống nghiệm. Đậy ống nghiệm bằng nút có ống dẫn khí cong, đầu cuối của ống dẫn khí nhúng vào ống nghiệm chứa sẵn 2ml dung dịch nước vôi trong. Đun nóng ống nghiệm chứa hỗn hợp phản ứng. *Quan sát hiện tượng xảy ra trong ống nghiệm chứa hỗn hợp phản ứng và ống nghiệm chứa nước vôi trong.*

?

1. *Nêu mục đích của thí nghiệm.*
2. *Nêu các hiện tượng xảy ra trong quá trình thí nghiệm.*
3. *Viết các phương trình phản ứng xảy ra.*

6.3. PHẢN ỨNG OXI HÓA AXIT OXALIC

Hóa chất: Dung dịch axit oxalic bão hòa, dung dịch $KMnO_4$ 5%, dung dịch H_2SO_4 10%, dung dịch nước vôi trong.

Cho vào ống nghiệm 3 – 4ml dung dịch $KMnO_4$ 5%, 1 – 2ml dung dịch H_2SO_4 10% và 1ml dung dịch axitoxalic bão hòa. Đậy ống nghiệm bằng nút có ống dẫn khí cong. Đầu cuối của ống dẫn khí được dẫn vào ống nghiệm khác đã chứa sẵn 1 – 2 ml dung dịch nước vôi trong. Đun nóng cẩn thận hỗn hợp phản ứng. *Nhận xét sự biến đổi mầu trong ống nghiệm chứa nước vôi trong.*

?

1. Nêu mục đích của thí nghiệm.

2. Nêu các hiện tượng xảy ra trong quá trình thí nghiệm và viết các phương trình phản ứng.

6.4. TÍNH CHẤT CỦA AXIT OLEIC

Hóa chất: Axit oleic, nước brom boã hòa, dung dịch $KMnO_4$ 2%, dung dịch Na_2CO_3 10%.

a/ *Phản ứng của axit oleic với nước brom*

Cho vào ống nghiệm khoảng 0.5ml axit oleic và 2ml nước brom. Lắc mạnh hỗn hợp. *Theo dõi sự biến đổi màu của nước brom.*

b/ Phản ứng của axit oleic với dung dịch kali permanganat

Cho khoảng 0.5ml axit oleic, 1ml dung dịch $KMnO_4$ 5% và 1ml dung dịch Na_2CO_3 10% vào ống nghiệm. Lắc mạnh hỗn hợp. *Quan sát sự biến đổi màu của dung dịch kali pemanganat.*

?

1. Nêu mục đích của các thí nghiệm.

2. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.

6**.5. ĐIỀU CHẾ VÀ THUỶ PHÂN AXETAT**

Hoá chất: Dung dịch Natri axetat 10%, dung dịch sắt (III) clorua 3%.

Nhỏ 2 -3 giọt dung dịch CH_3COONa 10% vào ống nghiệm, nhỏ thêm vài giọt dung dịch $FeCl_3$ 3%. Dung dịch nhóm màu đỏ sẫm của hợp chất phức (tan trong dung dịch).

Đun sôi dung dịch. Hợp chất phức của sắt bị thuỷ phân, tạo ra muối baz của sắt ở dạng kết tủa bông màu nâu đỏ.

?

1. *Viết phương trình phản ứng điều chế và thuỷ phân sắt (III) axetat.*
2. *Nêu một số ứng dụng của phản ứng thuỷ phân sắt (III) axetat.*

6.6. ĐIỀU CHẾ ETYL AXETAT

Hóa chất: Ancol etylic, axit axetic kết tinh, axit sunfuric đặc, dung dịch natri clorua bão hòa.

Cho vào ống nghiệm thứ nhất (khô) 2ml ancol etylic, 2ml axit axetic kết tinh và 2 giọt axit sunfuric đặc.

Cho vào ống nghiệm thứ hai (khô) lượng ancol etylic, 2ml axit axetic kết tinh tương tự như ở ống nghiệm thứ nhất.

Liên tục lắc đều ở hai ống nghiệm và đồng thời đun nóng 8 – 10 phút trong nồi nước nóng 65 – 70^{0}C (*không được đun sôi phản ứng!*) Sau đó làm lạnh cả hai ống nghiệm. Rót vào mỗi ống 3 – 4 mldung dịch natri clorua bão hòa. *Theo dõi sự phân lớp chất lỏng và so sánh lượng chất lỏng ở lớp trên trong cả hai ống nghiệm.*

?

1. *Cho biết vai trò của axit sunfuric trong thí nghiệm điều chế este.*
2. *Etyl axetat hầu như không sinh ra khi cho quá dư axitsunfuric vào hỗn hợp phản ứng. Giải thích.*
3. *Viết phương trình phản ứng điều chế ety axetat từancol etylic và axit axetic.*
4. *Tại sao phải cho dung dịch natriclorua bão hòa vào hỗn hợp sản phẩm? Este nằm ở lớp trên hay lớp dưới? Tại sao?*

6.7. PHẢN ỨNG THUỶ PHÂN ESTE

Hóa chất: Etyl axetat, dung dịch H_2SO_4 20%, dung dịch NaOH 30%.

Cho vào 3 ống nghiệm, mỗi ông chứa 2ml etyl axetat. Cho thêm vào ống thứ nhất 1ml nước, ống thứ hai 1ml dung dịch H_2SO_4 20%, ống thứ ba 1ml dung dịch NaOH 30%. Lắc đều cả 3 ống nghiệm, đồng thời đun nóng 5 – 10 phút trong nồi nước nóng 65 – 75^{0}C. Sau khi ngừng đun, *so sánh lớp este còn lại trong cả ba ống nghiệm.*

?

1. *Nêu mục đích của thí nghiệm.*
2. *Viết phương tình phản ứng thuỷ phân ety axetat trong ba môi tường phản ứng.*
3. *Những nhận xét nào được rút ra từ các kết quả thí nghiệm?*

PHẦN MỤC LỤC