

CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

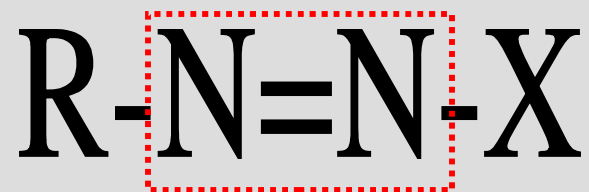
Hợp chất diazoic và azoic

CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

DIAZOIC

Thế nào là hợp chất diazoic?

- Chứa nhóm azo
- Chứa 1 gốc hydrocarbon



Nhóm azo

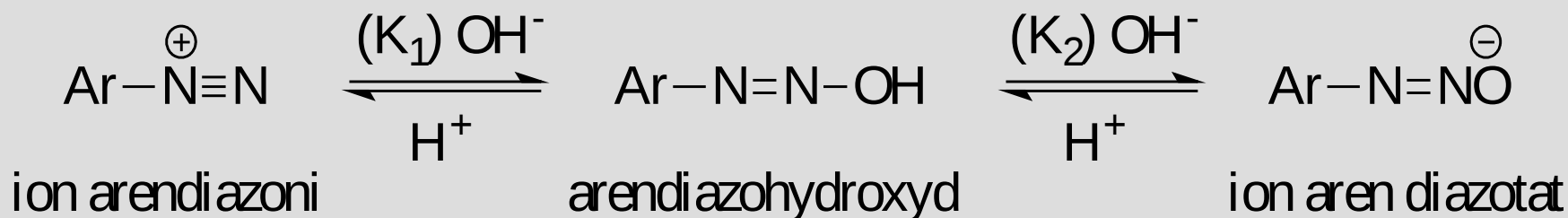
1. Cấu tạo

- Công thức cộng trị $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Cl}$.

- Công thức có cực $\text{Ar}-\text{N}^+\equiv\text{N}-\text{Cl}^-$



CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC



2. Danh pháp

2.1 Hợp chất có công thức $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$.

Tên hydrocarbon + diazo + tên nhóm X

Ví dụ

Khi hợp chất có dạng $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{OM}$ (M là kim loại)

Tên kim loại + tên hydrocarbon + diazoat

CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

Ví dụ

* Theo cách gọi mới

$\text{HN}=\text{NH}$: diazen

Tên gốc hydrocarbon + diazen + tên nhóm X

Ví dụ

2.2 Hợp chất có công thức $\text{R}-\text{N}^+\equiv\text{N}-\text{X}^-$.

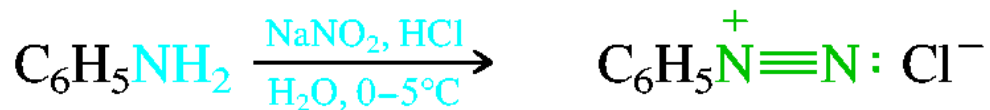
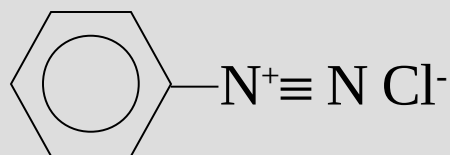
Tên hydrocarbon + diazoni + tên nhóm X

Ví dụ

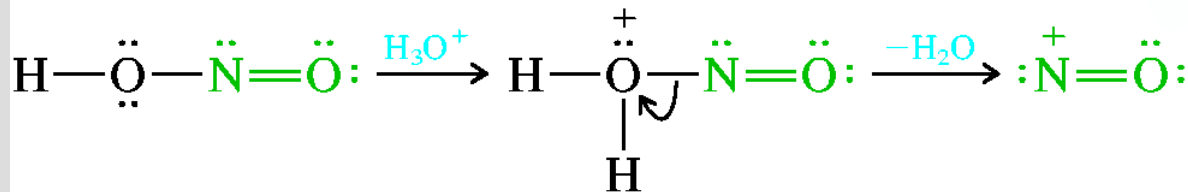
CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

3. Điều chế

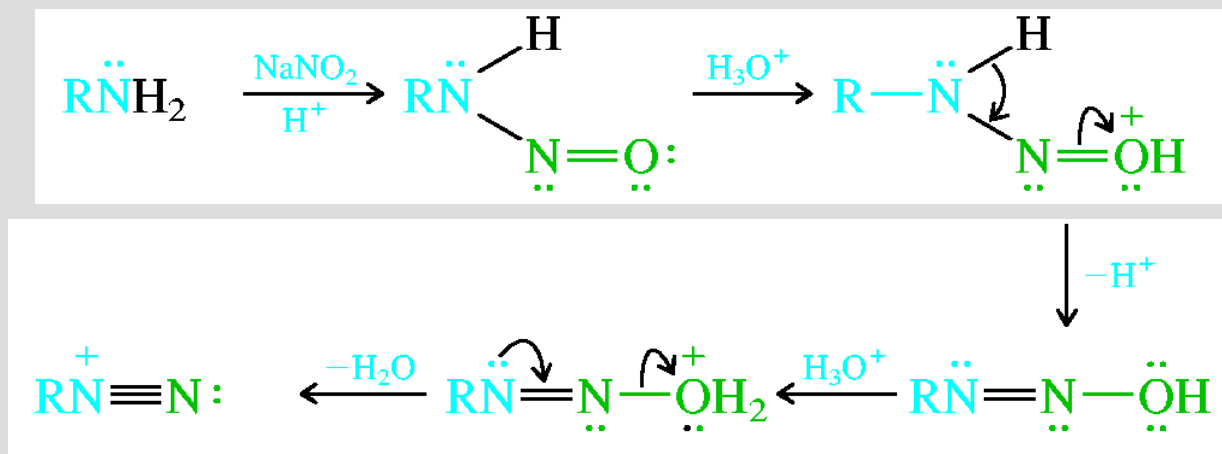
3.1. Điều chế dung dịch muối diazoni



Cơ chế phản ứng



CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC



Đặc điểm phản ứng

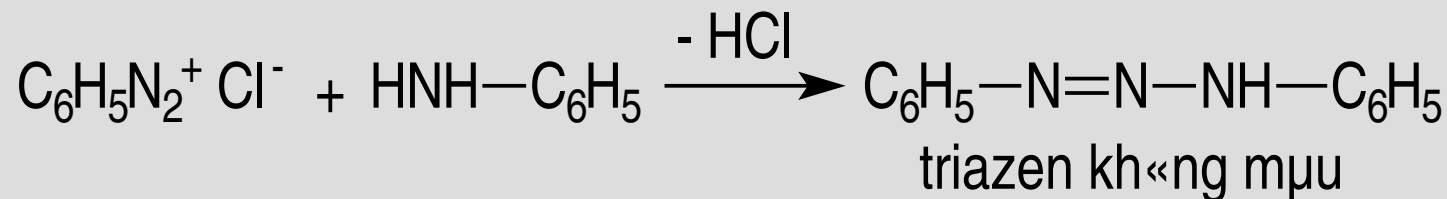
- Chỉ có ion diazonium của hydrocarbon thơm là tương đối bền vững
- Vòng benzen giàu điện tử làm bền hoá $-\text{N}^+\equiv\text{N}-$ nhưng phần lớn hợp chất diazoni tạo thành sẽ bị phân huỷ ở nhiệt độ trên 10°C .

CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

→ Phản ứng diễn ra ở nhiệt độ thấp

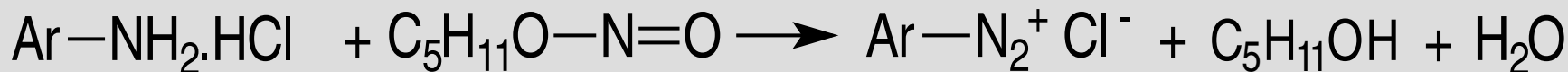
Hợp chất diazoni chỉ được điều chế khi sử dụng.

- Dùng dư acid vô cơ.

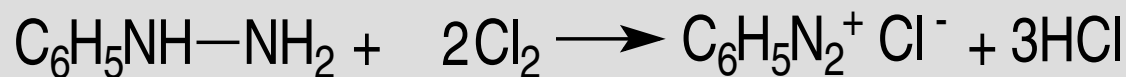


- HNO_2 được sinh ra trong quá trình phản ứng

3.1. Điều chế muối diazoni dạng rắn



CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC



4. Tính chất vật lý

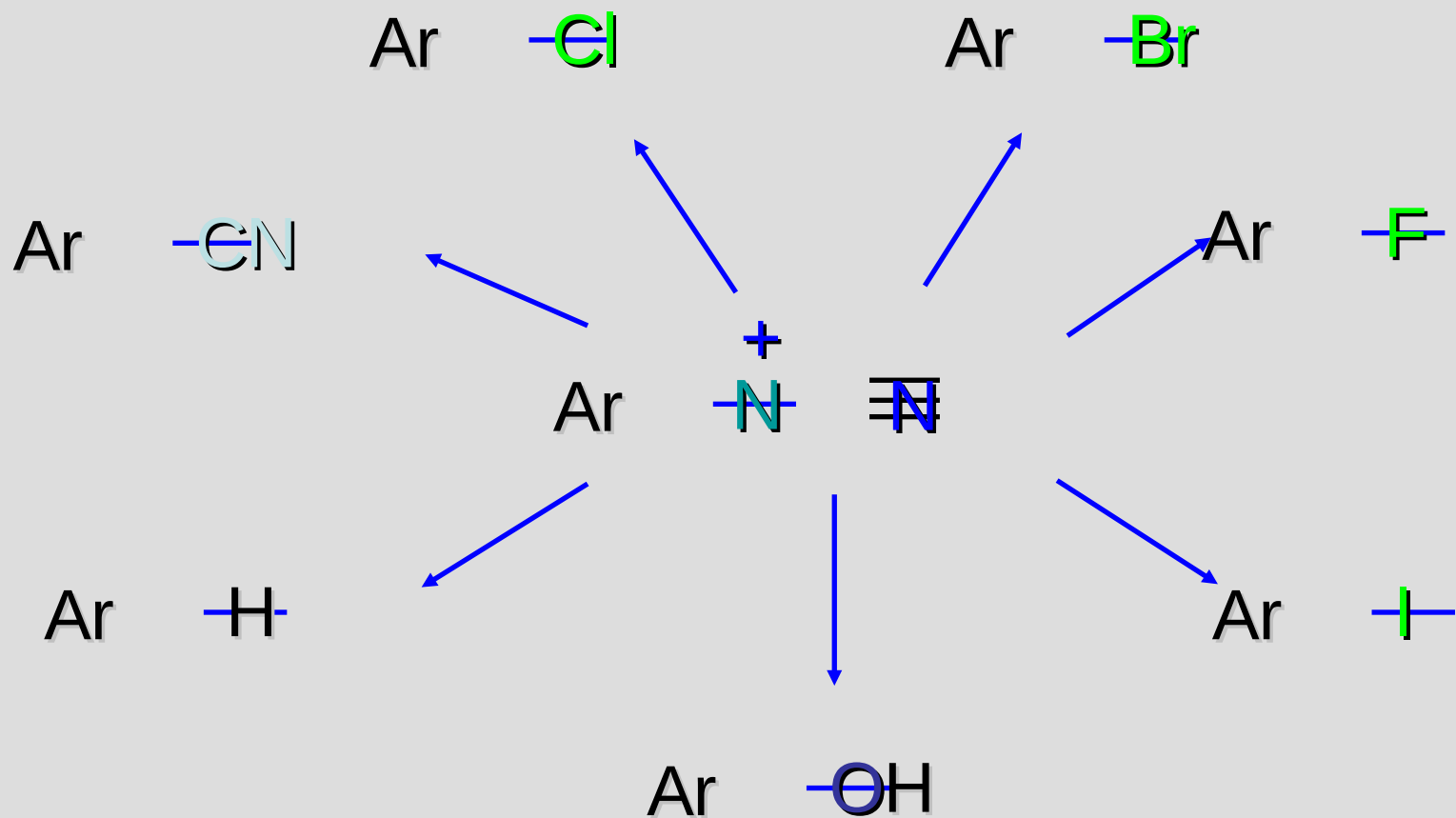
5. Tính chất hoá học

- Phản ứng loại nitơ
- Phản ứng không loại nitơ

5.1. Phản ứng loại nitơ

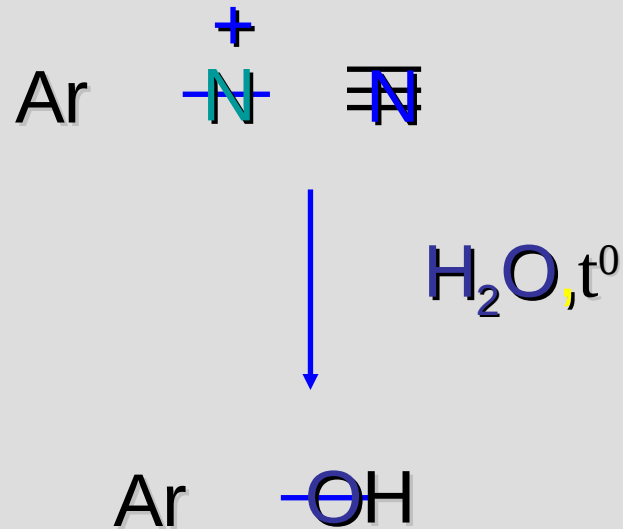
Sơ đồ phản ứng chung

CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC



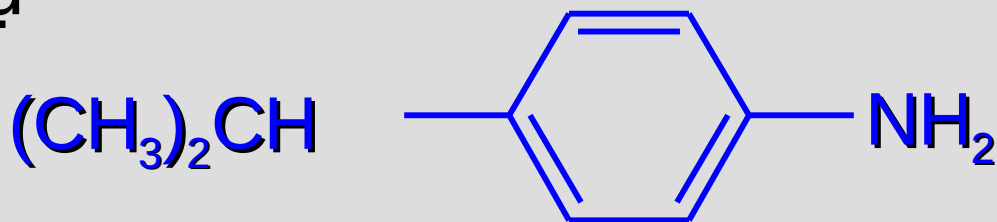
CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

Điều chế Phenol



CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

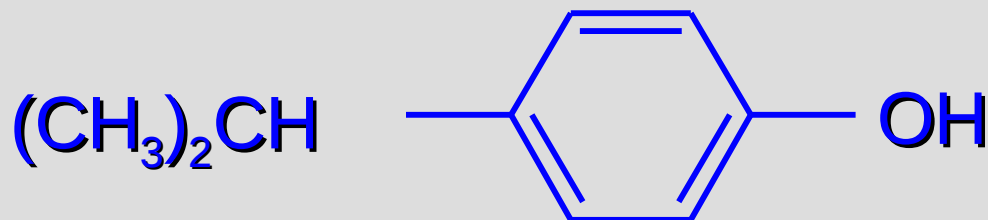
Ví dụ



1. $\text{NaNO}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$

$\text{H}_2\text{O}, 0-5^\circ\text{C}$

2. $\text{H}_2\text{O}, t_0$

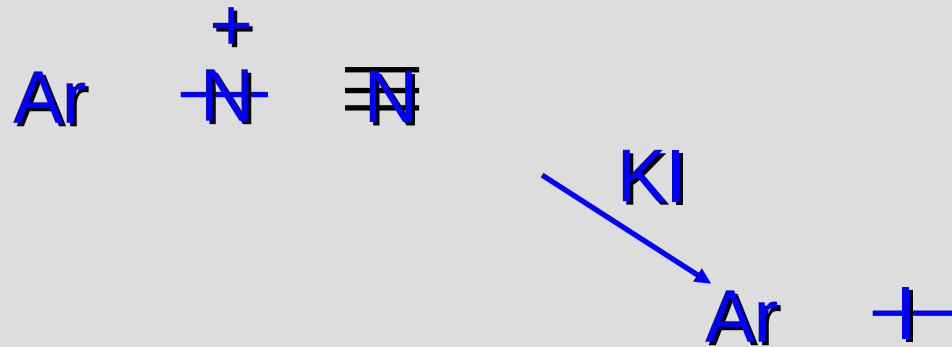


(73%)

CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

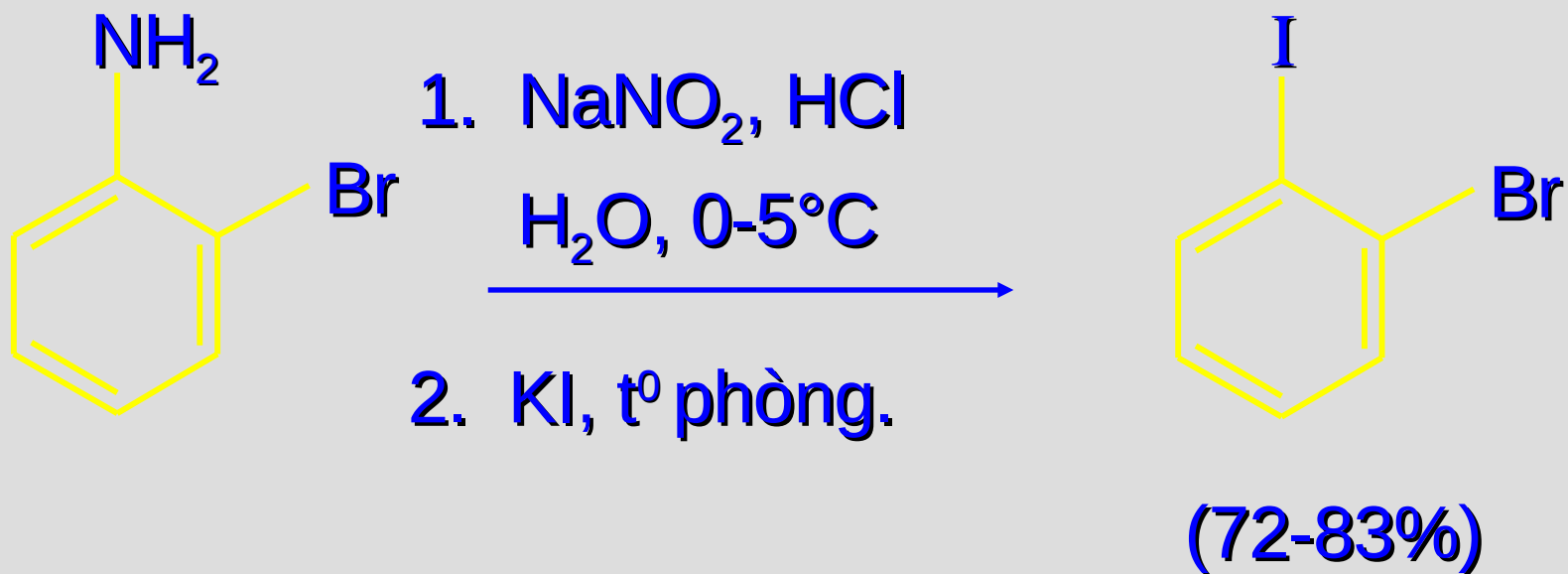
Điều chế aryl iodid

- Phản ứng của muối aryl diazoni với kali iodid



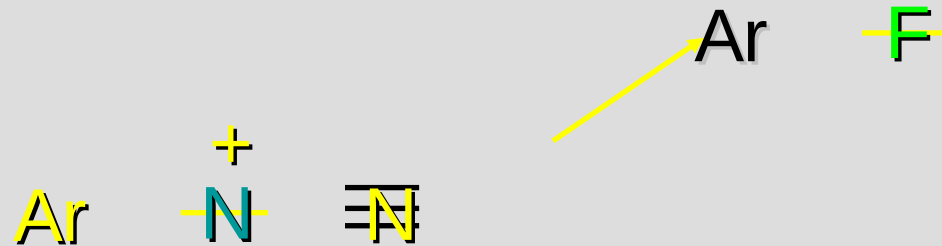
CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

Ví dụ



CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

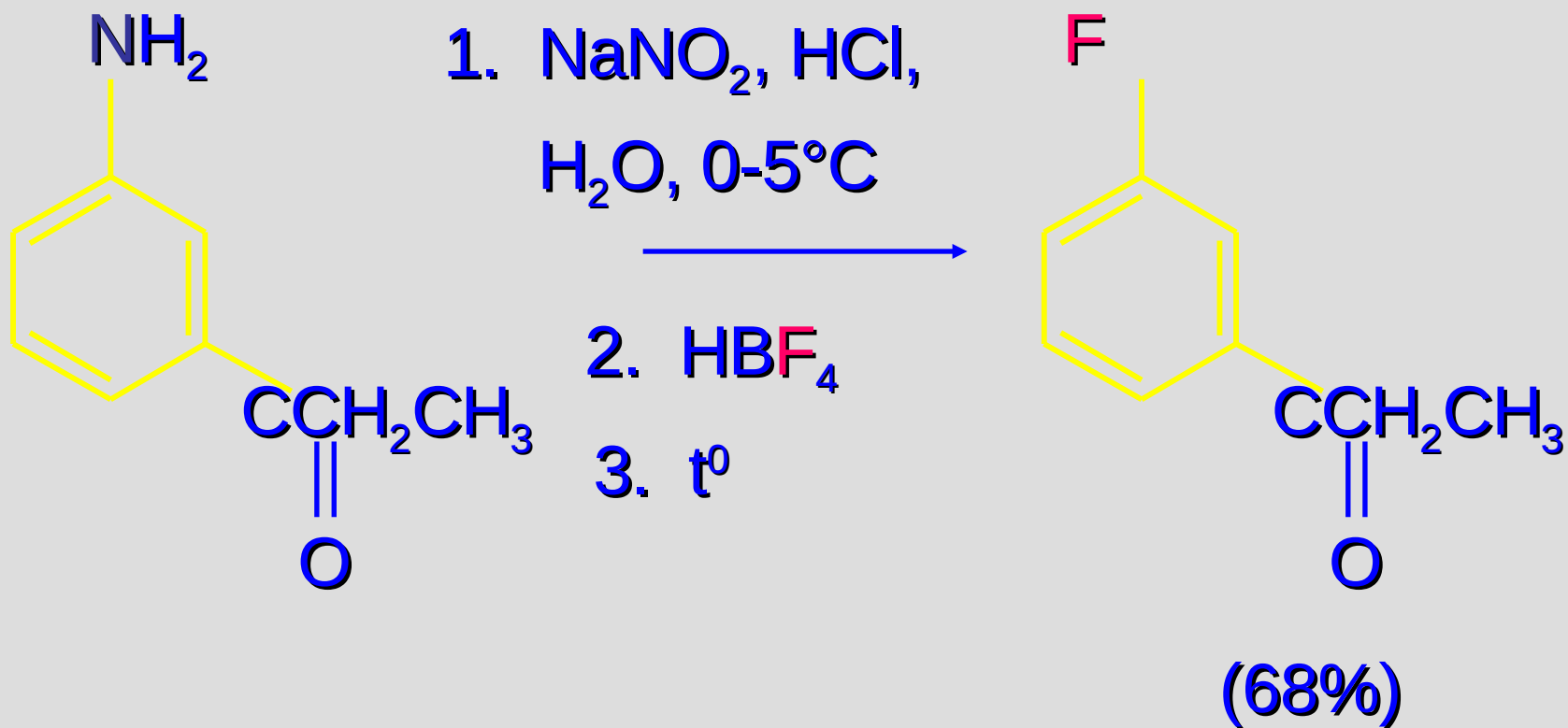
Điều chế aryl florid



- Đun nóng muối diazoni tetrafloroborat
- Phản ứng Schiemann

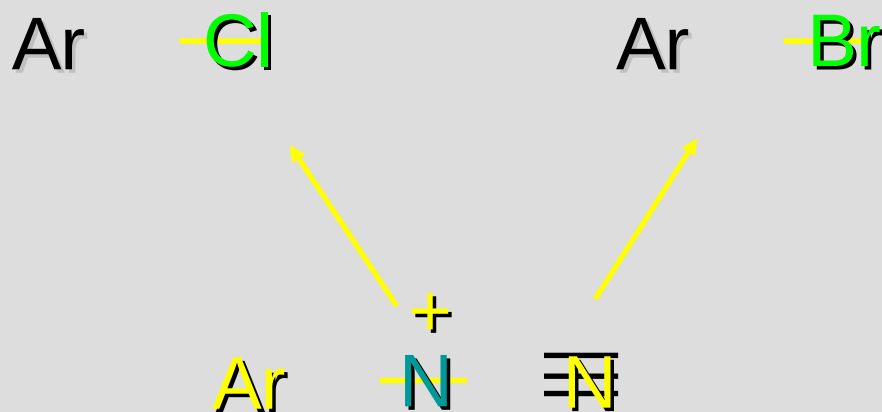
CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

Ví dụ



CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

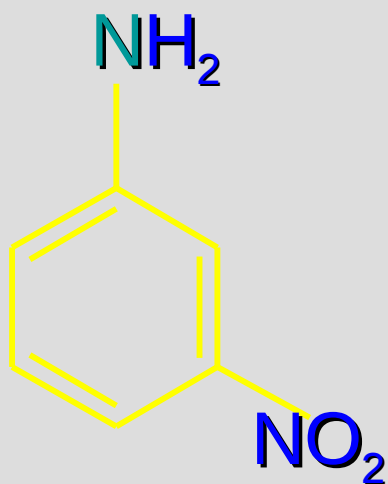
Điều chế aryl clorid và aryl bromid



- Đun nóng muối diazoni với CuCl hoặc CuBr
- Phản ứng thế muối diazoni sử dụng đồng halogenid gọi là phản ứng **Sandmayer**

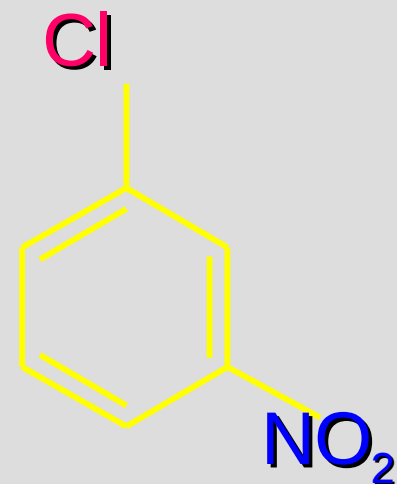
CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

Ví dụ



1. NaNO_2 , HCl ,
 H_2O , $0-5^\circ\text{C}$

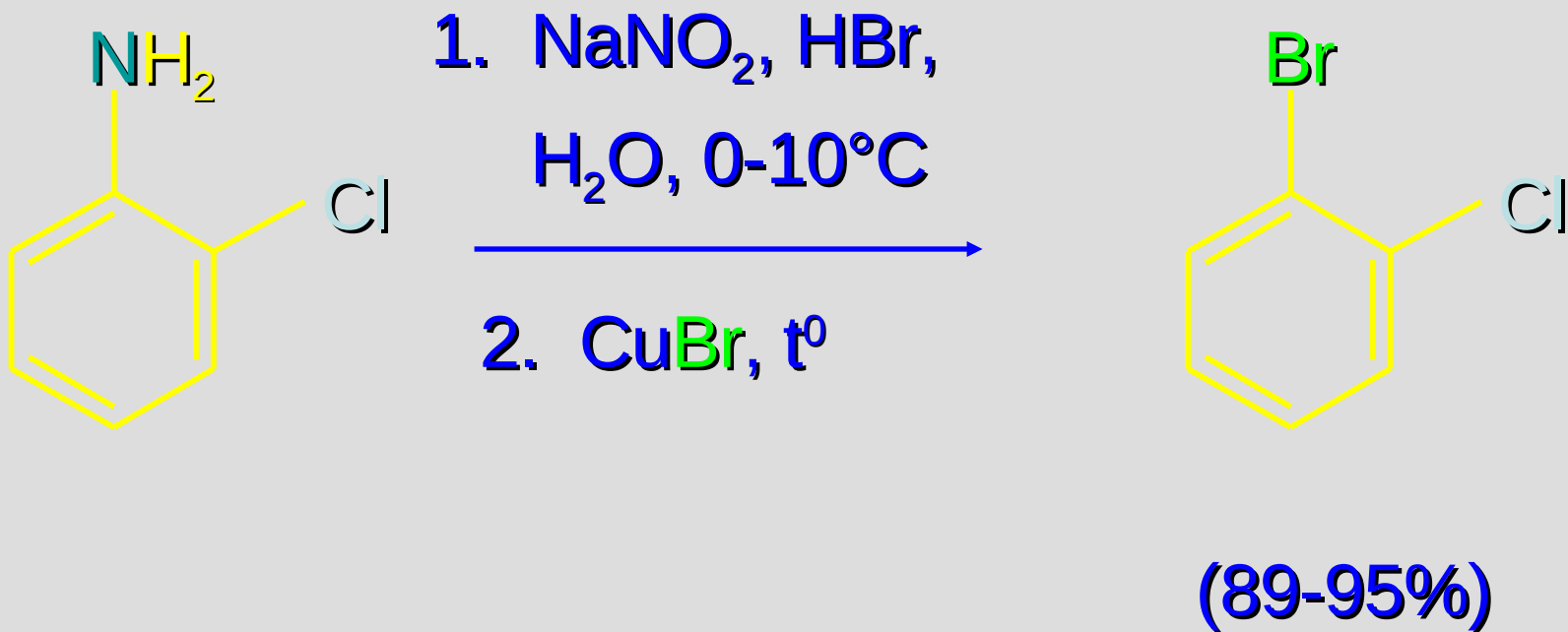
2. CuCl , t°



(68-71%)

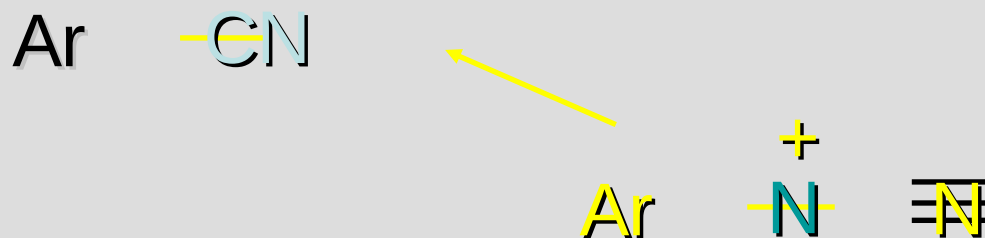
CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

Ví dụ



CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

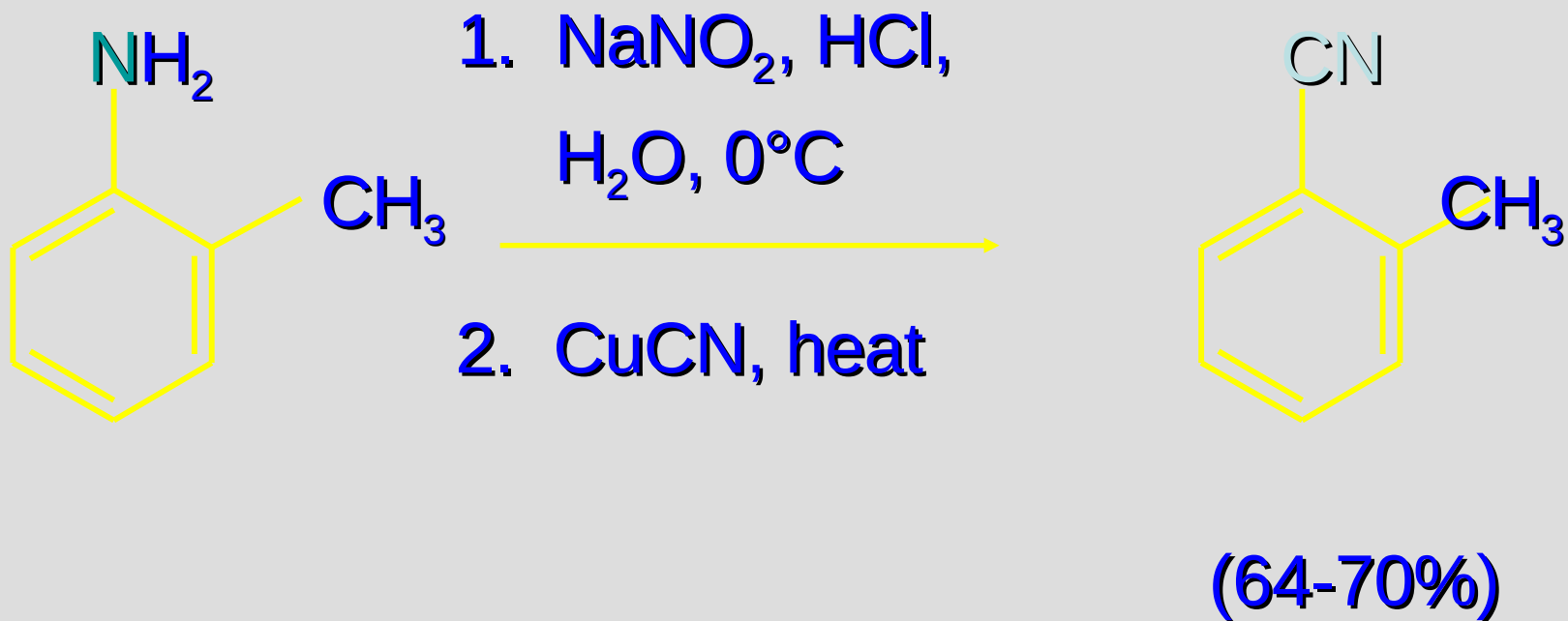
Điều chế aryl cyanid



- Điều chế aryl nitriles bằng cách đun nóng muối diazoni với đồng cyanid
- Đây cũng là phản ứng **Sandmeyer**

CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

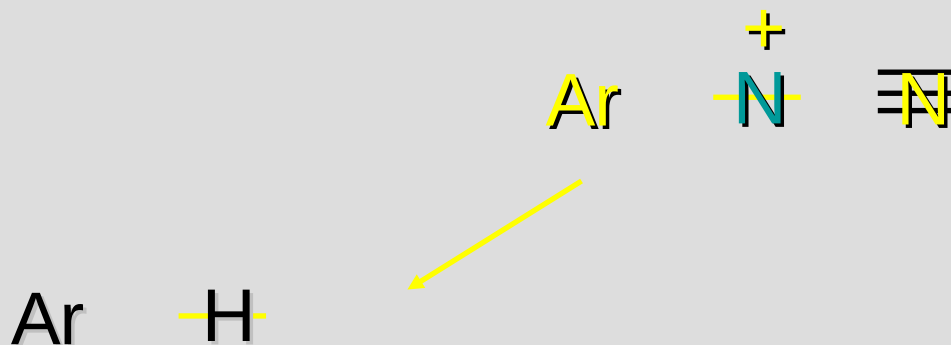
Ví dụ



CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

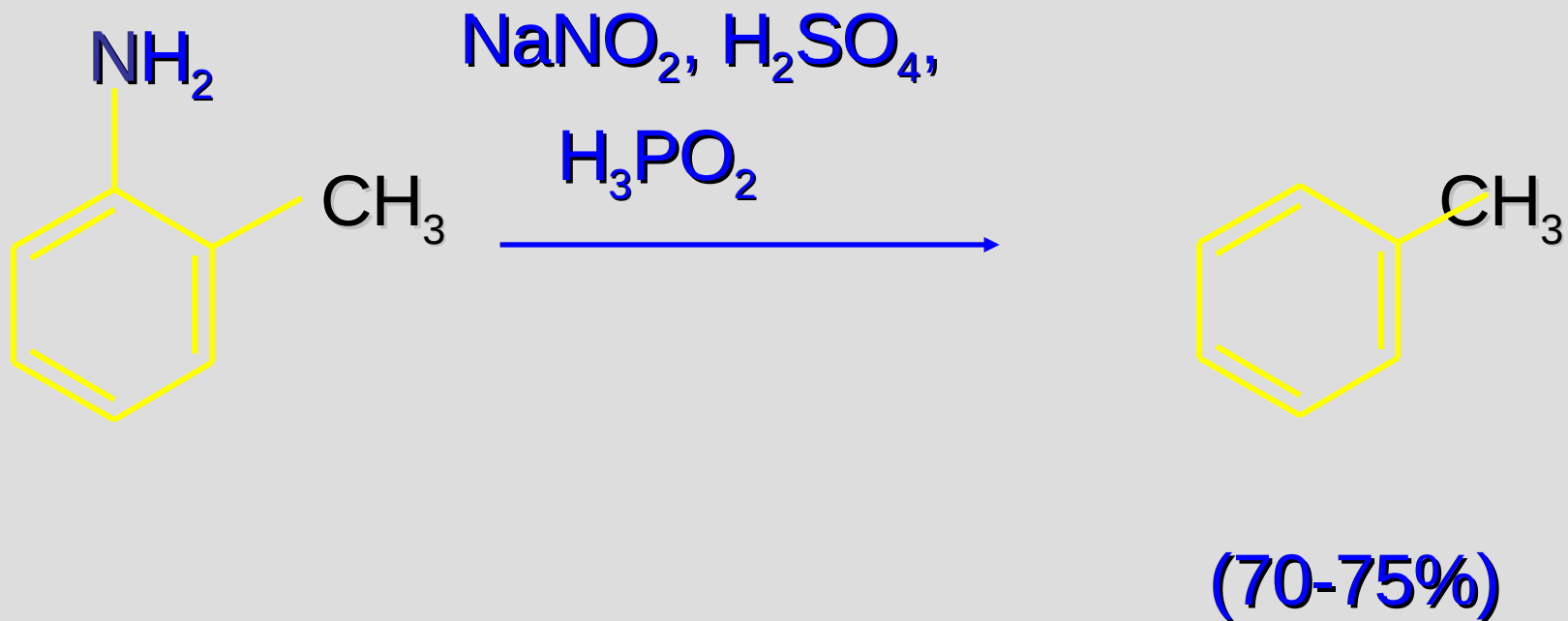
Điều chế hydrocarbon

- H_3PO_2 khử hoá muối diazoni; ethanol cũng khử hoá muối diazoni
- Phản ứng này là phản ứng **deamin hoá khử**



CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

Ví dụ



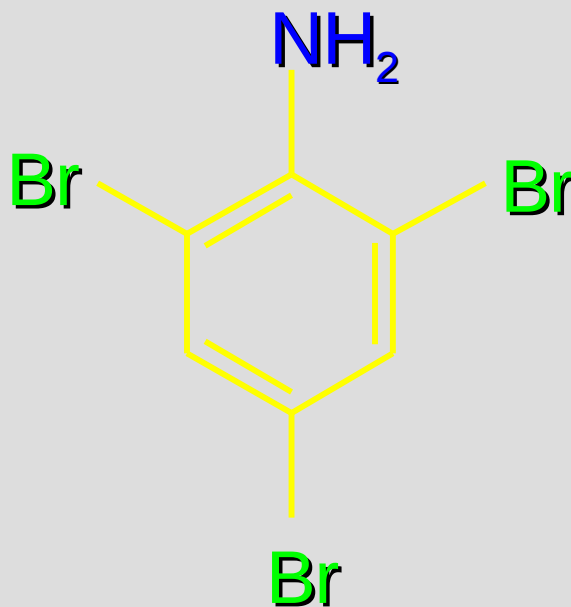
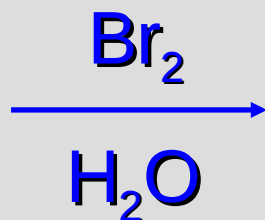
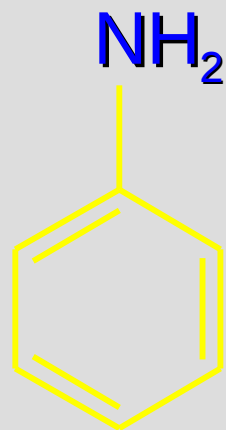
CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

Ứng dụng của muối diazoni

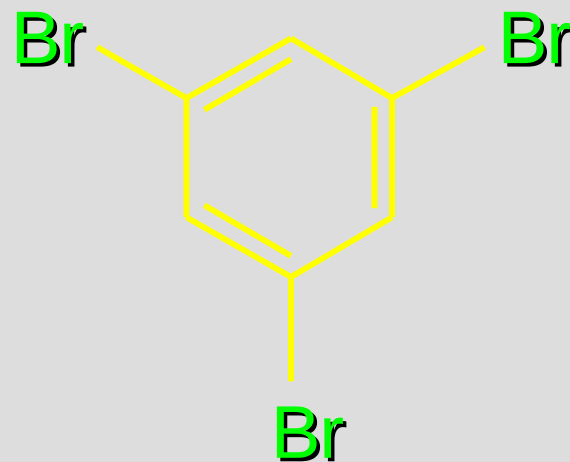
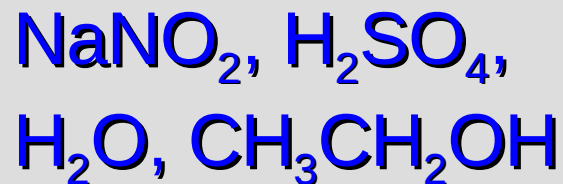
- 1) Đưa các nhóm thế như OH, F, I, và CN vào nhân thơm
- 2) Dùng cho điều chế các hợp chất mà bằng phản ứng thế khác là khó khăn

Ví dụ

CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC



(100%)



(74-77%)

CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

5.2. Phản ứng không loại nitơ

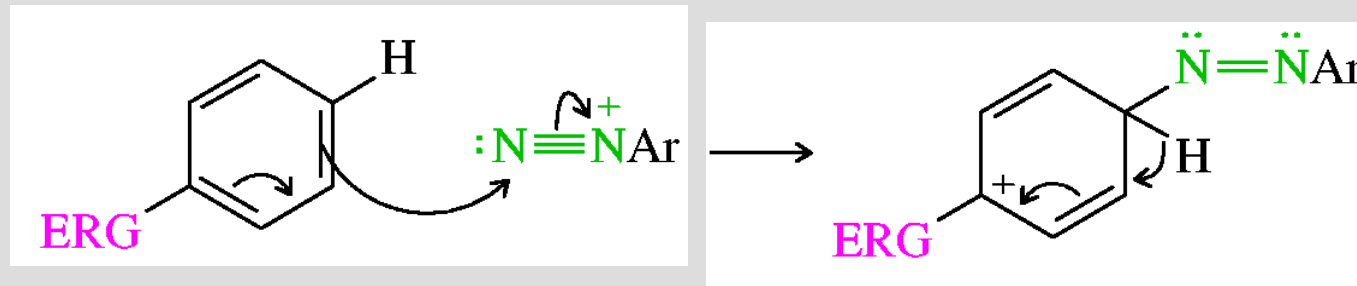
5.2.1. Phản ứng ghép đôi

- Hợp chất diazoni có tính ái điện tử yếu
- Diazoni phản ứng với hydrocarbon thơm được hoạt hoá bởi các nhóm thế cho điện tử tạo thành hợp chất azo

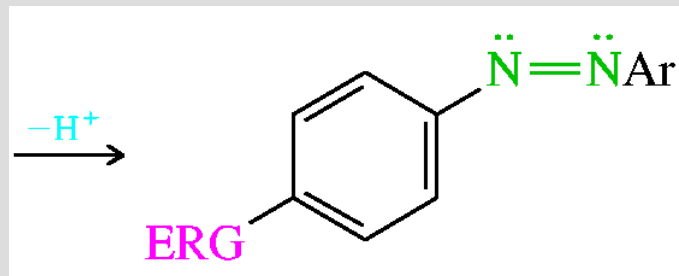


Hợp chất azo

CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

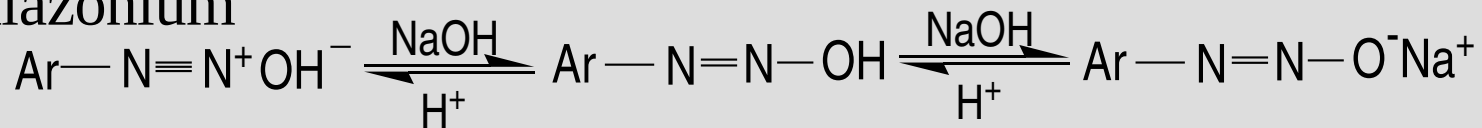


ERG: nhóm thõ cho
 ®iÖn tö: -OH, -NH₂,...



Hîp chÊt azo

- Ản hửng của môi trường với ion diazonium



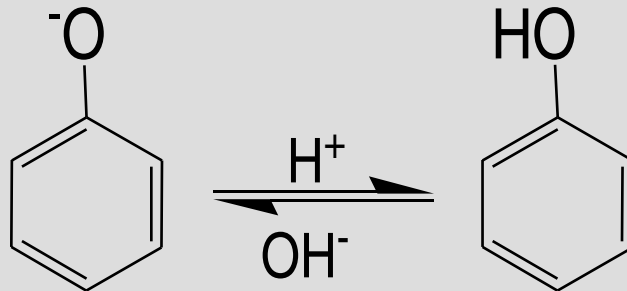
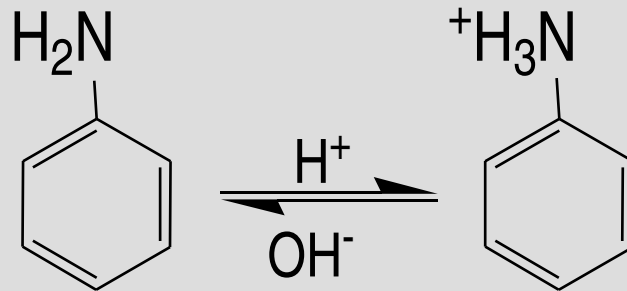
p/- ghĐp ®<i>i

kh«ng p/- ghĐp ®<i>i

kh«ng p/- ghĐp ®<i>i

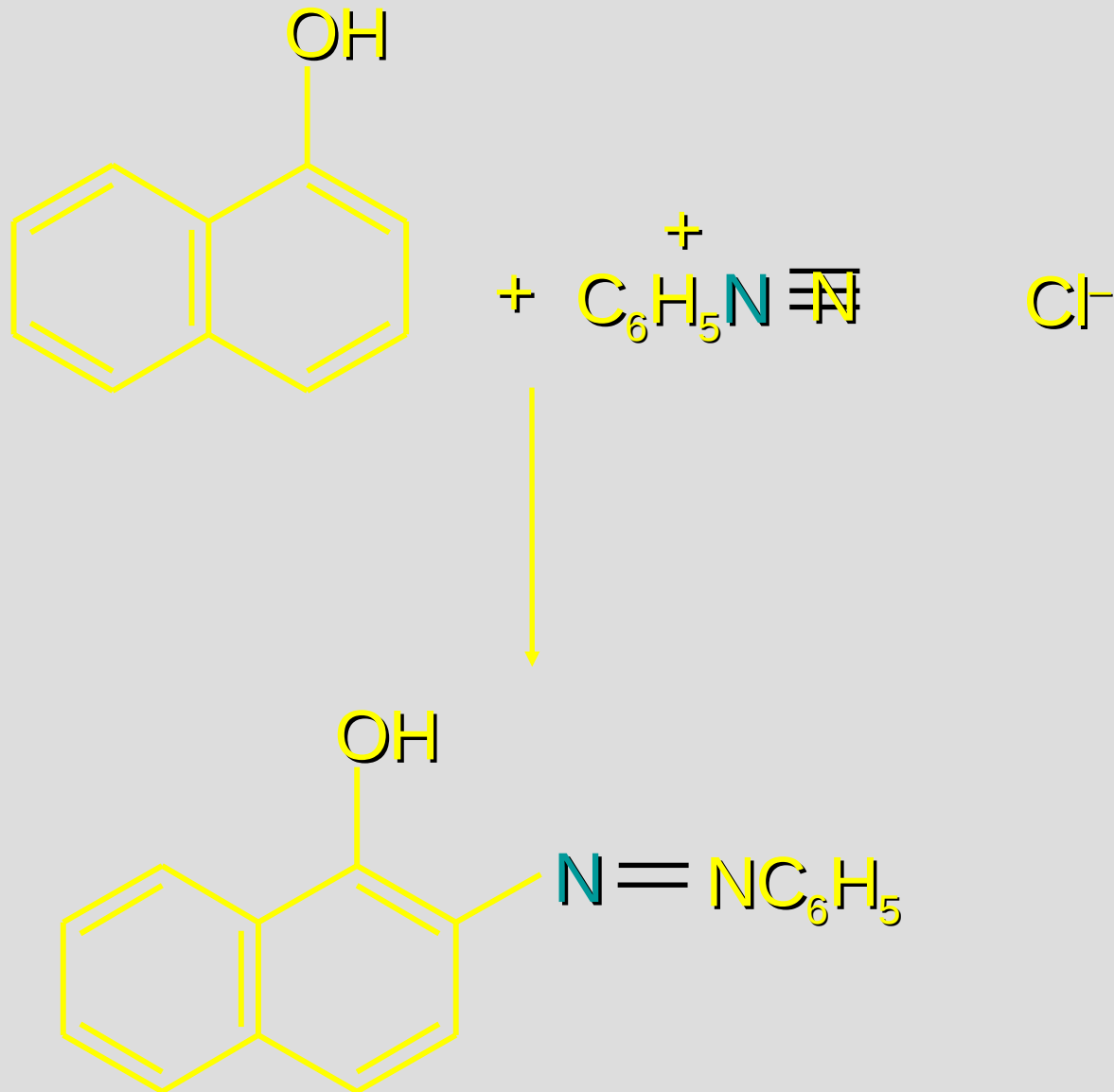
CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

- Ảnh hưởng của môi trường với nhóm $-NH_2$ và $-OH$



CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

Ví dụ



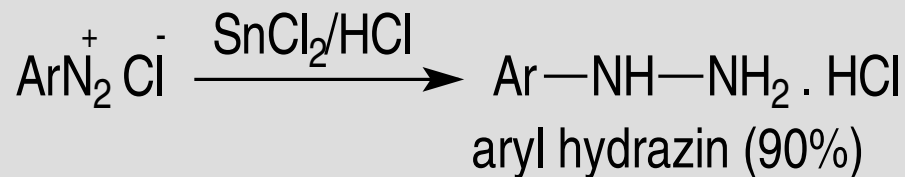
CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

5.2.2. Phản ứng khử hoá

- Với tác nhân khử mạnh: Zn/HCl, Fe/HCl



- Với tác nhân khử yếu: SnCl₂/HCl, Na₂S

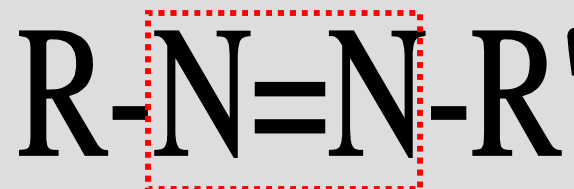


CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

AZOIC

Thế nào là hợp chất azoic?

- Chứa nhóm azo
- Chứa 2 gốc hydrocarbon



Nhóm azo

Phân loại

- Azo đối xứng $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$.
- Azo bất đối xứng $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$.

CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

2. Danh pháp

- Hợp chất azo đối xứng (không có nhóm chức)

Azo + tên hydrocarbon

+ Các nhóm thế được đọc dưới dạng tiền tố hoặc hậu tố theo quy tắc thông thường.

+ Đánh số sao cho nhóm azo có chỉ số thấp nhất có thể

Ví dụ:

- Hợp chất azo bất đối xứng (không có nhóm chức)

CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

Tên hydrocarbon + azo + tên hydrocarbon

Ví dụ

- Hợp chất azo bất đối xứng (có nhóm chức)
- + Chọn 1 gốc hydrocarbon làm mạch chính
- + Đánh số sao cho nhóm azo có chỉ số thấp nhất có thể

**Tên gốc hydrocarbon + azo + tên hydrocarbon gốc
(theo quy tắc có nhóm chức)**

Ví dụ:

CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

- Hợp chất azo có thể đọc theo tên hệ thống, coi là dẫn chất của diazen.

T^an c, c gèc hydrocarbon + diazen

Ví dụ:

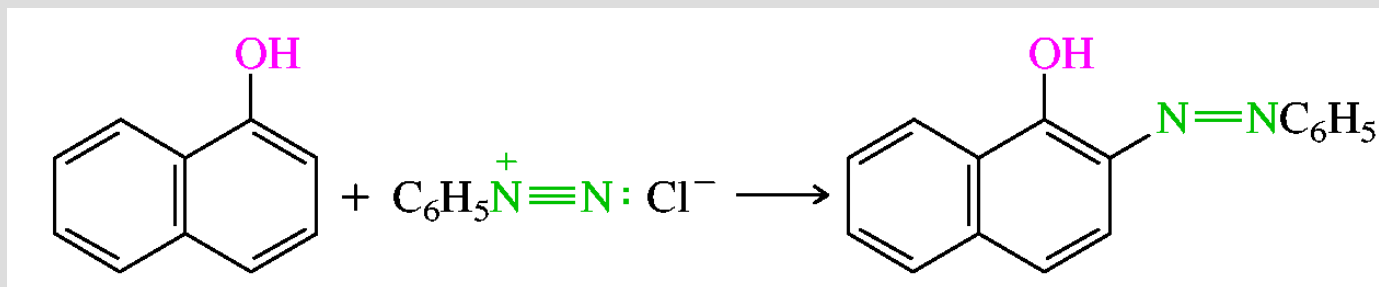
Với trường hợp có nhóm chức: **diazenyl**

CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

3. Điều chế

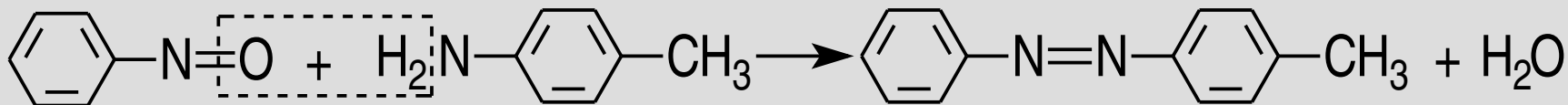
3.1. Điều chế azoic có nhân thơm hoạt hoá

- Phản ứng ghép đôi muối diazoni với hydrocarbon thơm



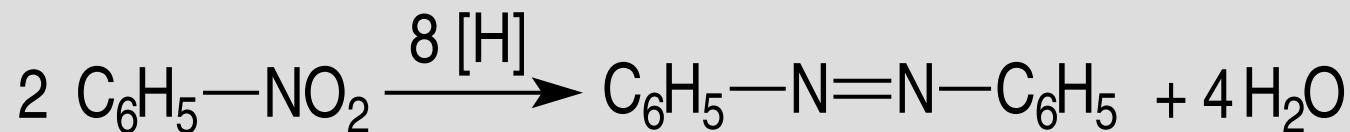
3.2. Điều chế azoic có nhân thơm không hoạt hoá

- Ngưng tụ dẫn chất nitro thơm với amin thơm

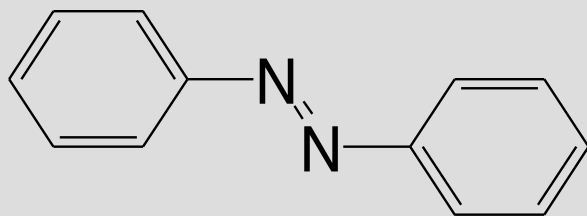


CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

- Khử hoá dần chất nitro thơm



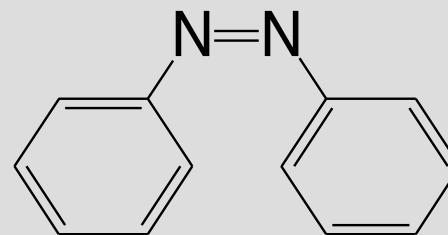
4. Tính chất vật lý. Đồng phân hình học



Trans-azobenzen

(anti-azobenzen)

$T_{\text{nc}}: 68^{\circ}\text{C}, \mu=0$



Cis-azobenzen

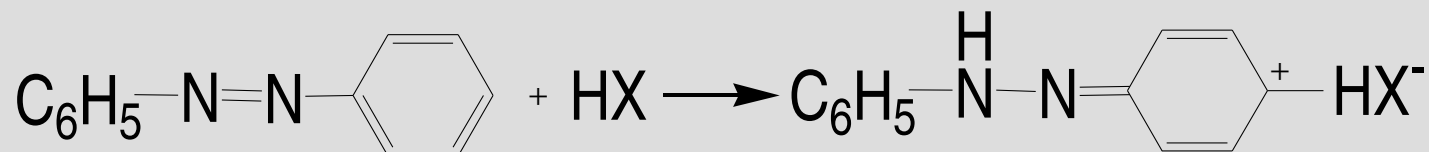
(syn-azobenzen)

$T_{\text{nc}}: 71^{\circ}\text{C}, \mu=3,0$

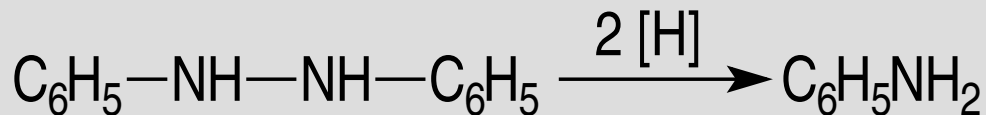
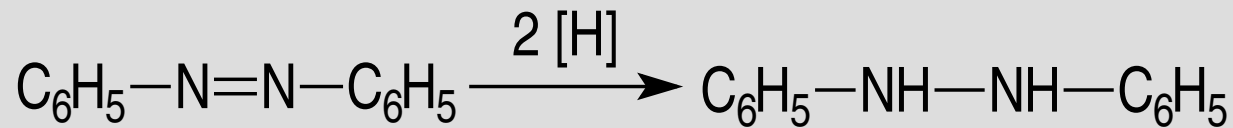
CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

5. Tính chất hoá học

5.1. Tác dụng với HCl, H₂SO₄ đậm đặc

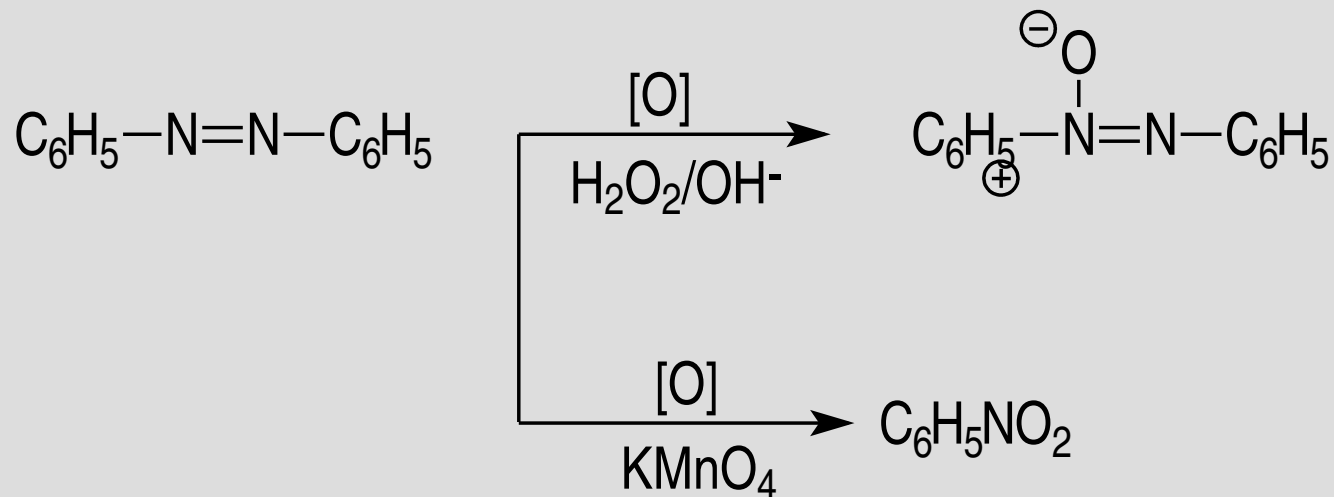


5.2. Phản ứng khử hoá



CHƯƠNG 18: HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

5.3. Phản ứng oxy hoá



5.4. Phản ứng nhiệt phân

