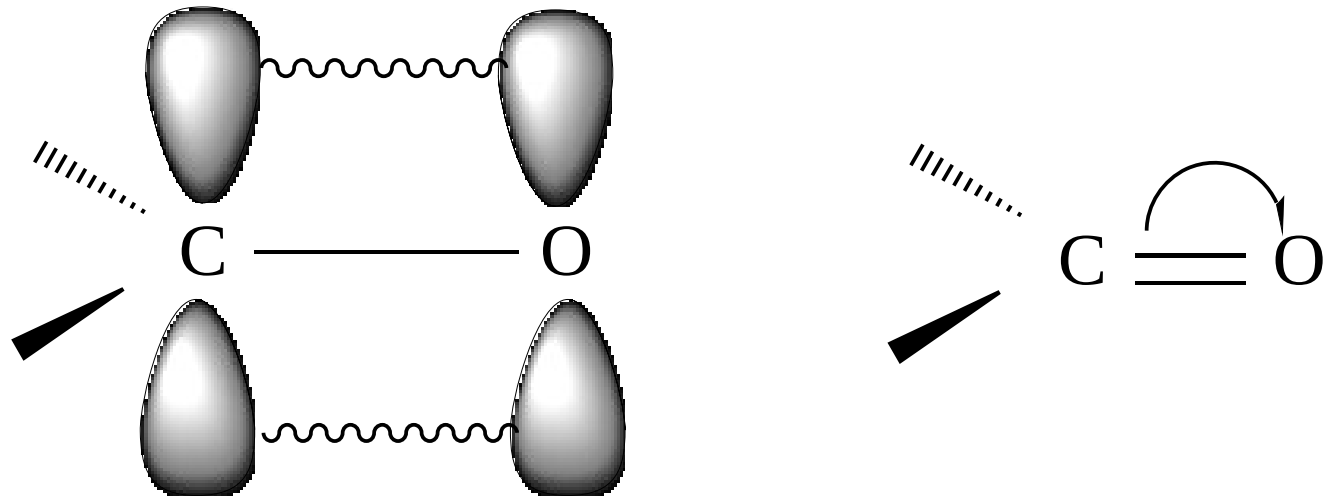


HỢP CHẤT CACBONYL

3.1. Khái niệm về hợp chất cacbonyl.

- **Khái niệm:** Hợp chất cacbonyl là các hợp chất hữu cơ trong phân tử có chứa nhóm cacbonyl $C=O$. Nhóm này còn gọi là nhóm oxo, do đó hợp chất cacbonyl còn gọi là hợp chất oxo.
- **Phân loại**
 - + Nếu nhóm $C=O$ có liên kết với nguyên tử H thì ta có andehit
 - + Nếu nhóm $C=O$ liên kết với 2 gốc hydrocacbon thì ta có hợp chất xeton
 - + Tùy theo bản chất của gốc hydrocacbon là no, không no, thơm...mà ta có andehit hoặc xeton tương ứng
 - + Tùy theo số lượng nhóm cacbonyl trong phân tử mà ta được hợp chất mono, đi ...policacbonyl

3.2. Cấu trúc phân tử



- Nguyên tử cacbon của nhóm C=O ở trạng thái lai hóa sp^2
- Liên kết C=O luôn luôn phân cực về phía oxi nên nguyên tử cacbon ở C=O mang một phần điện tích dương là trung tâm của phản ứng cộng nucleophin.

3.3. Danh pháp.

3.3.1 Gọi tên andehit.

a. Tên thông thường.

theo tên thường của axit cacboxylic tương ứng, thay “axit “ bằng chữ “andehit”.

Hoặc đổi tiếp vị ngữ “ic” trong tên của axit bằng thuật ngữ “andehit”.

Vị trí của nhóm thế xác định bằng chữ cái Hy Lạp:
 $\alpha, \beta \dots$

Ví dụ :



Andehit axetic

Axetandehit



andehit isobutyric

isobutyrandehit

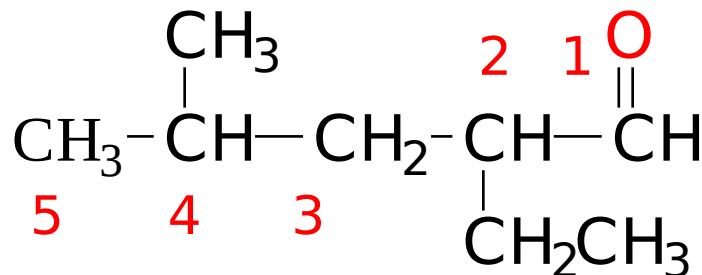
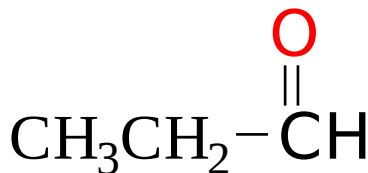
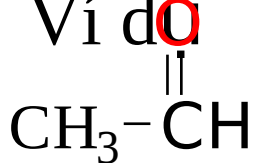
b. Tên IUPAC:

gọi theo tên của hidrocarbon

Tên aldehyd = tên hidrocarbon + al.

- Chọn mạch chính là mạch dài nhất chứa nhóm andehit, cacbon của nhóm -CHO luôn có số thứ tự là 1.
- Tên của andehit là tên của hidrocarbon mạch chính.

• Ví dụ

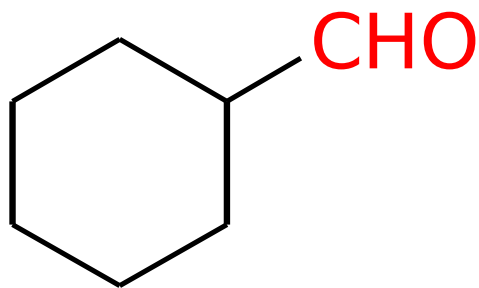


Etanal
(Acetaldehyd)

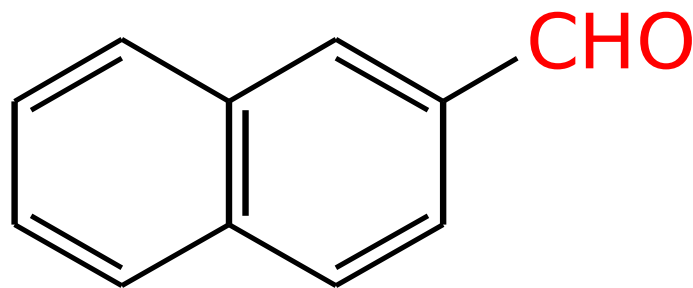
Propanal
(Propionaldehyd)

2-Etyl-4-metylpentanal

- Đối với các andehit phức tạp hơn mà có nhóm –CHO gắn vào vòng, sử dụng tiếp vị ngữ :
-cacbandehit vào tên của hydrocacbon mạch vòng hoặc coi nó như là dẫn xuất của hydrocacbon , khi đó nhóm CHO gọi là nhóm fomyl



Cyclohexanecarbaldehyd
(Focmyl xiclohexan)

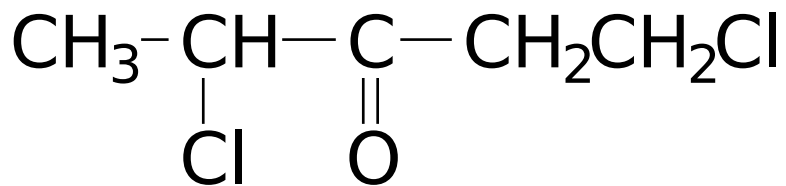


2-Naphtalencarbaldehyd
(2-focmylnaphtalen)

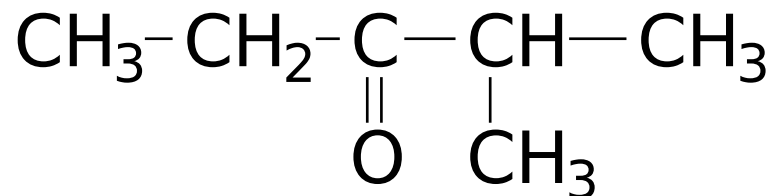
3.3.2. Gọi tên xeton.

a. Tên thông thường.

- Gọi tên các gốc hydrocacbon liên kết với gốc C=O và thêm tiếp vị ngữ “xeton” .
- Nhóm thế được ký hiệu theo mẫu tự Hy Lạp, bắt đầu từ nguyên tử cacbon liên kết với nhóm C=O.
- Ví dụ :



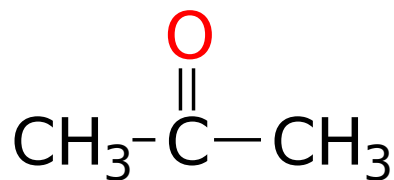
α , β' -Diclo dietyl xeton



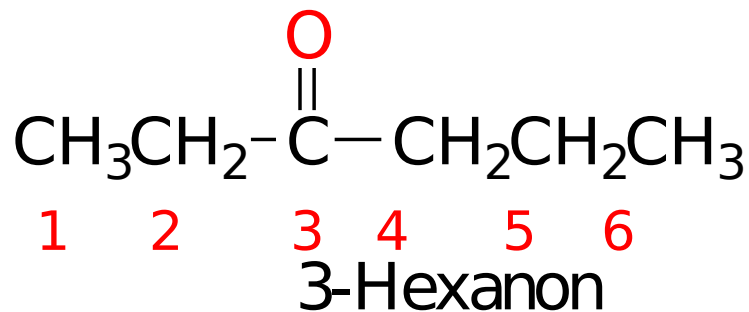
Etyl isopropyl ceton

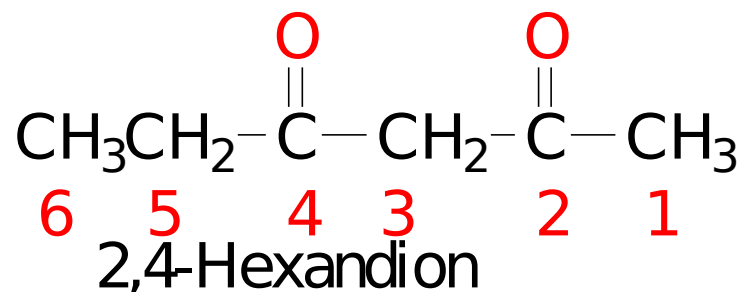
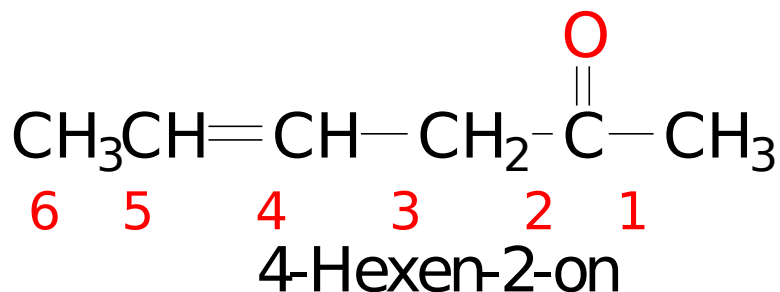
b. Tên IUPAC.

- Gọi theo tên hydrocacbon tương ứng với mạch dài nhất chứa nhóm C=O, thêm tiếp vị ngữ “on” kèm theo vị trí của nhóm CO trong mạch.
- Đánh số thứ tự mạch cacbon, ưu tiên nhóm C=O có chỉ số nhỏ nhất.
- Ví dụ :



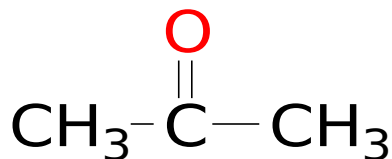
Propanon
(Aceton)



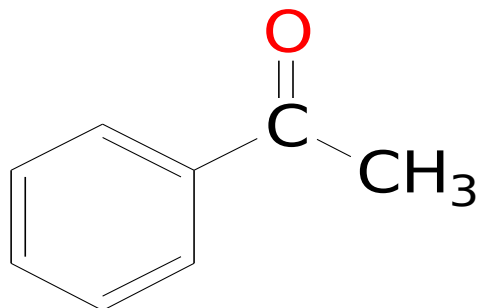


Lưu ý 1

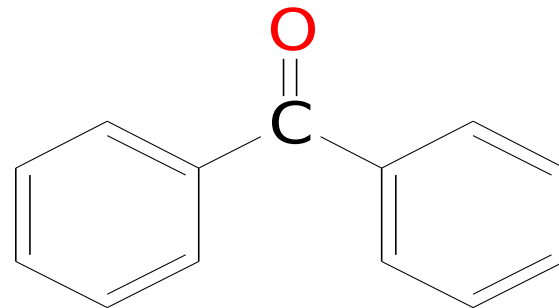
. Một vài xeton, được công nhận theo danh pháp IUPAC, vẫn mang tên thông thường.



Aceton



Acetophenon

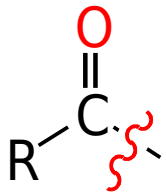


Benzophenon

Lưu ý 2

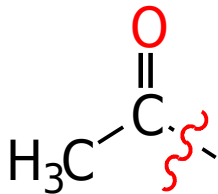
Khi coi nhóm RCO- là một nhóm thế, khái niệm gốc axyl sử dụng và thêm tiếp vị ngữ -yl

- Ví dụ: + CH₃CO- gọi là nhóm axetyl,
+ -CHO gọi là nhóm formyl,
+ ArCO- gọi là nhóm aroyl.

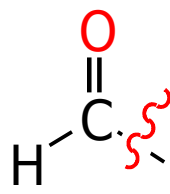


Môđanhôm acyl

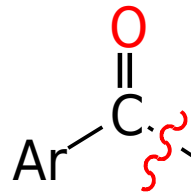
R=alkyl, alkenyl



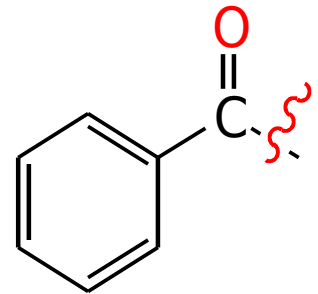
Acetyl



Formyl



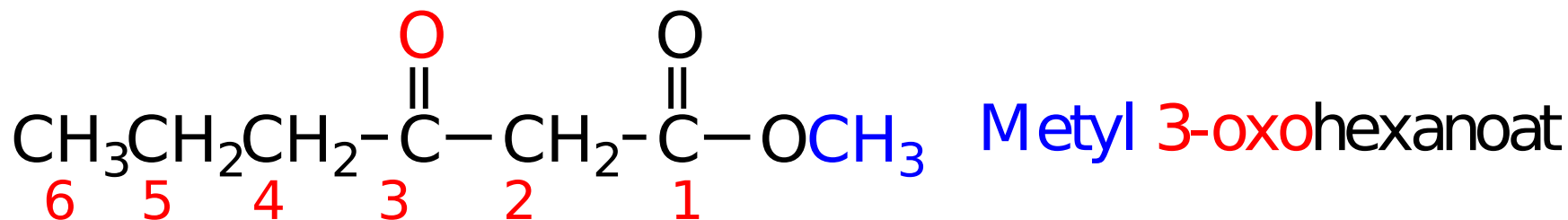
Aroyl



Benzoyl

Lưu ý 3

- Nếu có những nhóm chức khác trong phân tử, có độ ưu tiên hơn thì liên kết đôi C=O được coi là một nhóm thế, sử dụng tiếp đầu ngữ –oxo.
- Ví dụ:

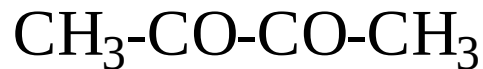


Lưu ý 4

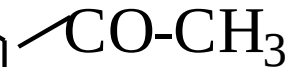
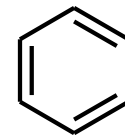
- Vì nhóm cacbonyl còn gọi là nhóm oxo, và hợp chất cacbonyl còn gọi là hợp chất oxo nên đôi khi người ta còn gọi tên theo tên này



2-oxopropan



2,3-oxobutan



1-oxoethylbenzen

3.4. Lý tính.

- Nhóm cacbonyl phân cực, vì vậy nhiệt độ sôi cao hơn so với hợp chất không phân cực có nguyên tử lượng tương đương.
- Do không liên kết hydro, nên nhiệt độ sôi thấp hơn so với nhiệt độ sôi của ancol và axit tương ứng.
- Các hợp chất $C < 5$ hòa tan khá tốt trong nước, có thể do tạo thành liên kết hydro với phân tử dung môi. Đồng đẳng ($C > 5$) tan ít hoặc không tan trong nước, tan trong dung môi hữu cơ thông thường.

Lý tính

- Mùi: thường khác nhau: andehit có mùi xốc, xeton có mùi thơm.
- Trạng thái
 - + Điều kiện thường andehyd formic là chất khí, các đồng đẳng trung bình là chất lỏng
 - + Các xeton thấp là chất lỏng, đồng đẳng cao là chất rắn.

3.5 Điều chế.

3.5.1 Phương pháp chung điều chế andehit và xeton.

a. Oxy hóa và dehydro hóa ancol.

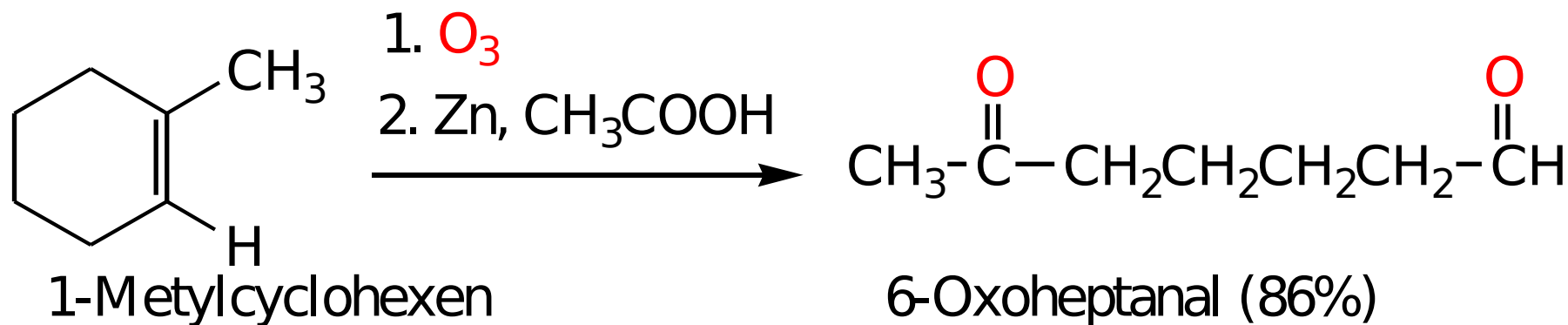
- + Oxy hóa và dehydro hóa ancol bậc 1 cho andehit.
- + Oxi hóa và dehydro hóa ancol bậc 2 cho xeton

b. Từ anken.

Ozon phân:

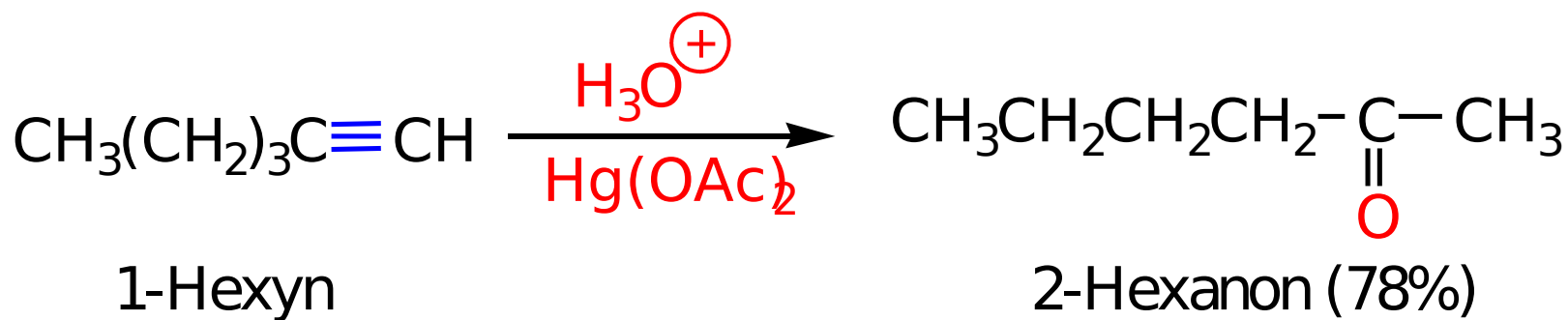
+ Nếu C ở liên kết đôi là C bậc 1 hay bậc 2 tạo thành andehit, còn C là bậc 3 cho xeton.

+ Nếu phản ứng ozon phân tiến hành trên anken vòng, tạo thành hợp chất dicarbonyl.



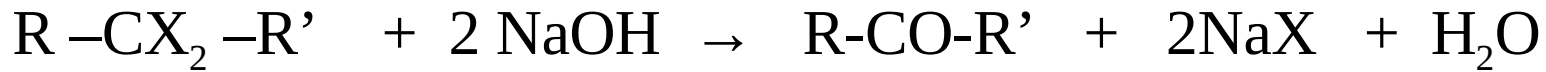
c. Hidrat hóa ankin (phản ứng Kucherov)

- Phản ứng cần xúc tác muối thủy ngân (II) trong axit
 - Từ axetylen thu được axetandehit
 - Từ các ankin khác thu được xeton.
- Các metyl xeton được điều chế từ phản ứng hydrat hoá các ankyn nối ba đầu mạch có mặt xúc tác axetat thủy ngân $\text{Hg}(\text{OAc})_2$.



d) Thủy phân dẫn xuất gem-dihalogen

- Nếu 2 nguyên tử halogen trên cùng cacbon đầu mạch thu được andehit, còn ở giữa mạch cho xeton



e) Đi từ axit cacboxylic

e1) Từ muối canxi của axit cacboxylic

(phương pháp Piria)

nhiệt phân muối canxi của axit cacboxylic

+ Nếu nhiệt phân muối (không có muối formiat) thu được xeton



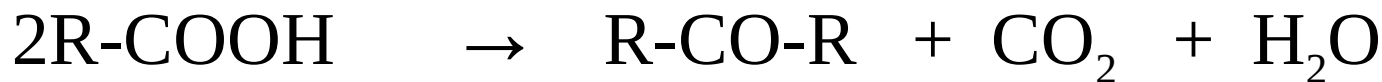
+ Nếu nhiệt phân hỗn hợp 2 muối trong đó có muối formiat thu được andehit



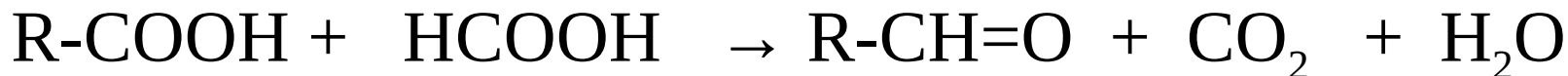
Sản phẩm phụ là R-CO-R

e2) Từ axit cacboxylic:

- Cho hơi của axit đi qua hỗn chất xúc tác MnO_2 , ThO_2 , CaO , ZnO ở $400-450^\circ \text{C}$ thu được hợp chất cacbonyl.



- + Nếu hỗn hợp 2 axit trong đó có axit formic cho anđehit



- + Nếu hỗn hợp 2 axit cho xeton không cân đối



3.5.2 Phương pháp riêng điều chế andehit

a) Phản ứng khử dẫn xuất axit cacboxylic.

a1) Phương pháp khử clorua axit (phương pháp Rosenmand)

- Từ clorua axit thơm và không thơm có thể khử bằng H_2 có xúc tác Pd và một lượng nhỏ lưu huỳnh trong quinolin hoặc bari sunfat (chất đầu độc xúc tác) thu được andehit



a2) Phương pháp riêng điều chế andehit và xeton thơm

+ Phương pháp Gattecmann:

Cho các dẫn xuất của phenol như anisol tác dụng với hỗn hợp HCN, + HCl có AlCl_3 xt

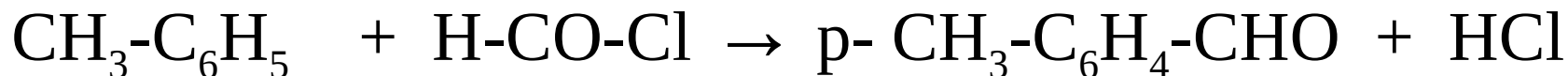
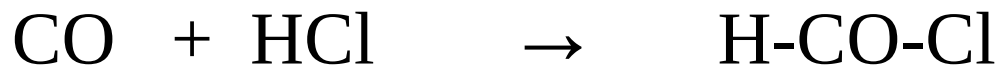


+ Phương pháp Gattecmann-Koc:

Tương tự như trên chỉ thay HCN bằng CO

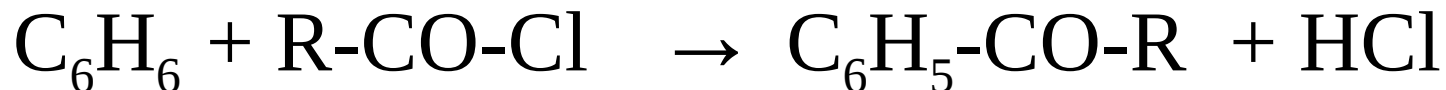


- Thực chất của phản ứng có nhiều giai đoạn:



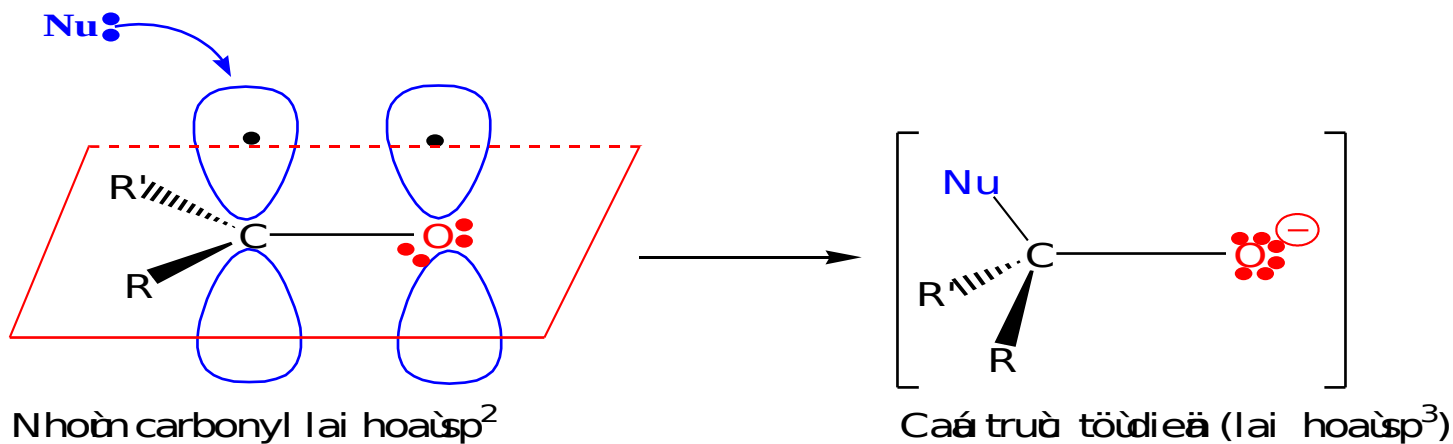
+ **Điều chế xeton thơm:** Axyl hóa Friedel-Crafts

Cho hydrocacbon thơm tác dụng clorua axit hoặc anhidrit axit có xúc tác AlCl_3

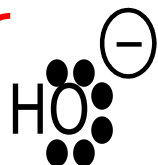


3.6 Tính chất hóa học

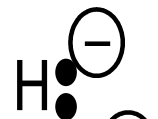
- Các phản ứng cộng quan trọng của andehit và xeton là cộng nucleophin. Các tác nhân nucleophin tấn công đến nguyên tử C mang một phần điện tích dương của nhóm C=O theo hướng vuông góc với mặt phẳng của orbital sp^2 cacbonyl



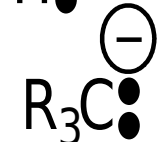
Caà nucleophile
mang ñieä tích aân



ion hydroxid



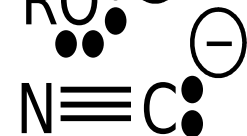
ion hydrur



Carbanion

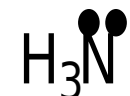


ion alkoxid



ion cyanur

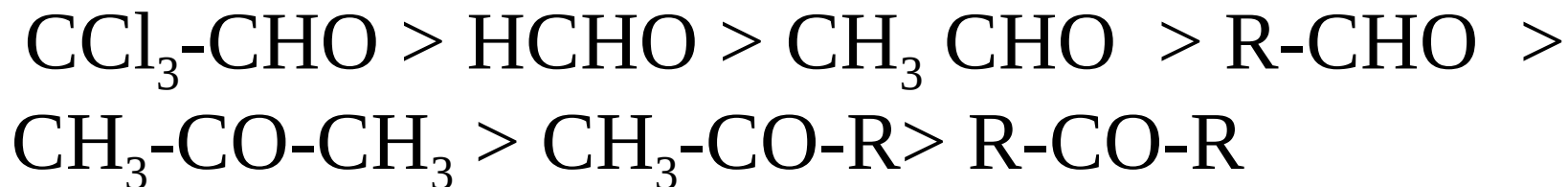
Caà nucleophile
trung tính



a. Cơ chế: Phản ứng qua 2 giai đoạn, giai đoạn chậm là giai đoạn tác nhân nucleophin tấn công vào nguyên tử cacbon mang một phần điện tích dương của C=O tạo thành một anion (oxanion)

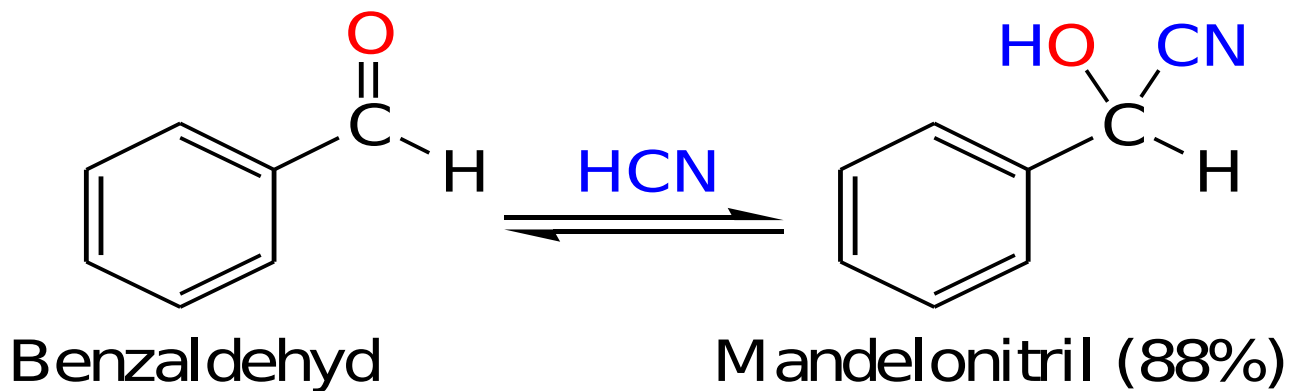
- Tất cả các yếu tố làm tăng mật độ điện tích dương ở cacbon và thể tích của các nhóm thế liên kết với nhóm C=O không lớn đều làm tăng khả năng phản ứng.

- Vì vậy

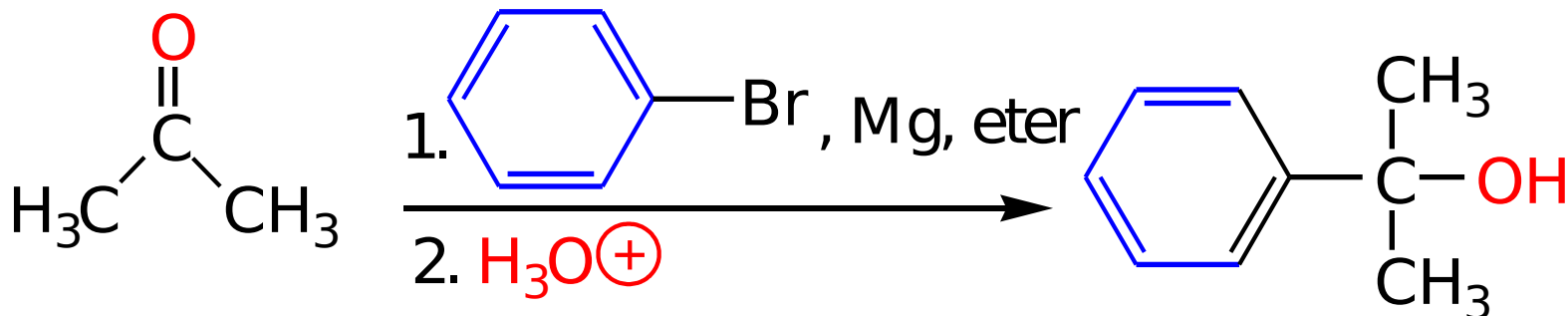
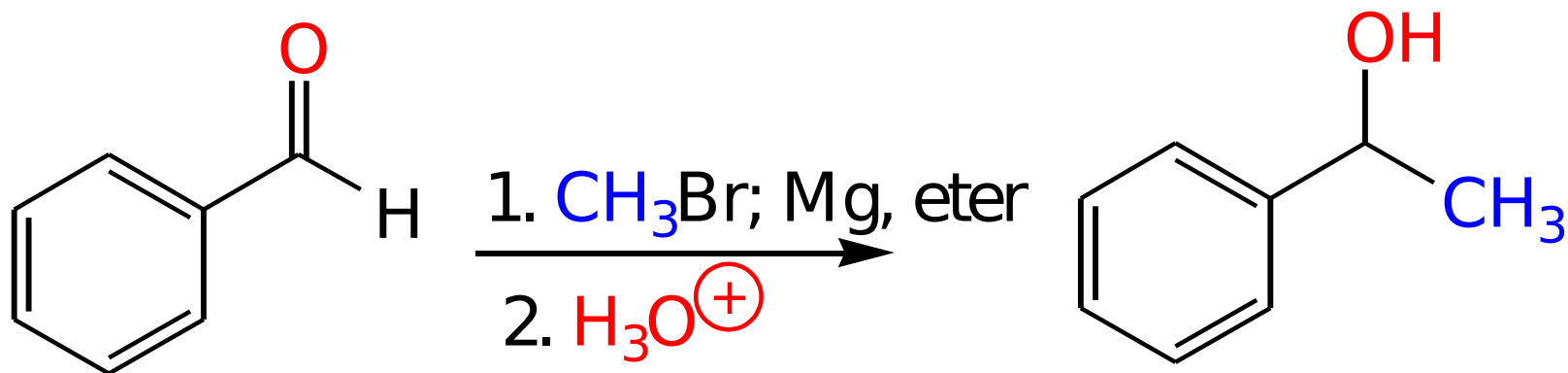


b) Một số phản ứng cụ thể

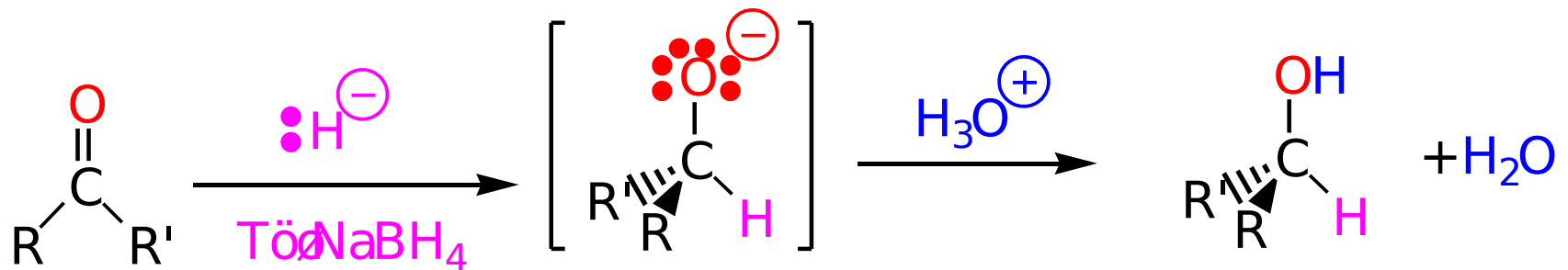
- b1) Cộng nucleophin của HCN (Cyanohydrin).



b2). Cộng nucleophin của hợp chất Grignard: **tạo thành ancol.**



b3). Cộng nucleophin của ion hydrua: (**phản ứng khử**).



b4) Cộng với natri bisunfit NaHSO_3 : Dùng nhận biết andehyt và metylxeton

+ Phản ứng thuận nghịch

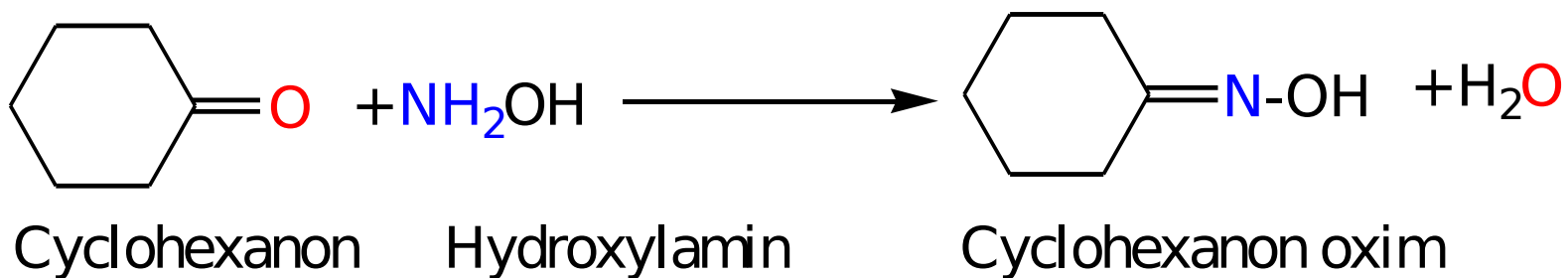
+ Phản ứng với andehyt dễ hơn xeton

b5) Cộng ancol; tùy thuộc vào hợp chất cabonyl khả năng cộng mà cho hemiaxetal, axetal và xetal

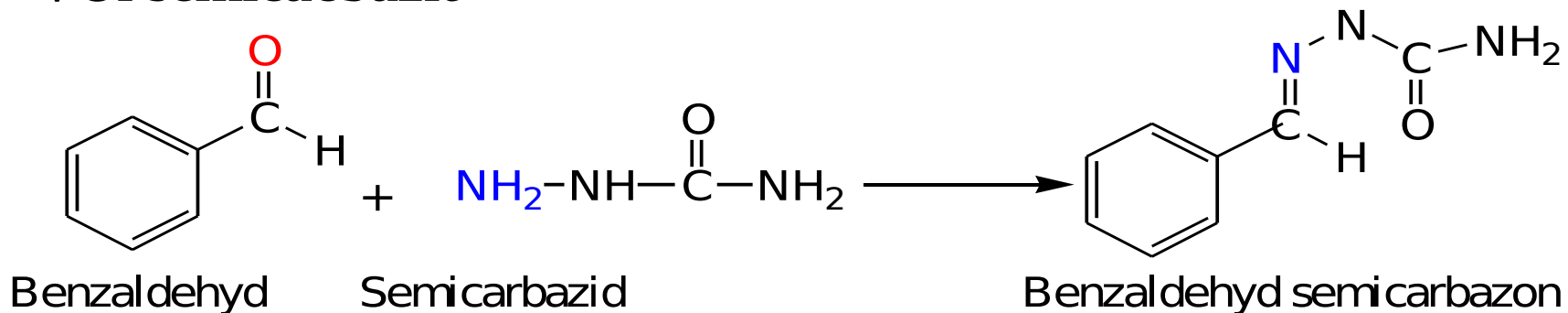
3.6.2 Phản ứng thế nguyên tử oxi của nhóm cacbonyl

a) Phản ứng ngưng tụ với dẫn xuất một lần thế của amoniac

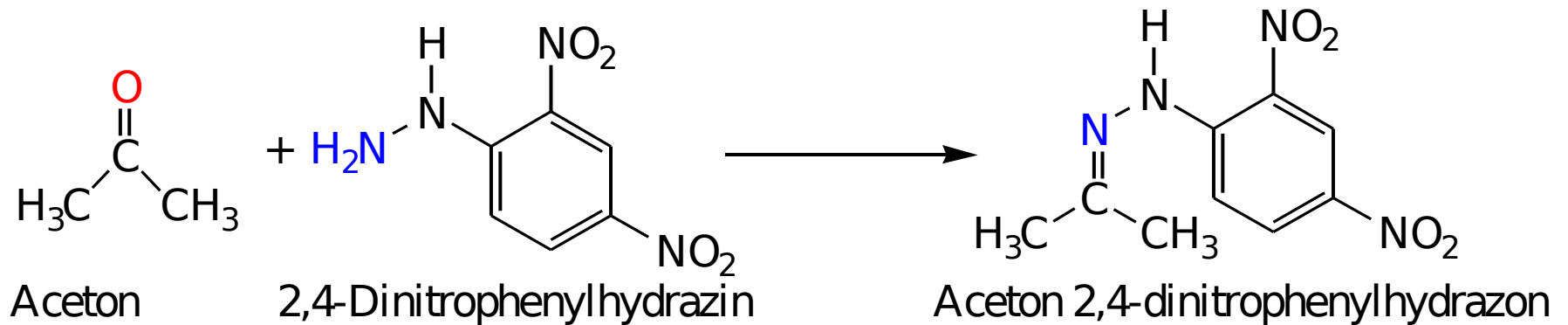
+ Với hydroxylamin



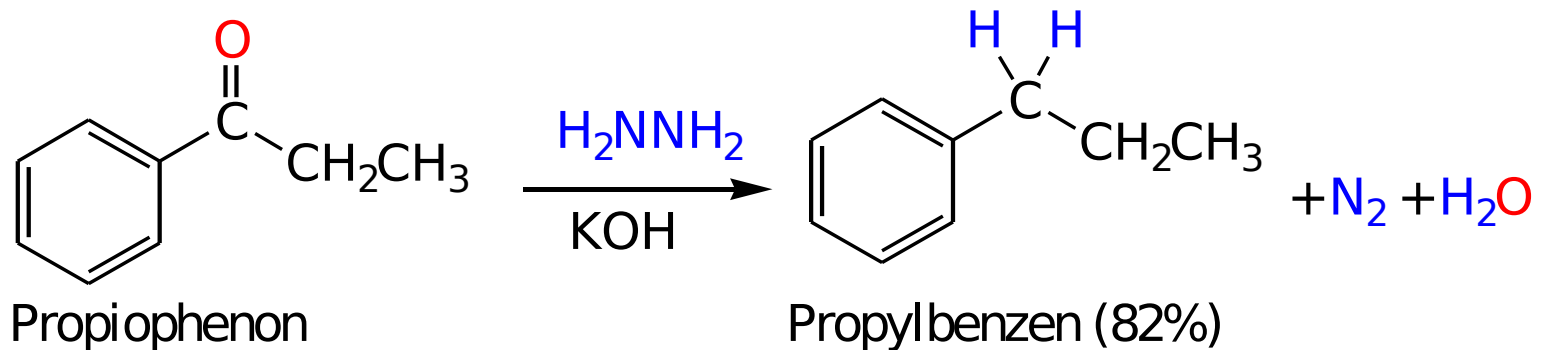
+ Với semicacbazit



+ Với phenylhydrazin



+ Phản ứng với hydrazin -Phản ứng khử Wolff – Kishner:



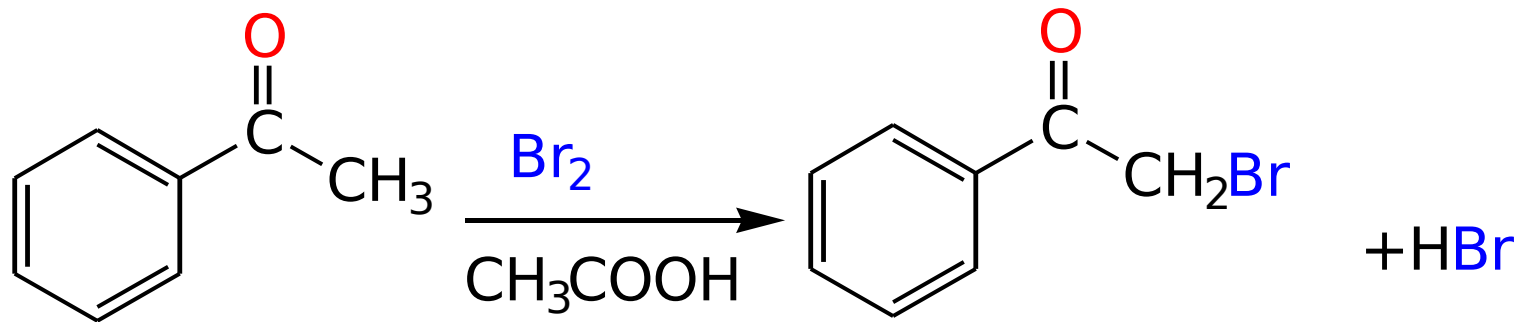
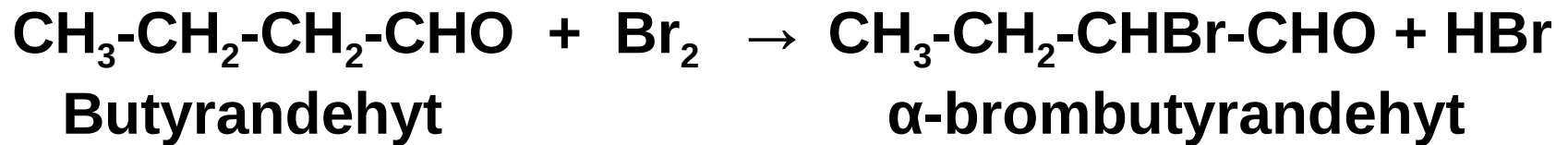
b) Thế bằng halogen

- $R-CH=O + PCl_5 \rightarrow R-CHCl_2 + POCl_3$
- $R-CO-R' + PCl_5 \rightarrow R-CCl_2-R' + POCl_3$

3.6.3 Phản ứng thế nguyên tử H ở gốc hydrocacbon

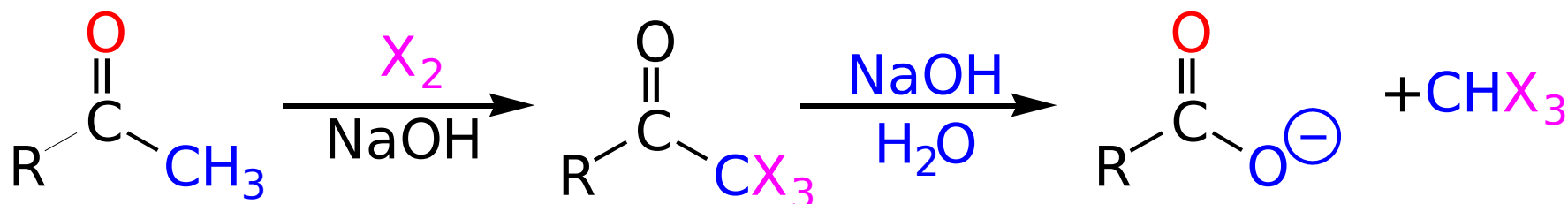
- a. Halogen hoá vị trí α của andehyt và xeton.

Ví dụ:



Acetophenon

b. Phản ứng halogen hoá trong môi trường kiềm: phản ứng tạo haloform.

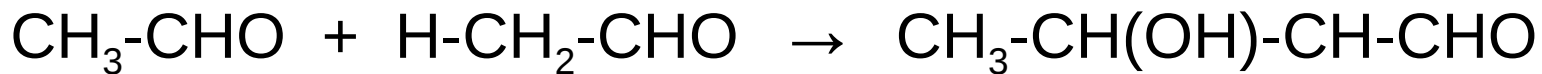


Metyl ceton ; X=Cl, Br hoặc I

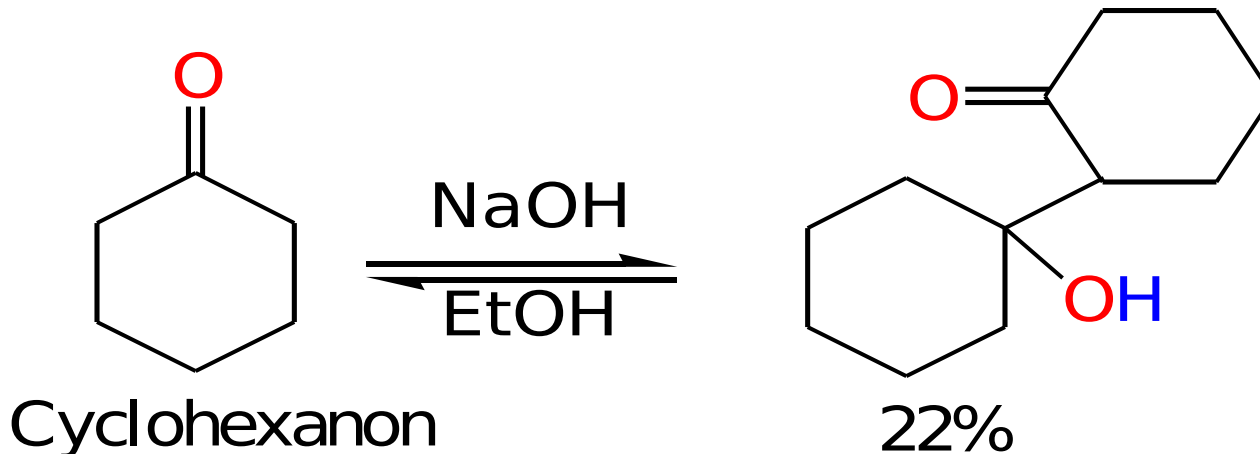
3.6.4 Phản ứng ngưng tụ (ngưng tụ cacbonyl)

a) Phản ứng ngưng tụ andol và croton

a1) Phản ứng andol hóa:



Hợp phần Cacbonyl Hợp phần metylen andol
(3- hydroxibutanal)



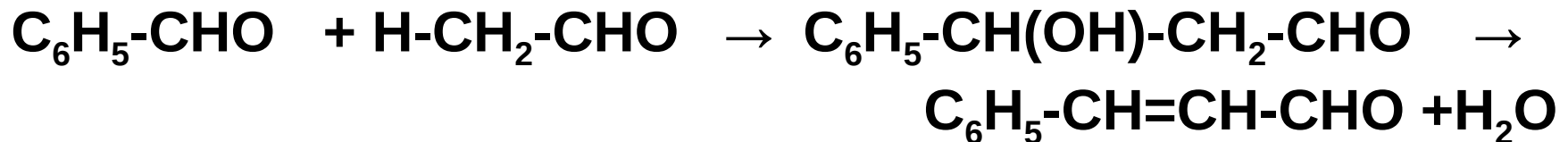
a2) Phản ứng croton hóa:

- $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$
Andehit crotonic (2-butenal)
- $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)-CH}_2\text{-CO-CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C=CH-CO-CH}_3$

4-metyl-pent-3-en-2-

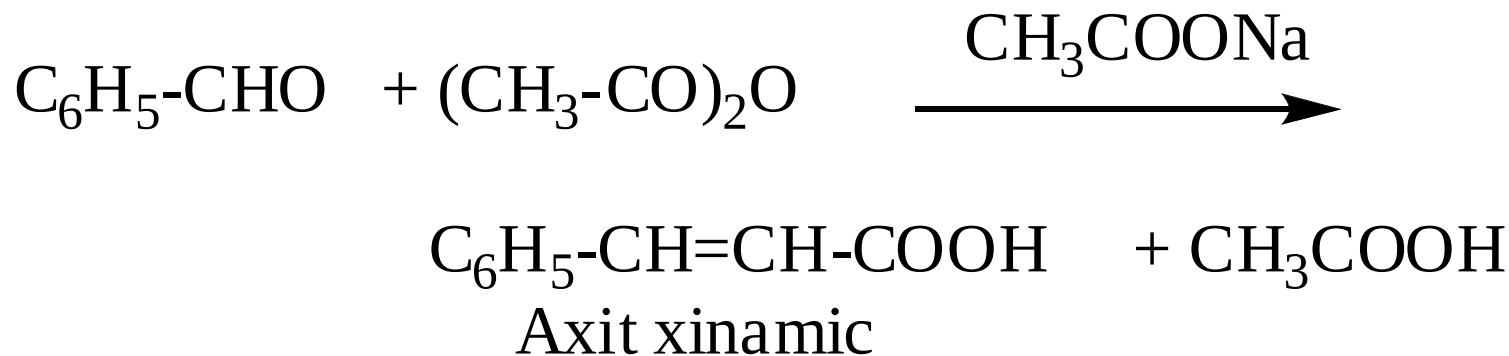
b) Phản ứng ngưng tụ croton hóa Claisen-Smid on

Đối với andehyt thơm thì: Không dừng ở giai đoạn andol hóa



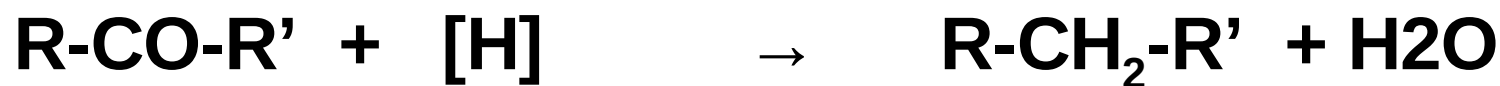
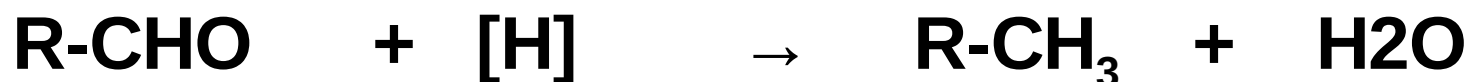
c) Phản ứng ngưng tụ Perkin

- Khi cho andehit thơm tác dụng với anhydrit axit có xúc tác là muối của axit đó tạo axit không no có nhân thơm.



3.6.5 Phản ứng oxi hóa- khử

- a) **Phản ứng khử:** Tùy theo bản chất của chất khử mà phản ứng khử cho sản phẩm khác nhau
- + Nếu khử bằng chất khử là H_2/Ni xúc tác, hoặc $LiAlH_4$, $NaBH_4$ thì từ andehit thu được ancol bậc 1 còn xeton thu được ancol bậc 2
 - + Nếu dùng chất khử là HI/P đỏ hoặc chất khử là H mới sinh do $Zn + HCl \dots$ thu được hidrocarbon no



b) Phản ứng oxi hóa

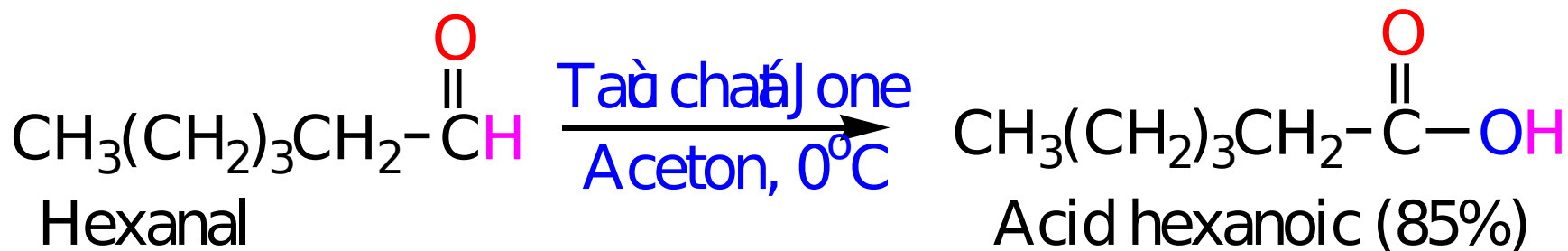
Andehit và xe ton có khả năng bị oxi hóa rất khác nhau

b1) Oxi hóa andehit Các andehit dễ bị oxi hóa bằng nhiều loại tác nhân oxi hóa khác nhau tạo thành axit cacboxylic có mạch không đổi

- Có thể dùng các chất oxi hóa mạnh như axit cromic, kalipemanganat, axit nitric, hỗn hợp sunfocromic $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \dots$
- Ngay cả các chất oxi hóa yếu như

Oxi hóa andehit bằng thuốc thử Tolens (phản ứng tráng gương) Hoặc với $Cu(OH)_2$

- Người ta còn hay dùng tác nhân Jones, (CrO_3 trong H_2SO_4) vì sự oxy hoá bằng tác chất Jones nhanh, thực hiện ở nhiệt độ phòng cho sản phẩm hiệu suất cao.

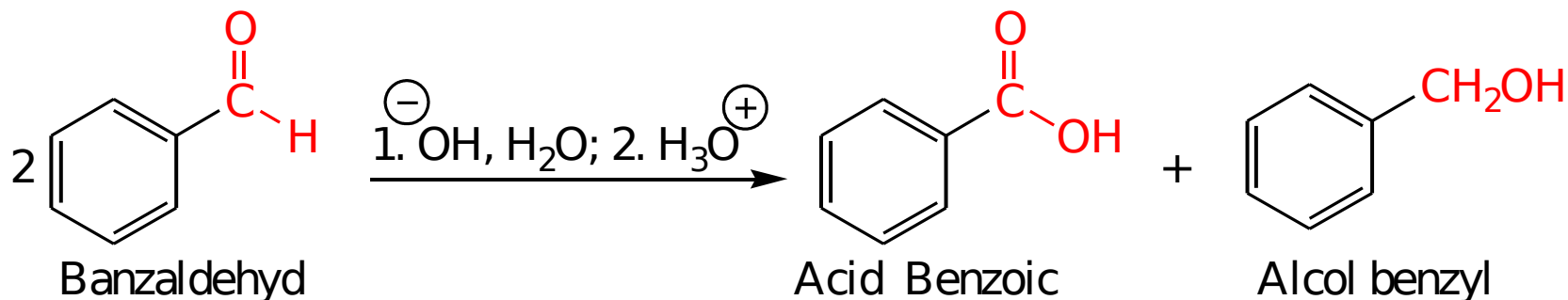


b2) Oxi hóa xeton

- Các xeton rất khó bị oxi hóa, Các chất oxi hóa mạnh như hỗn hợp $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$... khi đun nóng sẽ oxi hóa xeton, khi đó mạch cacbon-cacbon ở hai phía của nhóm $\text{C}=\text{O}$ bị bẻ gãy, tạo hỗn hợp các axit có mạch ngắn hơn.
- Ví dụ [O]
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow$
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{COOH} +$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

3.6.6. Phản ứng oxi hóa khử dị hóa

- a) Phản ứng Cannizaro (1853).



Lưu ý : Phản ứng Canizaro xảy ra với các andehyt không có H ở cacbon anpha

b) Phản ứng Tisenco (1906)

- Khi có ancolat nhôm xúc tác , hai phân tử andehit còn có H α có thể chuyển hóa thành este

