

TÊN CHUYÊN ĐỀ

CHUYÊN ĐỀ 13: HỢP CHẤT CARBONYL (ALDEHYDE - KETONE) - CARBOXYLIC ACID

Phần I: HỆ THỐNG LÝ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. Khái niệm

- **Hợp chất carbonyl** : là các hợp chất hữu cơ trong phân tử có chứa nhóm chức carbonyl ($\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$).
- **Aldehyde** là hợp chất hữu cơ có nhóm -CHO liên kết với nguyên tử carbon (trong gốc hydrocarbon hoặc -CHO) hoặc nguyên tử hydrogen.

Công thức tổng quát:

- + **No, đơn chức, mạch hở:** $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$ hay $\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O}$ ().
- + **Đơn chức:** R-CHO (R là gốc hydrocarbon hoặc nguyên tử H).
- + **No, đa chức, mạch hở** $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-m}(\text{CHO})_m$ (nếu $n=0$ thì $m=2$).
- + **Đa chức:** $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-m-2k}(\text{CHO})_m$.

- **Ketone** là hợp chất hữu cơ có nhóm $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ liên kết với 2 gốc hydrocarbon.
- Carboxylic acid** (acid hữu cơ) là những hợp chất hữu cơ có chứa nhóm carboxyl ($-\text{COOH}$).

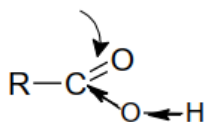
Công thức chung: $\text{R}-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$

Ở đây R có thể là H, gốc hydrocarbon aliphatic (no, chưa no) hay gốc aryl (Ar). Vì thế có thể coi **carboxylic acid** là dẫn xuất của hydrocarbon do thế nguyên tử hydrogen bằng nhóm carboxyl.

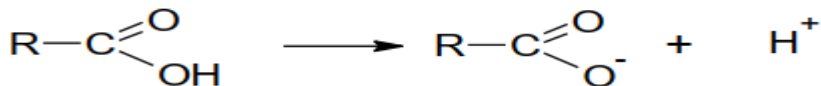
II. Cầu tạo

Aldehyde, Ketone: Liên kết đôi C=O phân cực về phía nguyên tử oxygen.

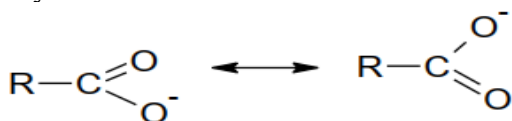
Cấu tạo acid Cầu tạo của nhóm carboxyl trong phân tử carboxylic được biểu diễn như sau:



Nhóm hydroxyl gắn trực tiếp với nhóm carbonyl, chịu ảnh hưởng cảm ứng của nhóm carbonyl, đồng thời đôi điện tử không phân chia của **oxygen** ở nhóm hydroxyl liên hợp với liên kết π của nhóm carbonyl. Cả hai hiệu ứng này đều có tác dụng làm liên kết O-H phân cực về phía **oxygen** nên proton phân ly dễ dàng hơn



Do vậy tính acid của acid hữu cơ mạnh hơn alcohol rất nhiều. Hơn nữa, khi proton phân ly ion carboxylat tạo thành có cấu tạo cân đối. Vì vậy ion này bền, ổn định hơn. Đó là nguyên nhân làm tăng tính acid của acid carboxylic



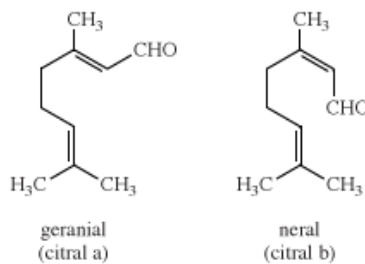
III. Đồng phân

- Đồng phân mạch C.
- Đồng phân nhóm chức: ví dụ chức aldehyde, chức ketone...
- Đồng phân vị trí: vị trí nhóm chức...

IV. Tính chất vật lý

Dự án soạn TL BDHSG Hóa 10-11-12 nhóm thầy Dương Thành Tính
- THPT Chuyên Thủ Khoa Nghĩa – Châu Đốc – An Giang

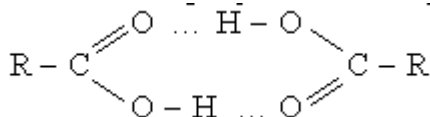
- Các aldehyde, ketone có nhiệt độ sôi cao hơn hydrocarbon do chúng là các hợp chất phân cực. Nhưng nhiệt độ sôi của chúng thấp hơn các alcohol tương ứng do không có khả năng tạo liên kết hydrogen liên phân tử như alcohol.
- Các aldehyde, ketone nhỏ tan rất tốt do có khả năng tạo liên kết hydrogen với nước. Khi mạch C tăng lên thì độ tan vào nước giảm do tính kỵ nước tăng, ngược lại khả năng tan vào các dung môi hữu cơ không phân cực tăng.
 - Formaldehyde ($t_s = -19^{\circ}\text{C}$) và acetaldehyde ($t_s = 21^{\circ}\text{C}$) là những chất khí không màu, mùi xốc, tan rất tốt trong nước và trong các dung môi hữu cơ. - Dung dịch của HCHO với nước có nồng độ 35-40% gọi là formon hay formalin. Dung dịch formalin để lâu thấy có kết tủa trắng là do HCHO tự trùng hợp tạo thành polymer kết tủa trắng, đun nóng polymer này lại bị phân hủy cho ta HCHO.
 - Aketone là chất lỏng dễ bay hơi ($t_s = 57^{\circ}\text{C}$), tan vô hạn trong nước và hòa tan được nhiều chất hữu cơ khác.
 - Mỗi aldehyde hoặc ketone thường có mùi riêng biệt, chẳng hạn:
 - + Citral ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) (3,7-dimethyl-2,6-octadienal) có mùi sả.



- + Menthone có mùi bạc hà.
- + Aldehyde cinamic có mùi quế, aketone có mùi thơm nhẹ...

Acid

- 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 acid cũng xảy ra hiện tượng liên hợp phân tử do liên kết hydrogen.



Do đó, acid có nhiệt độ sôi cao hơn aldehyde và rượu tương ứng

V. Tính chất hoá học

Trong hợp chất aldehyde, ketone nhóm carbonyl $>\text{C}=\text{O}$ luôn phân cực, là trung tâm phản ứng của các tác nhân, ái nhân. Mặt khác sự phân cực của nhóm carbonyl có ảnh hưởng lớn đến gốc hydrocarbon, hoạt hoá nguyên tử H α , tạo điều kiện dễ dàng cho phản ứng thế. Aldehyde, ketone có thể tham gia các phản ứng sau:

- Phản ứng cộng hợp vào nhóm carbonyl.
- Phản ứng oxygen hoá, khử hoá nhóm carbonyl.
- Phản ứng thế ở gốc hydrocarbon, phản ứng ngưng tụ aldol

A. Aldehyde- ketone

A.1. Phản ứng cộng nucleophin.

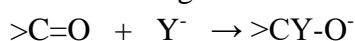
- TQ: $>\text{C}=\text{O} + \text{H}-\text{Y} \rightarrow >\text{CY}-\text{OH}$

Với HY: HOH, HCN, H-OC₂H₅, H-SO₃Na Hoặc các hợp cơ nguyên tố như R-MgX

Cơ chế phản ứng AN.

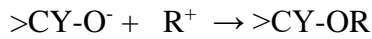
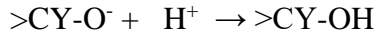
Cơ chế này diễn ra theo 2 giai đoạn

- Giai đoạn 1 chậm anion tấn công vào nhóm carbonyl



- Giai đoạn 2 nhanh, khi đó H⁺ hay R⁺ tấn công

**Dự án soạn TL BDHSG Hóa 10-11-12 nhóm thầy Dương Thành Tính
- THPT Chuyên Thủ Khoa Nghĩa – Châu Đốc – An Giang**



* Ảnh hưởng của các gốc R đến khả năng tham gia phản ứng A_N

Vì giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn anion tấn công vào nhóm carbonyl nên khả năng phản ứng phụ thuộc vào 2 yếu tố

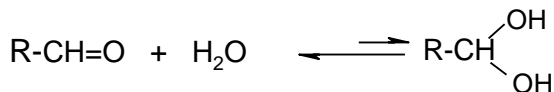
+ điện tích dương trên nguyên tử C của nhóm $>\text{C=O}$

+ Án ngữ không gian xung quanh nhóm carbonyl. Vì vậy khả năng tham gia phản ứng A_N của aldehyde cao hơn ketone do ít bị án ngữ không gian.

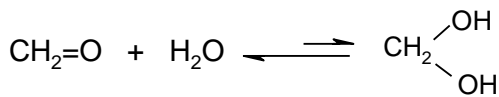
VD: Cho R-CHO, với R lần lượt là CHCl_2 -; CH_3 -; H-; C_2H_5 -; CH_2Cl -. Hãy sắp xếp các chất theo thứ tự tăng dần khả năng tham gia phản ứng cộng nucleophin.

2. Một số phản ứng cộng nucleophin của aldehyde và ketone.

a. Phản ứng cộng nước.



Đối với HCHO



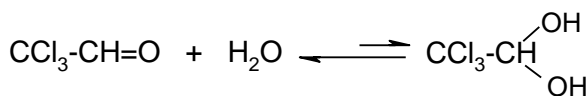
Trong dung dịch fomalin chứa chất tan chủ yếu là dạng hydrate khoảng 99,9%

- H_2O là tác nhân nucleophin yếu nên nó cộng vào liên kết C=O với điện tích dương trên C lớn

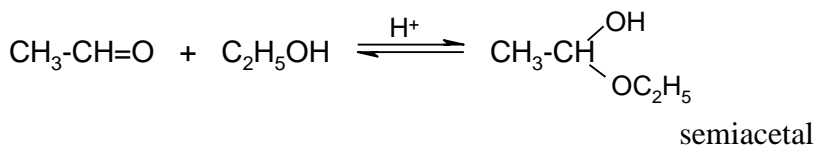
+ Vì vậy các đồng đẳng của HCHO và ketone khó phản ứng

VD: dung dịch acetaldehyde chỉ chứa 57% dạng hydrate

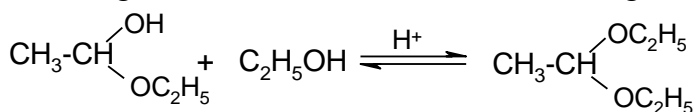
+ Khi có nhóm hút electron thì làm tăng điện tích dương ở C thì khả năng phản ứng tăng



b. Cộng alcohol \rightarrow semiacetal và acetal

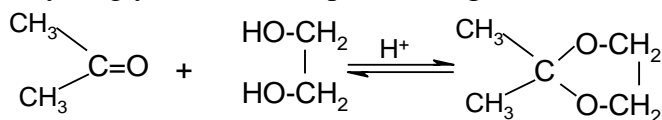


Nếu dùng dư alcohol ta thu được acetal bền trong môi trường kiềm

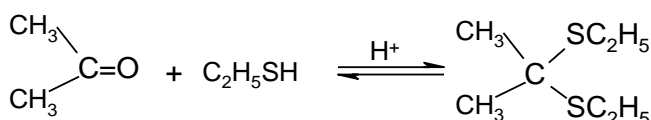


Acetal bền hơn semiacetal

- Ketone không phản ứng với các monoalcohol như aldehyde song nó có phản ứng với các thioalcohol và ethylen glycol tạo ra sản phẩm tương tự như của aldehyde



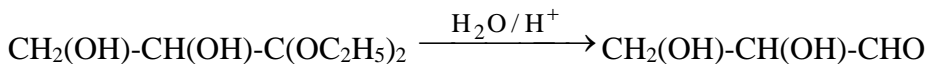
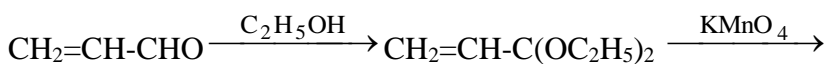
Acetal vòng



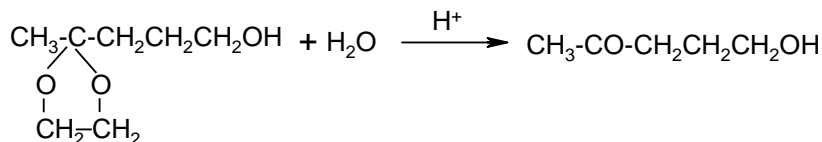
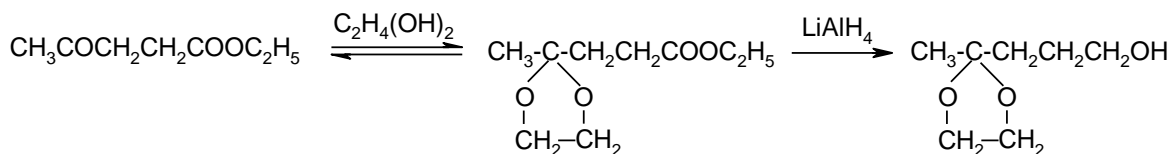
* **Chú ý:** - Phản ứng trên có ý nghĩa trong phản ứng tổng hợp hữu cơ dùng để bảo vệ nhóm chức aldehyde và ketone, sau đó để thu hồi lại các nhóm chức này ta chỉ cần cho tác dụng với H_2O trong môi trường acid.

**Dự án soạn TL BDHSG Hóa 10-11-12 nhóm thầy Dương Thành Tính
- THPT Chuyên Thủ Khoa Nghĩa – Châu Đốc – An Giang**

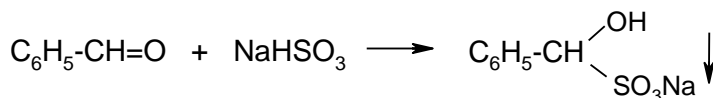
VD1: Từ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ điều chế $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$



VD2: Từ $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ điều chế $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

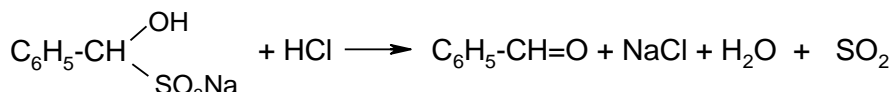


c. Phản ứng cộng sodium hydrogensunfit tạo thành hợp chất bisulfide.

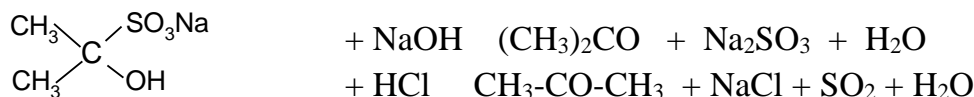
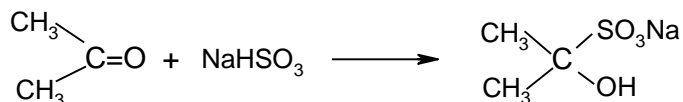


Tạo thành các tinh thể

Các hợp chất bisulfide không bền, chúng dễ bị phân tích tạo thành aldehyde ban đầu trong môi trường acid



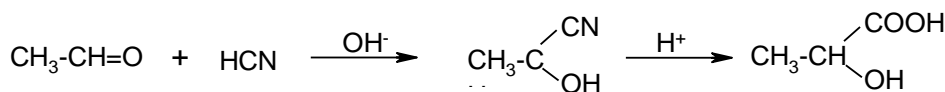
Đối với ketone chỉ những ketone có dạng $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_3$ mới có khả năng tham gia phản ứng cộng này



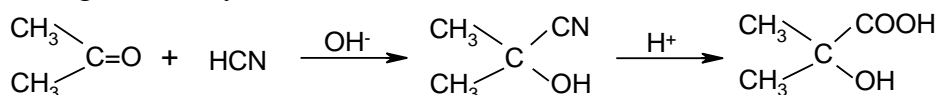
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ không tác dụng được với NaHSO_3

d. Phản ứng cộng hợp chất cơ magnesium rồi thủy phân thu được alcohol bậc 3.

e. Phản ứng cộng cyanhydric acid tạo thành cyanhydrin.



Tương tự như vậy đối với các ketone



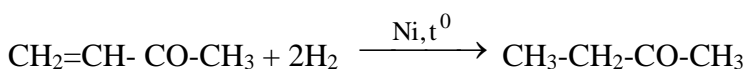
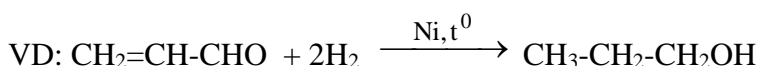
Vai trò của OH^- là nhằm tăng cường nồng độ nucleophin CN^- , nếu không có OH^- phản ứng hầu như không xảy ra hoặc xảy ra rất chậm

A.2. Các phản ứng oxi hóa khử.

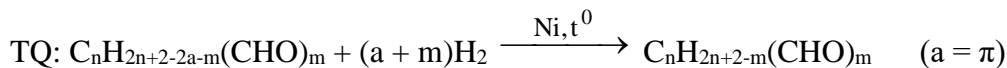
Phản ứng khử aldehyde, ketone (tính chất oxi hóa).

a. Khử thành alcohol.

* Với tác nhân H_2 và xúc tác Ni, t^0 phản ứng khử xảy ra ở gốc hydrocarbon và nhóm chức.



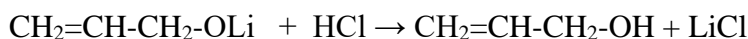
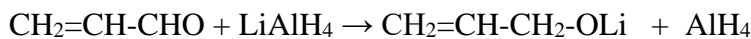
**Dự án soạn TL BDHSG Hóa 10-11-12 nhóm thầy Dương Thành Tính
- THPT Chuyên Thủ Khoa Nghĩa – Châu Đốc – An Giang**



VD: 0,1 mol aldehyde Y phản ứng vừa đủ với 0,4 mol H_2 thu được hợp chất X. Cho toàn bộ X thu được tác dụng với Na thu được 0,1 mol H_2 . Xác định công thức chung của X, Y.

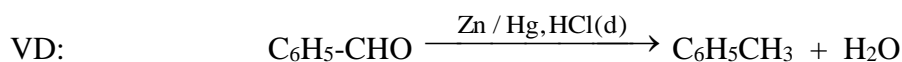
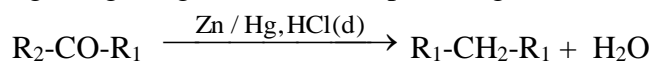


* Với xúc tác $LiAlH_4$ hay $NaBH_4$ phản ứng chỉ khử nhóm chức.

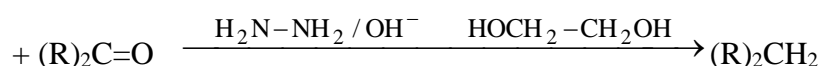
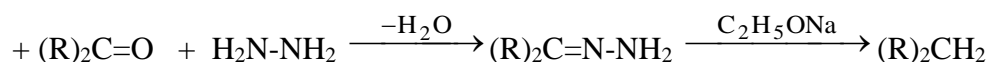


b. Khử thành hydrocarbon.

Dùng hỗn hống Zn/Hg trong dung dịch HCl đặc (phản ứng khử Claimenxen)

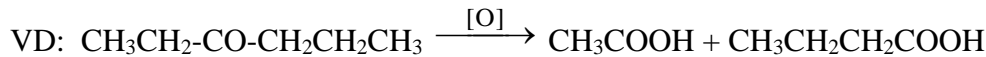


- Nếu trong hợp chất carbonyl chứa nhiều nhóm thế kém bền trong môi trường acid mạnh thì sử dụng theo sơ đồ sau



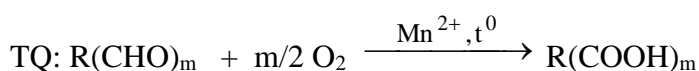
Phản ứng oxygen hóa aldehyde, ketone.

aldehyde có tính khử, ketone rất khó bị oxygen hóa. Trong điều kiện khắc nghiệt ketone bị oxygen hóa bề gãy mạch C thành các acid có mạch ngắn hơn.

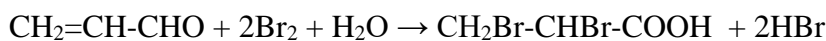
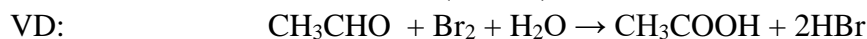
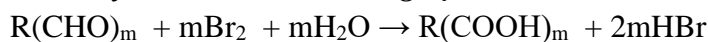


Như vậy khi oxygen hóa có thể bề gãy một trong hai bên của nhóm CO. Vì vậy ta chỉ xét phản ứng oxygen hóa của aldehyde và coi như ketone không bị oxygen hóa.

a. Tác dụng với oxygen (xúc tác Mn^{2+} , t^0).

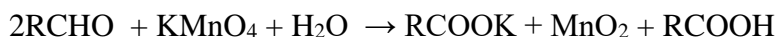


b. aldehyde làm mất màu dung dịch nước brom.



Với hợp chất không no phản ứng cộng vào cả liên kết bội trong gốc hydrocarbon

c. Với dung dịch $KMnO_4$.



d. Tác dụng với phức bạc $[Ag(NH_3)_2]^+$ (có trong thuốc thử Tollens).

