

Bài 58

ANĐEHIT VÀ XETON

- Biết định nghĩa, cấu trúc, phân loại, danh pháp của anđehit và xeton.
- Biết tính chất vật lí và hiệu tính chất hoá học của anđehit và xeton.
- Biết phương pháp điều chế, ứng dụng của fomandehit, axetandehit và axeton.

I - ĐỊNH NGHĨA, CẤU TRÚC, PHÂN LOẠI, DANH PHÁP VÀ TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1. Định nghĩa và cấu trúc

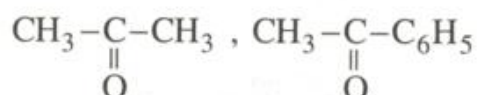
a) Định nghĩa

- Anđehit là những hợp chất hữu cơ mà phân tử có nhóm CH=O liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon hoặc nguyên tử hiđrô.

Nhóm CH=O là nhóm chức của anđehit, nó được gọi là nhóm cacbandehit.

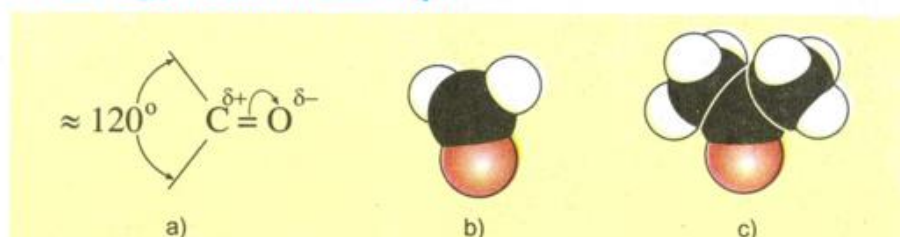
Thí dụ : HCH=O (fomandehit), CH₃CH=O (axetandehit),...

- Xeton là những hợp chất hữu cơ mà phân tử có nhóm C=O liên kết trực tiếp với hai nguyên tử cacbon. *Thí dụ :*



b) Cấu trúc của nhóm cacbonyl

- Nhóm C = O được gọi là nhóm cacbonyl.



Hình 9.1. Cấu trúc của nhóm cacbonyl (a) ; Mô hình phân tử anđehit fomic (b) và axeton (c)

Nguyên tử C mang liên kết đôi ở trạng thái lai hoá sp².

Liên kết đôi C=O gồm một liên kết σ bền và một liên kết π kém bền. Góc giữa các liên kết ở nhóm >C=O giống với góc giữa các liên kết >C=C< tức là ≈ 120°. Trong khi liên kết C=C hầu như không phân cực, thì liên kết C=O bị phân cực mạnh : nguyên tử O mang một phần điện tích âm, δ⁻, nguyên tử C mang một

phần điện tích dương, δ^+ . Chính vì vậy các phản ứng của nhóm C=O có những điểm giống và những điểm khác biệt so với nhóm C=C.

2. Phân loại

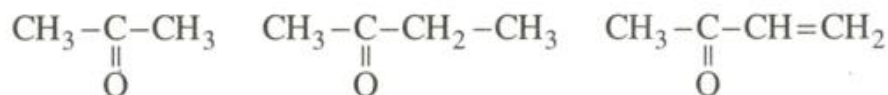
Dựa theo cấu tạo của gốc hidrocacbon, người ta phân chia andehit và xeton thành ba loại : **no**, **không no** và **thơm**. *Thí dụ* : $\text{CH}_3\text{-CH=O}$ thuộc loại andehit **no**, $\text{CH}_2 = \text{CH-CH=O}$ thuộc loại andehit **không no**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=O}$ thuộc loại andehit **thơm**, $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{-CH}_3$ thuộc loại xeton **no**, $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{-C}_6\text{H}_5$ thuộc loại xeton **thơm**,...

3. Danh pháp

• **Andehit** : Theo IUPAC, **tên thay thế của andehit gồm tên của hidrocacbon theo mạch chính ghép với đuôi al**, mạch chính chứa nhóm CH=O, đánh số 1 từ nhóm đó. Một số andehit đơn giản hay được gọi theo tên thông thường có nguồn gốc lịch sử. *Thí dụ* :

Andehit	Tên thay thế	Tên thông thường	
HCH=O	metanal	fomandehit	(andehit fomic)
$\text{CH}_3\text{CH=O}$	etanal	axetandehit	(andehit axetic)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH=O}$	propanal	propionandehit	(andehit propionic)
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH=O}$	3-metylbutanal	isovalerandehit	(andehit isovaleric)
$\text{CH}_3\text{CH=CHCH=O}$	but-2-en-1-al	crotonandehit	(andehit crotonic)

• **Xeton** : Theo IUPAC, **tên thay thế của xeton gồm tên của hidrocacbon tương ứng ghép với đuôi on**, mạch chính chứa nhóm C=O, đánh số 1 từ đầu gần nhóm đó. Tên gốc - chức của xeton gồm tên hai gốc hidrocacbon đính với nhóm C=O và từ *xeton*. *Thí dụ* :



Tên thay thế : propan-2-on butan-2-on but-3-en-2-on
 Tên gốc - chức : đimetyl xeton etyl metyl xeton metyl vinyl xeton

- **Andehit thơm** đầu dãy, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=O}$ được gọi là benzandehit (andehit benzoic).
- **Xeton thơm** đầu dãy $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ được gọi là axetophenon (metyl phenyl xeton).

4. Tính chất vật lí

Fomandehit ($t_s : -19^\circ\text{C}$) và axetandehit ($t_s : 21^\circ\text{C}$) là những chất khí không màu, mùi xốc, tan rất tốt trong nước và trong các dung môi hữu cơ.

Axeton là chất lỏng dễ bay hơi ($t_s : 57^\circ\text{C}$), tan vô hạn trong nước và hoà tan được nhiều chất hữu cơ khác.

So với hidrocarbon có cùng số nguyên tử C trong phân tử, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của andehit và xeton cao hơn. Nhưng so với ancol có cùng số nguyên tử C thì lại thấp hơn.

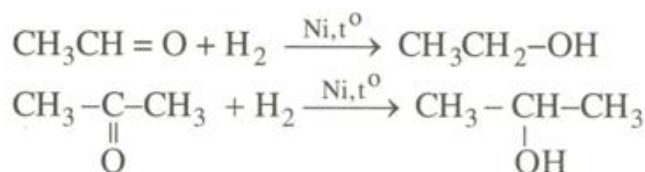
Mỗi andehit hoặc xeton thường có mùi riêng biệt, chẳng hạn xitral có mùi sả, axeton có mùi thơm nhẹ, menton có mùi bạc hà, andehit xinamic có mùi quế,...

II - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

1. Phản ứng cộng

a) Phản ứng cộng hidro (phản ứng khử)

Khi có xúc tác Ni đun nóng, andehit cộng với hidro tạo ra ancol bậc I, xeton cộng với hidro tạo thành ancol bậc II.

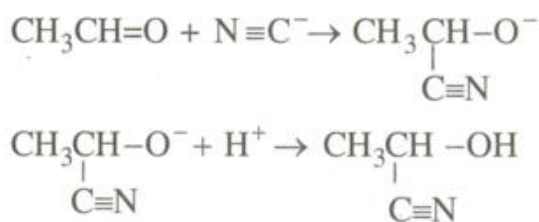
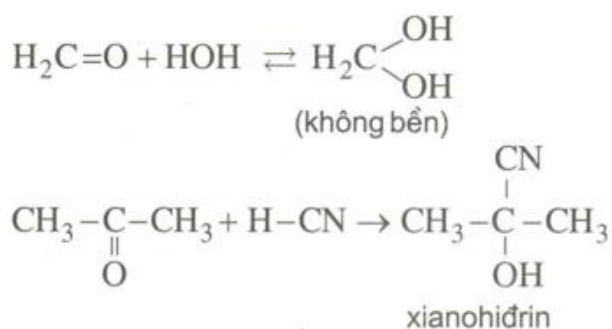


b) Phản ứng cộng nước, cộng hidro xianua

• Liên kết đôi C=O ở fomandehit có phản ứng cộng nước nhưng sản phẩm tạo ra có hai nhóm OH cùng dính vào một nguyên tử C nên không bền, không tách ra khỏi dung dịch được.

• Hidro xianua cộng vào nhóm cacbonyl tạo thành sản phẩm bền gọi là xianohidrin.

Phản ứng cộng hidro xianua vào nhóm cacbonyl xảy ra qua hai giai đoạn, anion $\text{N}\equiv\text{C}^-$ phản ứng ở giai đoạn đầu, ion H^+ phản ứng ở giai đoạn sau.



2. Phản ứng oxi hoá

a) Tác dụng với brom và kali pemanganat

- **Thí nghiệm** :

- Nhỏ nước brom vào dung dịch axetanđehit, màu của nước brom bị mất.
- Nhỏ nước brom vào dung dịch axeton, màu của nước brom không bị mất.
- Nhỏ dung dịch kali pemanganat vào dung dịch axetanđehit, màu tím bị mất.
- Nhỏ dung dịch kali pemanganat vào dung dịch axeton, màu tím không bị mất.

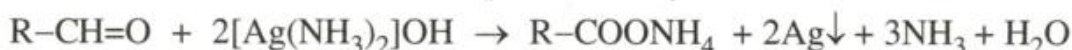
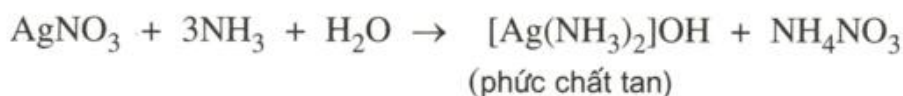
- **Giải thích** : Xeton khó bị oxi hoá. Anđehit rất dễ bị oxi hoá, nó làm mất màu nước brom, dung dịch kali pemanganat và bị oxi hoá thành axit cacboxylic, thí dụ :



b) Tác dụng với ion bạc trong dung dịch amoniac

- **Thí nghiệm** : Cho dung dịch amoniac vào ống nghiệm đựng dung dịch bạc nitrat đến khi kết tủa sinh ra bị hoà tan hoàn toàn, thêm vào đó dung dịch axetanđehit rồi đun nóng thì thấy trên thành ống nghiệm xuất hiện lớp bạc sáng như gương, vì thế gọi là phản ứng tráng bạc.

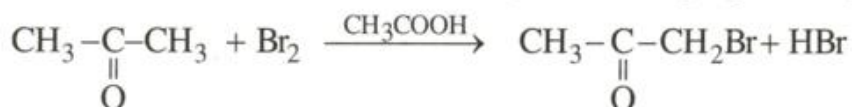
- **Giải thích** : Amoniacc tạo với Ag^+ phức chất tan trong nước. Anđehit khử được Ag^+ ở phức chất đó thành Ag kim loại :



Phản ứng tráng bạc được ứng dụng để **nhận biết anđehit** và để tráng gương, tráng ruột phích.

3. Phản ứng ở gốc hidrocacbon

Nguyên tử hidro ở bên cạnh nhóm cacbonyl dễ tham gia phản ứng. *Thí dụ* :



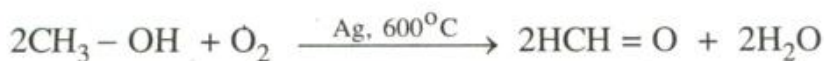
III - ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

a) Từ ancol

- Phương pháp chung để điều chế anđehit và xeton là oxi hoá nhẹ ancol bậc I, bậc II tương ứng bằng CuO (xem bài 54).

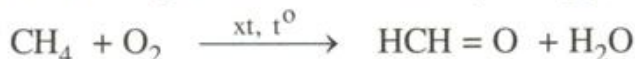
- Fomandehit được điều chế trong công nghiệp bằng cách oxi hoá metanol nhờ oxi không khí ở 600 – 700°C với xúc tác là Cu hoặc Ag :



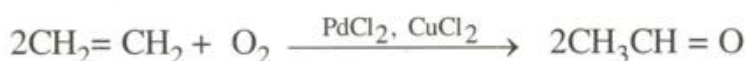
b) Từ hidrocarbon

Các anđehit và xeton thông dụng thường được sản xuất từ hidrocarbon là sản phẩm của quá trình chế biến dầu mỏ.

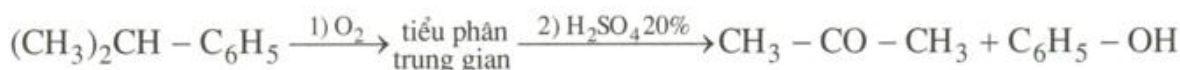
- Oxi hoá không hoàn toàn metan là phương pháp mới sản xuất fomandehit :



- Oxi hoá etilen là phương pháp hiện đại sản xuất axetandehit :



- Oxi hoá cumen rồi chế hoá với axit sunfuric thu được axeton cùng với phenol :



2. Ứng dụng

a) Fomandehit

Fomandehit được dùng chủ yếu để sản xuất poli(phenol-fomandehit) (làm chất dẻo) và còn được dùng trong tổng hợp phẩm nhuộm, dược phẩm.

Dung dịch 37-40% fomandehit trong nước gọi là fomalin (còn gọi là fomon) được dùng để ngâm xác động vật, thuộc da, tẩy uế, diệt trùng,...

b) Axetandehit

Axetandehit chủ yếu được dùng để sản xuất axit axetic.

c) Axeton

Axeton có khả năng hoà tan tốt nhiều chất hữu cơ và cũng dễ dàng được giải phóng ra khỏi các dung dịch đó (do nhiệt độ sôi thấp) nên được dùng làm dung môi trong sản xuất nhiều loại hoá chất, kể cả một số polime.

Axeton còn dùng làm chất đầu để tổng hợp ra nhiều chất hữu cơ quan trọng khác như clorofom, iodoform, bisphenol-A,...

BÀI TẬP

1. Hãy điền các cụm từ hoặc kí hiệu dưới đây vào chỗ trống trong câu sau sao cho phù hợp :
"Liên kết đôi C=O gồm ...(1)... và ...(2)..., C và O đều ở trạng thái ...(3)..., O có ...(4)..., lớn hơn nên hút ...(5)... về phía mình làm cho ...(6)... trở thành ...(7)... : O mang điện tích ...(8)..., C mang điện tích ...(9)..."

A : liên kết ; B : electron ; C : liên kết σ ; D : phân cực ; E : liên kết π ; G : δ^+ ; H : độ âm điện ; I : δ^- ; K : lai hoá sp^2 .

- Hãy lập công thức chung cho dãy đồng đẳng của anđehit fomic và cho dãy đồng đẳng của axeton.
- Gọi tên thay thế và tên thông thường (nếu có) các anđehit và xeton sau :

a) CH_3CHO	b) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CHO}$	c) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$
d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	e) <i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	g) $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$
h) <i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$	i) Cl_3CCHO	k) $\text{CH}_2=\text{CHCO CH}_3$
- Viết công thức cấu tạo các hợp chất sau :

a) Fomanđehit	b) Benzanđehit
c) Axeton	d) 2-Metylbutanal
e) But-2-en-1-al	g) Axetophenon
h) Etyl vinyl xeton	i) 3-Phenylprop-2-en-1-al (có trong tinh dầu quế)
- Công thức phân tử $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ có thể thuộc những loại hợp chất nào ? Cho thí dụ đối với $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.
 - Viết công thức cấu tạo các anđehit và xeton đồng phân có công thức phân tử $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.
- Hãy giải thích vì sao :
 - Các chất sau đây có phân tử khối xấp xỉ nhau nhưng lại có điểm sôi khác nhau nhiều : propan-2-ol (82°C), propanal (49°C) và 2-metylpropen (-7°C).
 - Anđehit fomic ($M = 30,0 \text{ g/mol}$) tan trong nước tốt hơn so với etan ($M = 30,0 \text{ g/mol}$).
- Hãy nêu dẫn chứng (có viết phương trình hoá học của phản ứng) chứng tỏ :
 - Anđehit và xeton đều là những hợp chất không no.
 - Anđehit dễ bị oxi hoá, còn xeton thì khó bị oxi hoá.
 - Fomanđehit có phản ứng cộng HOH
- Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [] ở mỗi câu sau :
 - Anđehit là chất khử yếu hơn xeton. []
 - Anđehit no không tham gia phản ứng cộng. []
 - Anđehit no là hợp chất mà nhóm $-\text{CH}=\text{O}$ đính với gốc hiđrocacbon no hoặc H. []
 - Công thức phân tử chung của các anđehit no là $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$. []
 - Anđehit không phản ứng với nước. []
- Viết phương trình hoá học của các phản ứng xảy ra theo các sơ đồ sau :
 - $\text{CO} \xrightarrow[t^{\circ}, p]{+\text{H}_2, xt} \text{A} \xrightarrow[t^{\circ}]{+\text{O}_2, xt} \text{B} \xrightarrow[t^{\circ}]{+\text{AgNO}_3 / \text{NH}_3} ?$
 - $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow[t^{\circ}]{+\text{O}_2, \text{PdCl}_2, \text{CuCl}_2} \text{B} \xrightarrow{+\text{HCN}} \text{D}$
 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[t^{\circ}]{+\text{H}_2\text{O dư}, \text{H}^+} \text{E} \xrightarrow{\text{CuO}} \text{G} \xrightarrow{\text{Br}_2, \text{H}^+} \text{H}$
 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow[t^{\circ}]{+\text{H}_2, \text{Ni}} \text{I} \xrightarrow[t^{\circ}]{\text{CuO}} \text{K} \xrightarrow{+\text{Br}_2, \text{H}^+} \text{L}$

- 10*. Oxi hoá 4,60 g hỗn hợp chứa cùng số mol của hai ancol đơn chức thành anđehit thì dùng hết 7,95 g CuO. Cho toàn bộ lượng anđehit thu được phản ứng với dung dịch AgNO₃ trong amoniac thì thu được 32,4 g bạc. Hãy xác định công thức cấu tạo của hai ancol đó, biết rằng các phản ứng đều xảy ra hoàn toàn.



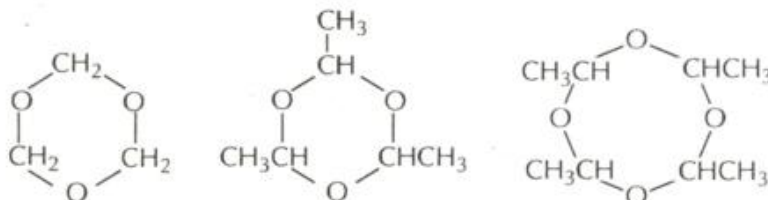
LIÊN KẾT ĐÔI C=O CÓ PHẢN ỨNG TRÙNG HỢP KHÔNG ?

Trùng hợp là một phản ứng đặc trưng của liên kết C = C anken. Liệu liên kết C = O ở anđehit và xeton có phản ứng trùng hợp không ?

Chỉ có fomandehit, axetanđehit và axeton là có phản ứng tương tự phản ứng trùng hợp. Ở các lọ đựng fomalin (dung dịch 40% fomandehit), sau một thời gian bảo quản thường thấy xuất hiện một lớp bột màu trắng lắng xuống đáy bình. Đó chính là sản phẩm tự trùng hợp của fomandehit, polioximetylen, hay còn gọi là paraform :



Ở trạng thái khí, fomandehit cũng bị trime hoá thành trioximetylen. Axetanđehit khi có xúc tác axit bị trime hoá thành parandehit hoặc tetrame hoá thành metandehit.



trioximetylen (chất lỏng) parandehit (chất lỏng) metandehit (chất rắn)

Các polime và oligome kể trên khi bị đun nóng với nước có mặt axit hay kiềm đều bị phân huỷ trả lại phân tử anđehit ban đầu. Vì thế axetanđehit (nhiệt độ sôi là 21°C) được bảo quản và vận chuyển dưới dạng parandehit (nhiệt độ sôi là 124°C).

Metandehit cháy toả nhiệt mạnh như cồn, vì vậy được gọi là "cồn khô". Trước kia, cồn khô được sử dụng làm chất đốt rất thuận lợi cho các đoàn thám hiểm, các thợ săn,... hoạt động ở vùng Bắc Cực hoặc ở những ngọn núi quanh năm băng tuyết bao phủ.

Ngày nay, người ta dùng những chất đặc hiệu để làm cho etanol hoá rắn ngay ở nhiệt độ thường và cũng gọi là cồn khô. Cồn khô được dùng để đun nấu ngay trên các bàn tiệc vì nó an toàn hơn so với các bếp ga nhỏ.