**Tổng hợp phương pháp điều chế hoá Hữu Cơ**

**A. HIĐROCACBON**

**I. Phương pháp chung điều chế hiđrocacbon (đi từ dầu mỏ)**

1. Hai phương pháp chế biến dầu mỏ

a. Rifominh: Là quá trình sử dụng xúc tác và nhiệt độ biến đổi cấu trúc của H-C từ không phân nhánh thành phân nhánh, từ không thơm thành thơm.

Điều kiện: 500 oC, 20-40 atm, xúc tác Pt, Pd, Ni,... trên chất mang là Al2O3 hoặc nhôm silicat.

- Chuyển ankan mạch thẳng thành ankan mạch nhánh và xicloankan

VD: CH3(CH2)5CH3 –> (CH3)2CHCH2CH(CH3)2 hoặc C6H11CH3 (mạch vòng) +H2

- Tách hiđro chuyển xicloankan thành aren

VD: C6H12 (mạch vòng) –>C6H6 + 3H2

- Tách hiđro chuyển ankan thành aren

VD: CH3(CH2)5CH3 –> C6H6CH3 + 4H2

b. Crăckinh (là quá trình bẻ gãy phân tử H-C mạch dài thành các phân tử H-C mạch ngắn hơn nhờ tác dụng nhiệt hoặc xúc tác và nhiệt)

- Crăckinh nhiệt (700-800 oC) (tạo ra eten,propen,buten,penten,...)

- Crăckinh xúc tác (400-450 oC, Alumino silicat (75-90% SiO2, 10-35%

Al2O3)+HF ) (chuyển H-C mạch dài (C21-C35) thành mạch ngắn)

2. Một số phương pháp khác

a. Nung RCOONa rắn với vôi tôi xút (CaO có vai trò làm giảm nhiệt lượng => an toàn hơn)

RCOONa + NaOH –> RH + Na2CO3 (nung, xúc tác CaO)

(RH có thể là ankan, anken,...)

b. Phương pháp Wuyêc-fictic

RX + R’X + 2Na –> R-R’ + 2NaX

Hoặc RX + R'X + Zn –> R-R' + ZnX2 (axeton)

(X là halogen (Cl, Br, I)); R và R’ có thể là ankan, anken, aren,...)

c. Cộng 2 H-C

VD: C6H6 + C3H6 –> C6H5CH(CH3)2 (Cumen) (to, H+)

C6H6 + C2H4 –> C6H6C2H5 (to, H+)

d. Phản ứng điện phân (phương pháp Konbơ)

RCOONa + 2H2O –> R-R + 2CO2 + 2NaOH + H2

**II. Ankan**

1. Trong phòng thí nghiệm

Nung CH3COONa rắn với vôi tôi xút

CH3COONa + NaOH –> Na2CO3 + CH4 (nung)

Thủy phân Al4C3: Al4C3 + 12H2O –> 3CH4 + 4Al(OH)3

**III. Xicloankan**

CH3(CH2)4CH3 –> C6H12 + H2 (to, xt)

**IV. Anken**

1. Trong phòng thí nghiệm

Đun ancol với axit sufuric đặc

VD: CH3CH2OH –> CH2=CH2 + H2O (170 oC, H2SO4 đặc)

2. Trong công nghiệp

- Tách hiđro từ ankan hoặc crăckin

VD: C2H6 –> C2H4 + H2 (400-600 oC, xt Cr2O3)

3. Khác

a. Tách H2O ra khỏi nước

R-CH(OH)-CH2-R’–> R-CH=CH-R’+H2O (170 oC, H+)

b. Tách HX ra khỏi dẫn xuất halogen

R-CHX-CH2-R’+NaOH –> R-CH=CH-R’+NaX+H2O (đun nóng, xt ancol)

**V. Ankađien**

CH3CH2CH2CH3 –> CH2=CH=CH=CH2+2H2 (xt, to)

CH3CH2(CH3)CH2CH3 –> CH2=C(CH3)CH=CH2 + 2H2 (xt, nhiệt độ)

**VI. Ankin**

Điều chế C2H2

- Phương pháp điều chế trong công nghiệp hiện nay: nhiệt phân metan ở 1500 oC, làm lạnh nhanh

2CH4 –> C2H2 + 3H2 (1500 oC)

Phương pháp cũ

CaO –> CaC2 –> C2H2

CaO + 3C –> CO + CaC2 (đất đèn)

CaC2 + 2H2O –> Ca(OH)2 + C2H2

**VII. Benzen và ankin benzene**

CH3(CH2)4CH3 –> C6H6 + 4H2 (xt, to)

CH3(CH2)5CH3 –> C6H5CH3 + 4H2 (xt, to)

C6H6 + C2H4 –> C6H5C2H5 (to, H+)

**VIII. Điều chế một số hợp chất quan trọng từ khí thiên nhiên (CH4)**

1. Butađien (C4H6)

CH4 (1500 oC) –> C2H2 (+H2O) (80 oC, xt H2SO4, HgSO4) –>CH3CHO (+H2) (Ni, to) –> C2H5OH (400-500 oC, xt Al2O3) –> C4H6, CH4 –>C2H2 (CuCl, NH4Cl hoặc CuCl2) –> C4H4 (vinyl axetilen) (Pd/PbCO3) –> C4H6

Phương pháp cũ

Mùn cưa –> glucozo –> C2H5OH –> C4H6

2. Stiren

CH4 –> C2H2 (than hoạt tính, 600 oC) –> C6H6 (+C2H4) (H+) –> C6H5C2H5 (ZnO, to) –> C6H5C2H3

**B. DẪN XUẤT HALOGEN-ANCOL-PHENOL**

**I. Dẫn xuất halogen**

Hiđrocabon không no tác dụng với HCl, HBr, Cl2, … (phản ứng cộng)

Hiđrocacbon no tác dụng với Cl2, Br2, … (phản ứng thế)

(Ngoài ra, hiđrocacbon không no cũng có thể thế halogen ở 450-500 oC)

VD: C2H4 –> CH2Cl-CH2Cl –> CH2=CH-Cl

C2H4 + Cl2 –> CH2Cl-CH2Cl (etanol, NaOH)

CH2Cl-CH2Cl –> CH2=CH-Cl + HCl (500 oC)

C2H2 + HCl –> CH2=CHCl (150-200 oC, HgCl2)

(xem điều chế glixerol)

Từ ancol

ROH + HX –> RX + H2O (nhiệt độ, ZnCl2)

R-OH + PCl5 –> RCl + POCl3 + HCl

3ROH+PI3 –> 3RI + H3PO3

**II. Ancol**

1. Phương pháp chung

- Hidrat hóa anken trong môi trường axit (H2SO4, HCl, H3PO4, HBr, HClO4,...)

- Thủy phân dẫn xuất halogen bằng dd kiềm nóng

R-Cl+HOH –> R-OH + H-Cl

- Khử anđehit và xeton bằng H mới sinh (H+ + Fe) hoặc tác dụng với H2 xúc tác Ni, Pt,...

R-CHO + 2H –> R-CH2-OH (Ni, nhiệt độ)

R-CO-R’ + 2H –> R-CH(OH)-R’ (Ni, to)

- Từ este (Cách này thuộc phần nâng cao)

RCOOR' –> RCH2OH + R'OH (nhiệt độ, xúc tác LiAlH4 - chất khử mạnh)

- Ngoài ra cũng có thể tạo ancol từ amin bậc nhất

R-NH2 + HNO2 –> R-OH + N2 + H2O

2. Etanol (C2H5OH) trong công nghiệp

- Hidrat hóa etilen xúc tác axit

CH2=CH2+HOH –> CH3-CH2-OH (H2SO4, 300 oC)

- Lên men tinh bột

(C6H10O5)n + nH2O –> nC6H12O6 (enzim)

C6H12O6 –> 2C2H5OH + 2CO2 (enzim- men zima)

3. Metanol (CH3OH)

Cách 1: 2CH4 + O2 –> 2CH3OH (200 oC, 100 atm, xúc tác Cu)

Cách 2: CH4 + H2O –> CO + 3H2 (xúc tác, to)

CO + 3H2 –> CH3OH (400 oC, 200 atm, xúc tác ZnO,CrO3)

4. Một số ancol quan trọng khác

a. Etylen glicol (CH2OH-CH2OH)

3CH2=CH2 + 2KMnO4 + 4H2O –> 3HOCH2-CH2OH + 2MnO2 + 2KOH (nhiệt độ thường)

Trong công nghiệp

CH2=CH2 (+Cl2) –>CH2Cl-CH2Cl (+H2O) (xúc tác Na2CO3) –>CH2OH-CH2OH

b. Glixerol hay glixerin (CH2OH-CHOH-CH2OH)

CH2=CH-CH3 (+Cl2) (450 oC) –> CH2=CH-CH2Cl (+Cl2+H2O) –> CH2Cl-CHOH-CH2Cl (+NaOH) –> Glixerol

- Xà phòng hóa chất béo

- Lên men glucozo có mặt NaHSO3

C6H12O6 –> CH2OH-CHOH-CH2OH + CH3CHO + CO2 (NaHSO3)

**III. Phenol**

1. Phương pháp cũ

C6H6 + Cl2 –> C6H5Cl + HCl (Fe)

C6H5Cl + 2NaOH –> C6H5ONa + NaCl + H2O (300 oC, 200 atm)

C6H5ONa + H+ –> C6H5OH + Na+

2. Phương pháp chủ yếu hiện nay là sản xuất đồng thời phenol và axeton

C6H6 (+CH2=CH-CH3) (H+) –> C6H5CH(CH3)2 –> C6H5OH + CH3-CO-CH3

**C. ANĐEHIT-XETON-AXIT CACBONXYLIC**

**I. Anđehit-Xeton**

1. Từ ancol

- Phương pháp chung để điều chế anđehit và xeton là oxi hóa nhẹ ancol bậc I và bậc II tương ứng bằng CuO

- Fomanđehit được điều chế trong công nghiệp bằng cách oxi hóa nhẹ metanol nhờ oxi kk ở 600-700 oC, xúc tác Cu hoặc Ag

2CH3OH + O2 –> 2HCHO + 2H2O (600 oC, Ag)

2. Từ hiđrocacbon

- Các anđehit và xeton thông dụng thường được sản xuất từ hiđrocacbon

+ Oxi hóa không hoàn toàn metan là phương pháp mới sản xuất HCHO

CH4 + O2 –> HCHO + H2O (xúc tác, to)

+ Oxi hóa etilen là phương pháp hiện đại sản xuất CH3CHO

2CH2=CH2+O2 –> 2CH3CHO (PdCl2, CuCl2, to)

+ Oxi hóa Cumen rồi chế hóa với axit H2SO4 thu được axeton cùng phenol (xem phần điều chế phenol)

- Ngoài ra

C2H2 + H2O –> CH3CHO (HgSO4, H2SO4, 80 oC)

- Thủy phân dẫn xuất halogen

R-CHCl2 –> RCH(OH)2 (không bền) –>RCHO + H2O

RCHCl2 + 2NaOH –> RCHO + H2O + 2NaCl

**II. Axit cacbonxylic**

1. Trong phòng thí nghiệm

- Oxi hóa hiđrocacbon, ancol,...

C6H5CH3 (+KMnO4+H2O) (80-100 oC) –> C6H5COOK (H3O+) –> C6H5COOH

- Từ dẫn xuất halogen

RX (+KCN) –> RCN (H3O+, to) –> RCOOH

RX3+3NaOH –> RCOOH + 3NaX+H2O

C2H5Br (+Mg) (ete khan) –> C2H5MgBr (+CO2) –> BrMg-OOC-C2H5 (H+) –> C2H5COOH (và MgOHBr-magie hiđroxit bromua)

- Từ anđehit

CH3CHO (+HCN) –> CH3CH(OH)-CN (H+) –> CH3COOH

- Ngoài ra, thủy phân este (xúc tá H2SO4 đặc)

2. Trong công nghiệp

- Lên men giấm là phương pháp cổ nhất, ngày nay chỉ còn dùng để sản xuất giấm ăn

CH3CH2OH + O2 –> CH3COOH + H2O (men giấm, 25-30 oC)

- Oxi hóa anđehit axetic trước đây là phương pháp chủ yếu sản xuất CH3COOH

CH3CHO + 1/2O2 –> CH3COOH (Mn2+, to)

- Đi từ metanol và CO nhờ xúc tác thích hợp là phương pháp hiện đại sản xuất CH3COOH

CH3OH + CO –> CH3COOH (xúc tác, to)

(phương pháp này cho axit axetic với giá hạ nhất)

3. Phương pháp khác trong công nghiệp

- Từ hiđrocacbon (năm nay rất dễ thi đến nó)

2R-CH2-CH2-R’ + 5O2 –> 2R-COOH + 2R’-COOH + 2H2O (nhiệt độ, xúc tác)

2CH3CH2CH2CH3 + 5O2 –> 4CH3COOH + 2H2O (xúc tác, 180 oC, 500 atm)

R-CH=CH-R’+ [O] (KMnO4) –> RCOOH + R’COOH

- Chưng gỗ: trong nước chưng gỗ có 10% CH3COOH, trung hòa bằng nước vôi trong thành Ca(CH3COO)2. Tách riêng muối này rồi chế hóa bằng H2SO4 và đun nóng, axit axetic bay ra được ngưng tụ lại

4. Một số axit cacbonxylic quan trọng khác

a. Axit oxalic (HCOO-COOH)

2HCOONa –> NaOOC-COONa + H2 (400 oC)

NaOOC-COONa + 2H+ –> HOOC-COOH + 2Na+

b. Axit phtalic (C6H4(COOH)2 vị trí o)

C10H8 (naphtalen) (+O2(kk)) –> C6H4(C=O)2O (V2O5, 350-450 oC) (anhiđrit phtalic) (+H2O) –> C6H4(COOH)2

Ngoài ra oxi hóa o-xilen bằng O2(kk) cũng có thể tạo ra anhiđrit phtalic

**D. ESTE-AMIN**

**I. Este**

1. Từ ancol và axit cacbonxylic

RCOOH + R’OH <–> RCOOR’ + H2O (H2SO4 đặc, to)

2. Từ phenol và anhiđrit axit hoặc clorua axit

C6H5OH + (CH3CO)2O –> CH3COOC6H5 + CH3COOH

C6H5OH + CH3COOCl –> CH3COOC6H5 + HCl

3. Từ hiđrocacbon và axit cacbonxylic

CH3COOH + C2H2 –> CH3COOC2H3

**II. Amin**

1. Thay thế nguyên tử H của phân tử ammoniac

NH3 (+CH3I) –> CH3NH2 (+CH3I) –> (CH3)2NH (+CH3I) –> (CH3)3N

2. Khử hợp chất nitro

Anilin và amin thơm được điều chế bằng cách khử nitrobenzen (hoặc dẫn xuất nitro tương ứng) bằng H mới sinh (Fe, Zn+HCl)

C6H5NO2 + 6H –> C6H5NH2 + 2H2O (Fe+HCl)