

# HÓA HỌC HỮU CƠ

## DẪN XUẤT HALOGEN

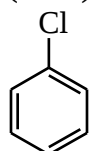
## CHƯƠNG I: DẪN XUẤT HALOGEN

### 1.1. Dẫn xuất monohalogen

#### 1.1.1. Cấu tạo và gọi tên

Dẫn xuất monohalogen là những hợp chất có công thức chung R-X (trong đó: R - :  $C_nH_{2n+2-2a'-1}$  - với n: số cacbon của R,  $a'$  = số  $\pi$  + số vòng của R).

Ví dụ:  $(CH_3)_3CX$  : tert-butylhalogenua



Phenyl clorua

Theo IUPAC: xem X là nhóm thế gọi tên theo hydrocacbon tương ứng.

Ví dụ:  $H_3C-CH(Cl)-CH_2-CH_3$  2-clobutan Cl Clobenzen

Thông dụng: Đọc như este vô cơ *Gốc hydrocacbon + halogenua*

Ví dụ:

$CH_2=CH-CH_2-Cl$  Allyl clorua  $-CH_2Cl$  Benzyl clorua

#### 1.1.2. Tính chất vật lý

Các dẫn xuất halogen có các tính chất chung sau đây:

- Nhiệt độ sôi các dẫn xuất halogen cao hơn hydrocacbon tương ứng do phân tử có phân cực lớn.

- Nhiệt độ sôi tùy thuộc vào halogen tương ứng: dẫn xuất Flo có  $t^0_s$  thấp nhất và cao nhất là dẫn xuất Iot

- Do không có liên kết hydro liên phân tử với  $H_2O$  nên dẫn xuất halogen không tan trong nước nhưng lại tan tốt trong các dung môi hữu cơ.

- Các dẫn xuất của I, Br và polyclo có tỉ trọng lớn hơn  $d_{nước}$ .

#### 1.1.3. Các phương pháp điều chế

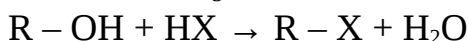
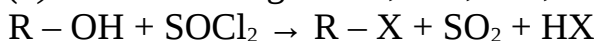
(1) Từ các Hydrocacbon tương ứng:

- Từ ankan: dùng phản ứng thế theo cơ chế gốc tự do  $S_R$ , tương tự đối với gốc ankyl gắn vào vòng thơm.

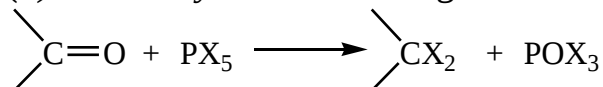
- Từ hydrocarbon thơm: dùng phản ứng thế theo cơ chế  $S_E$

- Từ các hydrocarbon không no: dùng phản ứng cộng  $A_E$  ở các nối  $\pi$  C=C, riêng cộng vào vòng benzen dùng phản ứng cộng  $A_R$

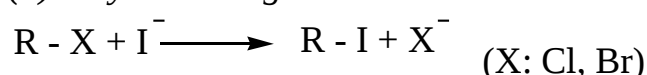
(2) Từ ancol: dùng  $SOCl_2$ ,  $PX_3$ ,  $PX_5$ , HX



(3) Từ andehyt và xeton: dùng  $PX_5$



(4) Thay thế halogen lẫn nhau:



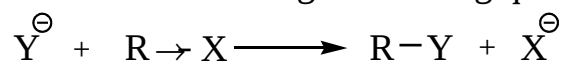
Các phương pháp (2), (3), (4) là các phương pháp tổng hợp

#### 1.1.4. Tính chất hóa học

$\delta^+$   $\delta^-$  Do X có độ âm điện lớn hơn C, do đó liên kết C – X phân cực mạnh,  $R \rightarrow X$  X có thể được thay thế bởi một tác nhân có tính bazơ mạnh hơn X. Tác nhân bazơ có cặp điện tử tự do hay giàu electron sẽ tấn công vào trung tâm dương điện của phân tử. Phản ứng loại này được gọi là phản ứng thế ái nhân ( $S_N$ ).

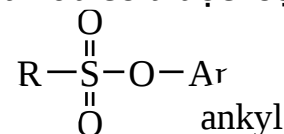
Ngoài ra, R – X còn tham gia phản ứng tách loại H – X.

1.1.4.1. Phản ứng thế nucleophin  $S_N$ : Ta có thể mô tả phản ứng thế nucleophin ở nguyên tử cacbon no bằng sơ đồ tổng quát như sau:

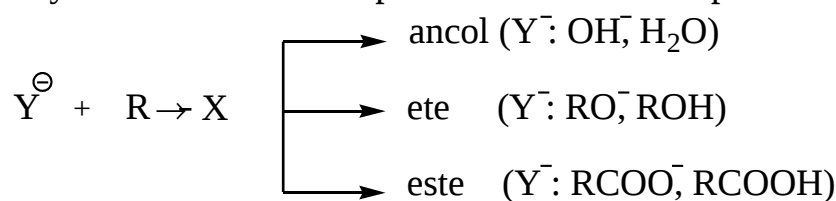


Trong đó X là nhóm được thay thế, có tính chất hút  $Y^\ominus$  electron, là tác nhân nucleophin. Nhiều phản ứng quan trọng trong hóa hữu cơ thuộc loại  $S_N$ .

- Chuyển hóa ankyl halogenua hoặc arylsunfonat (trong đó X: Cl, Br, I,  $OSO_3Ar$ )



Tùy vào tác nhân nucleophin mà ta có các sản phẩm khác nhau:



- Ankyl hóa amin bằng ankyl halogenua hoặc arylsunfonat ankyl

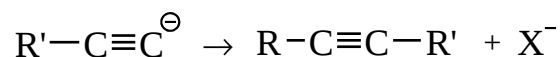
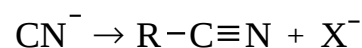
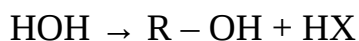
- Ankyl hóa amin bằng ankyl halogenua hoặc arylsunfonat ankyl

- Chuyển hóa ancol thành dẫn xuất halogen nhờ tác dụng của HX,  $PX_3$ ,  $PX_5$ .

- Chuyển hóa ancol thành ete trong môi trường axit.

- Phân cắt ete nhờ tác dụng của axit HX

Y:

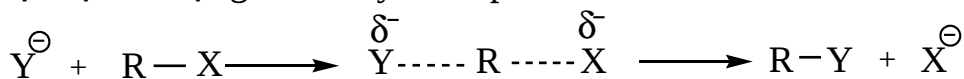


v.v...

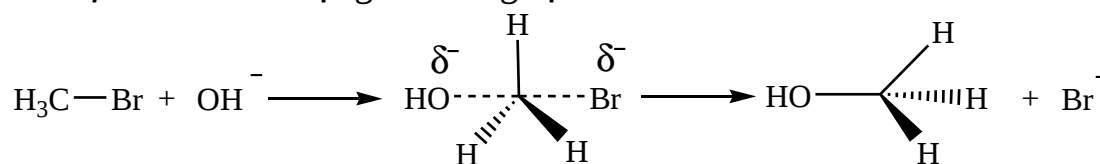
#### 1.1.4.2. Phản ứng thế nucleophin $S_N2$ (thế nucleophin lưỡng phân tử)

a. Cơ chế phản ứng  $S_N2$

- Đặc điểm cơ bản của  $S_N2$  là hình thành phức hoạt động hay là trạng thái chuyển tiếp trong quá trình phản ứng, không tạo ra sản phẩm trung gian. Khi tác nhân nucleophin đến gần chất phản ứng, liên kết mới giữa C và nhóm Y được hình thành đồng thời với sự yếu đi và tách ra của liên kết cũ giữa C và nhóm X. Như vậy cả hai thành phần: tác nhân  $Y^-$  và chất phản ứng RX đều tham gia vào giai đoạn tạo ra trạng thái chuyển tiếp.

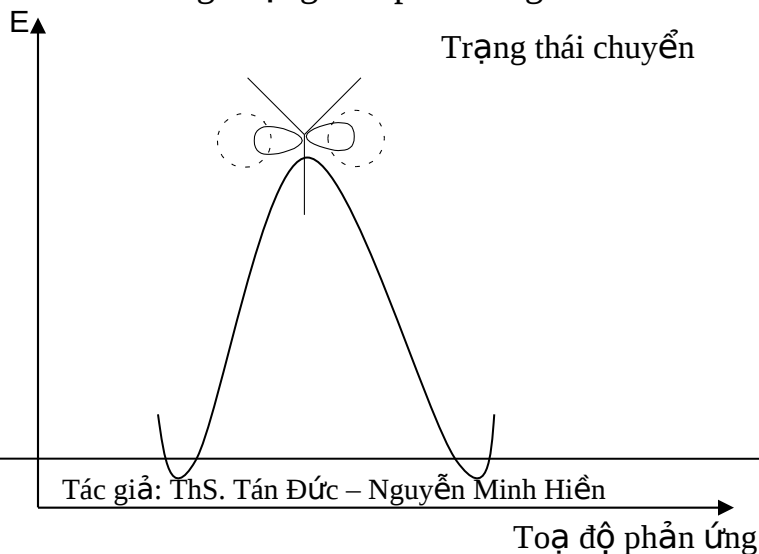


Thí dụ:  $CH_3Br$  tác dụng với dung dịch NaOH

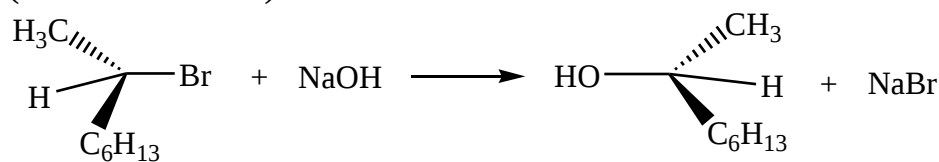


- Bậc động học của phản ứng là 2:  $v = k.[CH_3Br].[OH^-]$

b. Giảm đồ năng lượng của phản ứng  $S_N2$

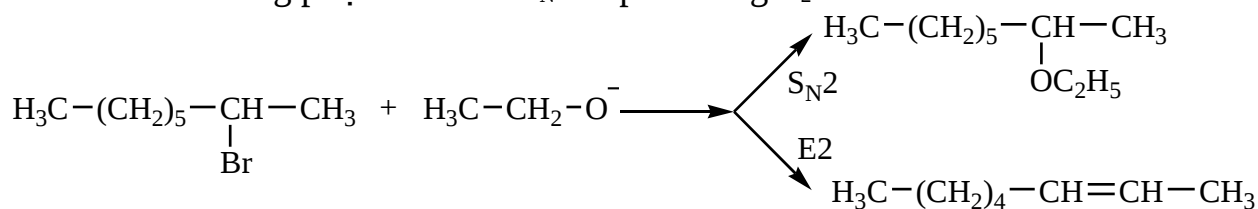


c. Hóa học lập thể  $S_N2$ : phản ứng xảy ra với sự nghịch đảo cấu hình  
*Ví dụ:* R(-)-2-bromooctan tác dụng với NaOH thu được S(-)-octan-2-ol  
 (cấu hình R  $\rightarrow$  S).



Sự nghịch đảo cấu hình đưa đến kết luận: trong phản ứng  $S_N2$  tác nhân nucleophil tấn công từ phía ngược với nhóm halogen.

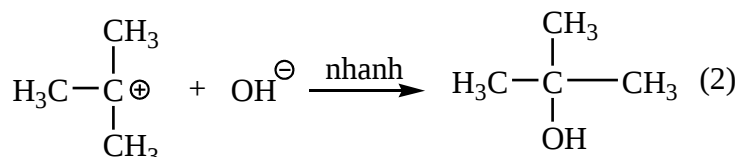
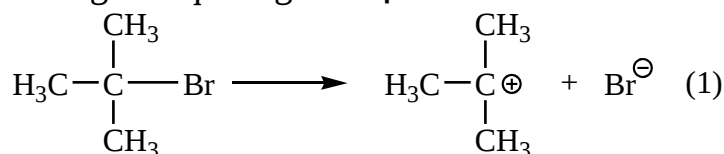
d. Phản ứng phụ kém theo  $S_N2$  là phản ứng  $E_2$



#### 1.1.4.2. Phản ứng thế nucleophil $S_N1$

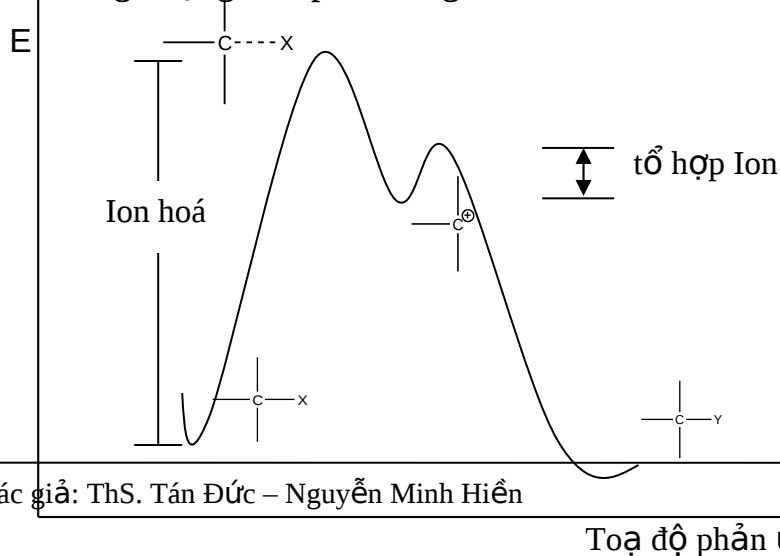
a. Cơ chế phản ứng  $S_N1$

phản ứng trải qua 2 giai đoạn:



Bậc của phản ứng là bậc 1: nếu giai đoạn 2 thật nhanh so với giai đoạn đầu, vận tốc của phản ứng chỉ tùy thuộc vào chất tác dụng:  $v = k \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$

b. Giảm độ năng lượng của phản ứng  $S_N1$

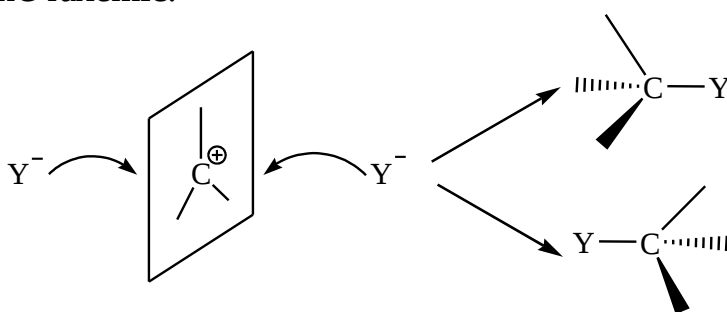


### c. Hóa học lập thể $S_N1$

Ta phân biệt các trường hợp sau:

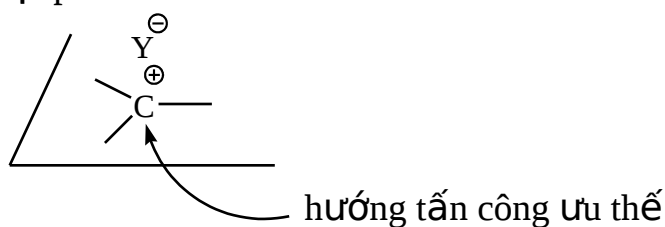
- Trường hợp cacbocation hoàn toàn tự do:

Nếu thực hiện trong dung môi có khả năng phân ly tốt như:  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Sau khi được ion hóa để cho ra cặp ion, cặp ion bị dung môi hóa và tách ra hẳn. Trong điều kiện này, cacbocation phẳng và đối xứng, sự tấn công của nhóm  $\text{Y}^-$  vào hai bên xảy ra với xác suất như nhau. Như vậy nếu chất  $\text{R}-\text{X}$  có tính đối quang thì sau phản ứng kết quả thu được biến thể racemic.



- Trường hợp cacbocation dưới dạng cặp ion:

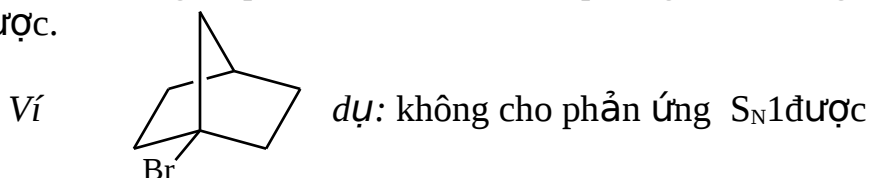
Đối với dung môi không có khả năng phân ly lớn (ví dụ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  chẳng hạn), cacbocation sinh ra dưới dạng cặp ion, lúc đó một bên cacbocation bị nhóm  $\text{X}^-$  cản trở, chất nucleophin tấn công về phía đối diện, tạo ra nghịch đảo cấu hình một phần.



Trong thực tế phản ứng  $S_N1$  có thể cho ra cả một “phổ” kết quả khác nhau từ phía ưu tiên racemic hóa đến phía ưu tiên quay cấu hình.

Mức độ racemic hóa sẽ tăng lên theo độ bền của cacbocation và độ trợ hóa học của môi trường với cacbocation.

Nếu không tập được cacbocation phẳng thì không xảy ra phản ứng  $S_N1$  được.



d. Phản ứng phụ kèm theo S<sub>N</sub>1

Phản ứng S<sub>N</sub>1 có tạo ra cacbocation nên những phản ứng phụ có thể xảy ra như phản ứng khử, chuyển vị.

## 1.1.4.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng thế nucleophin

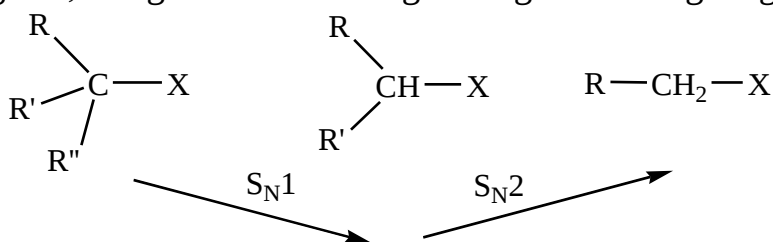
Có thể xảy ra trường hợp ưu tiên S<sub>N</sub>1, S<sub>N</sub>2 hay cả hai với vận tốc nhất định phụ thuộc vào:

## 1.1.4.3.1. Ảnh hưởng bởi gốc R

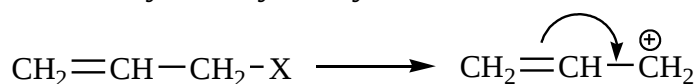
R ảnh hưởng chính đến cơ chế thế S<sub>N</sub>

- Nếu gốc R là ankyll bậc 1 S<sub>N</sub>2 xảy ra dễ dàng
- Nếu gốc R là aralkyl, ankyll bậc cao S<sub>N</sub>1 xảy ra dễ dàng
- Nếu gốc R là allyl, aryl methyl xảy ra đồng thời S<sub>N</sub>1 và S<sub>N</sub>2
- Nếu gốc R là vinyl hay phenyl khó xảy ra S<sub>N</sub>1 lẫn S<sub>N</sub>2
- Cacbocation càng bền thì phản ứng xảy ra theo cơ chế S<sub>N</sub>1 càng thuận lợi, cụ thể ta chú ý từng gốc:

+ Gốc ankyll: bậc của Cacbon mang X càng cao thì khả năng tham gia S<sub>N</sub>2 càng giảm, trong khi đó khả năng tham gia S<sub>N</sub>1 càng tăng.

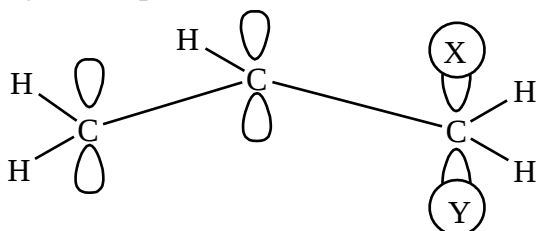


+ Gốc allyl và aryl methyl:



(cacbocation bền nhờ + C cho nên S<sub>N</sub>1 tốt)

Mặt khác S<sub>N</sub>2 của allyl cũng dễ dàng vì trạng thái chuyển tiếp tương ứng được ổn định nhờ sự xen phủ giữa orbital π của nối đôi với orbital của trạng thái chuyển tiếp.



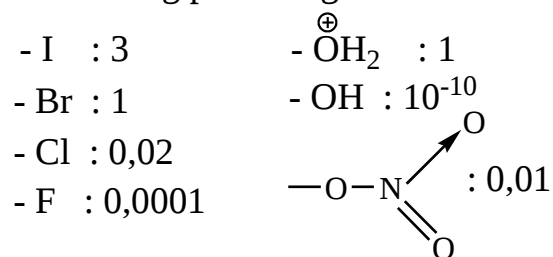
Do đó trong điều kiện này yếu tố phân ly của dung môi, tính ái nhân của dung môi sẽ rất quan trọng.

Đối với gốc benzyl cũng xảy ra theo hai hướng  $S_N1$  và  $S_N2$ , cách giải thích tương tự như đối với gốc allyl. Thực nghiệm đã chứng minh rằng khả năng  $S_N1$  thay đổi như sau:



#### 1.1.4.3.2. Ảnh hưởng của nhóm bị thay thế (nhóm xuất ra - X)

- Khả năng phản ứng:



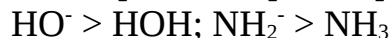
- Đối với  $\text{R} - \text{X}$  thì:  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} \gg \text{F}$ , nguyên nhân là do độ dài liên kết C-I là lớn nhất và sự phân cực hóa ở I là lớn nhất.

- Các nhóm -OH phản ứng kém nhất, do đó bình thường không tách ra ion -OH được, chính vì thế ancol chỉ được este hóa trong môi trường axit và ete chỉ được phân cắt trong môi trường axit.

#### 1.1.4.3.3. Ảnh hưởng của tác nhân nucleophin (nhóm nhập - Y)

Chỉ có phản ứng  $S_N2$  mới phụ thuộc vào tác nhân nucleophin. Giữa tính nucleophin và tính bazơ thường có tính "song song". Những bazơ mạnh như:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $\text{HO}^-$  cũng đồng thời có tính nucleophin mạnh, nhưng không phải bao giờ cũng vậy.

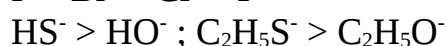
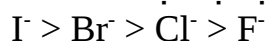
a) Tác nhân nucleophin mang điện tích âm có lực nucleophin lớn hơn axit liên hợp của nó, phù hợp với trật tự về lực bazơ



b) Đối với tác nhân nucleophin có cấu tạo tương tự nhau và ứng với các nguyên tố trong chu kì nhỏ, sự biến thiên về lực nucleophin song song với lực bazơ



c) Đối với các nguyên tố trong cùng một phân nhóm: lực ái nhân tăng từ trên xuống theo chiều tăng của bán kính nguyên tử và độ phân cực hóa, trái với trật tự lực bazơ



d) Đối với tác nhân nucleophin có nhóm thế, khả năng phản ứng giảm khi sự án ngữ không gian tăng lên dù lực bazơ tăng hay giảm

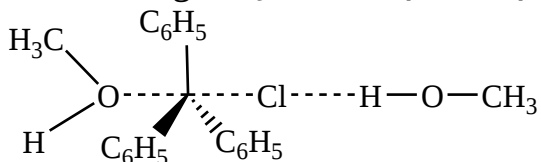
#### 1.1.4.3.4. Ảnh hưởng của dung môi

$S_N1$  hay  $S_N2$  chỉ là lý tưởng do ta bỏ qua dung môi, thực tế, không có sự tương tác của dung môi phản ứng không xảy ra.





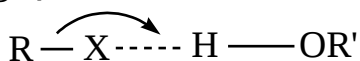
Trong phenol:  $v = k[(C_6H_5)_3CCl].[CH_3OH].[C_6H_5OH]$  mặc dù  $C_6H_5OH$  không có mặt trong phương trình tỉ lệ của phản ứng. Đó là vì  $CH_3OH$  và  $C_6H_5OH$  đã tham gia. Quá trình tạo ra trạng thái chuyển tiếp



Và ảnh hưởng của dung môi đến phản ứng thế nucleophin có thể hiểu như sau:

- a) Những dung môi có cả hai tính chất nucleophin và electrophin như  $H_2O$ , rượu, amin thì:
- solvat hóa cả anion (và những phân tử có dư electron) do chúng có H linh động
  - solvat hóa cả anion (và phân tử thiếu electron) do chúng còn dư cặp electron.

Đối với phản ứng  $S_N$  quan trọng là sự solvat hóa, anion bị tách ra bằng con đường tạo liên kết H.



Thực nghiệm cho thấy khả năng làm ổn định anion:

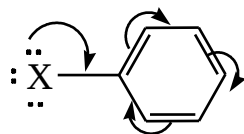


Do đó: phản ứng  $S_N2$  trong rượu nhưng  $S_N1$  trong  $HCOOH$ .

- b) Những dung môi có tính nucleophin và electrophin như  $ROH$ , axeton... không có khả năng tạo liên kết H với anion nên chỉ thuận lợi cho sự solvat hóa cation.

#### 1.1.4.4. Phản ứng thế $S_N$ ở vòng benzen

- Các dẫn xuất halogen gắn trực tiếp vào vòng benzen tham gia phản ứng thế  $S_N$  rất khó khăn. Điều này được giải thích là do hiệu ứng p- $\pi$  làm cho liên kết C-X kém phân cực.



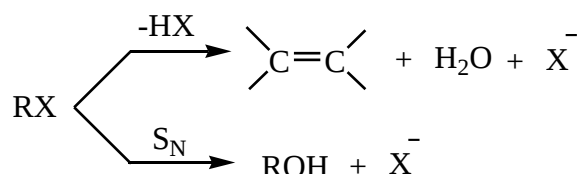
- Cơ chế: giống như cơ chế thế  $S_E$  (phần hydrocarbon thơm) chỉ khác phức  $\sigma$  là ion âm

- Dẫn  $X$ - xuất nếu có các nhóm thế hút e mạnh như:  $NO_2$ ,

$SO_3H$ , -  $CHO$ , -  $COOH$ , -  $CN$  gắn với vị trí ortho, para đối với X- thì phản ứng  $S_N$  xảy ra dễ dàng. Giải thích dựa vào cơ chế và độ bền của phức  $\sigma$ .

#### 1.1.4.5. Phản ứng tách Hydrohalogen của dẫn xuất halogen

- Khi đun nóng  $RX$  với kiềm +  $C_2H_5OH$  thường xảy ra:

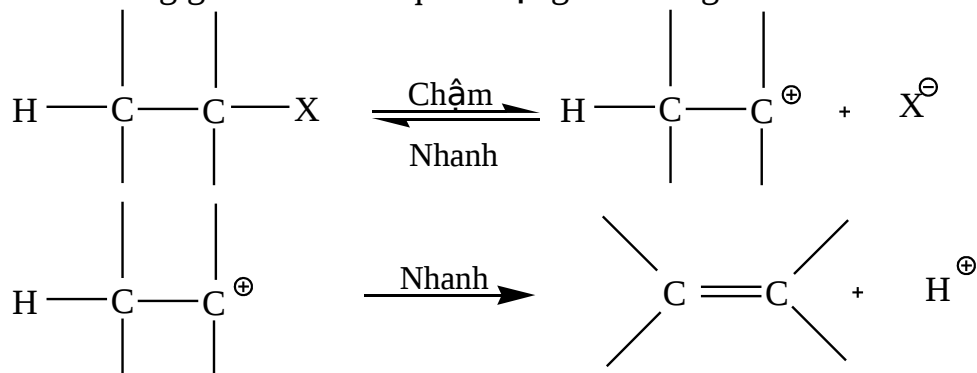


- Về mức độ tách: RI > RBr > RCl > RF

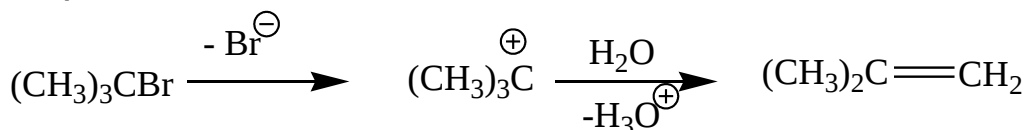
#### 1.1.4.5.1. Tách E<sub>1</sub>

##### a. Cơ chế

Tương tự S<sub>N</sub>1, E<sub>1</sub> là phản ứng hai giai đoạn, sản phẩm trung gian là R<sup>+</sup>. Nếu không ghi vai trò rất quan trọng của dung môi ta có sơ đồ:



Ví dụ:



##### b. Nhận xét

- Cơ chế tách đơn phân tử E<sub>1</sub> tương tự cơ chế S<sub>N</sub>1 về giai đoạn chậm tạo ra cacbocation, nhưng ở giai đoạn sau thì khác về hướng của phản ứng. Trong phản ứng E<sub>1</sub>, cacbocation tách proton tạo ra sản phẩm chưa no. Phản ứng xảy ra theo hướng nhóm X bị tách ra cùng với nguyên tử β-hidro ở carbon bậc cao nhất và tạo ra nối đôi có nhiều nhóm thế nhất (qui tắc Zaitsev), nghĩa là tạo ra cacbocation bền.

- Cấu trúc cacbocation của chất phản ứng, tác nhân:

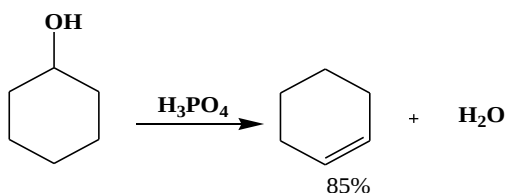
+ Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào độ bền của cacbocation. Cacbocation càng bền, tốc độ phản ứng càng cao.

Nhóm thế có hiệu ứng +I, +C ở vị trí α đối với trung tâm phản ứng làm ổn định cacbocation, làm tăng tốc độ phản ứng:



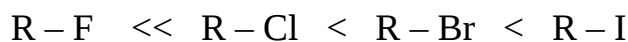
Như vậy phản ứng xảy ra dễ dàng với dẫn xuất bậc ba để hình thành cacbocation bậc ba.

+ Phản ứng tách E<sub>1</sub> thường dùng cho các hợp chất ancol trong môi trường axit mạnh để tổng hợp anken qua cacbocation hơn là các dẫn xuất halogen hay sunfonat cho hỗn hợp sản phẩm phức tạp:



+ Tác nhân: không có tính bazơ hoặc bazơ rất yếu thuận lợi cho E1.

- Ảnh hưởng của nhóm đi ra: Tốc độ phản ứng tách phụ thuộc vào độ bền liên kết C – X. Liên kết càng kém bền, phản ứng xảy ra càng dễ. Tốc độ phản ứng:

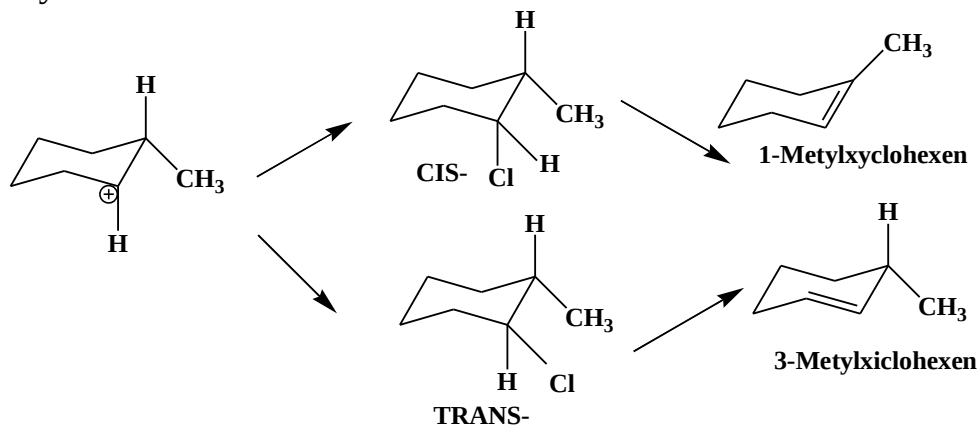


- Động học của phản ứng: Phản ứng E1 là phản ứng bậc 1 vì vận tốc của phản ứng chỉ phụ thuộc nồng độ của chất phản ứng chứ không phụ thuộc vào nồng độ tác nhân nucleophin.

- Ảnh hưởng lập thể

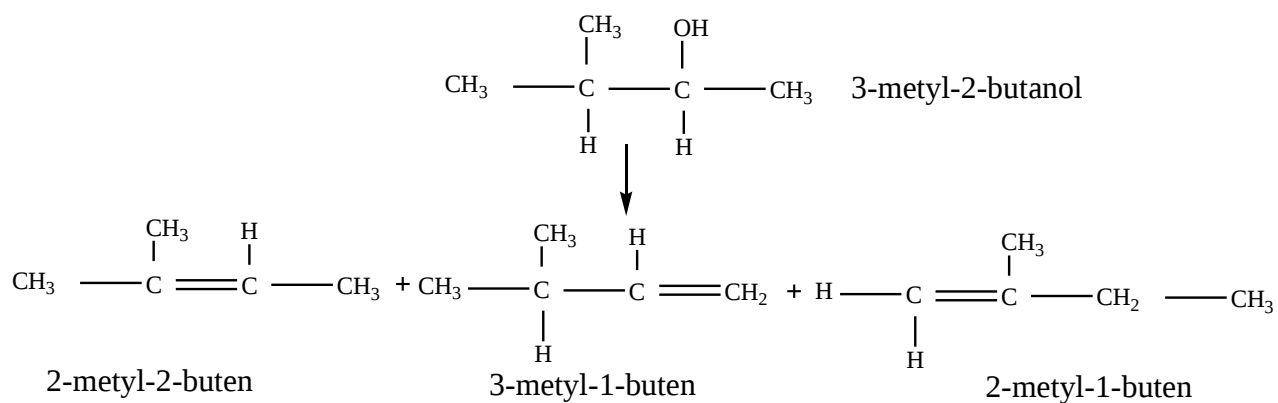
Về phương diện hoá học lập thể, các phản ứng E1 trong dung dịch không có tính đặc thù như phản ứng E2, vì cacbocation trung gian sinh ra có cấu trúc phẳng, do đó sự tách không phụ thuộc vào cấu hình của phân tử ban đầu. Tuy vậy nếu nhóm X chưa rời khỏi nguyên tử C mang điện dương một khoảng cách đủ xa mà đã xảy ra sự tách proton hoặc nếu trong phản ứng chỉ tạo ra những cặp ion trung gian, thì sự tách theo kiểu trans sẽ chiếm ưu thế hơn.

Ví dụ: Trong thực tế, ở những điều kiện của phản ứng E1, từ hai đồng phân cis và trans của 1-metyl-2-cloxylohexan đều tạo ra 1-metylcyclohexen là chính, cùng với 3-metylcyclohexen, nhưng từ đồng phân cis (tách kiểu trans) tỷ lệ 1-metylcyclohexen cao hơn:

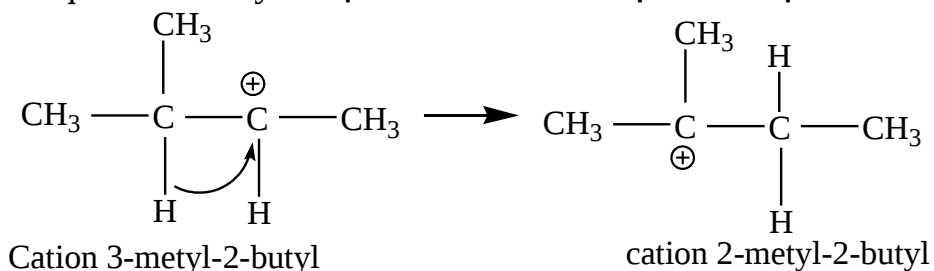


- Sự chuyển vị

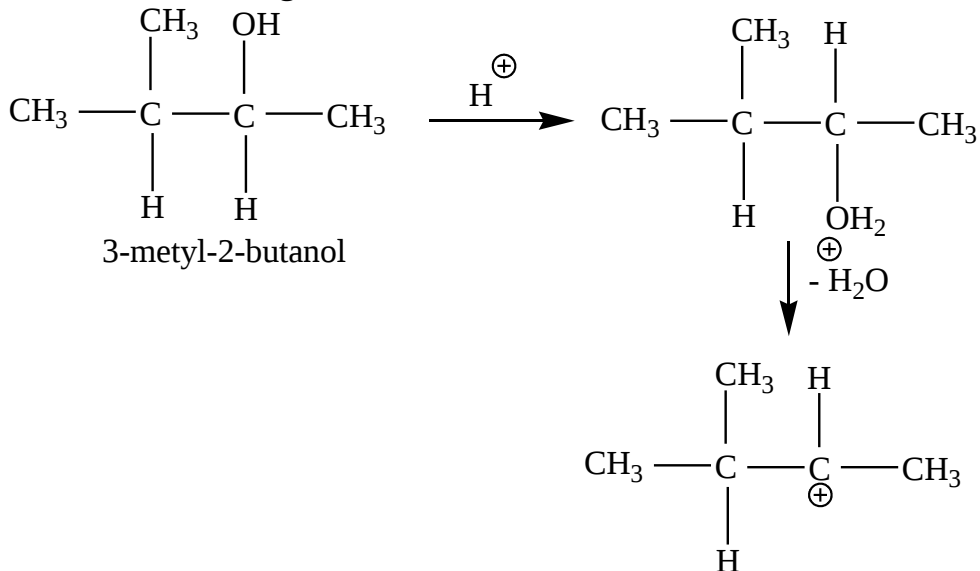
Phản ứng E1 còn có sự chuyển vị của cacbocation như ở S<sub>N</sub>1, biểu hiện trong những phản ứng xúc tác axit. Chẳng hạn, phản ứng tách của 3-metyl-2-butanol không phải cho 2 mà 3 sản phẩm:

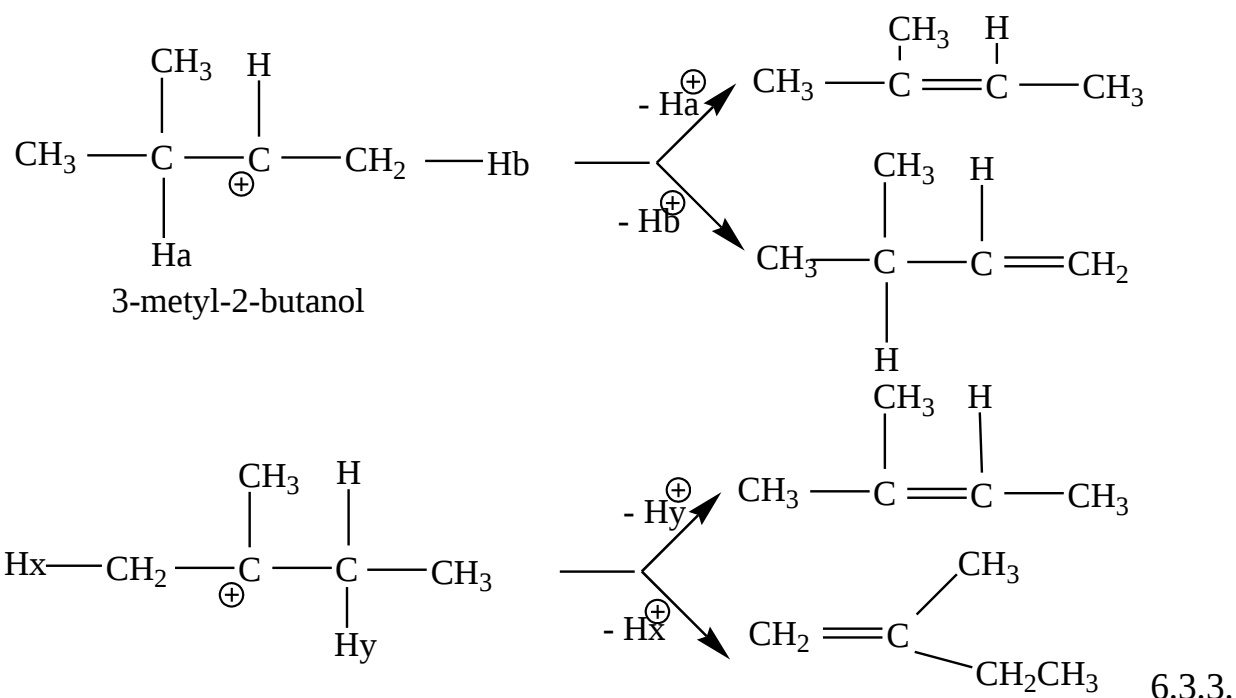


Bởi vì có quá trình chuyển vị hidrua từ cation bậc 2 tới bậc 3:



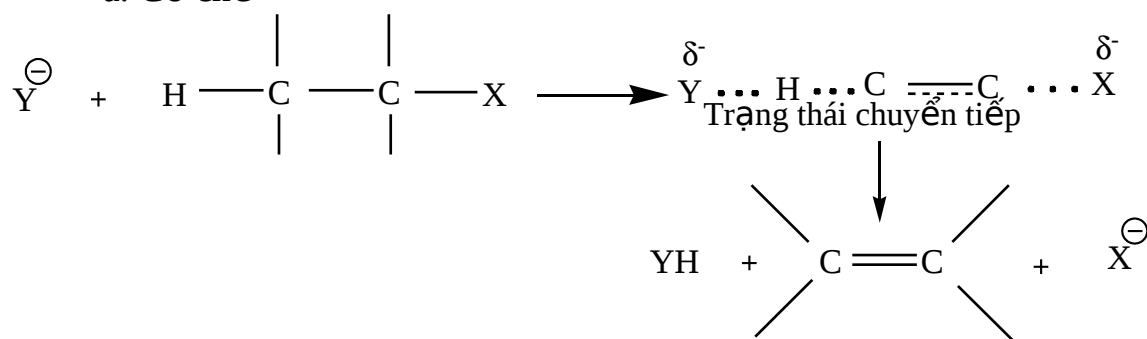
Theo cơ chế chung sau:





## 1.1.4.5.2. Tách E2

## a. Cơ chế

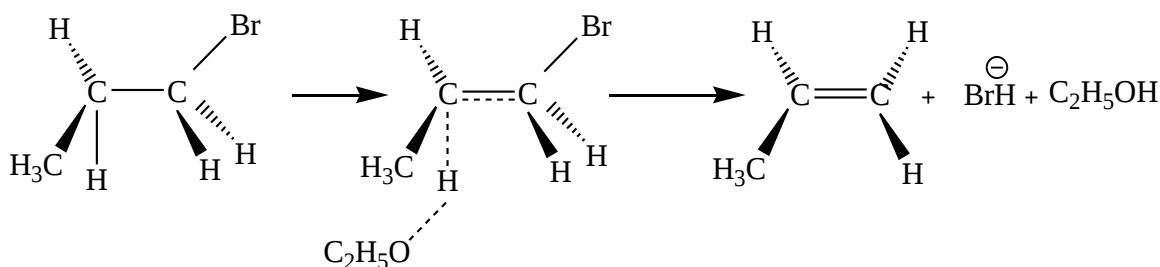


Ở đây:

- X có thể là F, Cl, Br, I, OSO<sub>2</sub>R,....
- Y<sup>-</sup> là một anion hay phân tử trung hoà với cặp electron chưa sử dụng (bazơ) như OH<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>, NR<sub>3</sub>,....

Ví dụ:

Phản ứng tách HBr từ bromua nhờ tác dụng của etylat natri trong etanol:



## b. Nhận xét

- Cơ chế phản ứng tách nucleophin lưỡng phân tử E2 có những nét tương tự cơ chế phản ứng S<sub>N</sub>2 vì cũng là phản ứng một giai đoạn và đi qua phức hoạt động (trạng thái chuyển tiếp).

Khác với phản ứng S<sub>N</sub>2, trong phản ứng E2, phức hoạt động sinh ra do tương tác giữa tác nhân Y<sup>-</sup> và nguyên tử β - hydro trong phân tử chất phản ứng, phản ứng này tách proton cùng với Y<sup>-</sup> và nhóm X, đồng thời tạo sản phẩm chưa no.

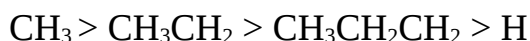
- Ảnh hưởng của chất ban đầu

+ Phản ứng E2 là đồng bộ, giai đoạn quyết định tốc độ xảy ra sự phân cắt liên kết C – H và C – Z đồng thời.

+ Trong phản ứng tách của các ankyhalogenua, tính cacbanion nhỏ, nên đưa thêm nhóm anky vào C<sup>α</sup> hay C<sup>β</sup> đều làm tăng tốc độ phản ứng.

+ Khả năng phản ứng của chất đầu cũng phụ thuộc vào bản chất của nhóm đi ra. Nhóm đi ra ở dạng anion càng ổn định thì tốc độ E2 tăng, nghĩa là những nhóm thế hút electron trong nhóm đi ra sẽ làm tăng tốc độ phản ứng.

+ Trong thực nghiệm vận tốc phản ứng E2 của các halogenua ankyl bậc 1 RCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br phụ thuộc vào bản chất của nhóm thế R ở vị trí β theo thứ tự



+ Khi đưa một nhóm anky vào vị trí α hoặc β của halogenua ankyl bậc 2 hoặc bậc 3 ta cũng thấy vận tốc phản ứng E2 tăng lên.

- Ảnh hưởng của tác nhân nucleophin

Phản ứng E2 tỷ lệ với nồng độ của bazơ trong phương trình tốc độ, mặt khác E2 cũng rất nhạy với tính bazơ của tác nhân. Tính bazơ của tác nhân lớn, tốc độ phản ứng càng tăng. Và thấy rằng trong phản ứng E2 cần dùng bazơ mạnh hay dùng tác nhân KOH/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

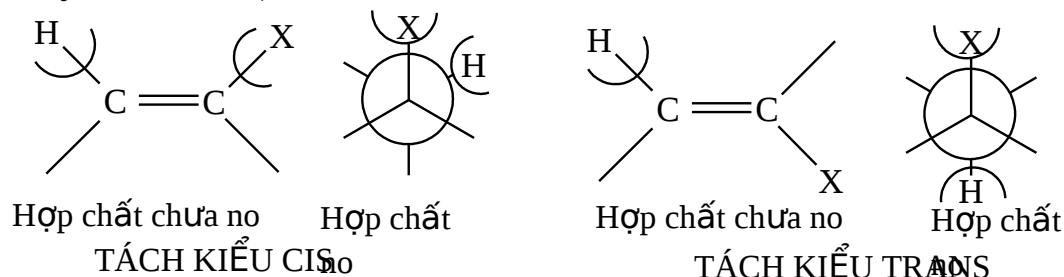
- Động học của phản ứng

Phản ứng E2 là phản ứng bậc 2 vì vận tốc phản ứng thường phụ thuộc cả hai thành phần tham gia phản ứng.

- Ảnh hưởng của dung môi: Dung môi càng phân cực thì làm giảm tốc độ phản ứng.

- Ảnh hưởng lập thể

+ Về mặt lý thuyết, nhóm X có thể bị tách ra cùng nguyên tử β - hydro ở cùng phía (tách kiểu cis hay là kiểu syn) hoặc khác phía với nó (tách kiểu trans hay là kiểu anti).



- Thực tế chứng tỏ phản ứng E2 xảy ra theo kiểu trans. Tính đặc thù lập thể này có nhiều nguyên nhân:

+ Một là, nếu so sánh năng lượng của các trạng thái chuyển tiếp thì trạng thái ứng với sự tách kiểu trans ổn định hơn trạng thái ứng với sự tách kiểu cis, vì không có sự đẩy nhau giữa các nhóm C...H...Y<sup>δ-</sup> và C...X<sup>δ-</sup>

+ Hai là, sự tạo thành các orbital π sẽ thuận lợi hơn nếu phản ứng tách xảy ra theo kiểu trans.

Ta có thể phát biểu một qui luật chung như sau: Sự tách lưỡng phân tử E2 chỉ xảy ra dễ dàng khi nào một trung tâm tham gia phản ứng (H – C – C – X) nằm trong một mặt phẳng, nghĩa là các nhóm bị tách ở vị trí trans (hay anti) đối với nhau.

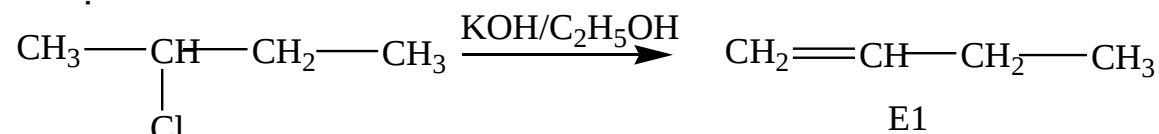
- Phản ứng E2 ở các hợp chất vòng cũng chạy theo kiểu trans.

- Tuy nhiên, quy luật tách kiểu trans chỉ áp dụng được cho các hình thể (cấu dạng) có những nhóm bị tách ở vị trí trans kiểu trực. Các hình thể trans (e,e) có những nhóm bị tách ở vị trí biên không tham gia phản ứng tách lưỡng phân tử, vì bốn trung tâm H – C – C – X không nằm trong một mặt phẳng. Các đồng phân cis (a,e) hoặc (e,a) chỉ phản ứng rất chậm hoặc không phản ứng.

- Sự cạnh tranh E1 và E2

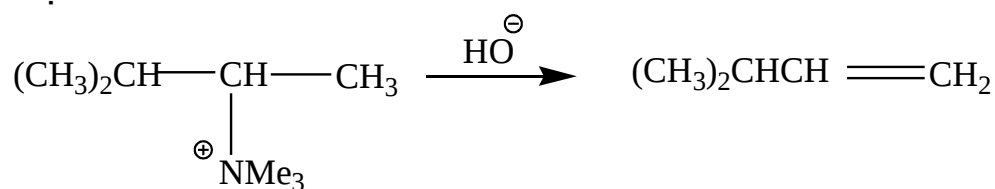
+ E1: Ưu tiên tách ở carbon bậc cao nhất và tạo ra nối đôi có nhiều nhóm thế nhất. (Tách theo qui tắc Zaitsev).

Ví dụ:



+ E2: Trong phản ứng E2, nếu X không mang điện dương và không có ảnh hưởng không gian (Cl, Br...) thì sẽ tách ra cùng với H ở C bậc cao nhất (Quy tắc Zaitsev), nếu X mang điện tích dương và kém hoạt động hoặc rất cồng kềnh (<sup>+</sup>NR<sub>3</sub>, <sup>+</sup>SR<sub>2</sub>...) thì sẽ tách ở carbon bậc thấp. (Tách theo qui tắc Hofmann). Như vậy, quy tắc Hofmann ngược với quy tắc Zaitsev và chủ yếu áp dụng cho phản ứng E2.

Ví dụ:



**Quy tắc Zaitsev:** HX được tách ra do X và H gắn với C bậc cao kế bên C mang X. Điều này được giải thích là do anken sinh ra bền do có hiệu ứng siêu liên hợp.

#### 1.1.4.6. Phản ứng với kim loại

a) Tác dụng với Na

b) Tác dụng với Zn

c) Tác dụng với Mg

Có thể có phản ứng phụ

### 1.1.5. Giới thiệu các hợp chất R-X thông dụng

#### 1.1.5.1. $\text{CH}_3\text{Br}$

Là chất khí ở điều kiện thường, độc, dùng để xông hơi, chống mối mọt ở tàu biển, kho lương thực

Ơgenol +  $\text{CH}_3\text{Cl}$  +  $\text{CH}_3\text{Br}$ : chất dẫn dụ côn trùng

#### 1.1.5.2. vinyl clorua

#### 1.1.5.3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$

Từ phenyl clorua tạo ra DDT

#### 1.1.5.4. $\text{CHCl}_3$ (clorofoc)

Là chất lỏng, thường làm dung môi cho các hợp chất hữu cơ khác để chiết các hợp chất lấy từ thực vật, các ankaloit, steroid, chất béo và còn dùng làm thuốc mê.

#### 1.1.5.5. $\text{CHI}_3$ (Iodofoc)

#### 1.1.5.6. $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ (Freon 12 hay Frigen)

$\text{CF}_2\text{Cl}_2$  có  $t_{nc} = -155^\circ\text{C}$ ,  $t_s = -30^\circ\text{C}$ , không cháy.

#### 1.1.5.7. $\text{CF}_2=\text{CF}_2$

Teflon có tính chất quý giá chịu được khoảng nhiệt độ từ  $-73^\circ\text{C}$  đến  $+260^\circ\text{C}$ , không tan trong bất kỳ dung môi nào, không tác dụng với bazơ. Nên teflon được dùng để phủ lên bề mặt kim loại chống rỉ, công nghiệp chế tạo máy móc, điện...



## CHƯƠNG II: HỢP CHẤT CƠ NGUYÊN TỐ

### 2.1. Định nghĩa

Hợp chất cơ nguyên tố là hợp chất hữu cơ mà trong đó nguyên tử nguyên tố Cacbon liên kết với các nguyên tố khác, gọi là cơ kim nếu là kim loại và cơ phi kim nếu là phi kim

### 2.2. Hợp chất cơ kim

#### 2.2.1. Phân loại

Có hai loại:

+ Cơ kim đơn giản: chỉ kim loại liên kết trực tiếp với Cacbon

Ví dụ:  $\text{LiCH}_3$ ;  $\text{CH}_3\text{-Zn-CH}_3$ ;  $\text{CH}_3\text{Na}$

+ Cơ kim hỗn tạp: kim loại M ngoài việc liên kết với Cacbon còn liên kết với các nguyên tố khác thường là Halogen.

Ví dụ:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$

#### 2.2.2. Gọi tên

- Đối với cơ kim đơn giản: Tên gốc R + tên kim loại

- Đối với cơ kim hỗn tạp: Tên gốc R + tên kim loại + tên nguyên tố khác

Ví dụ:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ : metyl magie clorua

#### 2.2.3. Cấu tạo

Phụ thuộc vào bản chất của liên kết C – M:

- Khi khối lượng mol nguyên tử M tăng, liên kết càng phân cực và không bền.

:H  $\text{H-C}\equiv\overset{\ominus}{\text{C}}\overset{\oplus}{\text{Na}}$  ợp chất cơ nguyên tố mạnh

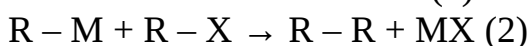
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$ : Hợp chất mang tính cộng hóa trị nên phản ứng kém.

Quan trọng nhất là cơ Mg hỗn tạp R-Mg-X

#### 2.2.4. Điều chế

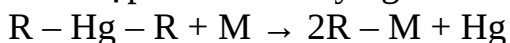
##### 2.2.4.1. Hợp chất cơ nguyên tố kim loại kiềm R – M

- Từ R – X (R là ankyl hay aryl)

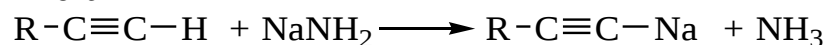


Cần chú ý: dùng dung môi trơ vì R – M hoạt tính mạnh với các dung môi có H linh động; thường xảy ra đến phản ứng (2) tạo R – R nếu M là Na còn với các kim loại khác thường dừng lại ở phản ứng (1).

- Từ hợp chất cơ thủy ngân



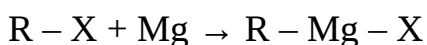
- Từ ankin-1



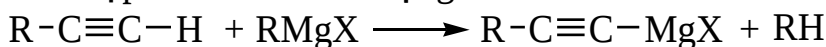
##### 2.2.4.2. Hợp chất cơ nguyên tố kim loại kiềm thổ

(khảo sát cơ Mg)

- Từ R – X



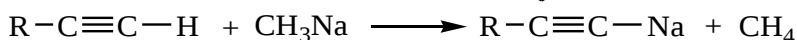
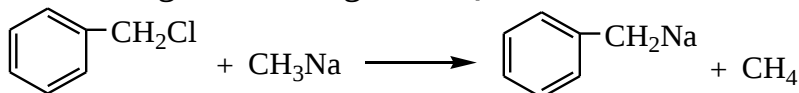
- Từ hợp chất có H linh động



### 2.2.5. Tính chất hóa học

#### 2.2.5.1. Hợp chất cơ nguyên tố kim loại kiềm R – M

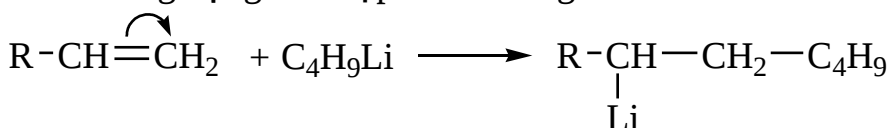
- Phản ứng thế H bằng kim loại kiềm ở R – M



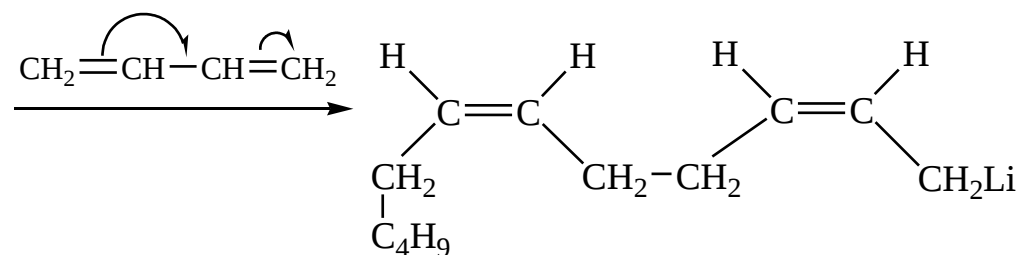
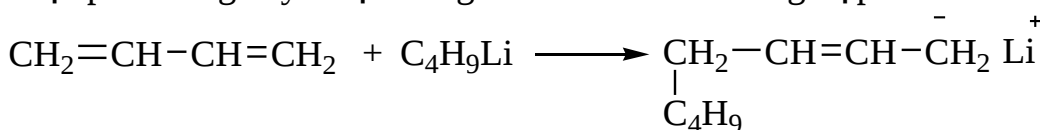
- Phản ứng trao đổi thành cơ kim mới



- Phản ứng cộng vào hợp chất không no

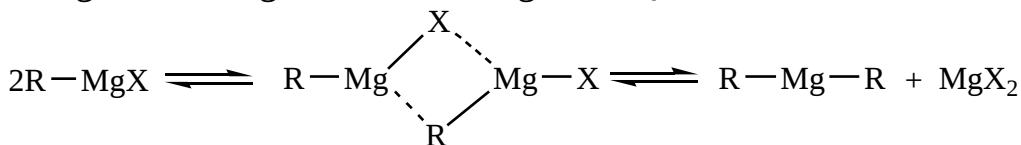


Loại phản ứng này được dùng để điều chế cao su tổng hợp



#### 2.2.5.2. Hợp chất cơ nguyên tố kim loại kiềm thổ

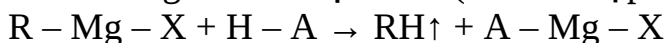
Trong môi trường ete khan R – MgX tồn tại như sau:

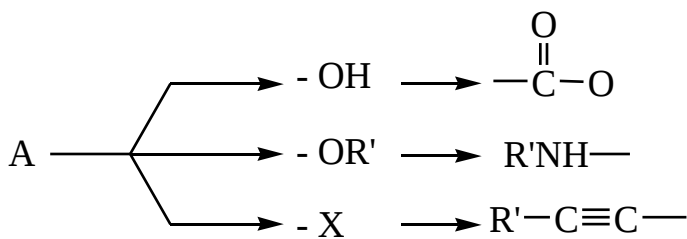


Thông thường hay viết dưới dạng R – Mg – X

$\delta^- \quad \delta^+$  Do khả năng phân cực R – Mg tốt nên các phản ứng đặc trưng bao R  $\rightarrow$  Mg – X gồm:

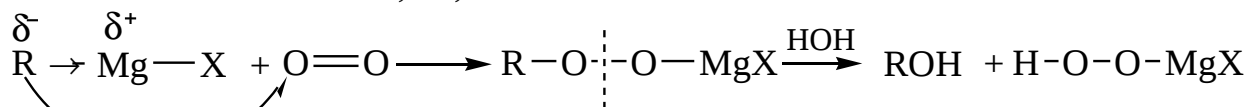
- Phản ứng như là một bazơ (với các hợp chất có H linh động)



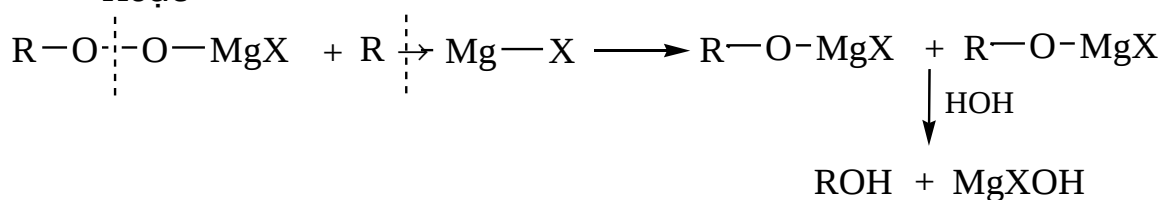


- Tác dụng như một chất ái nucleophin

+ Với đơn chất:  $\text{O}_2$ ,  $\text{X}_2$ , S



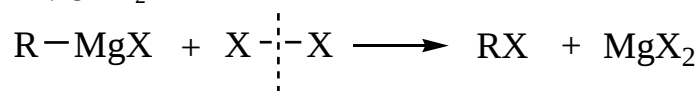
Hoặc



+ Với S

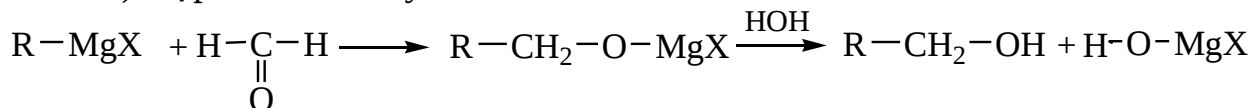


+ Với  $\text{X}_2$

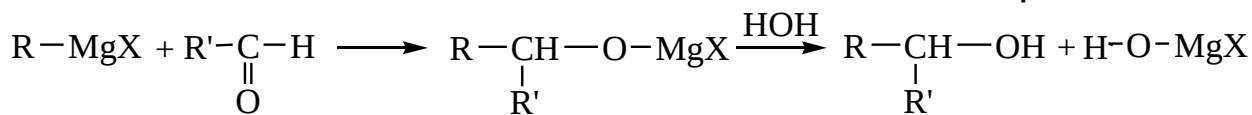


+ Phản ứng cộng  $\text{A}_\text{N}$  vào hệ  $\pi$  nghèo điện tử hay chất không bền nghèo điện tử

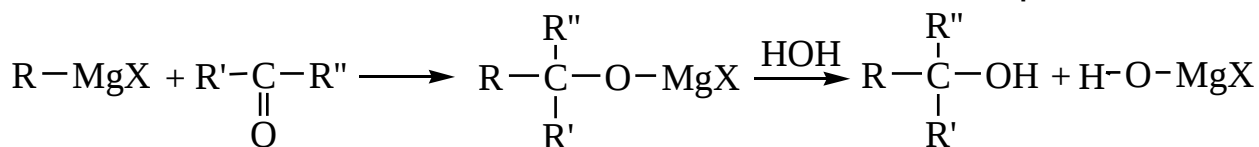
$\alpha$ ) Hợp chất cacbonyl



Ancol bậc 1 thêm 1C

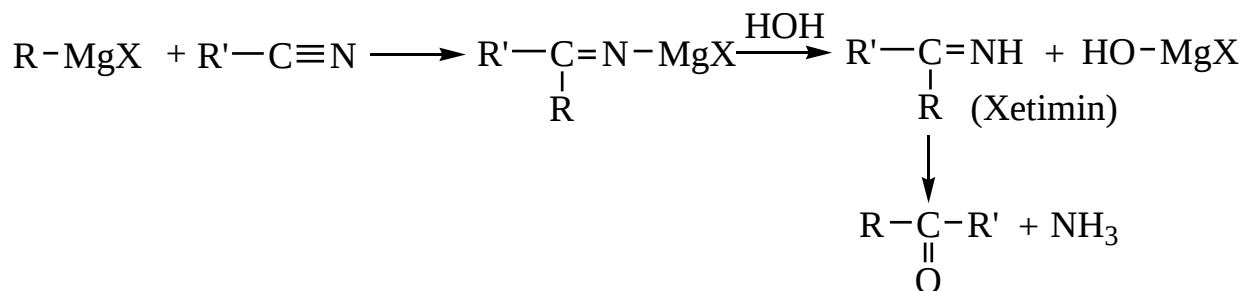


Ancol bậc 2



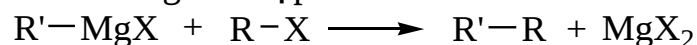
Ancol bậc 3





Các andimin và xetinin dễ bị thủy phân.

- Phản ứng với hợp chất RX



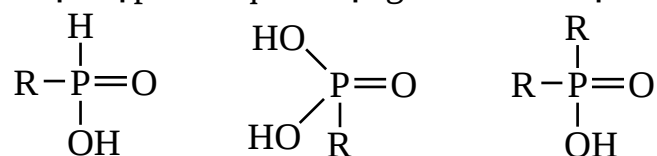
## 2.3. Hợp chất cơ phi kim (khảo sát cơ P)

### 2.3.1. Phân loại

Chia làm hai loại:

- Loại 1: P liên kết trực tiếp với Cacbon. Tương tự như  $\text{NH}_3$ , ta có  $\text{PH}_3$  (hợp chất tiêu biểu đầu tiên), do H được thay thế bởi các gốc hydrocacbon ta có photphin bậc I, II, III. Các hợp chất photphin dễ bị oxi hóa hơn rất nhiều lần so với hợp chất của  $\text{NH}_3$ , thành các oxit như:  $\text{RH}_2\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{R}_2\text{HP}=\text{O}$ ,  $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ .

Loại hợp chất quan trọng khác của loại này là axit hữu cơ của P



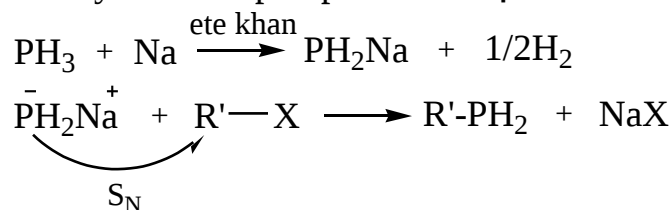
- Loại 2: Các sản phẩm của axit vô cơ của P, trong đó P không liên kết trực tiếp với C mà qua các nguyên tố khác như O, S, N.

### 2.3.2. Gọi tên

### 2.3.3. Điều chế

#### 2.3.3.1. Điều chế cơ photpho loại 1

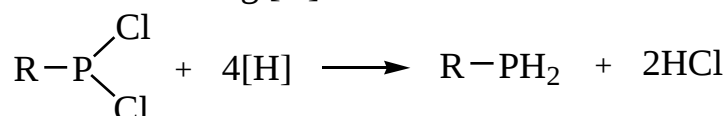
- Ankyli hóa các photphin kim loại



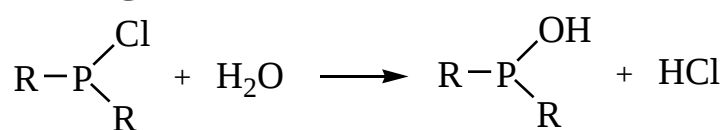
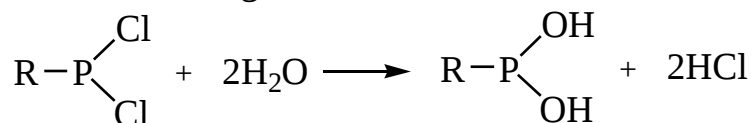
Nếu tiếp tục ta thu được các photphin bậc 2, 3

- Từ clorua photphin

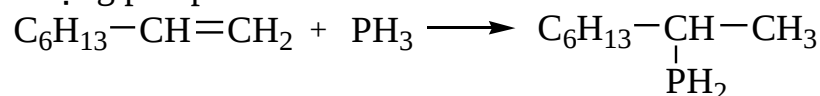
+ Khử hóa bằng [H]



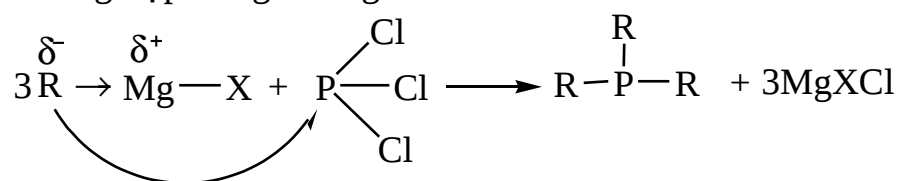
+ Khử hóa bằng [H]



- Cộng photphin vào anken

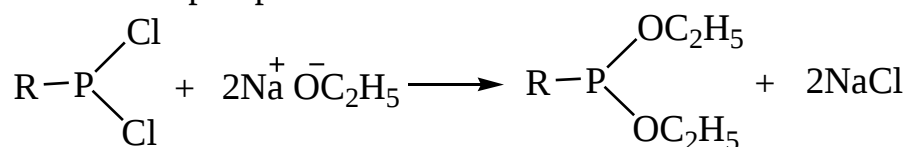


- Tổng hợp bằng cơ Mg

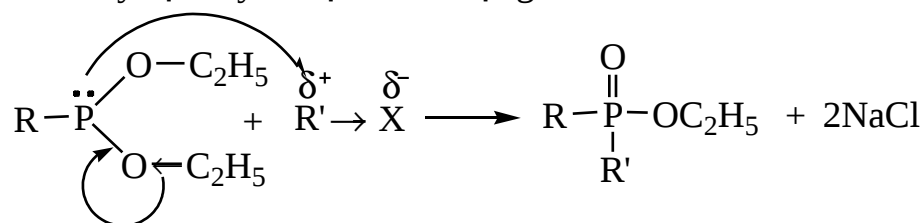


### 2.3.3.2. Điều chế cơ photpho loại 2

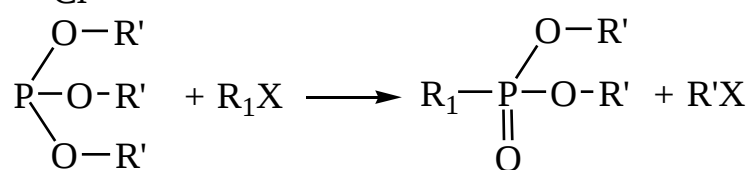
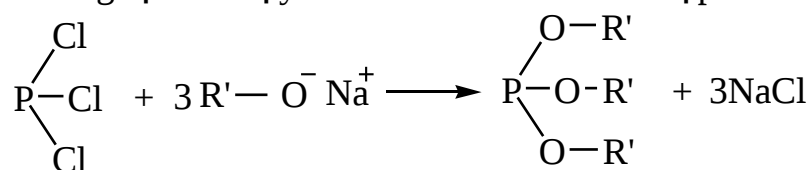
- Từ clorua photphin



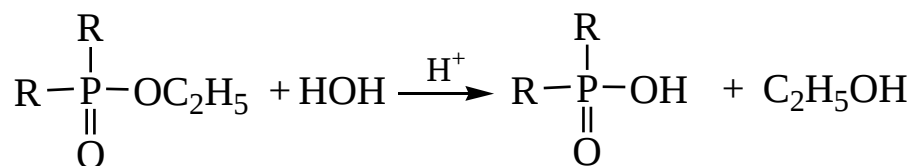
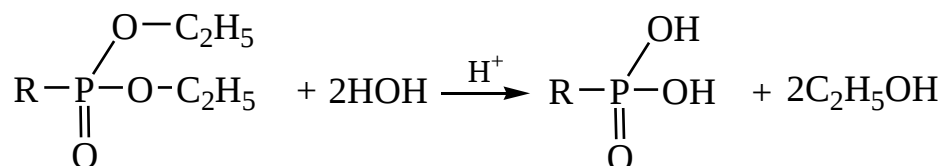
Este này bị chuyển vị khi tác dụng với RX như sau:



Tương tự như vậy ta có thể điều chế các hợp chất còn lại

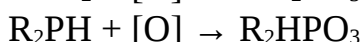
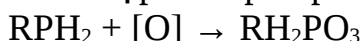


Các este này dễ bị thủy phân tạo thành các axit tương ứng:

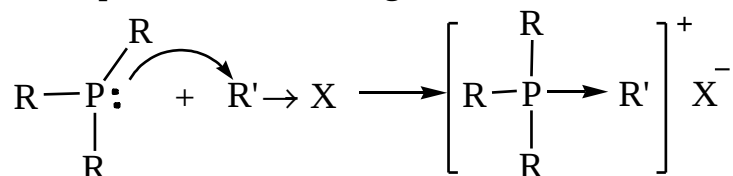


### 2.3.4. Tính chất hóa học

- Các hợp chất photphin dễ bị oxi hóa

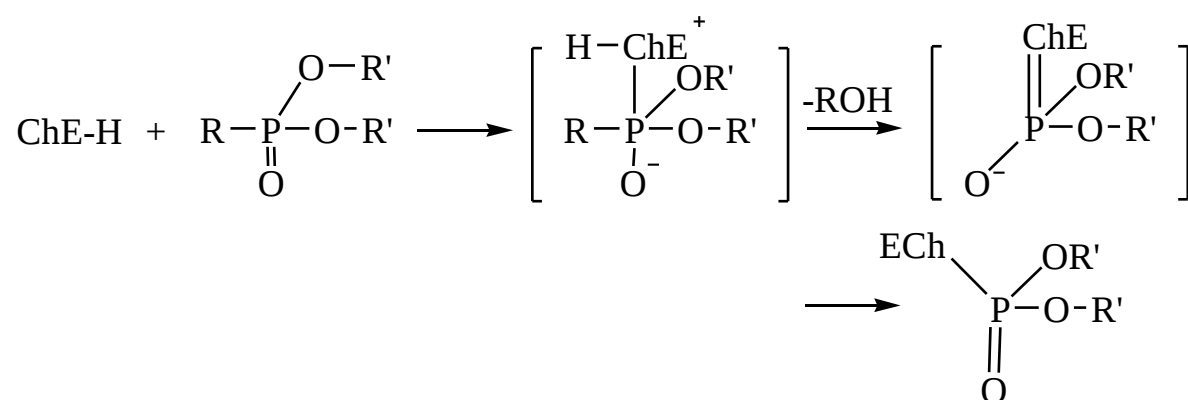
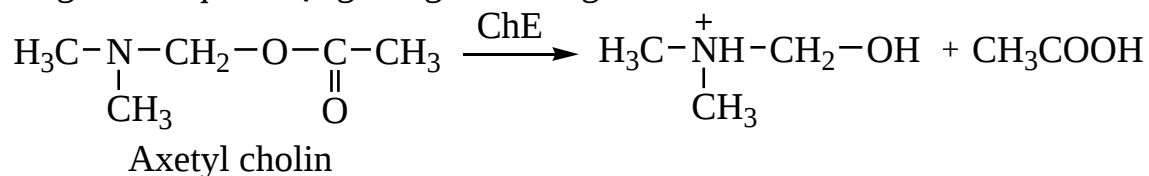


- Photphin bậc 3 tác dụng với R - X tạo ra muối photphin



### 2.3.5. Ứng dụng của cơ photpho

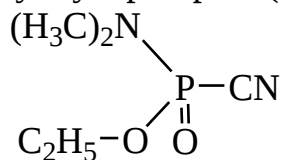
Hợp chất cơ Photpho có hoạt tính sinh học cao nhất đó là axit của cơ P có hóa trị 5. Số lượng cơ P tổng hợp được có hoạt tính sinh học cao trên 50 chất. Hợp chất cơ photpho là chất độc đối với sâu bọ, côn trùng, động vật máu nóng kể cả con người. Nguyên nhân là do cơ P làm tê liệt men Cholinesterase (kí hiệu ChE) đóng vai trò quan trọng trong cơ thể người.



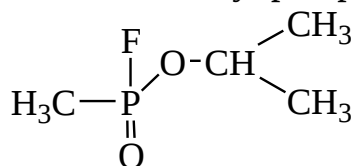
Do tính độc, cơ P được chia ra hai hướng ứng dụng:

- Hướng 1: làm chất độc chiến tranh

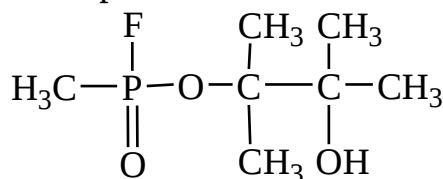
+ Tabun: Dimetyl aminoetyl xyanphotphat (Trilon-83), kí hiệu 6A



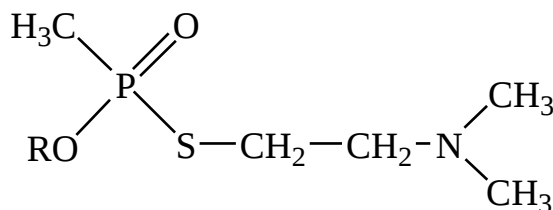
+ Xarin: Este isopropyl của Floruametyl photphinic (Trilon- 46), kí hiệu 6B



+ Xoman: Florua của este pinacolic của axit metyl photphinic



+ Chất V:



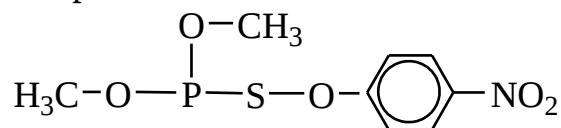
Mức độ độc hại:

Tabun: 1            Xarin: 10

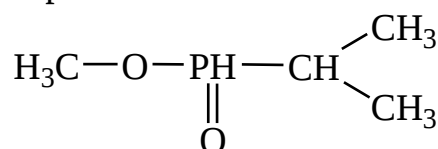
Xoman: 30        Chất V: 2000

- Hướng 2: làm thuốc diệt cỏ, sâu bọ

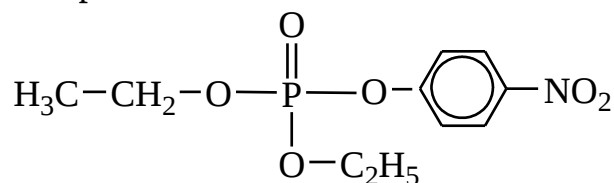
Vonphatoc:



Dipteret:



Thiophot:



Malathion:





## CHƯƠNG III: DẪN XUẤT HYDROXI CỦA HYDROCARBON

### A. ANCOL

#### 3.1. Cấu tạo, phân loại, danh pháp

##### 3.1.1. Cấu tạo

Là những hợp chất có công thức tổng quát  $R(OH)_n$ , trong đó nhóm  $-OH$  gắn vào carbon no.

##### 3.1.2. Phân loại

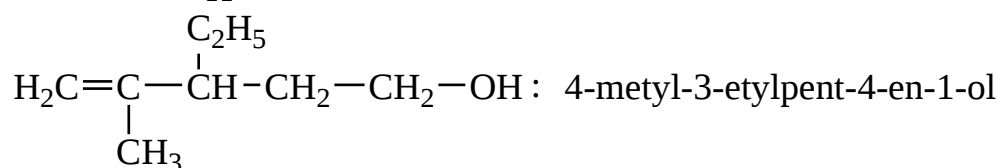
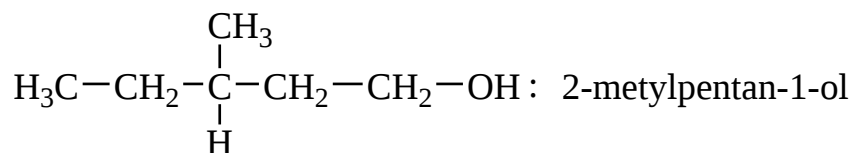
- Theo số nhóm chức ancol: ancol đơn chức và ancol đa chức
- Theo bậc ancol (**khái niệm bậc ancol**)
- Theo bản chất gốc R

##### 3.1.3. Danh pháp

###### 3.1.3.1. Tên quốc tế (IUPAC)

Tên loại hydrocarbon tương ứng - số chỉ vị trí nhóm chức  $-OL$

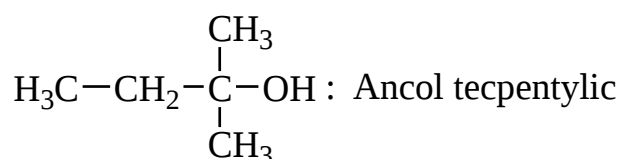
$CH_3 - OH$ : metanol



###### 3.1.3.2. Tên thông thường

Ancol + Tên gốc hydrocarbon + ic

$H_2C = CH - CH_2 - OH$  : Ancol allylic



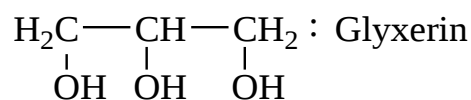
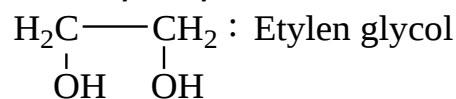
###### 3.1.3.3. Tên gọi cacbinol

Xuất phát từ tên gọi của  $CH_3 - OH$  là cacbinol

$(C_6H_5)_3C - OH$ : Triphenyl cacbinol

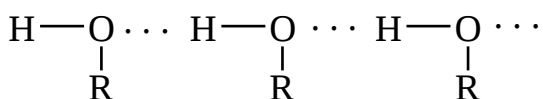
$(CH_3)_2CH(OH)$ : Đimetyl cacbinol

###### 3.1.3.4. Tên đặc biệt

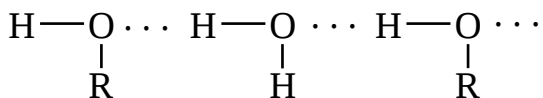


#### 3.2. Tính chất vật lý

Các ancol chủ yếu tồn tại ở dạng lỏng, kể cả  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Điều này được giải thích là do phân tử ancol có liên kết hydro liên phân tử.



Khả năng hòa tan trong nước tốt do tạo liên kết H liên phân tử với nước



Thông thường  $\text{C}_1 - \text{C}_5$  tan tốt trong nước.

Phổ hồng ngoại của  $-\text{O}-\text{H}$ :

-  $\nu_{\text{OH}}$  riêng biệt =  $3620 \text{ cm}^{-1}$

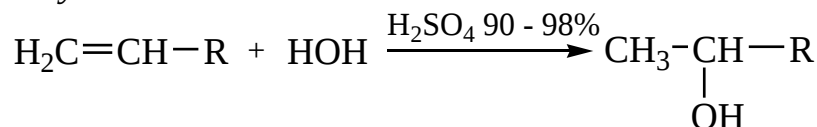
-  $\nu_{\text{OH}}$  có liên kết H =  $3350 \text{ cm}^{-1}$

Nguyên nhân sự giảm tần số dao động phụ thuộc vào năng lượng liên kết Hydro. Liên kết hydro càng tăng sự giảm tần số dao động càng nhiều.

### 3.3. Điều chế

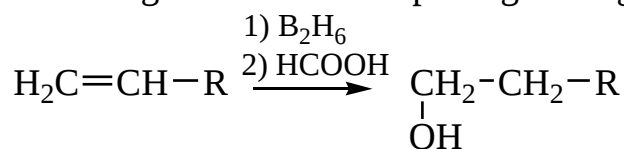
#### 3.3.1. Các phương pháp công nghiệp

##### 3.3.1.1. Hydrat hóa các anken

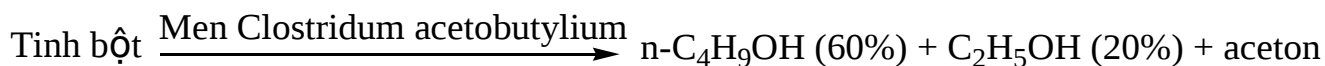
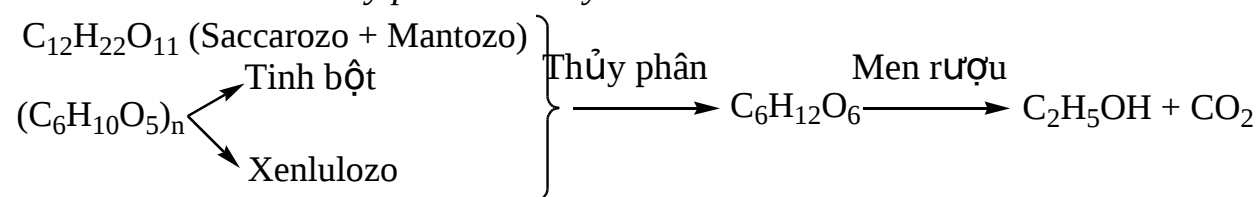


Phản ứng tuân theo quy tắc Macconhicop.

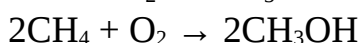
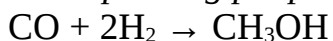
Phản ứng trái Macconhicop trong trường hợp dùng Hidrobo hóa.



##### 3.3.1.2. Lên men và thủy phân cacbohydrat



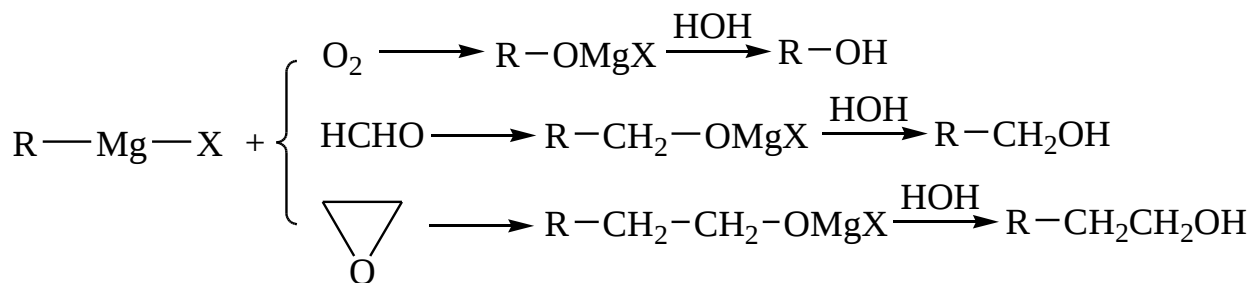
##### 3.3.1.3. Các phương pháp đặc biệt tổng hợp metanol



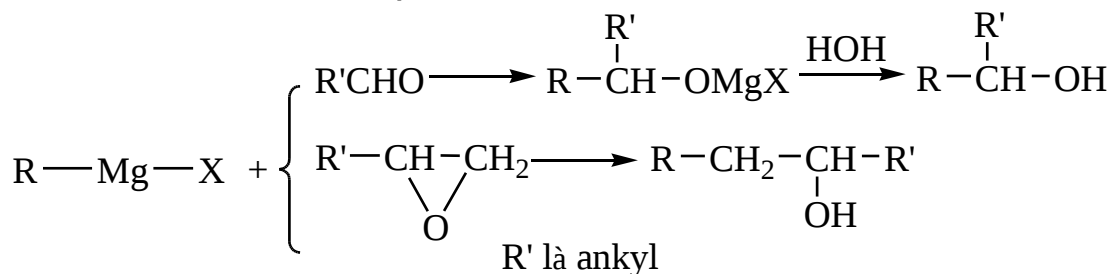
#### 3.3.2. Các phương pháp tổng hợp trong phòng thí nghiệm

##### 3.3.2.1. Phương pháp Grinha

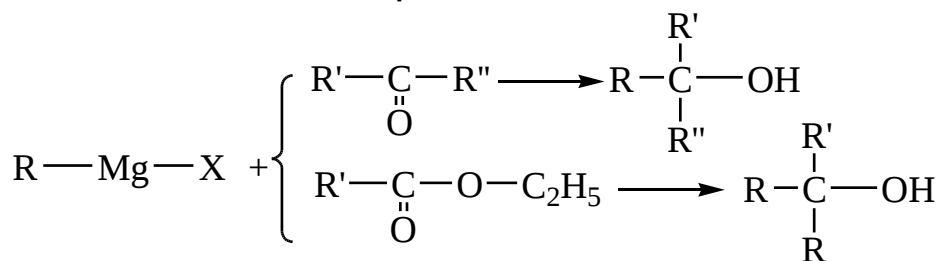
- Điều chế ancol bậc 1



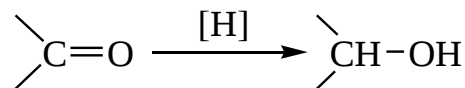
- Điều chế ancol bậc 2



- Điều chế ancol bậc 3



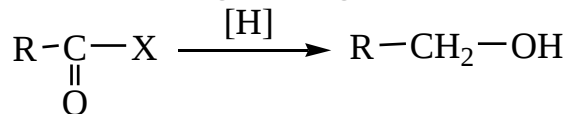
3.3.2.2. Phương pháp khử hóa các hợp chất cacbonyl, axit cacboxylic và dẫn xuất



Chất khử có thể là  $H_2/Ni$  hay  $LiAlH_4$

Đối với  $H_2/Ni$  bên cạnh khử hóa nhóm cacbonyl thành ancol còn có thể khử hóa liên kết  $\pi$  nên cần khống chế điều kiện phản ứng.

$RCOOH$  thông thường khử khó, thường là dẫn xuất của chúng

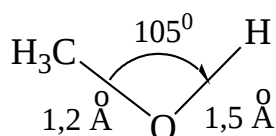


X có thể là  $-OH$ ,  $-OR'$ ,  $-Cl$ ...

Thường dùng  $LiAlH_4$  để khử axit cacboxylic thành  $R-CH_2-OH$ ; đối với este thì dùng  $Na/C_2H_5OH$ .

Ngoài ra để điều chế  $ROH$  người ta còn dùng các phương pháp: thủy phân  $RX$ , thủy phân este vô cơ và hữu cơ.

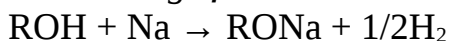
### 3.3.3. Tính chất hóa học



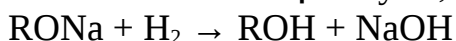
Sự phân cực của liên kết  $O-C$ ,  $O-H$  tốt dẫn đến momen lưỡng cực của phân tử tăng.

- Dễ tham gia phản ứng dị ly
- Đứt liên kết – O – H: phản ứng thế H bởi kim loại, phản ứng este hóa
- Đứt liên kết – O – C: phản ứng este hóa vô cơ với axit vô cơ mạnh
- Ngoài ra còn có phản ứng tại gốc  $C_xH_y$

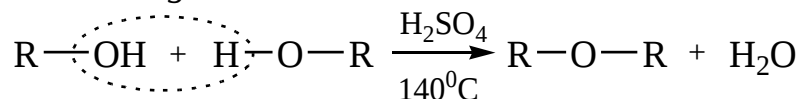
### 3.3.3.1. Phản ứng tạo ancolat



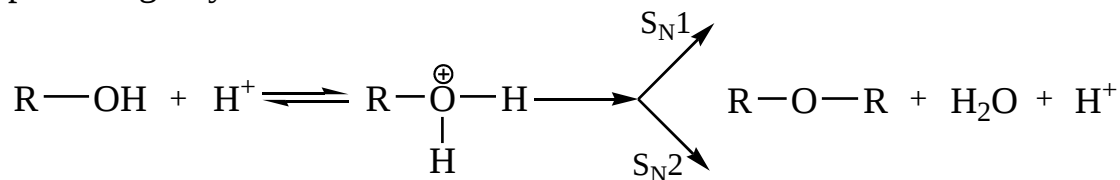
ROH có tính axit cực kì yếu, ancolat dễ bị thủy phân



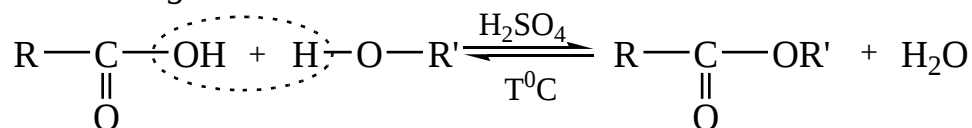
### 3.3.3.2. Phản ứng ete hóa



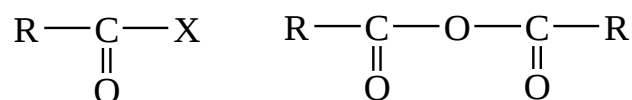
phản ứng xảy ra theo cơ chế  $S_N$ :



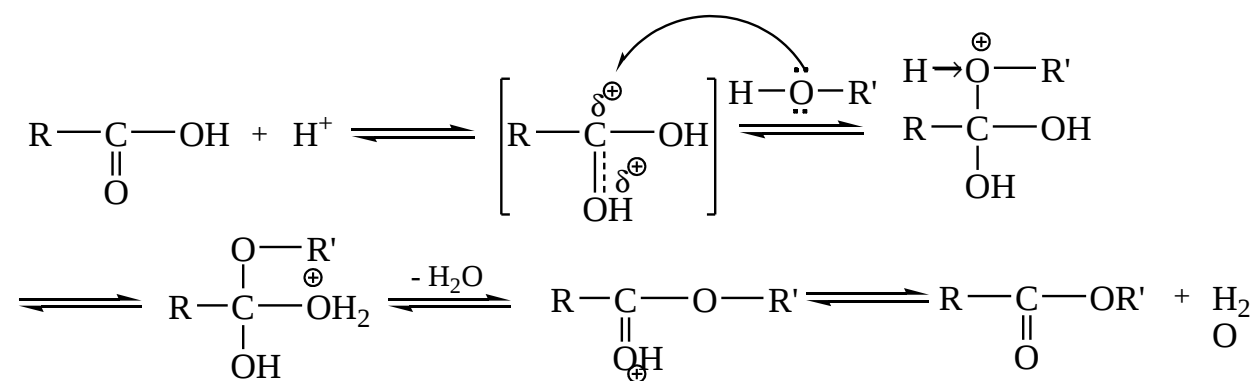
### 3.3.3.3. Phản ứng este hóa hữu cơ



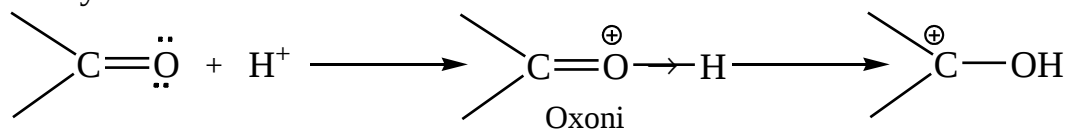
Các dẫn xuất axit:



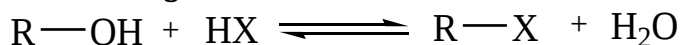
Cơ chế:



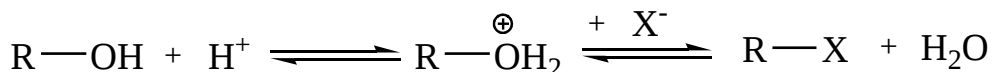
Lưu ý:



## 3.3.3.4. Phản ứng este hóa vô cơ

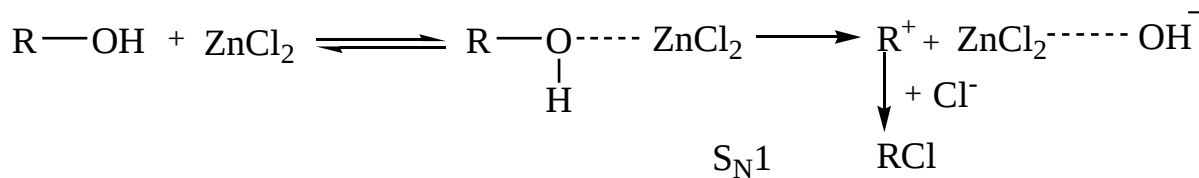


Cơ chế:



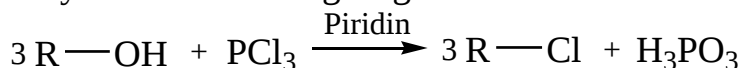
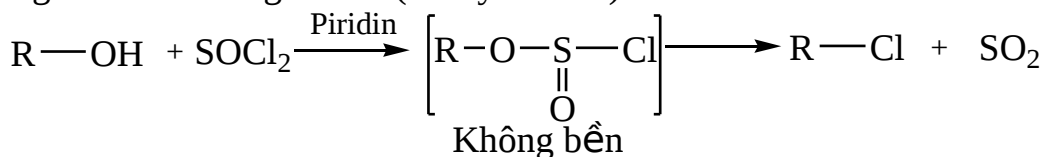
Đối với HX: Mức độ phản ứng của HI &gt; HBr &gt; HCl &gt;&gt;&gt; HF

Do HCl khó phản ứng nên thực tế dùng xúc tác ZnCl<sub>2</sub>. Dung dịch ZnCl<sub>2</sub> + HCl được gọi với tên: thuốc thử Lucas.

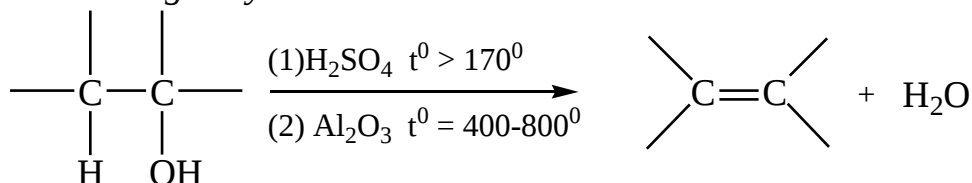
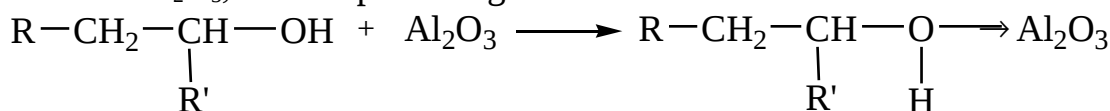


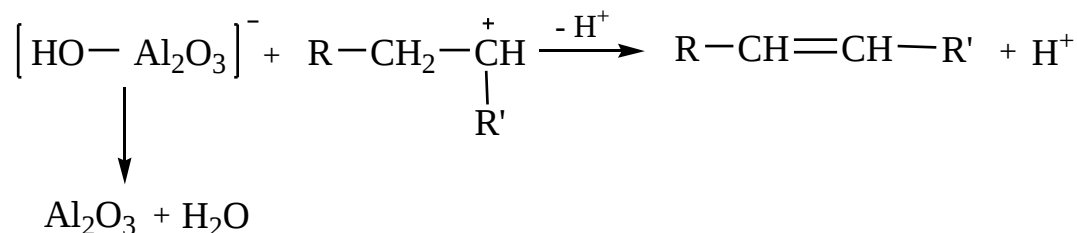
Vì với thuốc thử Lucas phản ứng xảy ra theo cơ chế S<sub>N</sub>1 nên: rượu bậc 3 (xảy ra tức khắc), rượu bậc 2 (chậm sau vài phút), rượu bậc 1 (chỉ tác dụng ở nhiệt độ cao).

Để tạo ra dẫn xuất halogen còn có các tác nhân khác như PCl<sub>5</sub>, PCl<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub>,... hay P đỏ + X<sub>2</sub> tương ứng.

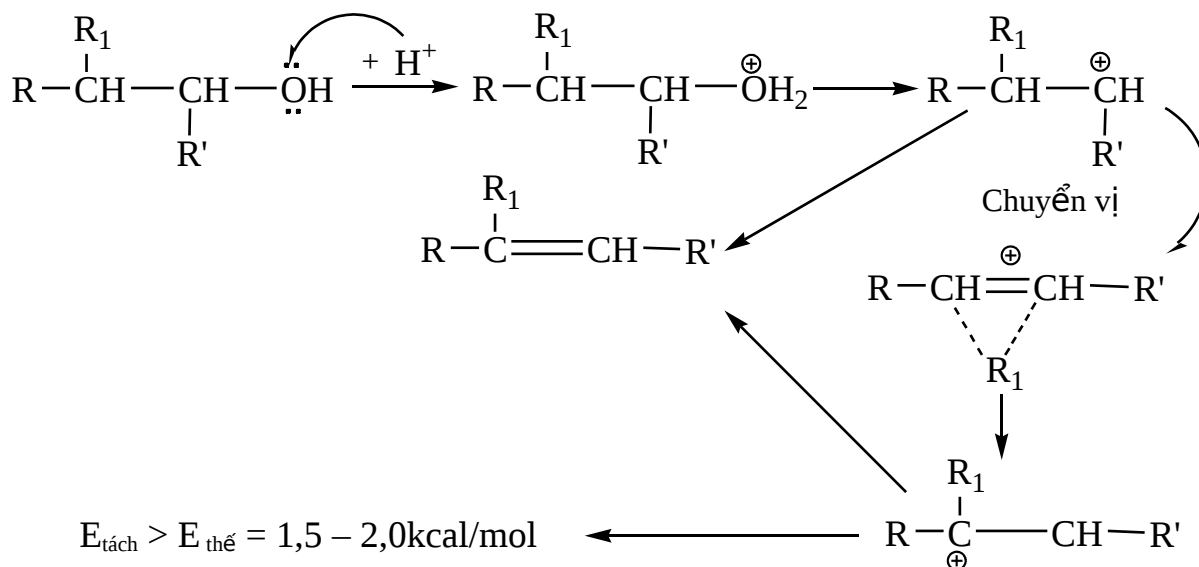
Ngoài ra còn dùng SOCl<sub>2</sub> (Tionyl clorua)

## 3.3.3.5. Phản ứng dehydrat hóa

Đối với Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cơ chế phản ứng như sau:



Xúc tác  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc:

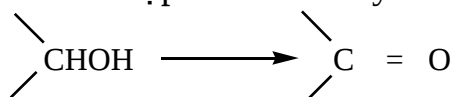


Xúc tác  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc có sự tranh chấp của hai phản ứng:

- Thế  $\text{S}_{\text{N}}$  (ete hóa)
- Tách E (tách  $\text{H}_2\text{O}$ )

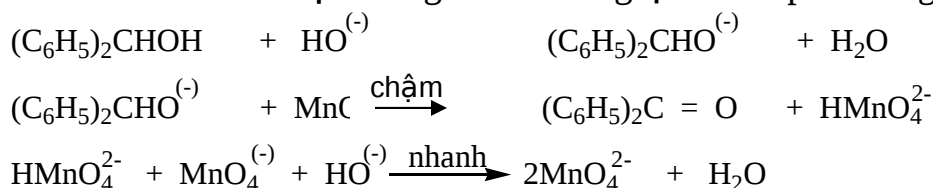
### 3.3.3.6. Phản ứng oxy hóa

+ Oxy hoá monancol thành hợp chất cacbonyl

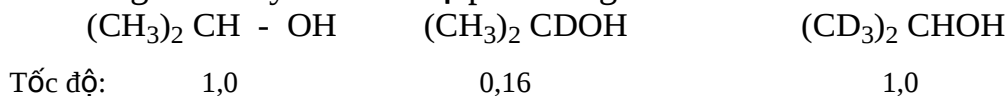


Sự oxy hoá các ancol bậc một và bậc hai bằng pemanganat kali xảy ra rất chậm trong dung dịch trung tính, nhưng thường lại rất nhanh trong dung dịch bazơ và axit mạnh.

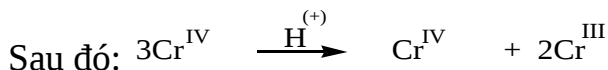
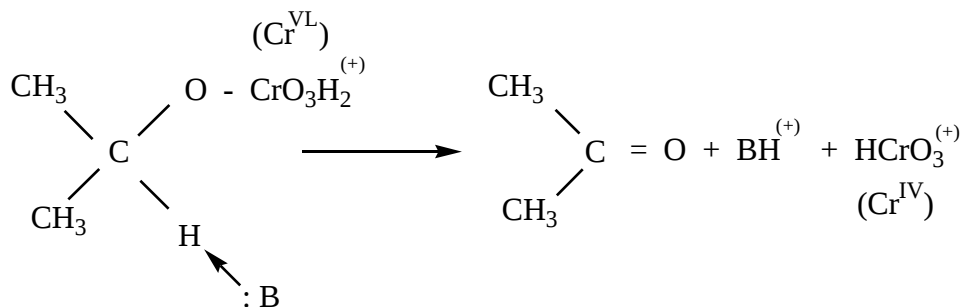
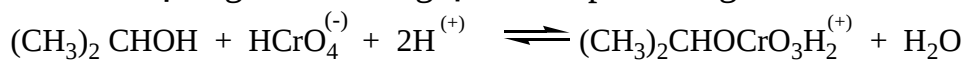
Khảo sát phản ứng oxy hoá  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$  trong dung dịch trung tính và bazơ, người ta thấy:  $V = k [\text{alcol}][\text{MnO}_4^-][\text{OH}^-]$  hiệu ứng đồng vị ở  $25^\circ\text{C}$  khi oxy hoá  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CDOH}$  có giá trị bằng 6,6; benzophenon sinh ra không chứa oxy từ pemanganat kali. Từ các dữ kiện đó người ta đề nghị cơ chế phản ứng như sau:



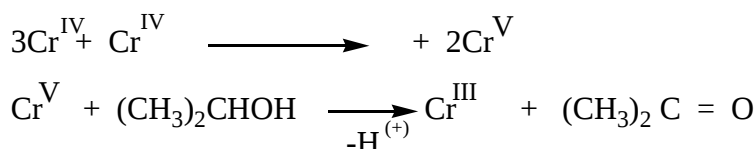
Khảo sát phản ứng oxy hoá ancol isopropylic bằng axit cromic người ta thấy tốc độ phản ứng trong dung dịch axit axetic lớn hơn trong dung dịch axit vô cơ với cùng giá trị về  $H_0$ ; khi thay thế nguyên tử  $\alpha$ -hydro bằng đơteri ở  $25^\circ\text{C}$  tốc độ giảm 6,6 lần, trong khi đó thay thế các nguyên tử  $\beta$ -hydro bằng đơteri hầu như không làm thay đổi tốc độ phản ứng:



Từ các dữ kiện người ta đề nghị cơ chế phản ứng như sau:

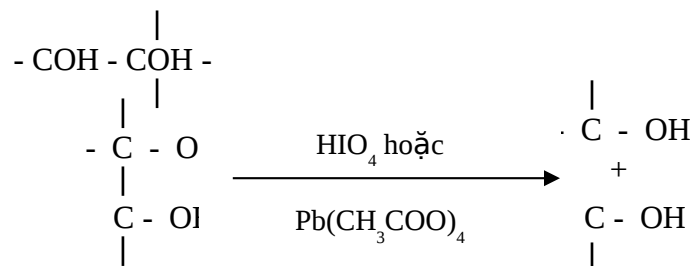


Hoặc:

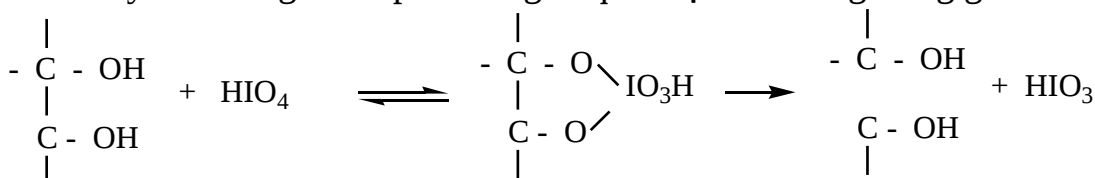


+ Oxy hoá cắt mạch 1,2 – điol

Các 1,2 – điol có đặc tính khác và monoalcol ở chỗ chúng bị oxy hoá bởi axit periodic và tetraacetat chì làm đứt liên kết



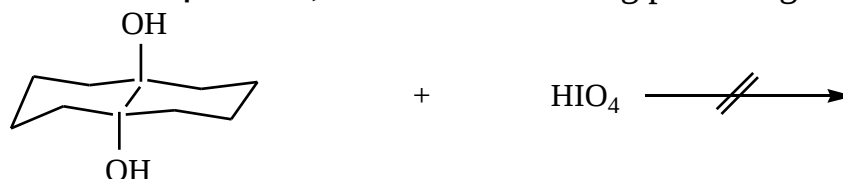
Khi oxy hoá bằng  $\text{HIO}_4$  phản ứng đi qua một este vòng trung gian:



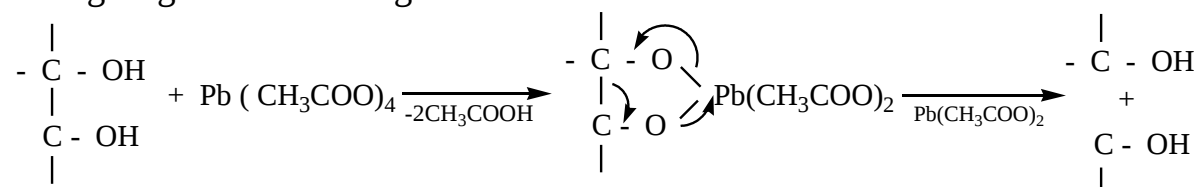


Những thí nghiệm dùng  $^{18}\text{O}$  đã cho thấy rằng nguyên tử oxy cacbonyl ở sản phẩm cũng chính là nguyên tử oxy -glycol.

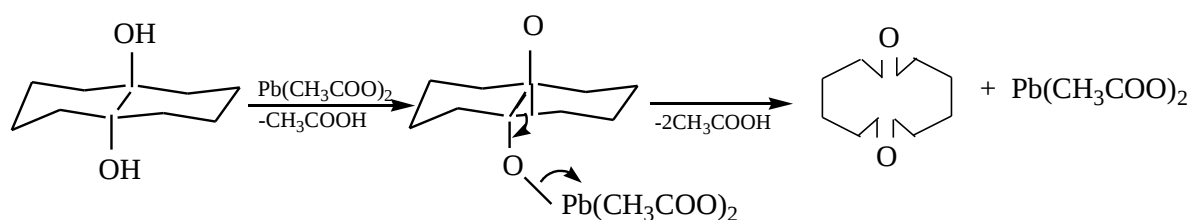
Cơ chế tạo este vòng trung gian của phản ứng trên đã được xác nhận bằng các dữ kiện động học và quang phổ, dẫn chứng đặc biệt là các glycol với hai nhóm trans-OH thí dụ trans-9,10-decalindiol không phản ứng với axit peiodic.



Khi oxy hoá 1,2 -diol bằng  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  người ta cũng có nhiều dữ kiện cho thấy phản ứng xảy ra theo cơ chế vòng. Thí dụ phản ứng có bậc một nối đôi với mỗi chất phản ứng giảm đi, cis-diol bị oxy hoá nhanh hơn trans-diol tương ứng... Cơ chế vòng như sau:



Tuy nhiên, có một số trans-1,2-diol lại dễ phản ứng hơn dạng cis tương ứng. Ví dụ trường hợp 9,10 -đihydrophenantren-9,10 -diol dạng trans phản ứng nhanh hơn dạng cis 9,4 lần, trans 9,10 -decalindiol không phản ứng với  $\text{HIO}_4$  nhưng lại bị oxy hoá bởi  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ . Như vậy, có thể ở đây phản ứng đã xảy ra theo cơ chế không vòng.



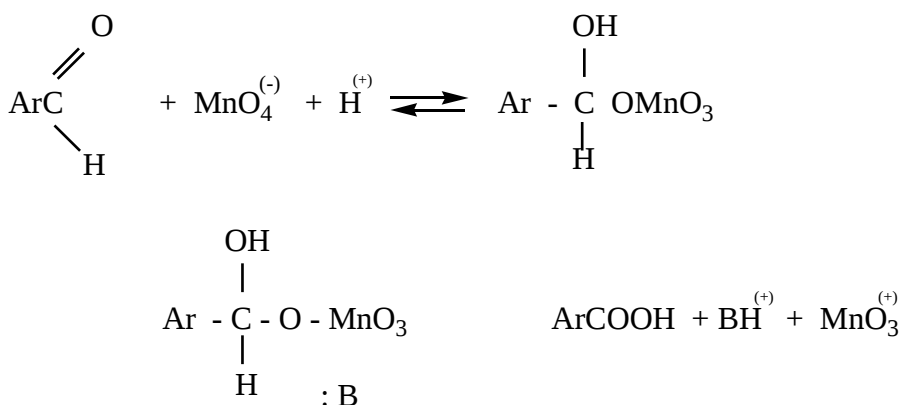
1,2-diol cũng có thể bị oxy hoá cắt mạch bởi axit cromic và phản ứng cũng chạy theo cơ chế este vòng trung gian.

- Oxy hoá andehit và xeton
- + Oxy hoá bằng tác nhân vô cơ:

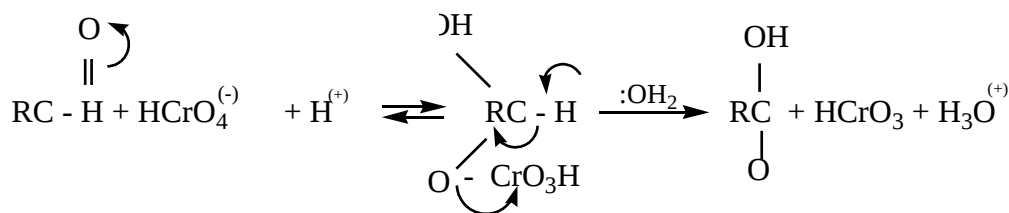
Các hợp chất cacbonyl, nhất là aldehyl có thể bị oxy hoá bởi các hợp chất oxy hoá khác nhau như  $\text{Mn}^{\text{VII}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ...

Nghiên cứu phản ứng oxy hoá andehit thơm bằng  $\text{KMnO}_4$  trong dung dịch trung tính người ta thấy rằng phản ứng có bậc một đối với andehit cũng như đối với pemanganat, hiệu ứng đồng vị đơteri bằng 7, nếu dùng  $\text{KMn}^{18}\text{O}_4$ ,  $^{18}\text{O}$  sẽ xuất hiện trong thành phần phân tử của axit thơm sinh ra, các nhóm thế ở vòng thơm chỉ có ảnh hưởng yếu đến tốc độ phản ứng ( $\rho = -0,25$ ).

Ta có thể mô tả cơ chế phản ứng oxy hoá đó bằng sơ đồ sau:



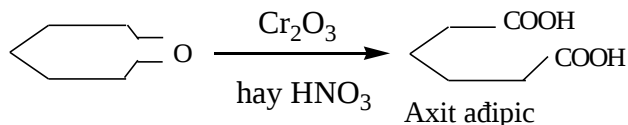
Phản ứng oxy hoá anđehit bằng axit crôm có nhiều nét tương tự phản ứng oxy hoá alcol cũng chậm in đó. Cơ chế phản ứng như sau:



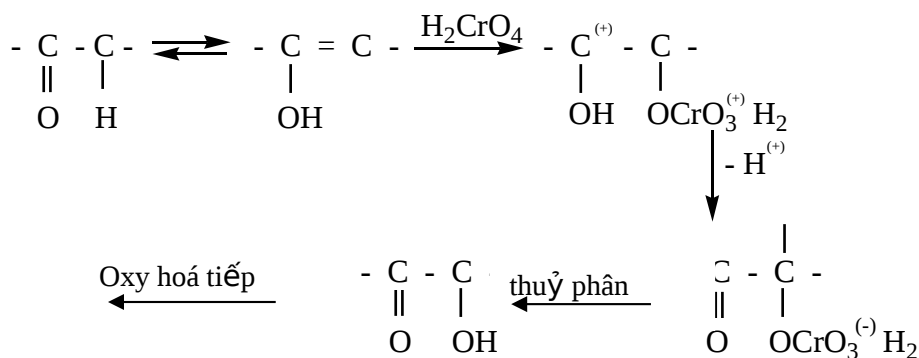
Trong trường hợp dùng  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDO}$  người ta thấy hiệu ứng đồng vị bằng 4,3, điều đó chứng tỏ giai đoạn phân cắt liên kết cacbon-hydro quyết định tốc độ chung của phản ứng.

Giữa hai phản ứng oxy hoá anđehit và oxy hoá alcol bằng axit crôm có hai điểm khác nhau đáng kể. Một là, các nhóm thế hút electron xúc tiến sự oxy hoá anđehit ( $\rho = +1,02$ ) nhưng lại làm giảm nhẹ tốc độ oxy hoá alcol ( $\rho = -1,0$ ). Hai là thay thế dung môi nước bằng axit axetic không làm tăng mạnh tốc độ oxy hoá anđehit như đã thấy khi oxy hoá alcol. Khác với anđehit, xeton tương đối khó bị oxy hoá bởi pemangant kali và axit crôm. Tuy vậy các xeton vòng dễ dàng bị oxy hoá thành axit đicacboxylic.

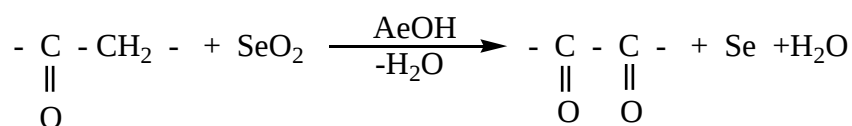
Ví dụ:



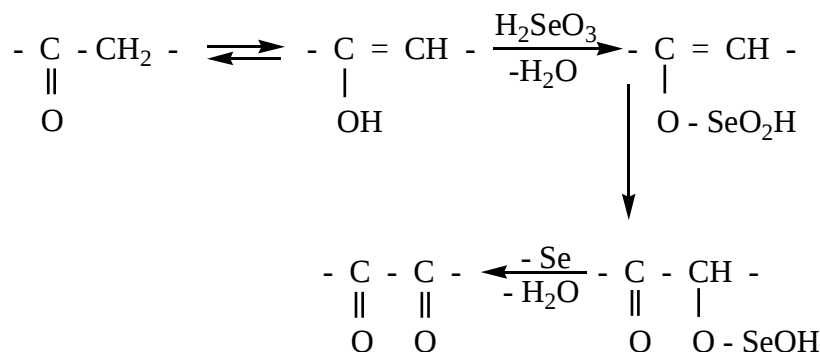
Có thể các xeton đã tác dụng dưới dạng enol tạo ra este vô cơ trung gian, sau đó este này bị thủy phân:



Đáng chú ý là nhóm  $\alpha$ -metylen của xeton cũng như andehit có thể bị oxy hoá thành cacbonyl thứ hai nhờ tác dụng của oxyt selen:



Trong phản ứng trên, tác nhân oxy hoá trực tiếp có lẽ là axit selenơ: axit này tác dụng với liên kết  $\pi$  của dạng enol theo sơ đồ:

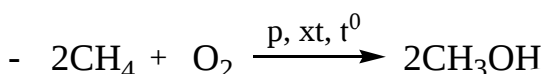


### 3.4. Giới thiệu các ancol tiêu biểu

#### 3.4.1. Ancol metylic: $\text{CH}_3\text{OH}$

##### 3.4.1.1. Điều chế

- Chưng cất khan gỗ



##### 3.4.1.2. Tính chất, ứng dụng

- chất lỏng, dễ cháy, độc (có thể gây mù mắt, chết người)

- Trùng hợp HCHO, đimetyl sunfat: tác nhân metyl hóa, CH<sub>3</sub>OH là dung môi trong công nghiệp, pha vào xăng động cơ phản lực.

Lưu ý: CH<sub>3</sub>OH + CaCl<sub>2</sub> → CaCl<sub>2</sub>.4CH<sub>3</sub>OH tinh thể: do đó không dùng CaCl<sub>2</sub> làm khan CH<sub>3</sub>OH được.

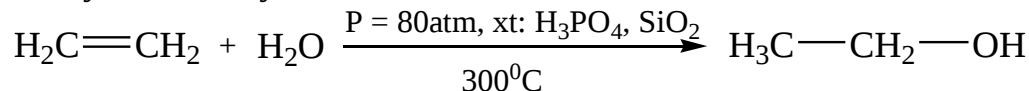
### 3.4.2. Ancol etylic: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

#### 3.4.2.1. Điều chế

- Phản ứng lên men:



- Hydrat hóa etylen:



#### 3.4.2.2. Tính chất

- Ở áp suất thường, nhiệt độ sôi của rượu etylic: 78,3°C.

- Dung dịch rượu với 95,57% rượu và 4,43% nước tạo thành hỗn hợp đẳng phí có nhiệt độ sôi: 78,15°C, do vậy không tách C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ra khỏi nước bằng chưng cất thường được. Muốn tách, trước tiên cho CaO vào nhiều lần nhằm nâng nồng độ cồn lên 96°C. Sau đó cho tiếp Mg kim loại vào hay RONa và đun nhiều giờ được cồn 99,5° hoặc có thể dùng C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> để phá hỗn hợp đẳng phí.

#### 3.4.2.3. Ứng dụng

- Pha rượu

- Là dung môi hữu cơ tốt: pha sơn, vecni, pha vào hương liệu, nước hoa, mỹ phẩm.

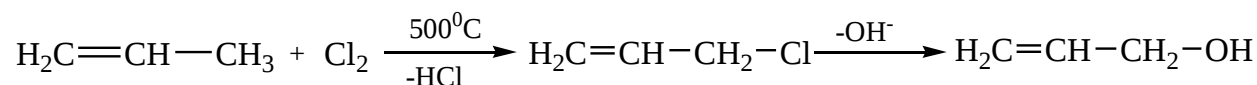
- Trong y học dùng để sát trùng.

- Nguyên liệu tổng hợp ete, este...

### 3.4.3. Một số ancol không no

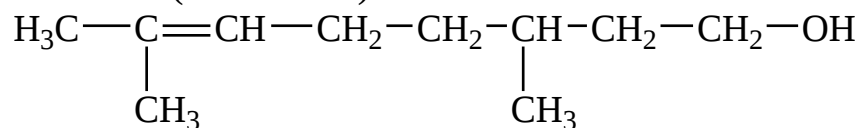
#### 3.4.3.1. Ancol allylic

Điều chế:

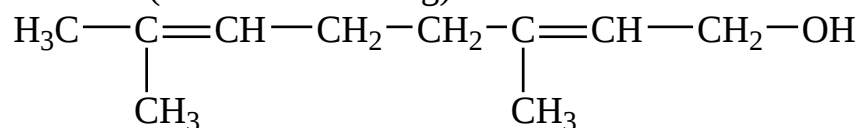


#### 3.4.3.2. Các ancol không no có trong hợp chất thiên nhiên

Xitronelol (tinh dầu sả)

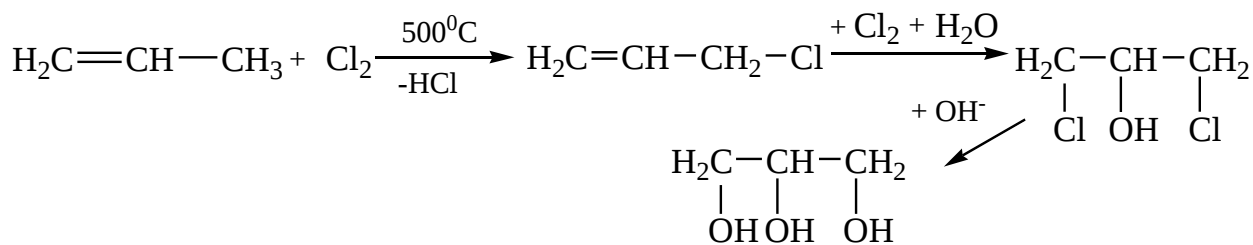


Geraniol (tinh dầu hoa hồng)

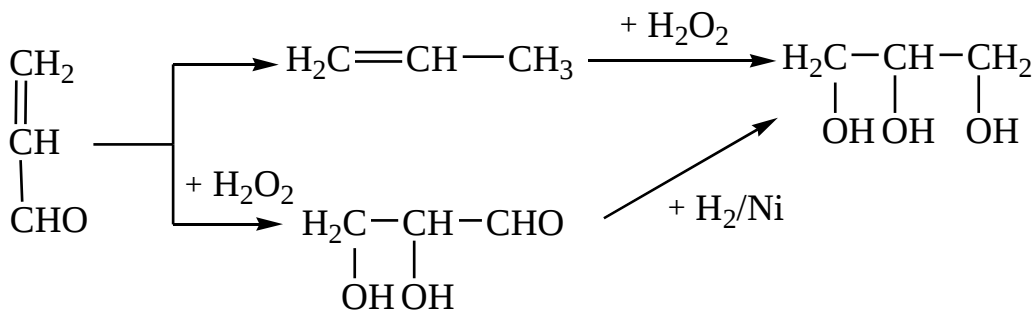


Bombicol (do bướm cái tiết ra có mùi thơm thu hút bướm đực)





- Từ acrolein:  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$



### 3.4.5.2. Tính chất

Tính chất của glycerol tương tự như  $\text{R}-\text{OH}$ . Dùng các  $\alpha$ -glycol phản ứng được với  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  tạo ra phức xanh thẫm. Đây là phản ứng đặc trưng để nhận biết glycerol.

### 3.4.5.3. Ứng dụng

- Trong công nghiệp thuộc da
- Pha vào kem đánh răng
- Tạo thuốc nổ TNG, sơn epoxit

## B. PHENOL

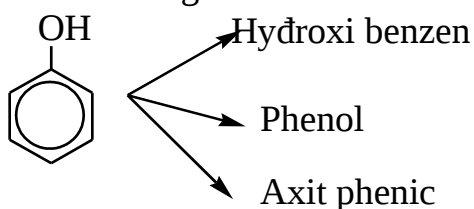
### 3.1. Cấu tạo, phân loại, danh pháp

#### 3.1.1. Cấu tạo

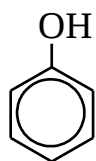
Là những hợp chất có công thức tổng quát  $\text{Ar}(\text{OH})_n$ , trong đó nhóm  $-\text{OH}$  gắn vào benzen.

#### 3.1.2. Danh pháp

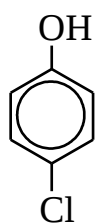
- Chất đơn giản nhất là:



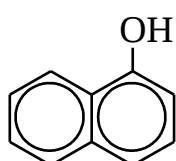
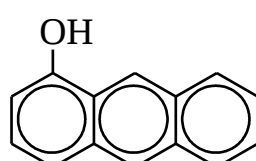
- Phenol của naphtalen là naphtol
- Phenol của antraxen là antranol
- Phenol của phenantren là phenantrol



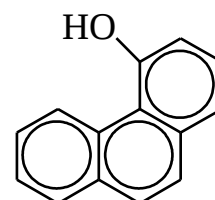
phenol



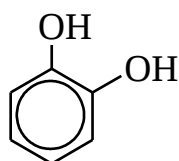
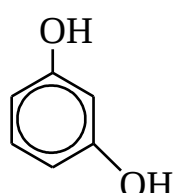
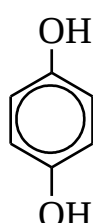
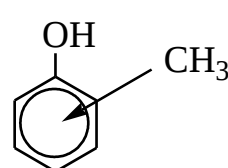
p-clophenol

 $\alpha$ -naphthol  
1-hydroxi naphthalen

antranol-1



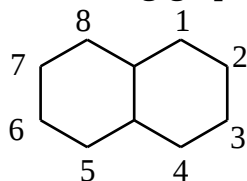
phenantranol-5

Catechol  
1,2-đihidroxi benzenRezoxinol  
1,3-đihidroxi benzenRezoxinol  
1,4-đihidroxi benzen

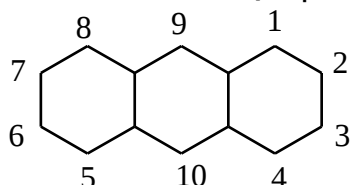
Crezol

Lưu ý cách đánh số hợp chất vòng:

- Hệ vòng giáp thẳng:

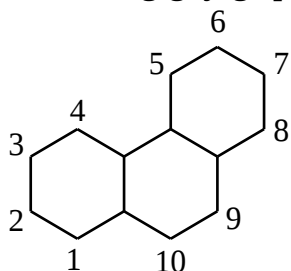


1,4,5,8:  $\alpha$ ; còn lại:  $\beta$



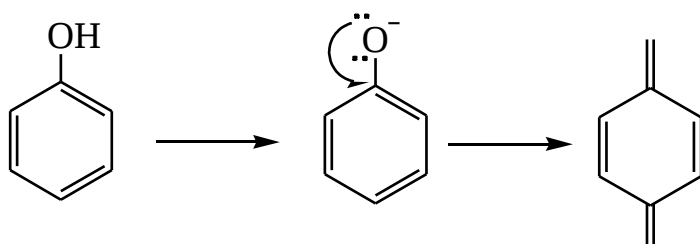
1,4,5,8:  $\alpha$ ; 2,3,6,7:  $\beta$ ; còn lại:  $\mu$

- Hệ vòng gãy gấp:



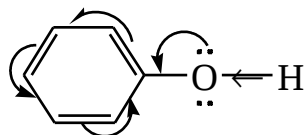
### 3.2. Tính chất vật lý

Phenol ở điều kiện thường là chất rắn,  $t_{nc} = 41^{\circ}\text{C}$ ,  $t_s = 182^{\circ}\text{C}$ , để lâu trong không khí chuyển sang màu hồng, do có sự biến đổi như sau:



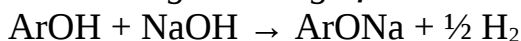
Tạo ra chất có sự liên hợp như trên nên có màu.

### 3.3. Tính chất hóa học

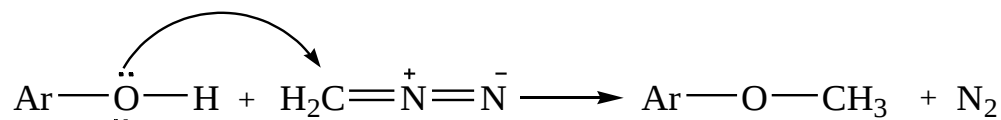
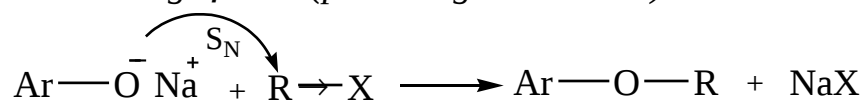


#### 3.3.1. Các phản ứng thể hiện tính axit

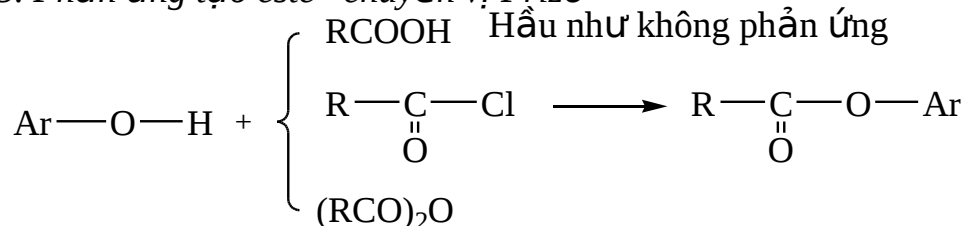
##### 3.3.1.1. Phản ứng với dung dịch bazơ



##### 3.3.1.2. Phản ứng tạo ete (phản ứng Williamson)



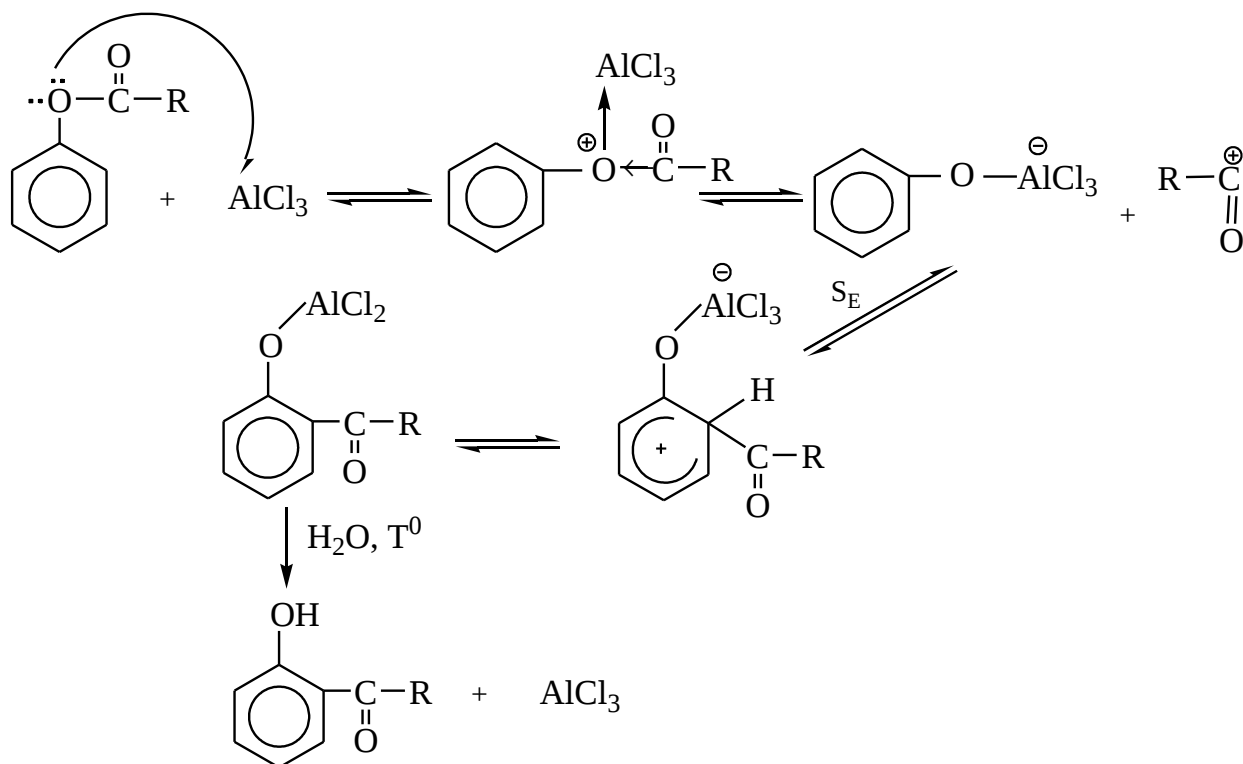
##### 3.3.1.3. Phản ứng tạo este – chuyển vị Frizơ



Khi thực hiện phản ứng este hóa phenol với xúc tác  $\text{AlCl}_3$  (hay bo triflorua,  $\text{ZnCl}_2$ ), sẽ xuất hiện chuyển vị axyl đến vị trí orto, para của nhân thơm – gọi là chuyển vị Frizơ, dùng để điều chế các Hydroxi xeton thơm.

Cơ chế chuyển vị Frizơ:

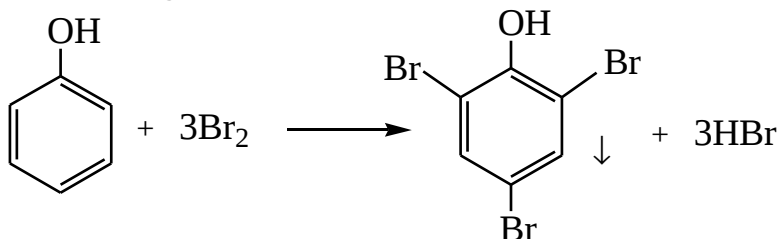




### 3.3.2. Các phản ứng ở nhân thơm

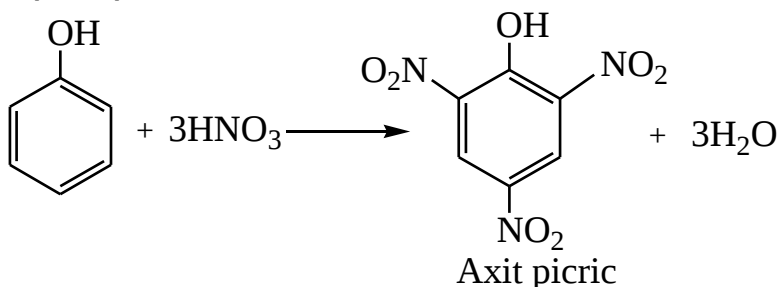
Do  $-\text{OH}$  là nhóm thế loại 1 nên ưu tiên thế vào vị trí ortho và para; khả năng thế cũng tốt hơn so với benzen.

#### 3.3.2.1. Phản ứng với $\text{X}_2$

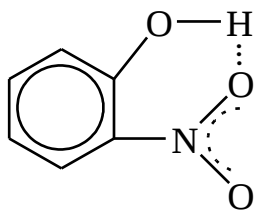


#### 3.3.2.2. Phản ứng nitro hóa

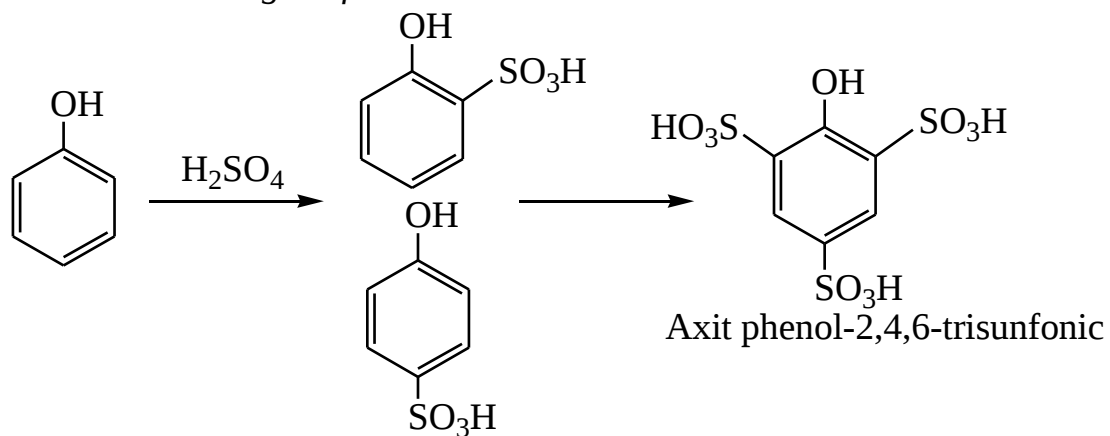
Phản ứng được ngay với cả dung dịch  $\text{HNO}_3$  20%. Đối với dung dịch  $\text{HNO}_3$  đậm đặc:



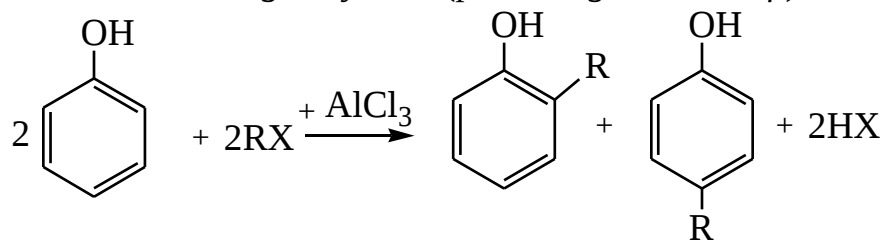
Các đồng phân o, p- nitrophenol có thể tách nhau ra bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước do đồng phân ortho tạo ra phức Chelat nên dễ bị lôi cuốn hơi nước hơn.



### 3.3.2.3. Phản ứng sunfo hóa

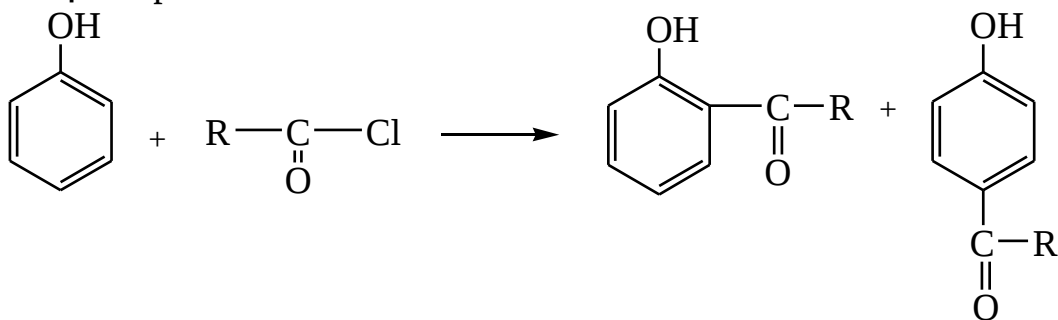


### 3.3.2.4. Phản ứng ankyl hóa (phản ứng Fridencraft)

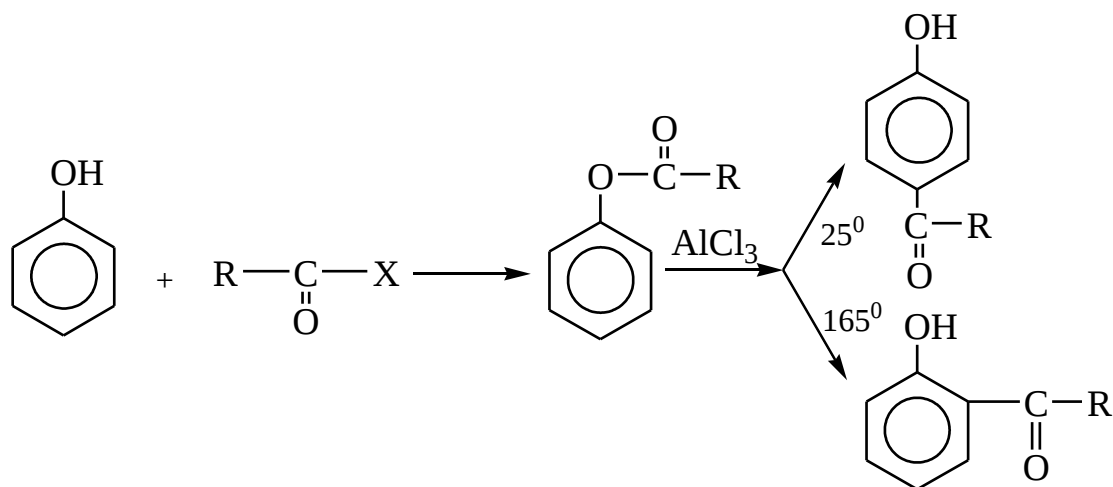


### 3.3.2.5. Phản ứng axyl hóa

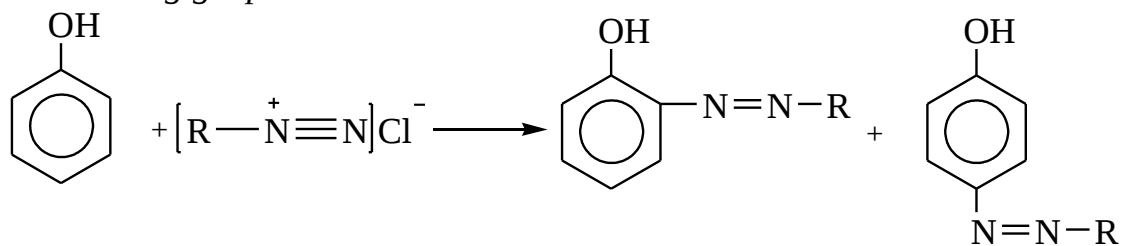
- Trực tiếp:



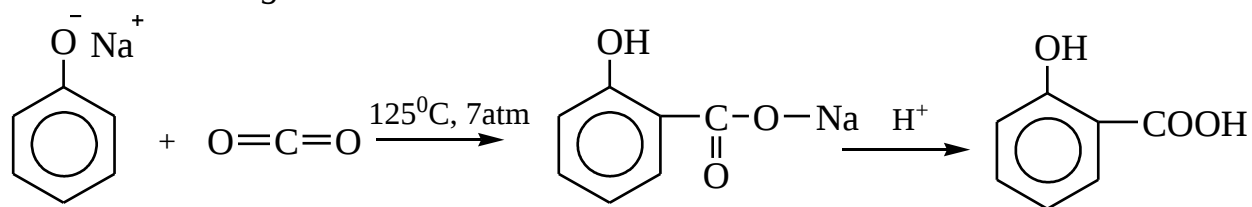
- Gián tiếp: tạo ra este – chuyển vị Frizơ



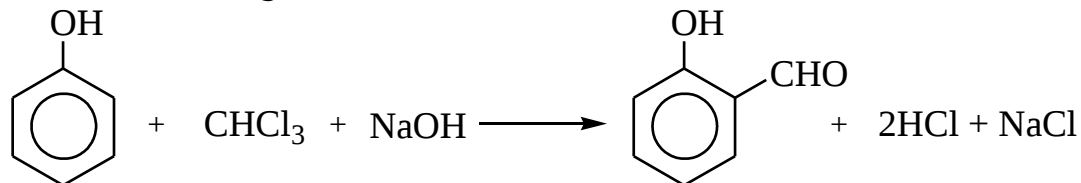
### 3.3.2.6. Phản ứng ghép đôi với muối diazoni



### 3.3.2.7. Phản ứng KONBE



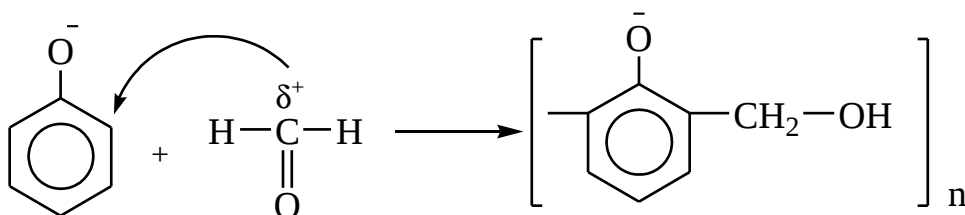
### 3.3.2.8. Phản ứng RAIMO - TIMAN



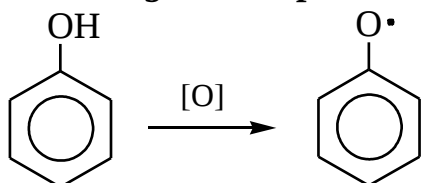
Cơ chế:



Quá trình được lặp đi lặp lại, thế  $S_E$  và ngưng tụ liên tục tạo ra polyme.  
Xúc tác  $\text{OH}^-$ :

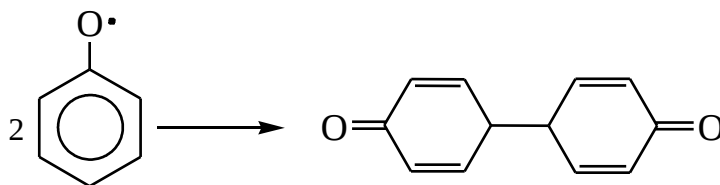


### 3.3.3. Phản ứng oxi hóa phenol

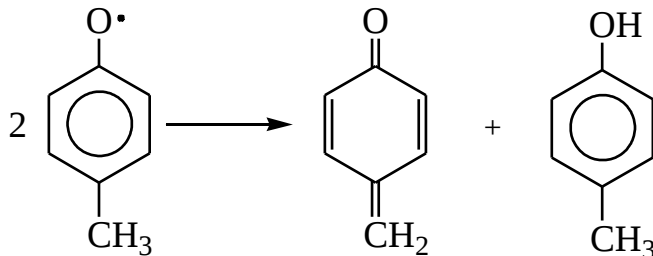


Các gốc này có thể dimer hóa hoặc bị oxi hóa khử dị hóa, tùy thuộc bản chất gốc R gắn vào vòng benzen nên cho màu khác nhau.

#### 3.3.3.1. Dimer hóa



#### 3.3.3.2. Oxi hóa khử dị hóa

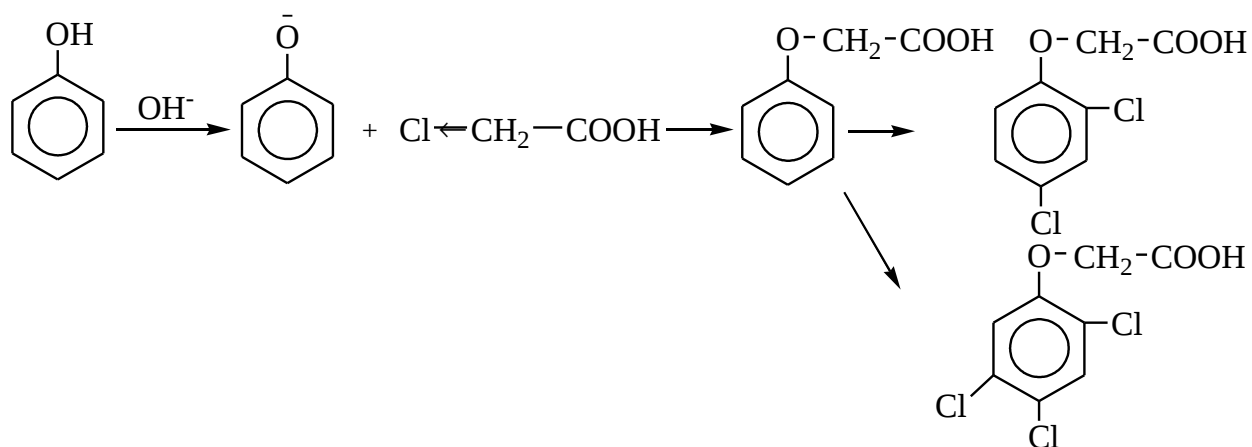


## 3.4. Giới thiệu các phenol thông dụng

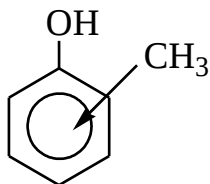
### 3.4.1. Phenol

Là nguyên liệu rất quan trọng để sản xuất:

- Nhựa dẻo phenolfomanđehyt
- axit salixilic
- chất màu
- dược phẩm
- sợi nilon
- nhựa epoxit
- $\text{C}_6\text{Cl}_5(\text{OH})$ : chất bảo quản gỗ, chống mối mọt
- Thuốc diệt cỏ
- chất 2,4-D; 2,4,5-T



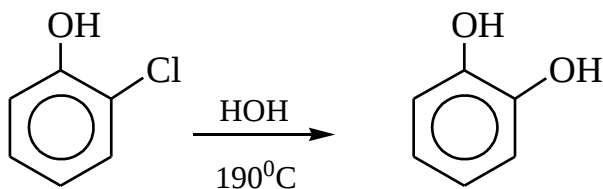
### 3.4.2. Crezol



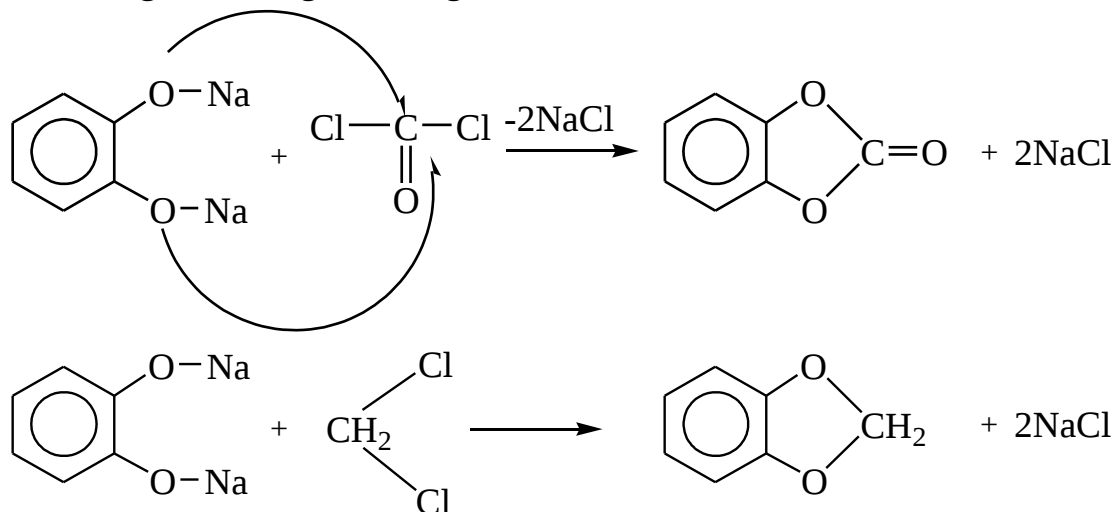
- Thu hồi do chưng cất nhựa than đá
- nguyên liệu để sản xuất chất dẻo phenolfomandehyt

### 3.4.3. Diphenyl

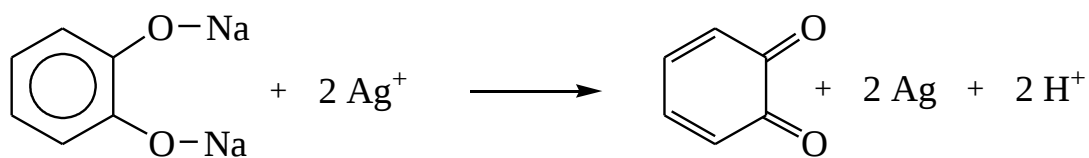
#### 3.4.3.1. Catechol



a) Phản ứng đặc trưng tạo vòng

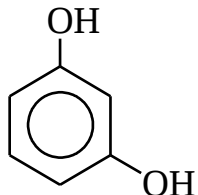


b) Phản ứng khử ion  $Ag^+$

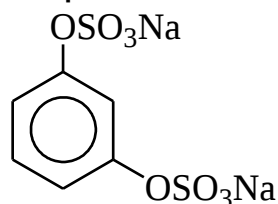


Catechol là nguyên liệu sản xuất thuốc chữa bệnh

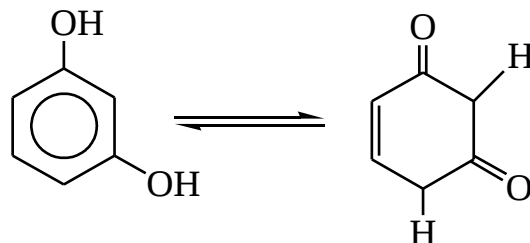
### 3.4.3.2. Rezocxinol



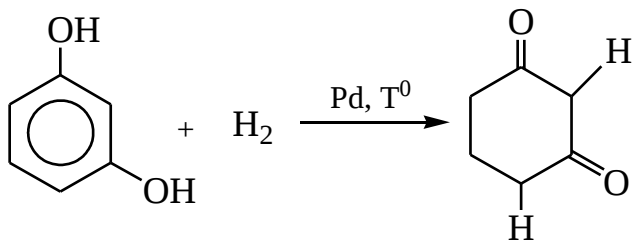
a) Được điều chế bằng phương pháp kiềm chảy



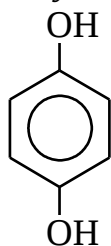
b) Hỗ biến



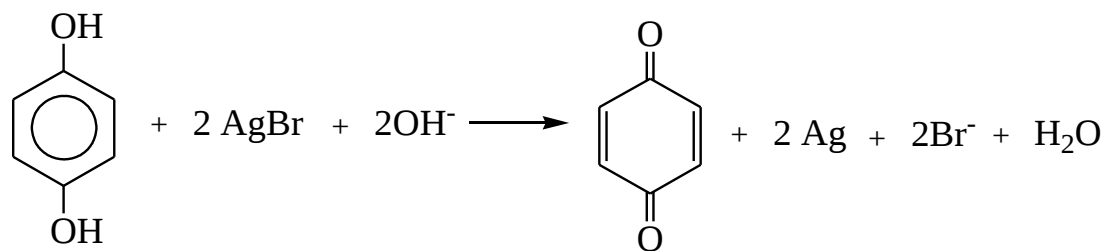
c) Bị khử bởi hydro



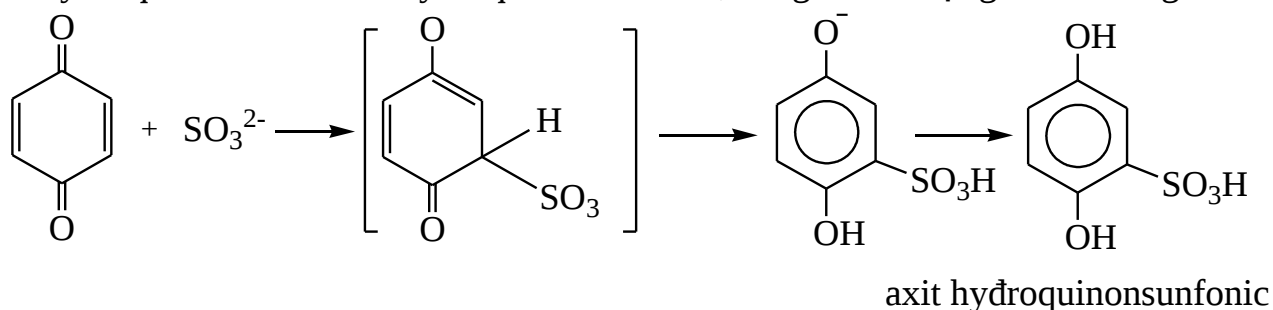
### 3.4.3.3. Hydroquinon



a) Là chất khử mạnh được dùng trong công nghệ phim ảnh



$\text{Na}_2\text{SO}_3$  là chất có tác dụng bảo quản thuốc hiện và đồng thời có tác dụng chuyển quinon thành axit hydroquinonsunfonic, cũng có tác dụng khử ion  $\text{Ag}^+$ .



## C. HỢP CHẤT ETE

### 3.1. Cấu tạo, phân loại, danh pháp

#### 3.1.1. Cấu tạo

Là những hợp chất có dạng  $\text{R} - \text{O} - \text{R}$

#### 3.1.2. Danh pháp

- Tên gốc Hydrocacbon gắn O + ete

Ví dụ:  $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$ : metyl phenyl ete

→ Nếu gốc R phức tạp khó đọc tên, thì có thể gọi như là dẫn xuất

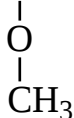
ankoxi:

$\text{CH}_3 - \text{O} -$ : metoxy

$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} -$ : etoxy

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} -$ : phenoxy

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  3-metoxihexan

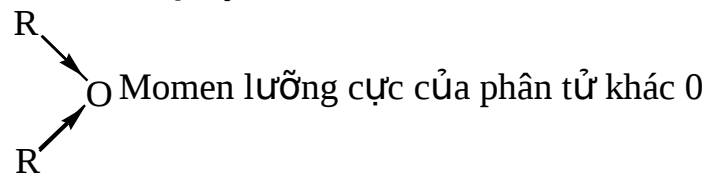


$\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$  3-etoxyetanol

- Tên đặc biệt:

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{CH}_3$ : anizol

### 3.2. Tính chất vật lý

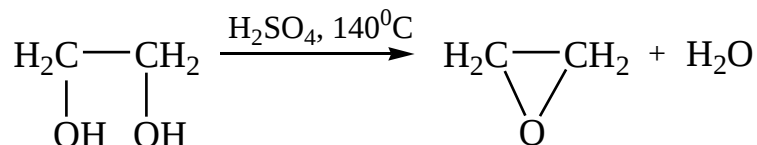
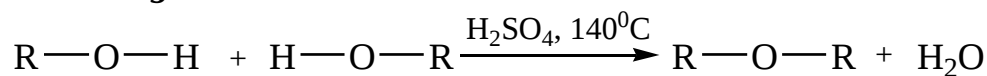




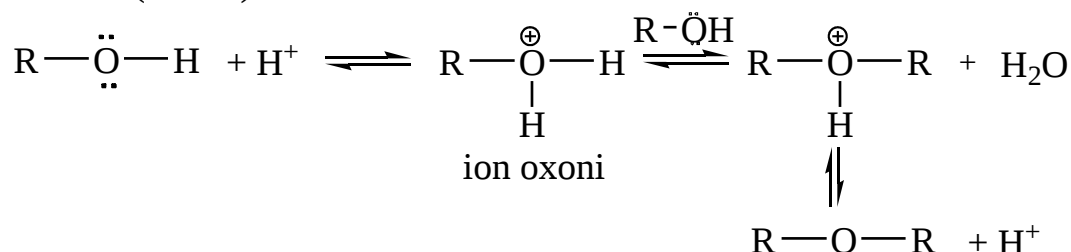
- Không có liên kết Hydro như rượu nên  $t_s < t_{rượu}$
- Có liên kết liên phân tử với  $H_2O$  nên tan tốt trong nước.

### 3.3. Điều chế

#### 3.3.1. Phản ứng tách nước từ 2 nhóm –OH của ancol

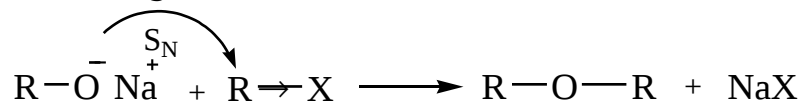


Cơ chế (Mevai):

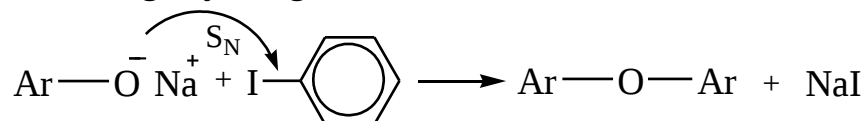


Đối với phenol, khả năng đứt liên kết –C–OH khó do đó không điều chế Ar–O–Ar bằng phương pháp này.

#### 3.3.2. Phản ứng Williamson

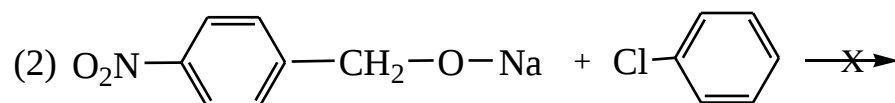
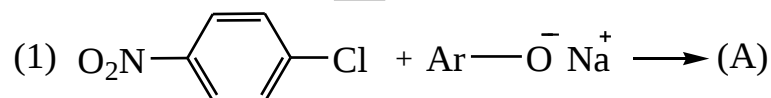
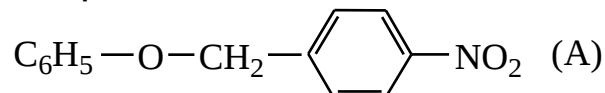


Phản ứng này dùng để điều chế Ar–O–Ar và R–O–R'.

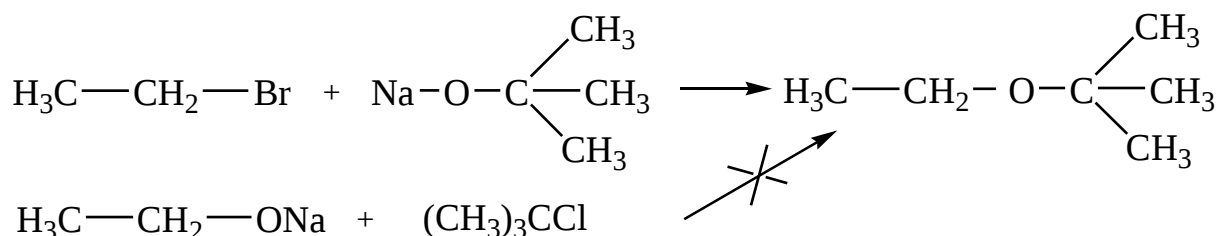


Tất nhiên đối với Cl–Ar hay Br–Ar phản ứng chỉ xảy ra đối với vòng benzen có các nhóm thế hút điện tử nhất là gắn vào vị trí ortho hay para đối với –X.

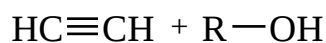
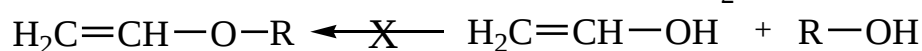
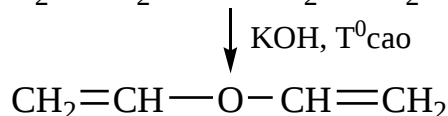
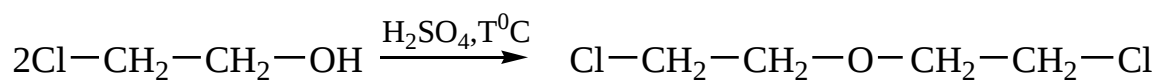
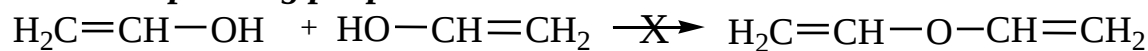
Ví dụ:



Phản ứng trên không dùng với dẫn xuất halogen bậc 3 vì dẫn xuất halogen bậc 3 dễ tham gia tách loại ở nhiệt độ cao.



### 3.3.3. Các phương pháp khác

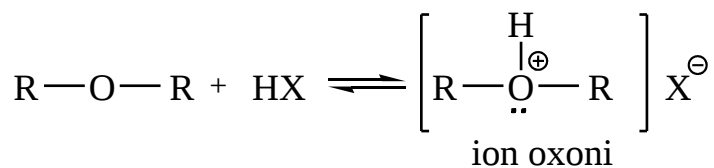


### 3.4. Tính chất hóa học

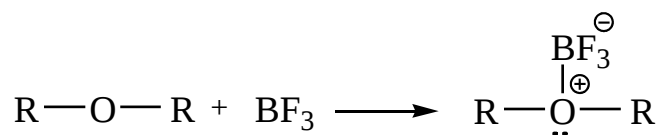
Do trên O còn cặp electron tự do nên tính chất hóa học cơ bản là tính nucleophin và tính bazơ.

#### 3.4.1. Tính bazơ

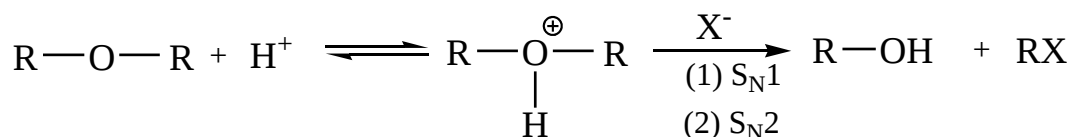
- Với HX:



- Với axit Lewis:



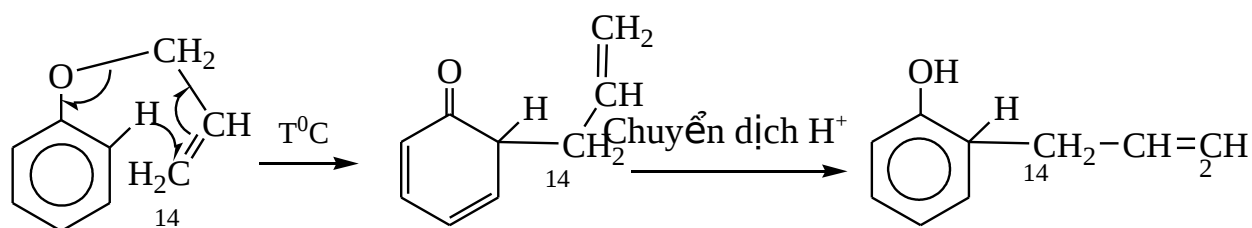
#### 3.4.2. Phân cắt bởi axit



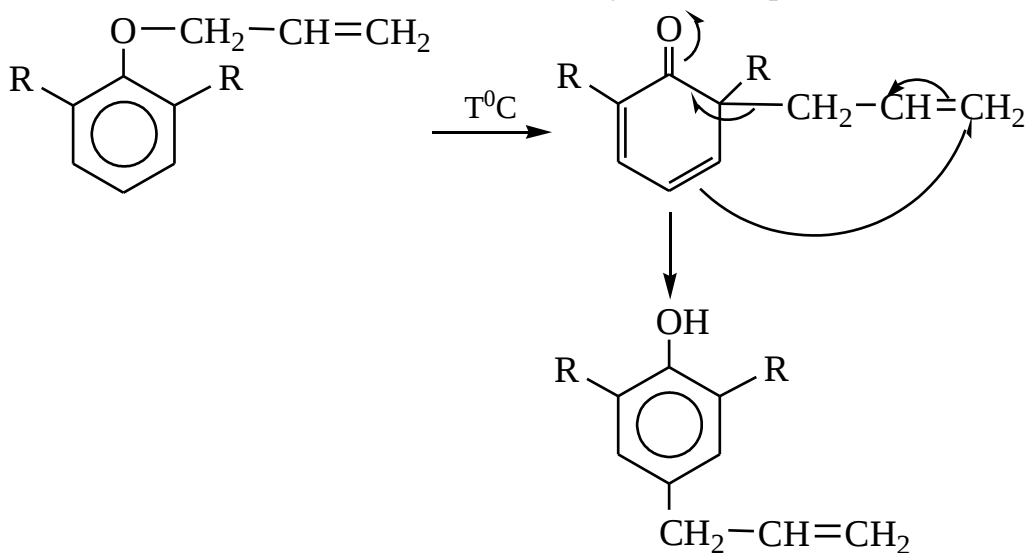
#### 3.4.3. Phản ứng chuyển vị Claisen

Khi ở nhiệt độ 200°C, allyl phenyl ete chuyển gần như hoàn toàn về o-allyl phenol.

Cơ chế:



Nếu các vị trí ortho bị chiếm chỗ thì chuyển vị về para.



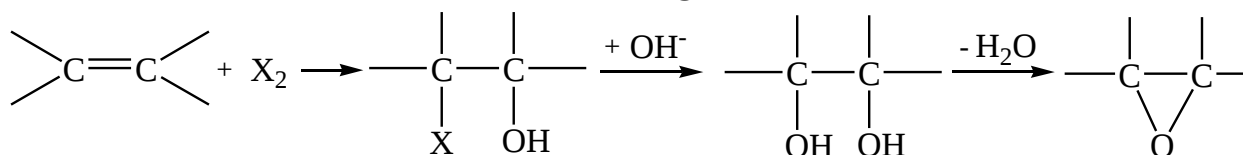
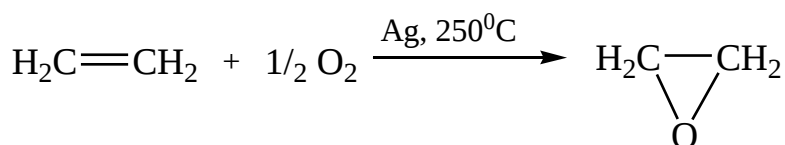
### 3.5. Giới thiệu riêng các ete

#### 3.5.1. Dietyl ete: $C_2H_5 - O - C_2H_5$

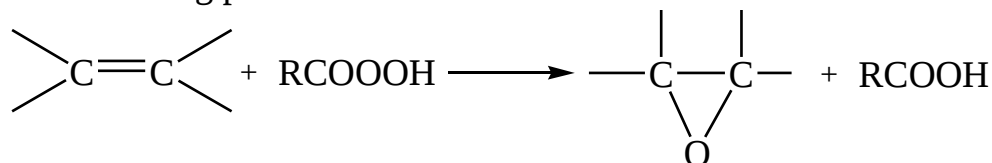
- Chất lỏng không màu có mùi đặc trưng, nhẹ, dễ cháy, dễ bay hơi.
- Làm dung môi, chất gây mê trong y học
- Dễ lâu dễ bị oxi hóa nên khi chưng cất dễ nổ
- Dietyl ete tuyệt đối thu được bằng cách chưng cất ete +  $H_2SO_4$  và sau đó đựng trong bình kín có chứa Na kim loại.

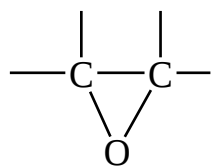
#### 3.5.2. Etylen oxyt (oxiran, epoxit)

- Điều chế:

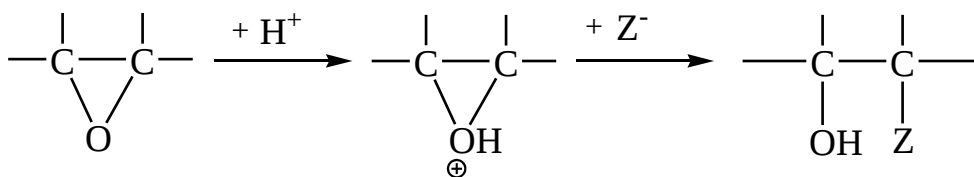


Oxi hóa bằng peraxit:





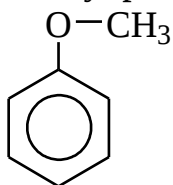
là chất có hoạt tính mạnh nên dễ tham gia phản ứng mở vòng.  
Phản ứng mở vòng có thể xúc tác bằng  $H^+$ .



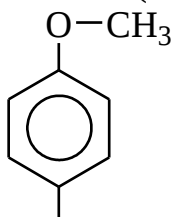
Tác nhân mở vòng là: HOH; R – OH; HX; RMgX

### 3.5.3. Các ete khác

- Metyl phenyl ete (Anizol)

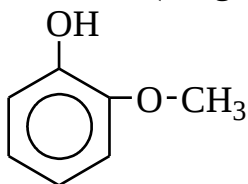


- Anetol (tinh dầu quả hồi)



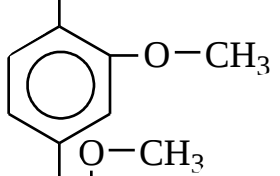
HC=CH-CH<sub>3</sub>

- Gaiacol (tổng hợp chất vani)



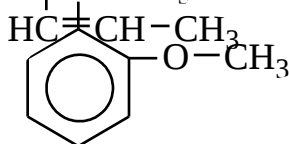
- Euganol (1-hydroxi-2-metoxi-4-allylbenzen)

OH Thành phần chủ yếu của tinh dầu cây đinh hương và hương nhu.



- Veretrol

Veretrol dùng để tổng hợp ancaloit papaverin.



Chất lignin của gỗ cũng được tổng hợp trên cơ sở các metyl phenyl ete, do đó mà khi chưng cất than gỗ các ancol metylic sinh ra.

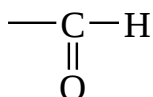
## CHƯƠNG IV: HỢP CHẤT CACBONYL (ANDEHYT VÀ XETON)

### 4.1. Cấu tạo, phân loại, danh pháp

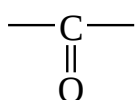
#### 4.1.1. Cấu tạo

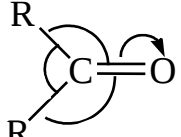
Hợp chất cacbonyl (hợp chất oxo) là những hợp chất hữu cơ trong công thức có nhóm hóa  $\text{>C=O}$  trị II.

- Nếu là anđehyt:



- Nếu là xeton:



Các R  góc gần bằng  $120^\circ$ , phân cực mạnh tại liên kết  $\text{C} = \text{O}$

#### 4.1.2. Danh pháp

##### 4.1.2.1. Đối với anđehyt

a. Tên IUPAC

- Tên hydrocarbon tương ứng + al

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ : propanal

- Nếu có đồng phân thì đánh số mạch chính với C số 1 là  $-\text{CHO}$

$\begin{array}{ccccccc} & 4 & & 3 & & 2 & & 1 \\ & & & & & & & \\ \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CHO} & \text{3-metylbutanal} \\ & & | & & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & & & & \end{array}$

$\begin{array}{ccccccc} & 5 & & 4 & & 3 & & 2 & & 1 \\ & & & & & & & & & \\ \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{C} \equiv \text{C} & - & \text{CHO} & \text{4-metylpen-2-in-1-al} \\ & & | & & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & & & & \end{array}$

b. Tên thông thường

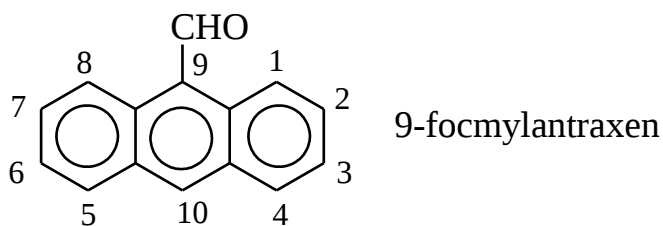
Đọc từ tên thông thường của axit cacboxylic tương ứng

$\text{CH}_3 - \text{CHO}$ : anđehyt axetic

$\text{HCHO}$ : anđehyt fomic

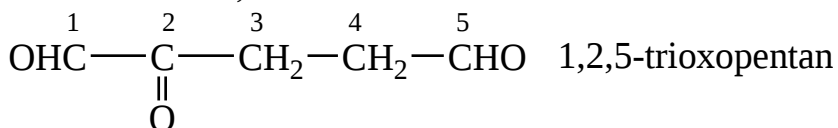
Chú ý: Trường hợp phức tạp xem  $-\text{CHO}$  là nhóm thế (Focmyl)

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHO}$ : Focmylbenzen (benzanđehyt)



Ngoài ra, C = O còn được đọc là nhóm oxo

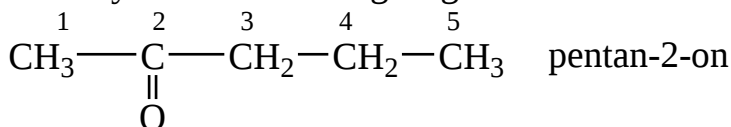
OHC – CHO: 1,2-đioxoetan



#### 4.1.2.2. Đối với xeton

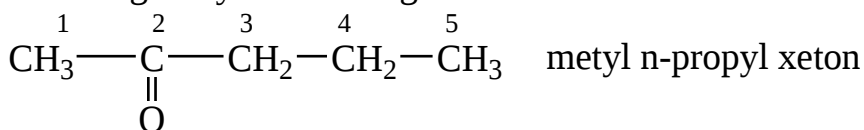
a. Tên IUPAC

- Tên hydrocarbon tương ứng + on



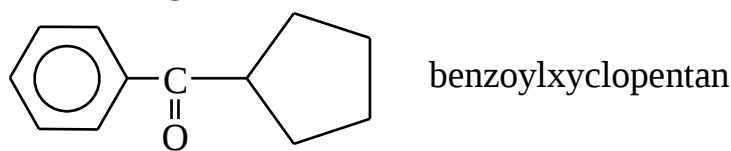
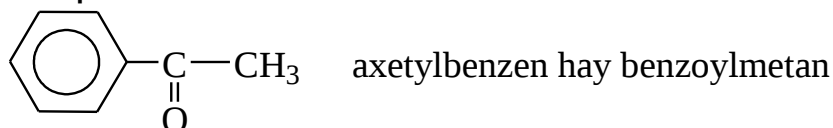
b. Tên thông thường

Tên các gốc hydrocarbon gắn với nhóm oxo + xeton



Để đọc xeton phức tạp:

Ví dụ:



Ngoài ra, C = O còn được đọc là nhóm oxo (tương tự như trường hợp anđehyt).

## 4.2. Tính chất vật lý

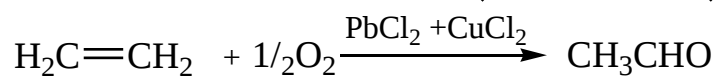
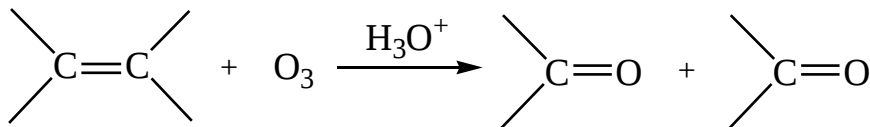
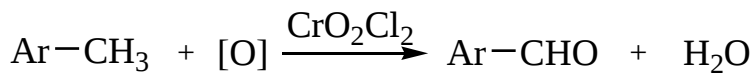
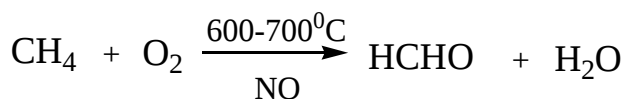
- Do nhóm cacbonyl phân cực tốt nên so với ete, dẫn xuất halogen, hydrocarbon có phân tử lượng tương tự, anđehyt và xeton có nhiệt độ sôi cao hơn.

- Tuy nhiên, do không có liên kết Hydro nên có nhiệt độ sôi nhỏ hơn rượu. Nhưng vẫn tạo được liên kết Hydro với nước nên tan tốt trong nước.

## 4.3. Điều chế

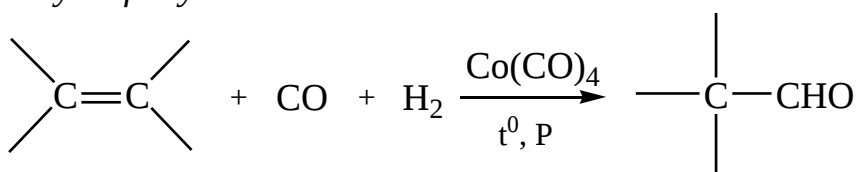
### 4.3.1. Đi từ hydrocarbon

#### 4.3.1.1. Oxi hóa ankan, anken, ankin



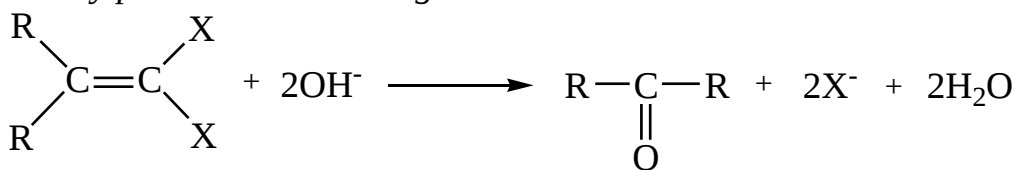
#### 4.3.1.2. Hydrat hóa ankin

#### 4.3.1.3. Hydrofomyl hóa anken

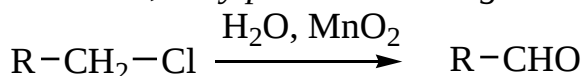


### 4.3.2. Đi từ hydrocacbon

#### 4.3.2.1. Thủy phân dẫn xuất halogen



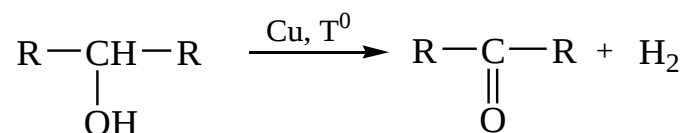
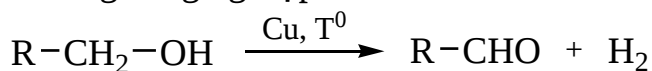
#### 4.3.2.2. Oxi hóa, thủy phân monohalogen



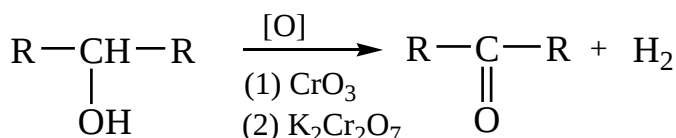
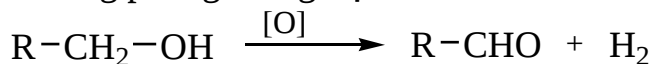
### 4.3.3. Đi từ ancol

Đehydro hóa hay oxi hóa monoancol

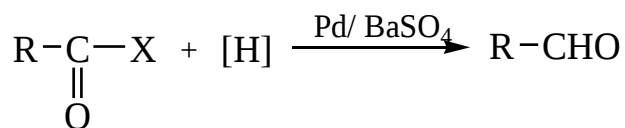
- Trong công nghiệp



- Trong phòng thí nghiệm

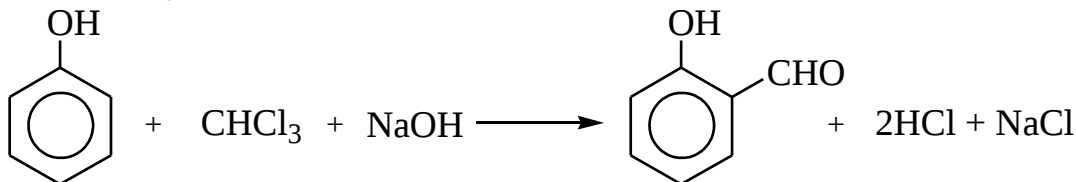


### 4.3.4. Đi từ dẫn xuất của axit cacboxylic

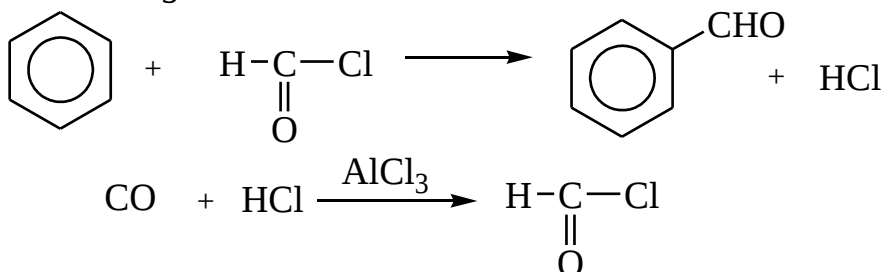


#### 4.3.5. Các phản ứng khác

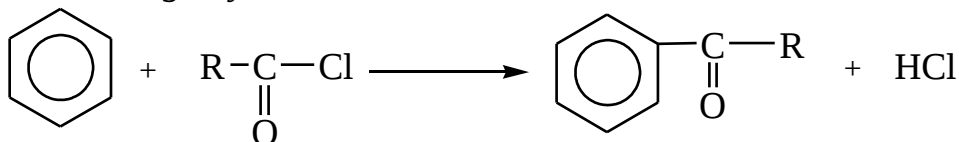
##### 4.3.5.1. Phản ứng Raimo-Timan



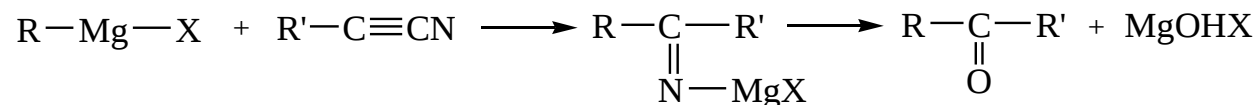
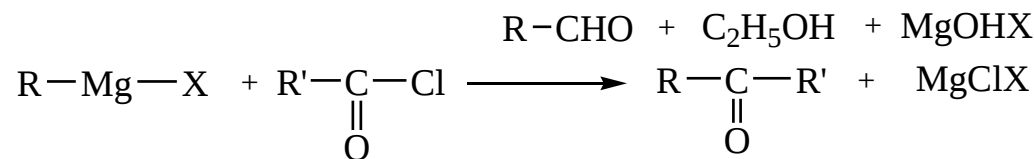
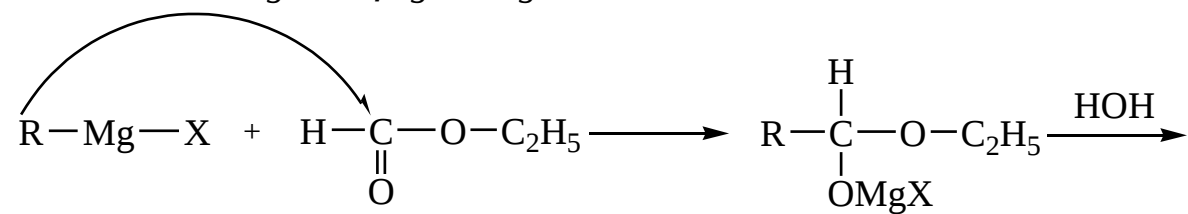
##### 4.3.5.2. Phản ứng Gatteman-Koc



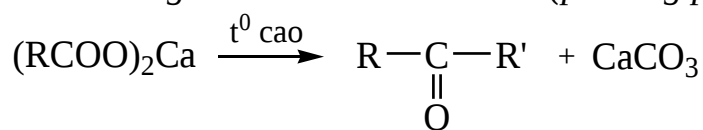
##### 4.3.5.3. Phản ứng Axyl hóa benzen



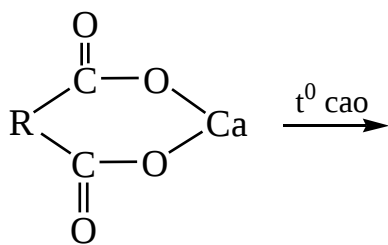
##### 4.3.5.4. Phản ứng tác dụng cơ Mg lên dẫn xuất của axit



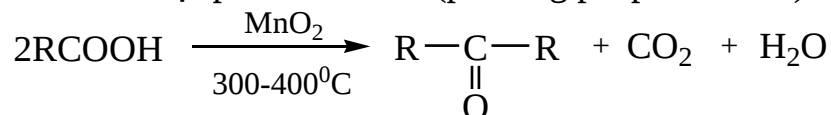
##### 4.3.5.5. Phản ứng đi từ muối axit hữu cơ (phương pháp Piria)







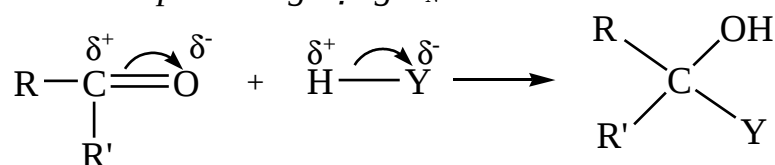
Có thể nhiệt phân RCOOH (phương pháp Sabachie).



### 4.3. Tính chất hóa học

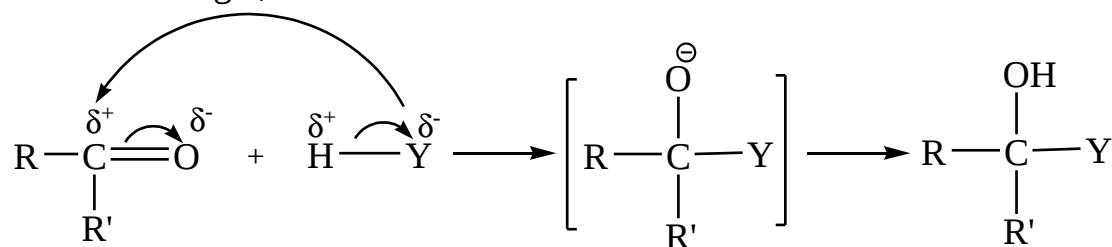
#### 4.3.1. Phản ứng cộng $A_N$ điển hình

##### 4.3.1.1. Cơ chế phản ứng cộng $A_N$ điển hình



HY là: H – OH, H – O – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H – CN, H – SO<sub>3</sub>Na

XY là: R – MgX, – CH = CH – Na



##### 4.3.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến cộng $A_N$

Gốc R càng nhỏ và rút điện tử càng mạnh thì  $A_N$  càng tốt.

Hệ quả:

- R – CHO không vòng thì H – CHO tốt nhất rồi đến mạch C nhỏ hơn.
- R – CHO có vòng và R – CHO không vòng thì R – CHO không vòng tốt hơn.
- xeton kém thua R – CHO.
- xeton thấp tốt hơn xeton cao.

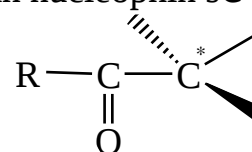
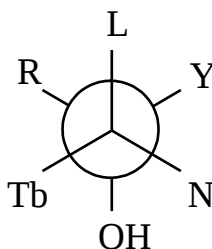
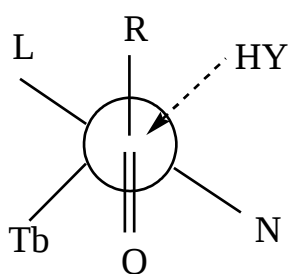
##### 4.3.1.3. Hóa học lập thể của cộng $A_N$

Có cấu trúc phẳng nên phản ứng cộng  $A_N$  có tính đặc thù. Tuy nhiên, nếu nhóm liên kết với một trung tâm bất đối xứng, lúc bấy giờ, phản ứng cộng sẽ tạo ra hai đồng phân quang học không đối quang (Treo và eritro).

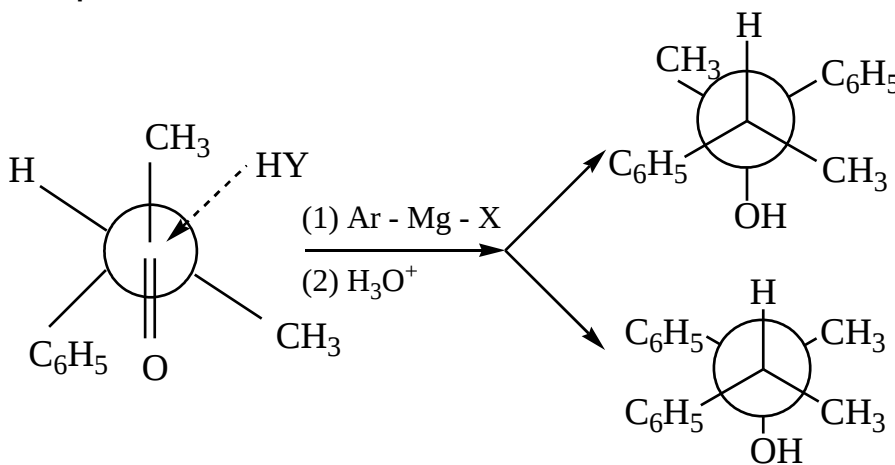
Để dự đoán được đồng phân nào ưu thế ta dùng quy tắc Cram:

- Nếu 3 nhóm thế ở nguyên tử C bất đối đính với C=O có kích thước khác

nhau. Kí hiệu L: lớn, N: nhỏ, Tb: trung bình thì: tác nhân nucleophin sẽ tấn công vào nhóm cacbonyl từ phía ít bị án ngữ không gian nhất.

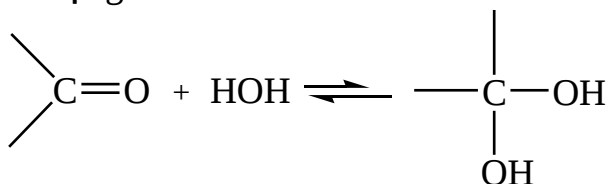


Ví dụ:

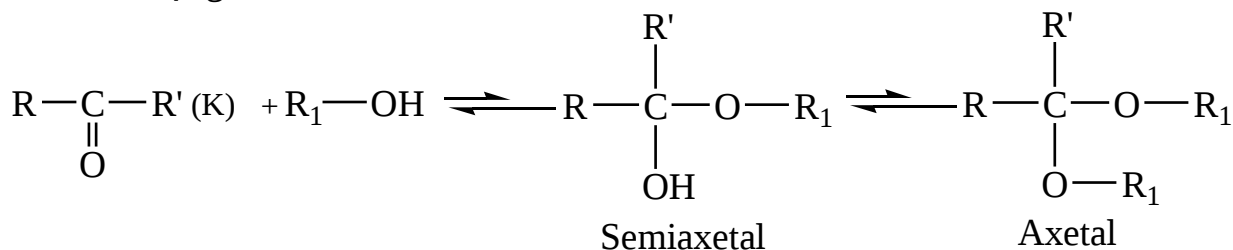


#### 4.3.1.4. Các phản ứng cộng $A_N$ điển hình

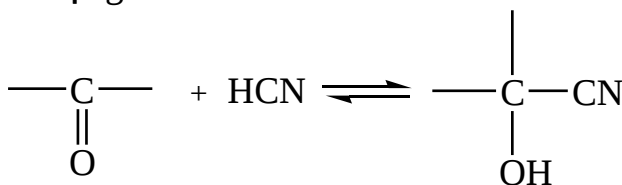
a. Cộng với  $H_2O$



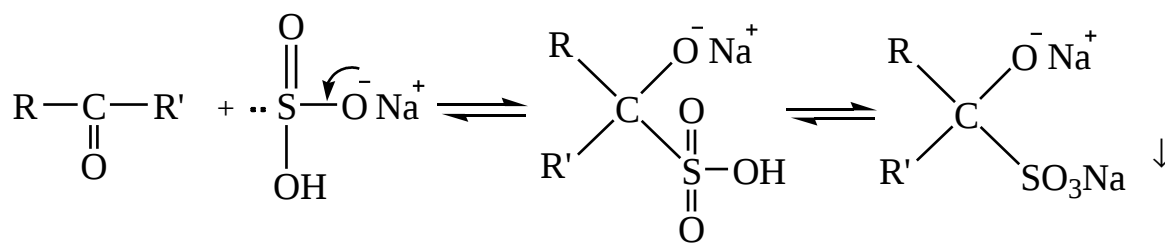
b. Cộng với  $R' - OH$



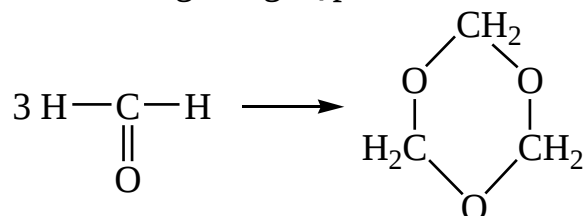
c. Cộng HCN



d. Cộng  $\text{NaHSO}_3$



e. Phản ứng trùng hợp

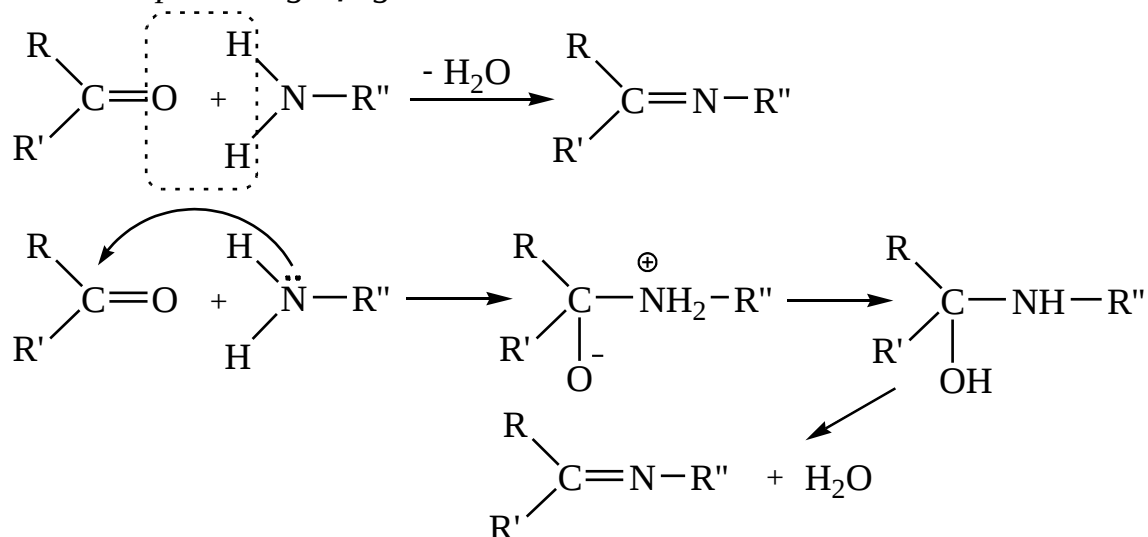


Các RCHO khác cũng có thể trùng hợp ở điều kiện khác nhau.

#### 4.3.2. Phản ứng cộng $A_N$ rồi tách

Các dẫn xuất một lần thế của  $\text{NH}_3$ :  $\text{RNH}_2$  tác dụng với  $\text{C}=\text{O}$

##### 4.3.2.1. Cơ chế phản ứng cộng $A_N$ rồi tách

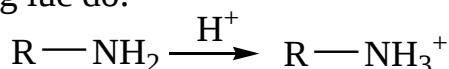


Còn gọi là phản ứng ngưng tụ.

##### 4.3.2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến cộng $A_N$ rồi tách

a. pH của môi trường

- Môi trường axit mạnh  $\text{pH} < 5$ , số phân tử cacbonyl được hoạt hóa tăng lên, nhưng lúc đó:



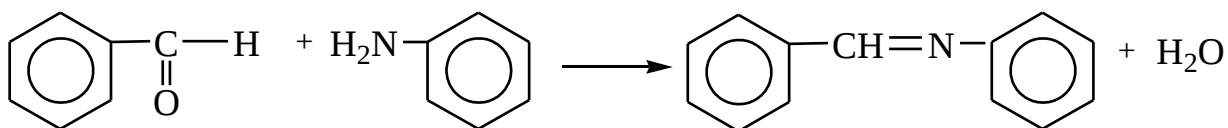
Dẫn đến khả năng nucleophin lại kém.

- Môi trường axit yếu:  $\text{NH}_2-\text{R}$  tương đối tự do nhưng khả năng hoạt hóa nhóm cacbonyl lại kém đi.

Do đó, tùy theo  $\text{R}-\text{NH}_2$  mà ta sử dụng pH thích hợp.

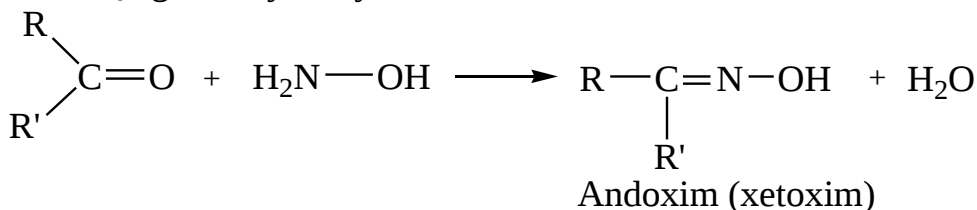
b. Các tác nhân cụ thể

- Tác dụng với amin bậc 1

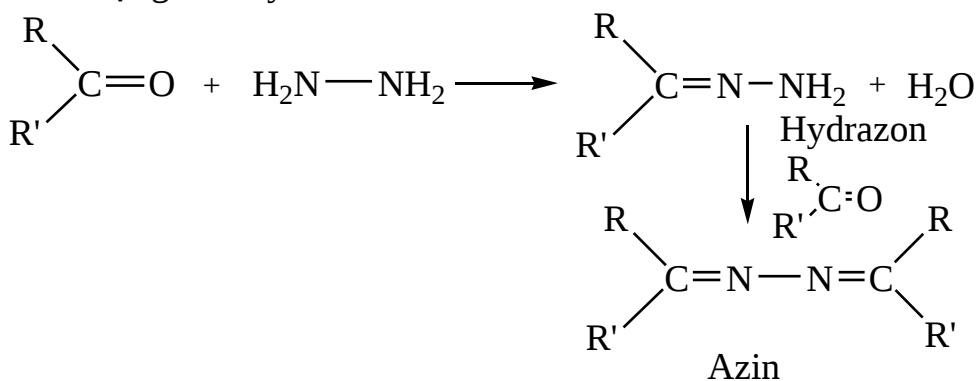


Bazơ Ship  $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{R}'$  thường kém bền dễ thủy phân trong môi trường axit cho ra anđehyt và amin tương ứng. Tuy nhiên  $\text{Ar}-\text{CH}=\text{N}-\text{R}'$  lại bền.

- Tác dụng với Hydroxy Amin  $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$



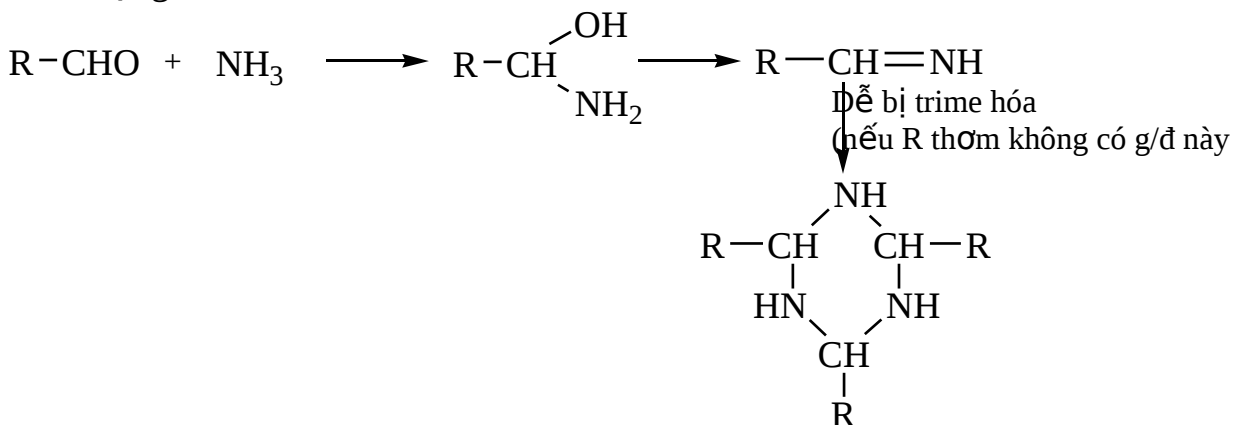
- Tác dụng với Hydrazin



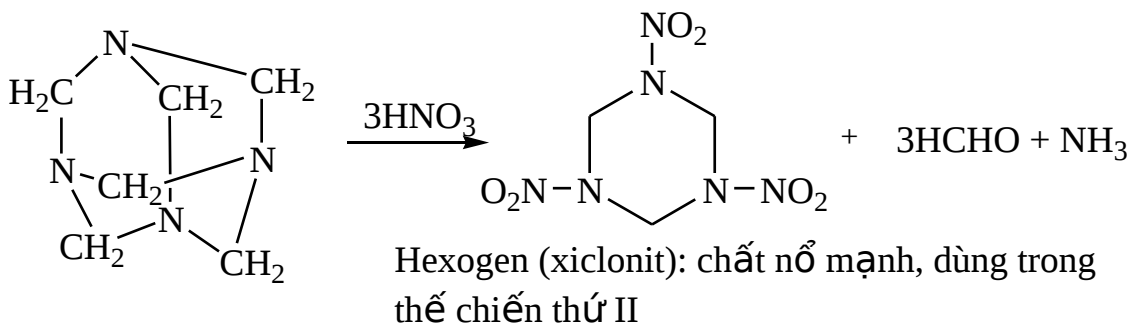
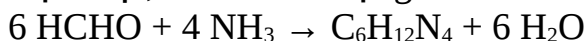
Đối với xeton việc tạo ra xetozin khó khăn hơn. Do đó, đối với xeton thường dừng lại ở Hydrazon. Các hydrazon và azin rắn kết tinh dễ bị thủy phân trong môi trường axit tạo ra lại nhóm cacbonyl, do vậy dùng phản ứng với hydrazin để nhận biết nhóm cacbonyl.

Với các dẫn xuất hydrazin là  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}_2$ , p-nitro phenyl hydrazin, 2,4-dinitrophenyl hydrazin, tạo ra các dẫn xuất Hydrazon tương ứng có các tính chất: rắn kết tinh, dễ bị thủy phân trong môi trường axit cho ra cacbonyl ban đầu là phản ứng đặc trưng để nhận biết nhóm cacbonyl.

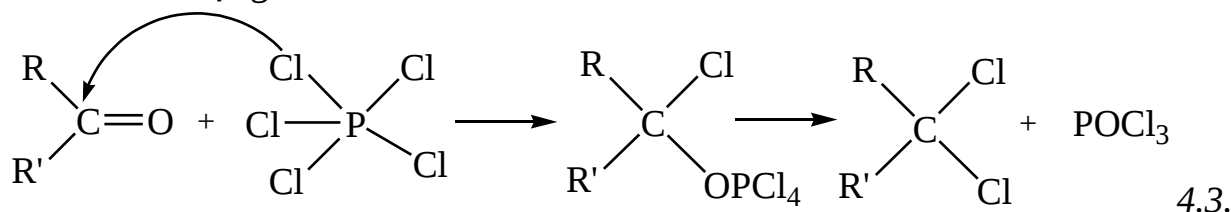
- Tác dụng với  $\text{NH}_3$



Đặc biệt, HCHO tác dụng với NH<sub>3</sub> cho ra urotropin (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)

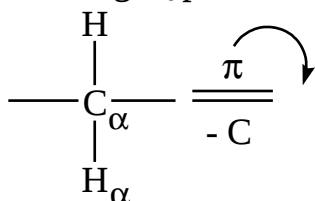


- Tác dụng với PCl<sub>5</sub>



### 2.3. Phản ứng với các hợp chất có nhóm -CH<sub>2</sub>- linh động

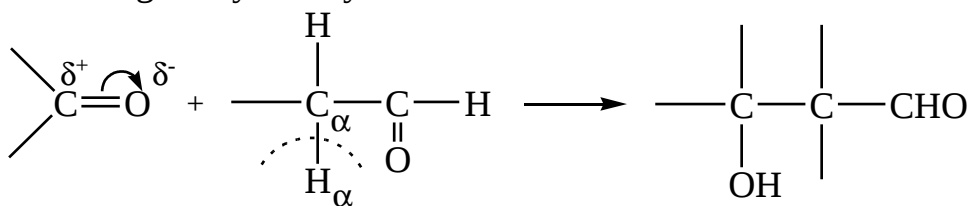
- Những hợp chất có H<sub>α</sub> linh động thì hiệu ứng -C



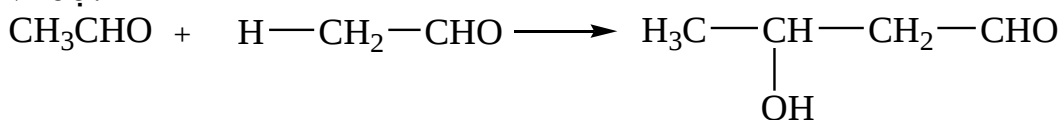
- Phản ứng này được tiến hành như sau

a. Phản ứng andol hóa

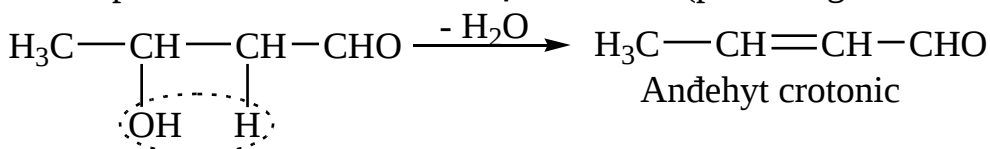
Phản ứng chủ yếu xảy ra với R-CHO



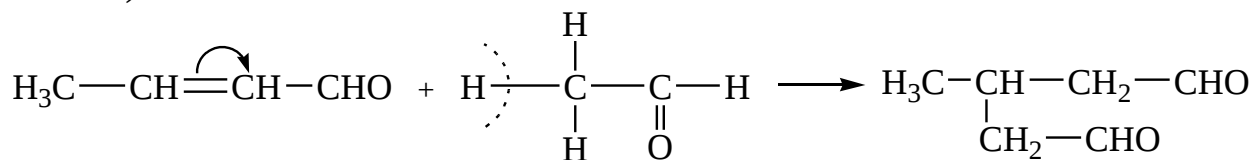
Ví dụ:



b. Sản phẩm andol sinh ra nếu bị tách nước (phản ứng Croton hóa)

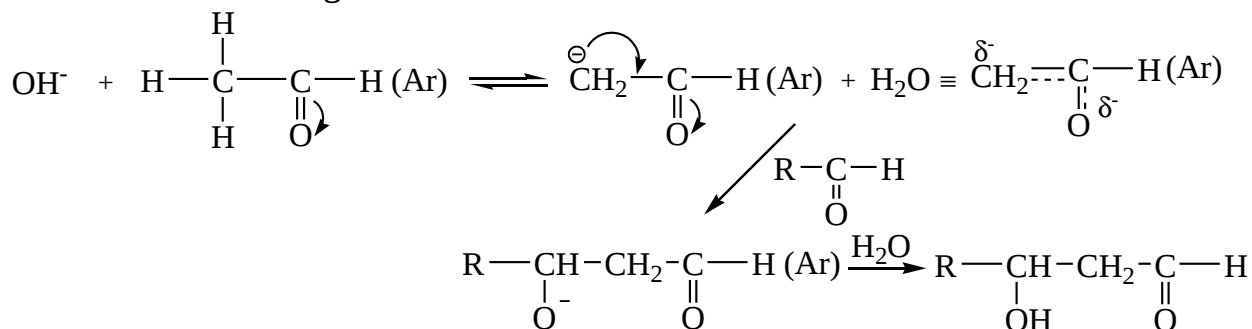


c. Hợp chất crotonic tiếp tục tác dụng với hợp phần metylen (phản ứng Maicōn)

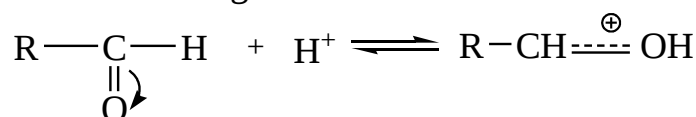


- Cơ chế phản ứng: phản ứng có thể xúc tác bằng  $\text{H}^+$  hay  $\text{OH}^-$

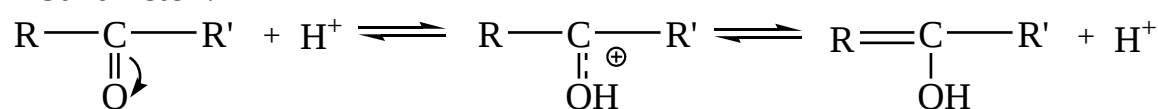
a. Xúc tác bằng  $\text{OH}^-$



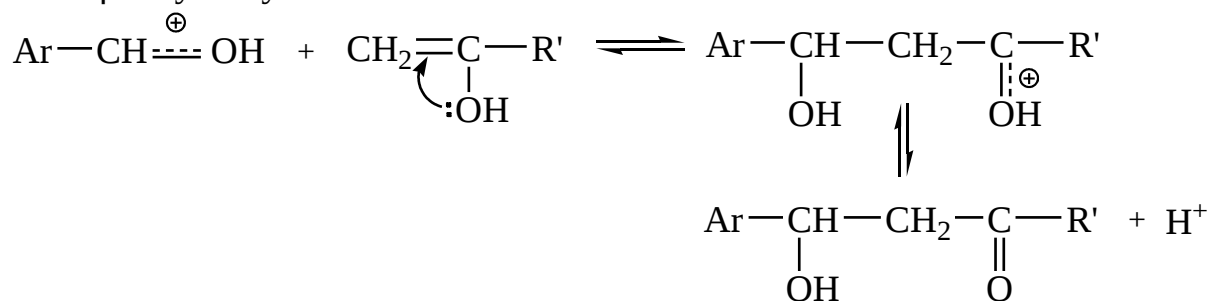
b. Xúc tác bằng  $\text{H}^+$



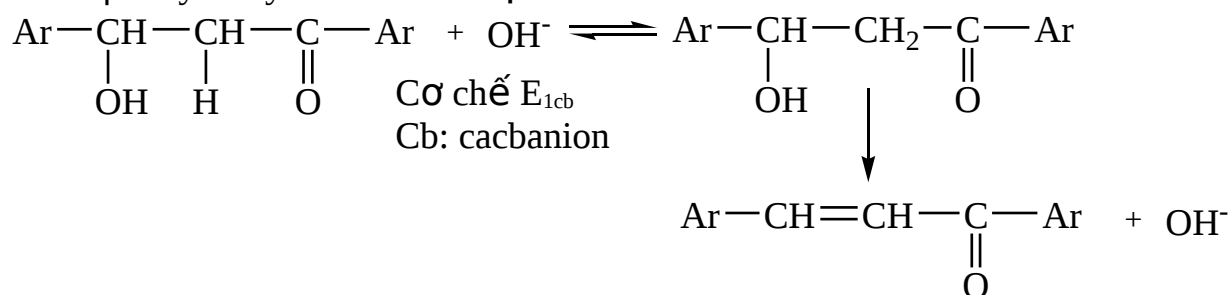
Nếu là xeton:



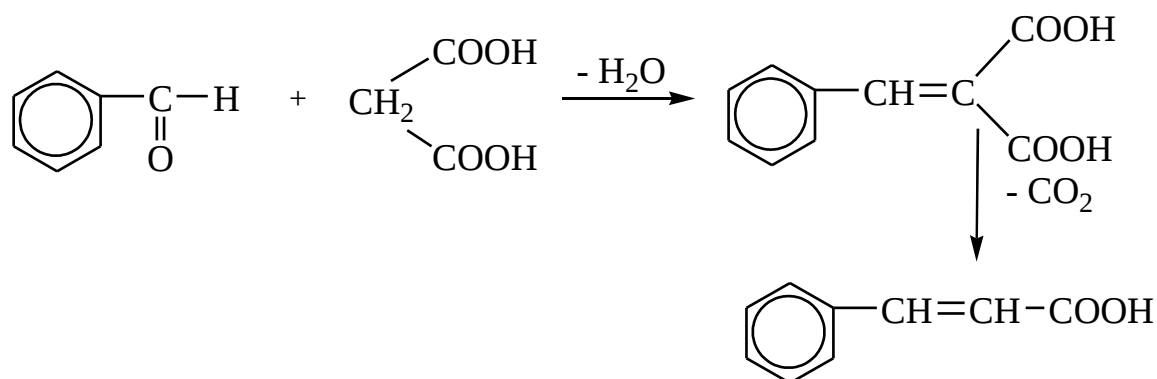
Enol sẽ cộng vào anđehyt đã được hoạt hóa, phản ứng cộng bị tách  $\text{H}^+$  thành  $\beta$ -hydroxyxeton



$\beta$ -hydroxyxeton sinh ra bị tách nước:

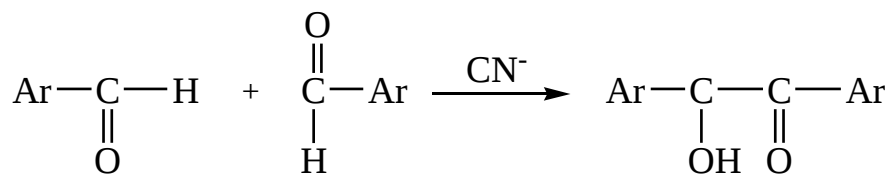




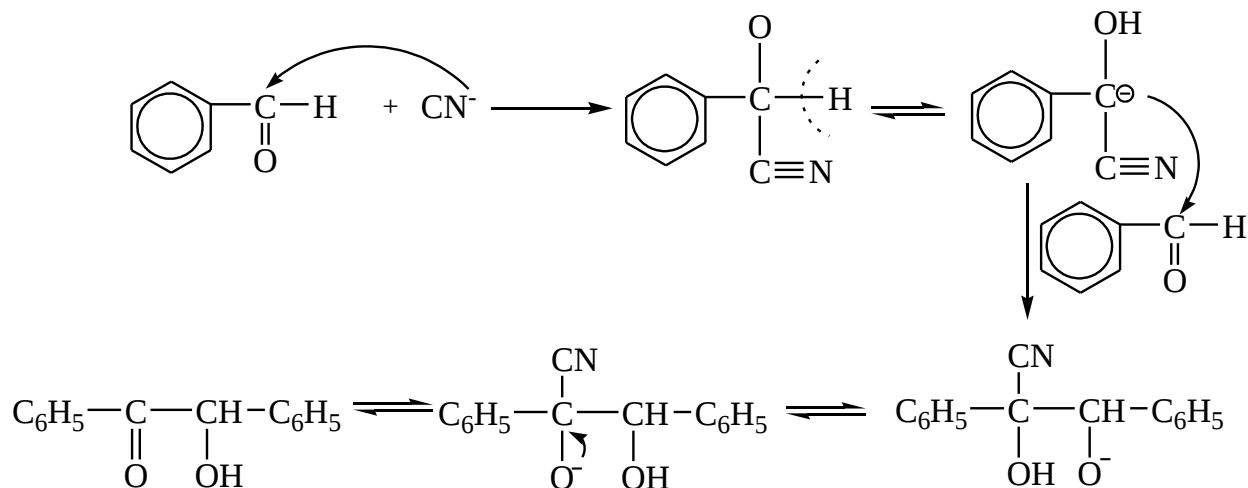


### Phản ứng benzoin hóa

Ar-CHO và thơm khác khi có mặt  $\text{CN}^-$  tham gia phản ứng tương tự andol về hình thức.

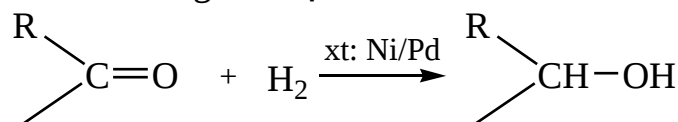


Cơ chế:

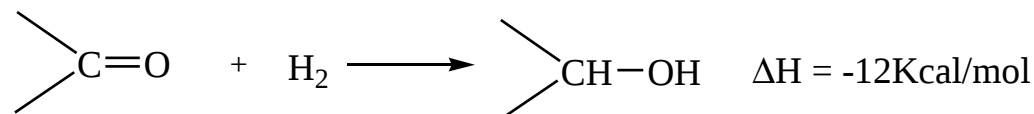
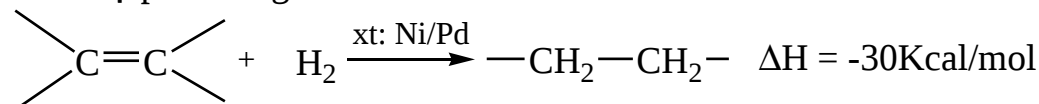


### 4.3.2.4. Phản ứng khử hóa và oxi hóa

#### 4.3.2.4.1. Phản ứng khử tạo andol



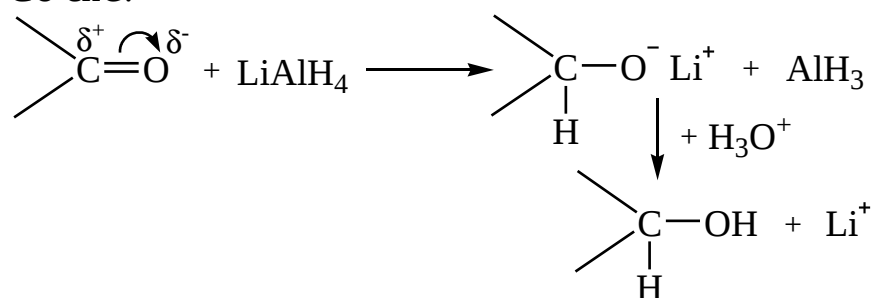
Mức độ phản ứng kém hơn vào nối đôi C=C



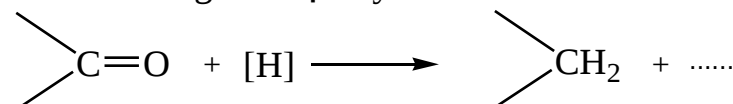


Chất khử tốt là  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{AlH}_4^- \equiv \text{H}^-\text{AlH}_3$

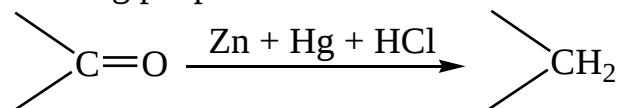
Cơ chế:



#### 4.3.2.4.2. Phản ứng khử tạo hydrocarbon

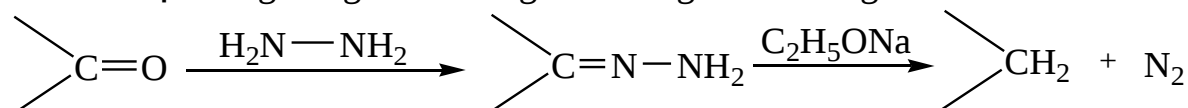


a. Phương pháp Clemensen



b. Phương pháp Kizne – Vonfo

Được dùng khi gốc R không bền trong môi trường axit.

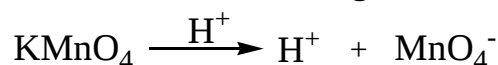


#### 4.3.2.4.3. Phản ứng oxi hóa tạo -COOH

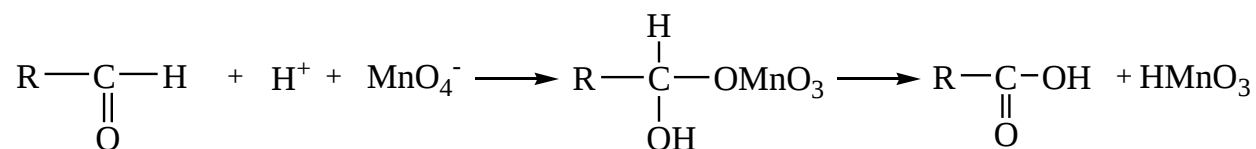
a. Tác nhân oxi hóa có thể là:

- Thuốc thử Tollen ( $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$  dư)
- Thuốc thử Fehling (phức  $\text{Cu}^{2+}$  với ion tartrat)
- Thuốc thử Benedic (phức  $\text{Cu}^{2+}$  với ion citrat)
- Dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- Dung dịch  $\text{KMnO}_4$

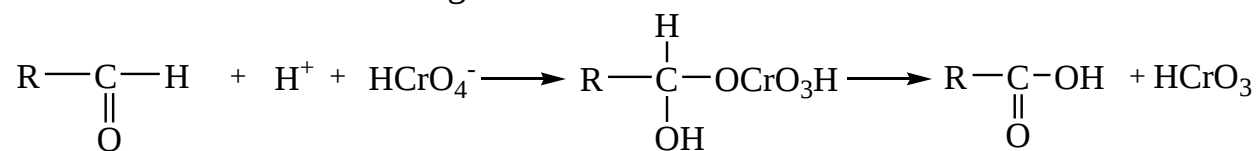
b. Cơ chế oxi hóa bằng  $\text{KMnO}_4$



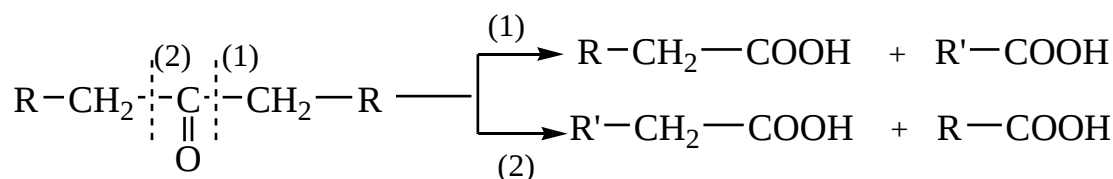
Với  $\text{HMnO}_4$



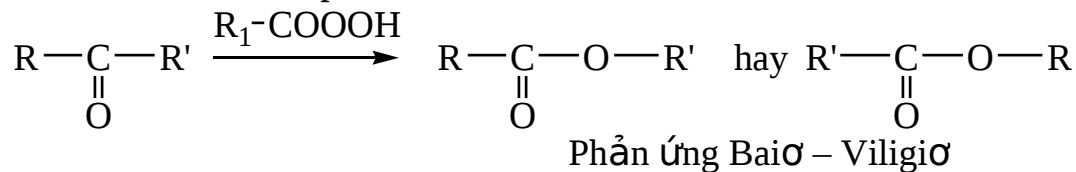
c. Cơ chế oxi hóa bằng  $\text{H}_2\text{CrO}_4$



Với xeton chỉ bị oxi hóa khi đun nóng mạnh với các chất oxi hóa rất mạnh, lúc đó:

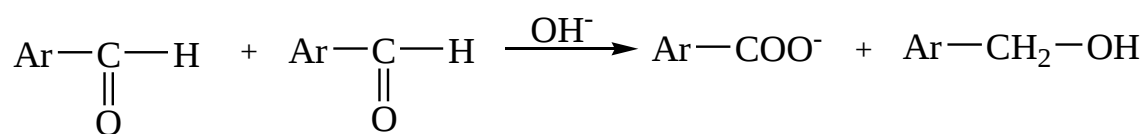


Nếu chất oxy hóa là peraxit thì:

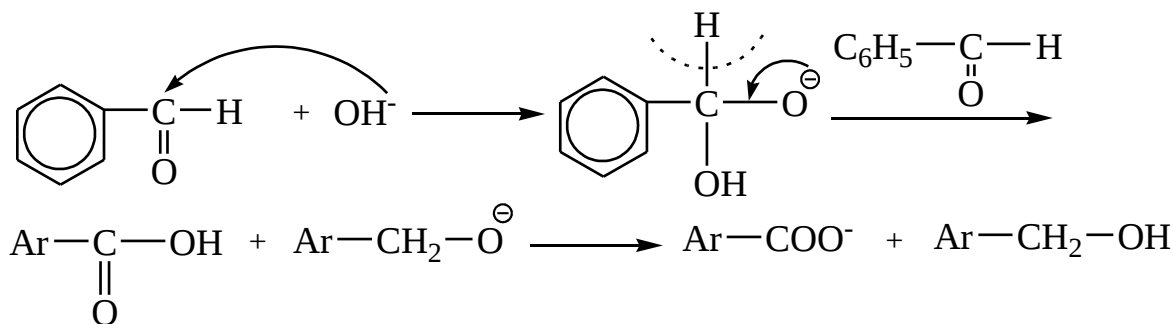


c. Phản ứng oxy hóa khử dị hóa

Phản ứng Cannizaro:



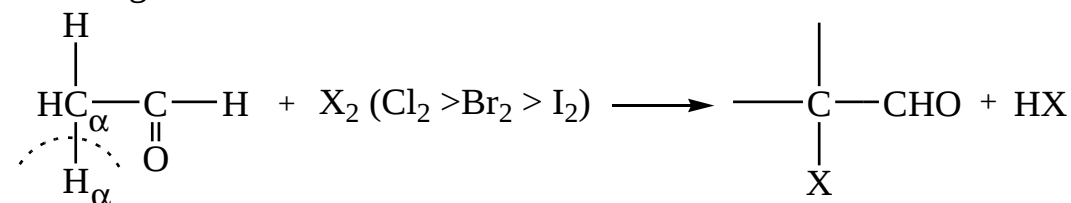
Cơ chế:



4.3.

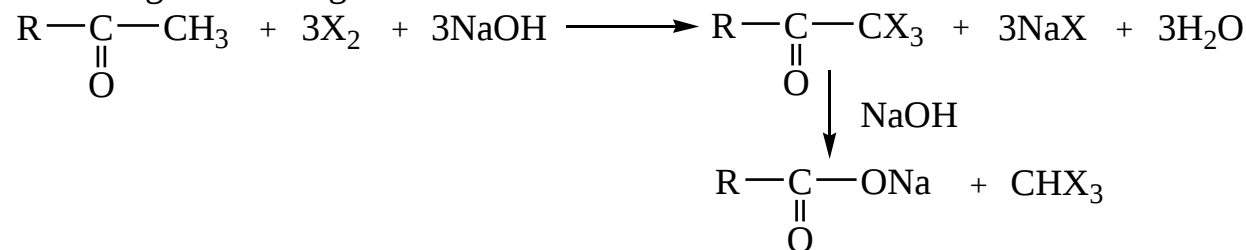
#### 2.4.4. Phản ứng ở gốc R

a. Halogen hóa ở  $\text{H}_\alpha$



Quá trình enol hóa xúc tác bằng  $\text{H}^+$  hay  $\text{OH}^-$ .

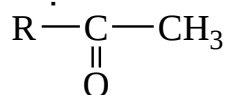
Nếu dùng môi trường  $\text{OH}^-$



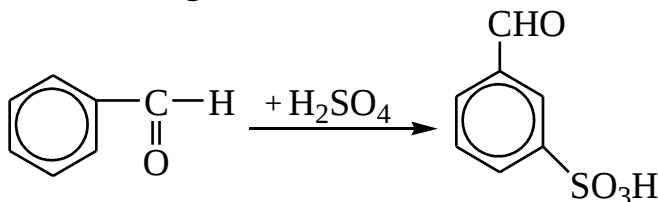
Trong thực tế:

- Halogenoc:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CHI}_3$  được điều chế từ axeton, ancol etylic

-  $\text{CHI}_3$  kết tủa vàng sáng, ít tan trong nước, có mùi đặc trưng dùng nhận biết nhóm cacbonyl có dạng:



b. Phản ứng thế  $\text{S}_\text{E}$  ở nhân thơm



#### 4.4. Giới thiệu các hợp chất điển hình

##### 4.4.1. HCHO

HCHO có lượng nhỏ khi đốt cháy không hoàn toàn nhiều chất hữu cơ như gỗ, đường, than, hydrocacbon... Vì vậy trong khói bếp có một ít HCHO làm cho khói có tính sát trùng.

Dung dịch 40% HCHO trong nước gọi là fomcon hay fomalin. HCHO là chất khí, có mùi xốc. Do tính độc đối với vi khuẩn, do đó HCHO làm chất sát trùng, tẩy uế. HCHO làm biến tính protit, biến protit thành chất đàn hồi nên được dùng trong việc chuẩn bị các mẫu giải phẫu.

HCHO còn được dùng trong ngành công nghiệp nhựa tổng hợp (nhựa Bakelit, nhựa cacbanoit, ure fomandehyt), dùng trong công nghiệp tổng hợp phẩm nhuộm.

##### 4.4.2. $\text{CH}_3\text{CHO}$

$\text{CH}_3\text{CHO}$  được điều chế từ axetylen, etylen và ancol etylic.

Là nguyên liệu để điều chế  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , etyl axetat.

Những R – CHO béo có  $\text{H}_\alpha$  không tham gia phản ứng Cannizaro vì trong dung dịch  $\text{OH}^-$  phản ứng andol chiếm ưu thế, sẽ tham gia phản ứng oxi hóa-khử lẫn nhau tạo thành este nếu có xúc tác nhôm ancolat hoặc Titan ancolat (tức là không phải bazơ mạnh).

##### 4.4.3. Axeton

Điều chế trong công nghiệp:

- Cất khan gỗ
- Nhiệt phân Canxi axetat
- Đề hydro hóa ancol bậc 2 tương ứng
- hydrat hóa propylen trong công nghiệp dầu mỏ
- Oxi hóa Cumen
- Lên men gluxit nhờ vi khuẩn *Bacillus acetobutylicus*

Axeton là nguyên liệu quan trọng tổng hợp các chất hữu cơ như clorofoc, iodofoc, metyl metacrylic...

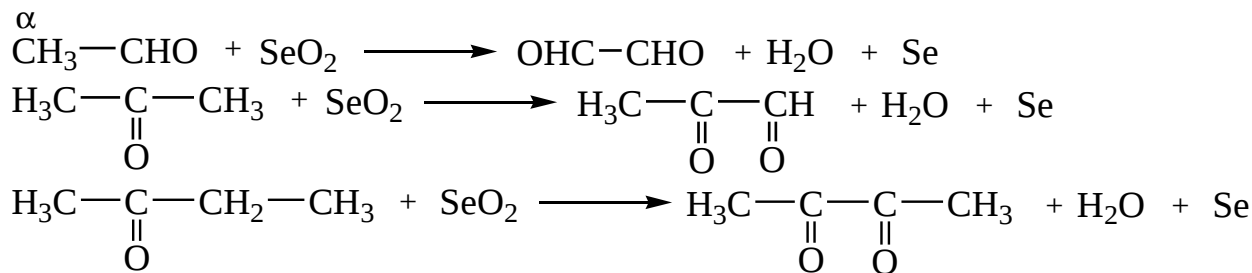
## 4.5. Hợp chất Poliacbonyl

### 4.5.1. Hợp chất điacbonyl

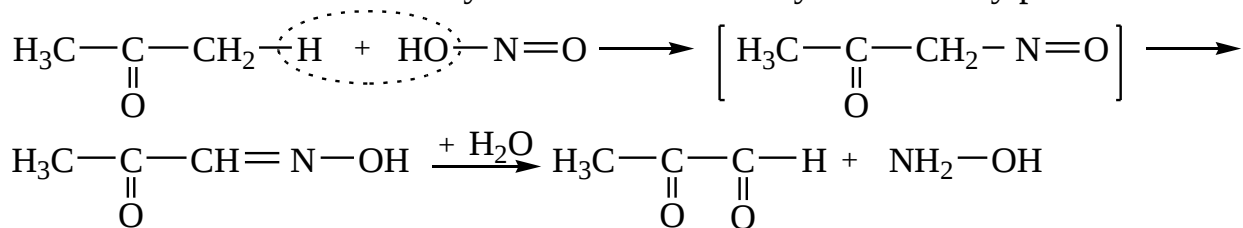
#### 4.5.1.1. Hợp chất 1,2-điacbonyl

##### a. Điều chế

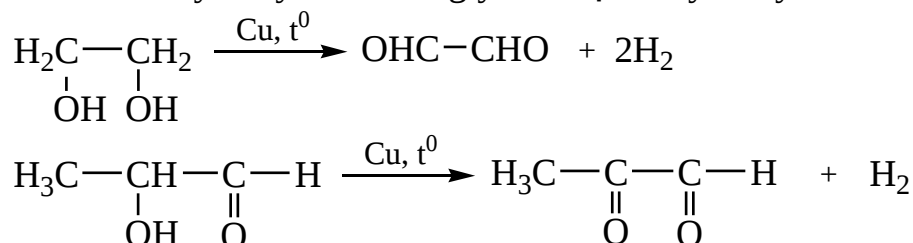
- Oxi hóa nhóm  $-\text{CH}_2-$  của monocarbonyl



- Oxim hóa nhóm  $\alpha$ -metylen của monocarbonyl sau đó thủy phân



- Oxi hóa hay dehydro hóa  $\alpha$ -glycol hoặc  $\alpha$ -hydroxyxeton



##### b. Tính chất hóa học

Do ảnh hưởng của hai nhóm carbonyl kề nhau nên hợp chất 1,2-điacbonyl phản ứng rất cao đặc biệt OHC – CHO (glioxal).

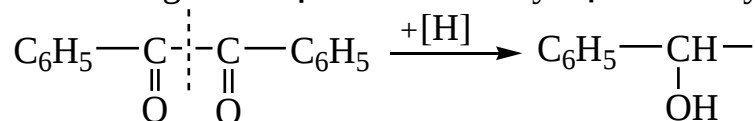
Trừ các hợp chất điacbonyl thơm như diphenylglioxal, còn lại các hợp chất 1,2-điacbonyl tham gia các phản ứng như monocarbonyl (cộng), andol hóa, ngưng tụ...

Ngoài ra chúng còn có các phản ứng riêng đặc trưng cho hai nhóm carbonyl liền nhau.

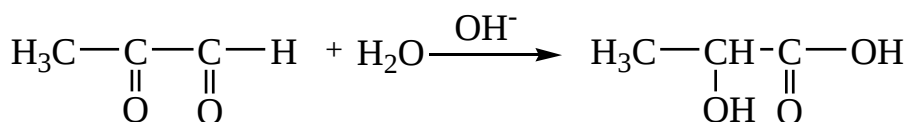
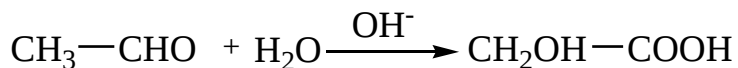
- Phản ứng với  $\text{H}_2\text{O}_2$  làm đứt liên kết giữa hai nhóm  $-\text{C}=\text{O}$



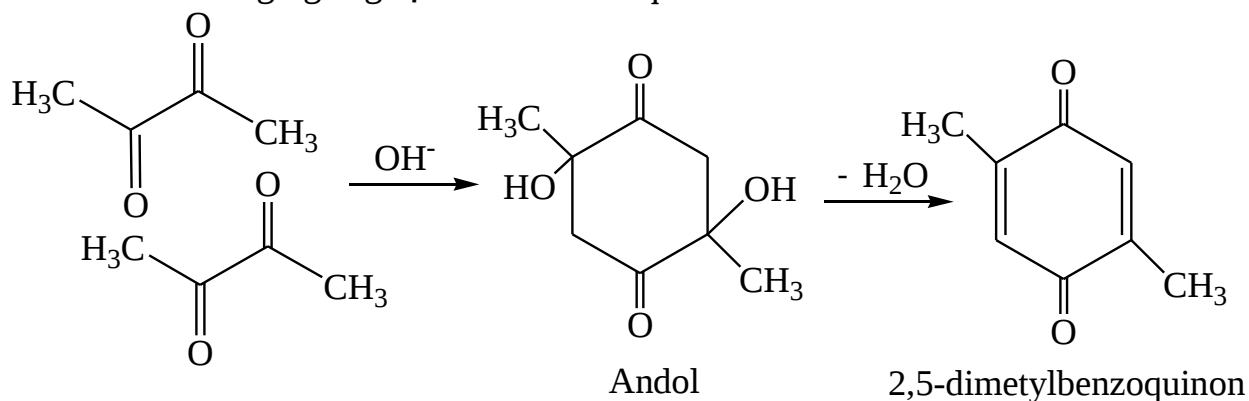
- Phản ứng khử một nhóm carbonyl tạo thành hydroxyxeton



- Phản ứng Cannizzaro nội phân tử tạo thành  $\alpha$ -hydroxyaxit, phản ứng này chỉ xảy ra đối với diandehyt hay andehyt xeton.

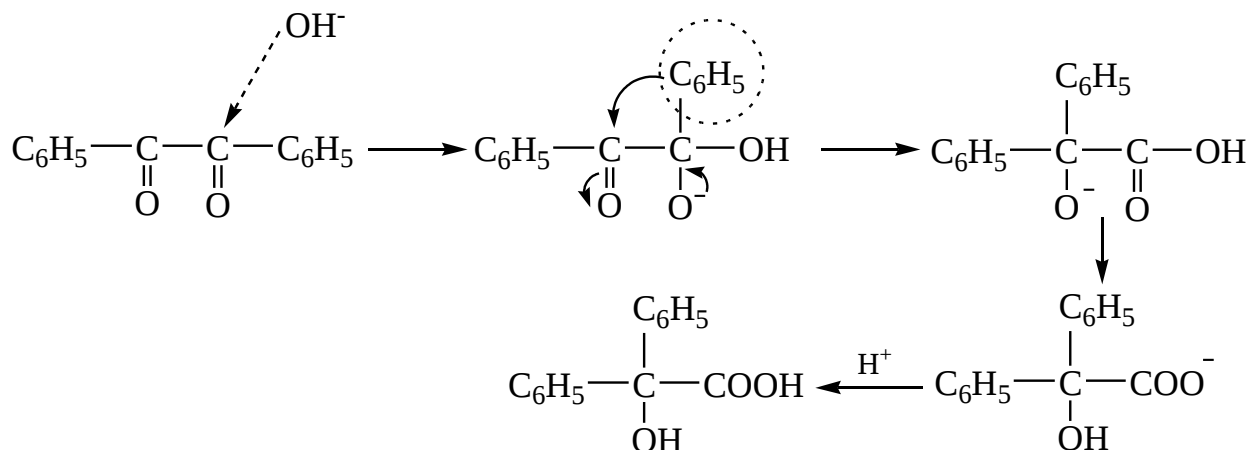


- Phản ứng ngưng tụ Croton thành quinon.

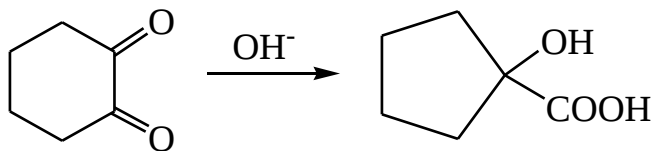


- Chuyển vị benzyl: khi đun nóng diphenylglyoxal trong môi trường kiềm sẽ chuyển vị một nhóm  $\text{C}_6\text{H}_5$  - tạo thành axit  $\alpha$ -hidroxi diphenylaxetic (axit benzilic)

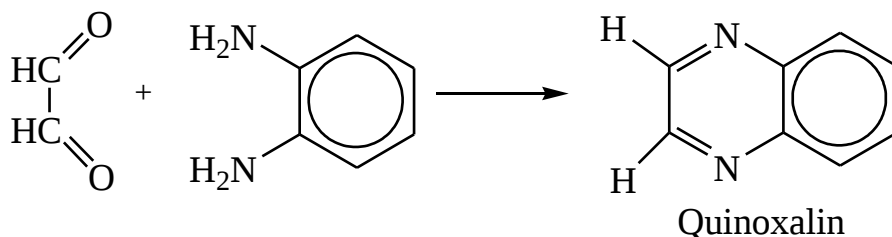
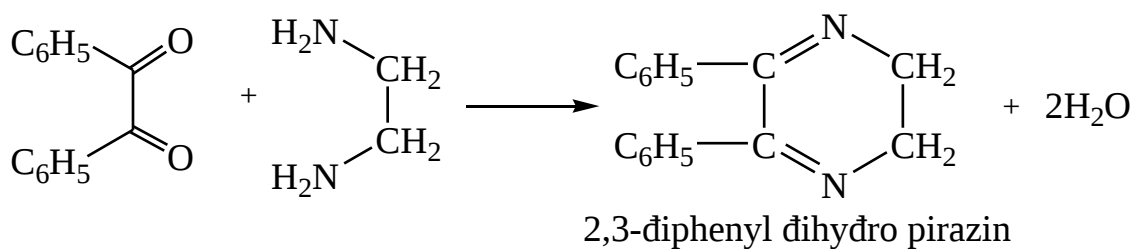
Cơ chế:



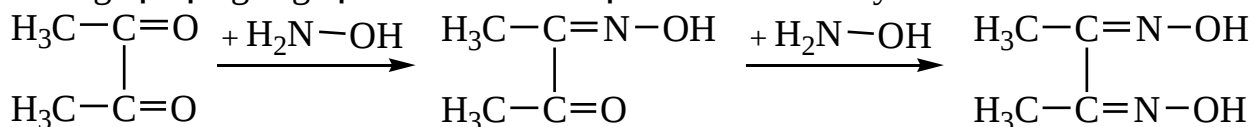
Sự chuyển vị benzylic các đixeton vòng, xảy ra đồng thời với việc thu nhỏ vòng.



- Ngưng tụ với dẫn xuất aminaniac tạo hợp chất dị vòng



Tương tự sự ngưng tụ với  $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$  tạo thành mono hay đioxim



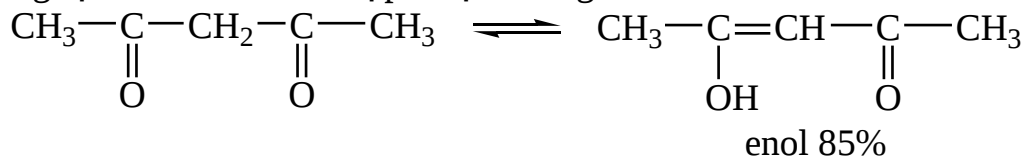
**Điphenyl glioxim dễ dàng tạo phức màu hồng với  $\text{Ni}^{2+}$ , ứng dụng trong phân tích.**

#### 4.5.1.2. Hợp chất 1,3-đicacbonyl

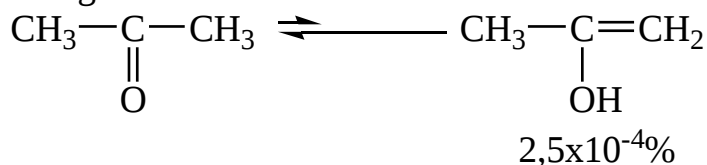
##### a. Cấu tạo

Hợp chất này có thể có diandehyt, xetoandehyt hay đixeton.

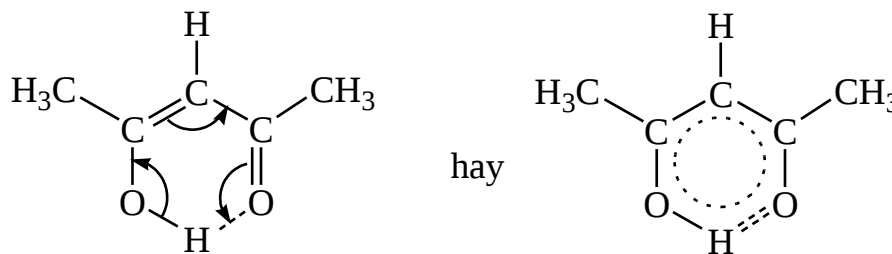
Nhóm  $-\text{CH}_2-$  ở giữa nhóm  $\text{C}=\text{O}$  có độ hoạt động rất cao, làm cho chúng tự ngưng tụ và do đó khó cô lập được chúng.



Trong khi đó:



Vì dạng enol của axetylaxeton xuất hiện sự liên hợp và có liên kết hydro nội phân tử.

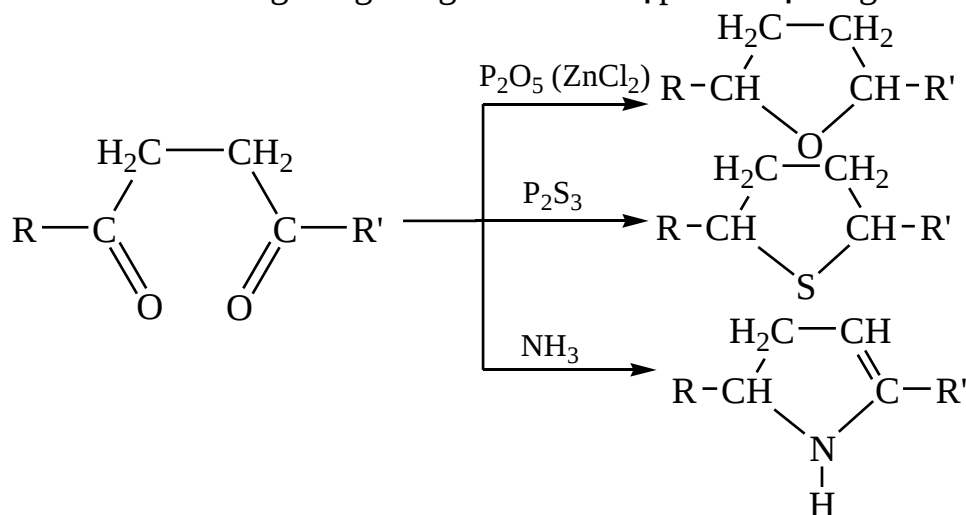


##### b. Tính chất hóa học



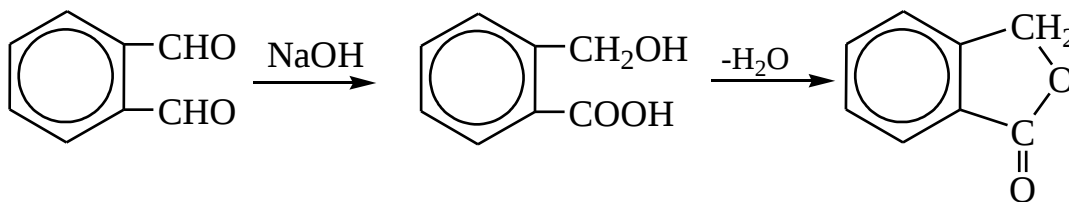
### 4.5.1.3. Hợp chất 1,4-dicarbonyl

a. Phản ứng đóng vòng thành các hợp chất dị vòng

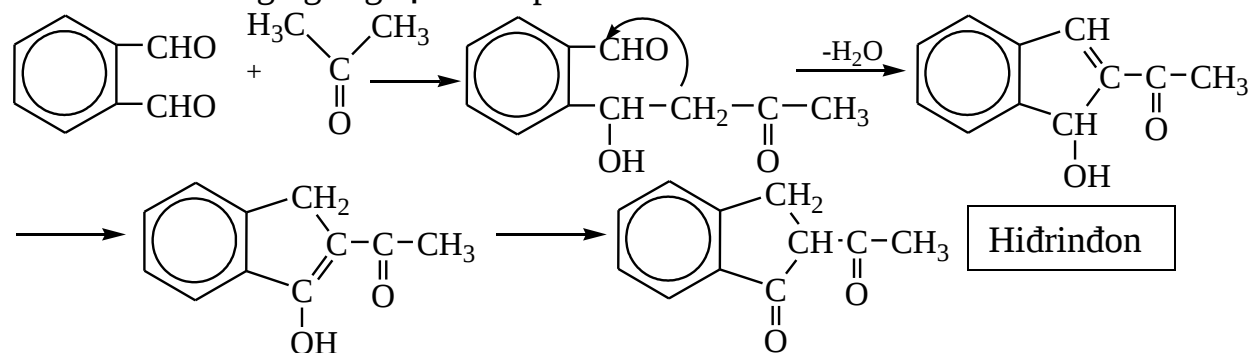


b. Đối với loại thơm (tiêu biểu là andehyt o-phtalic)

- Tham gia phản ứng Cannizaro nội phân tử tạo hydroxyaxit, sau chuyển hóa thành lacton.

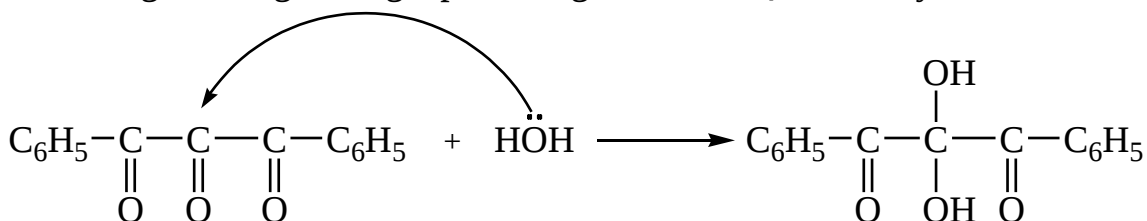


- Phản ứng ngưng tụ của o-phtalic với axeton



### 4.5.2. Hợp chất tricarbonyl

Tính chất của tricarbonyl nói chung không có gì đặc biệt, ngoài trừ 3 nhóm carbonyl gần nhau, làm cho nhóm carbonyl ở giữa có khả năng phản ứng rất cao nên cũng dễ dàng tham gia phản ứng với nước tạo monohydrat.







## CHƯƠNG V: AXIT CACBOXYLIC

### 5.1. Cấu tạo, phân loại, danh pháp

#### 5.1.1. Cấu tạo

Là những hợp chất hữu cơ có nhóm – COOH đính vào gốc hydrocacbon.

#### 5.1.2. Phân loại

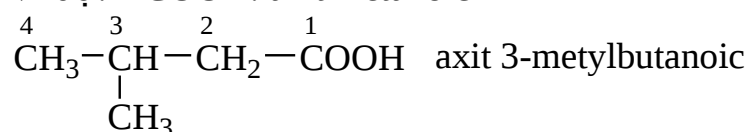
- Theo số nhóm chức -COOH: axit monocarboxylic và axit dicarboxylic
- Theo bản chất gốc R: axit cacboxylic no và axit cacboxylic thơm

#### 5.1.3. Danh pháp

##### 5.1.3.1. Tên IUPAC

Axit + tên hydrocacbon tương ứng (kể cả C của axit) + oic

Ví dụ: HCOOH: axit metanoic



##### 5.1.3.2. Tên gọi khác

Đối với gốc R quá phức tạp, trong đó, axit cacboxylic được gọi là dẫn xuất của thể nguyên tử Hydro của hydrocacbon bằng nhóm cacboxyl.

Axit + tên hydrocacbon tương ứng + cacboxylic

Ví dụ: CH<sub>3</sub>COOH: axit metancacboxylic

##### 5.1.3.3. Tên thông thường

Tên thông thường liên quan đến nguồn gốc tìm ra axit.

Ví dụ: axit fomic, axit axetic, axit stearic.

##### 5.1.3.4. Tên hợp lý

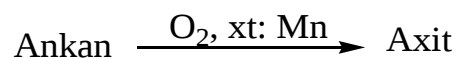
Lấy CH<sub>3</sub>COOH làm chuẩn, những axit khác thế H<sub>α</sub> bằng gốc R.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – CH<sub>2</sub> – COOH: axit phenylaxetic

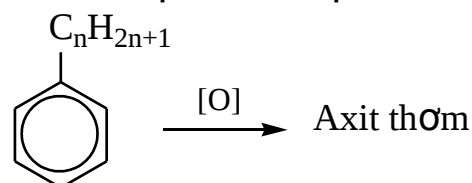
### 5.2. Điều chế

#### 5.2.1. Oxi hóa các hợp chất hữu cơ có bậc oxi hóa thấp hơn ở Carbon

- Ankan:



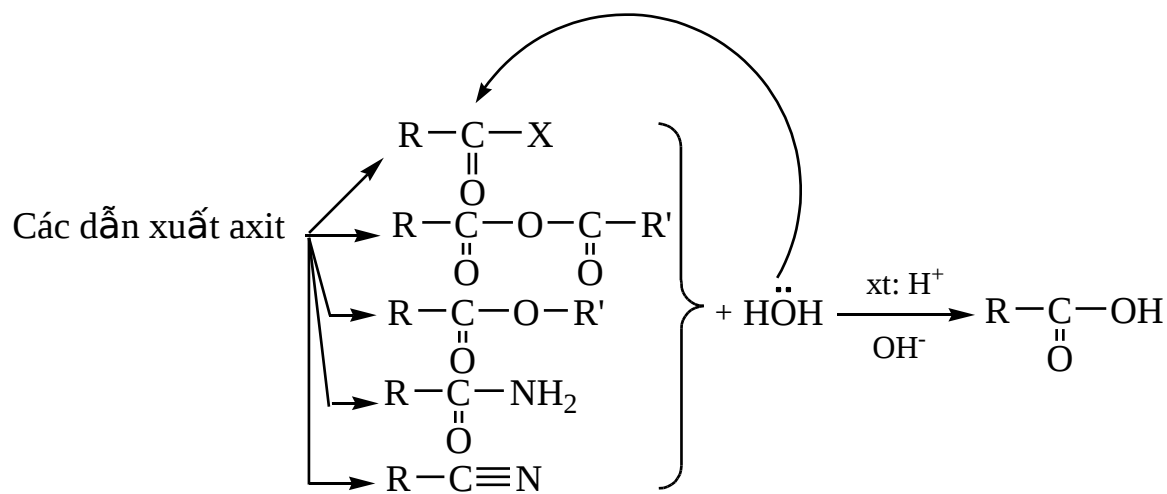
- Anken bị oxi hóa mạnh tại liên kết C=C tạo ra 2 axit



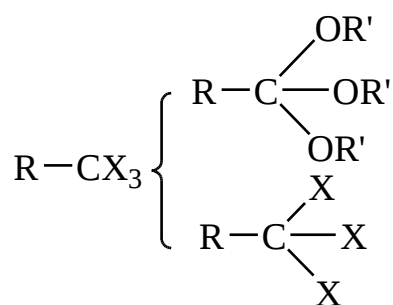
- Ancol bậc 1 hay anđehyt khi bị oxi hóa cho ra axit cacboxylic tương ứng (giữ nguyên mạch)

- Ancol bậc 2 hay xeton khó bị oxi hóa, đứt mạch cacbon cho ra axit cacboxylic.

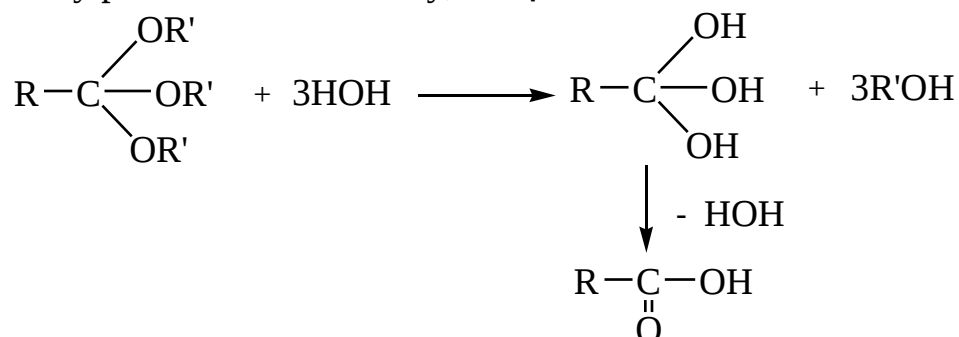
#### 5.2.2. Thủy phân các dẫn xuất axit và dẫn xuất axit octofomic



Các dẫn xuất của axit octofomic là:



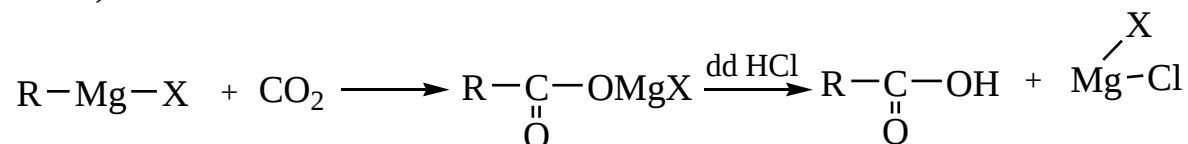
Thủy phân các dẫn xuất này, ví dụ:



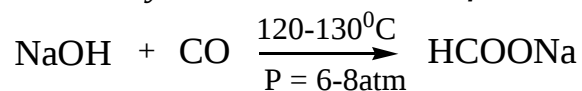
### 5.2.3. Đưa thêm nhóm cacboxyl vào phân tử chất hữu cơ

#### 5.2.3.1. Cacboxyl hóa cơ kim

Đây là phương pháp quan trọng điều chế axit cacboxylic trong phòng thí nghiệm và đặc biệt điều chế axit có đồng vị  $\text{C}^{14}$  trong nhóm  $-\text{COOH}$  (dùng  $^{14}\text{CO}_2$ ).

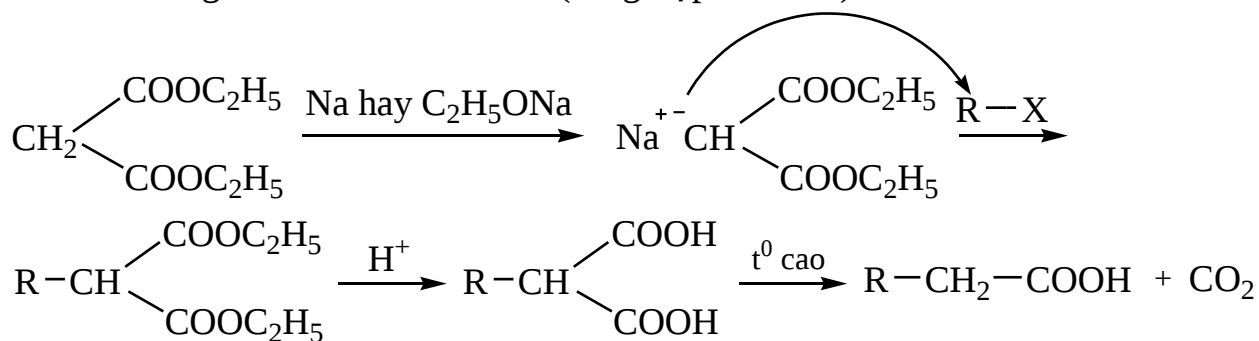


#### 5.2.3.2. Cacboxyl hóa ancolat kim loại



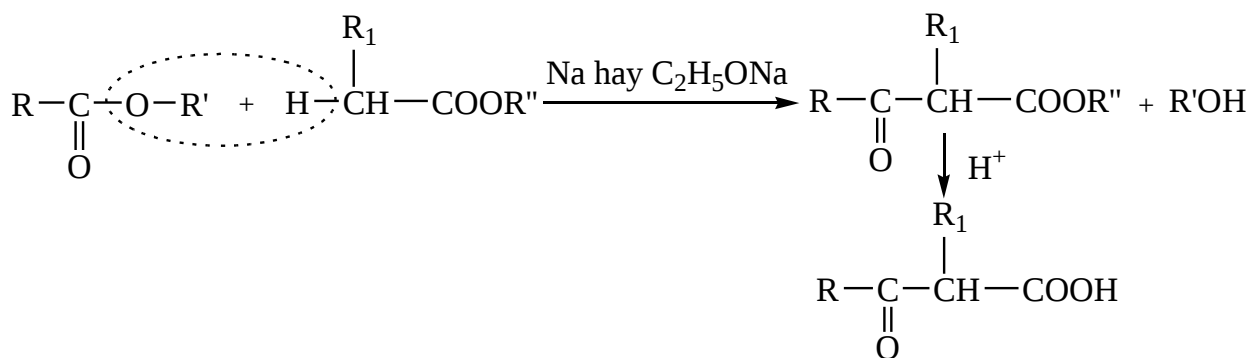
## 5.2.3.2. Tổng hợp tăng mạch cacbon các axit monocarboxylic

## a. Dùng este của axit malonic (tổng hợp malonic)

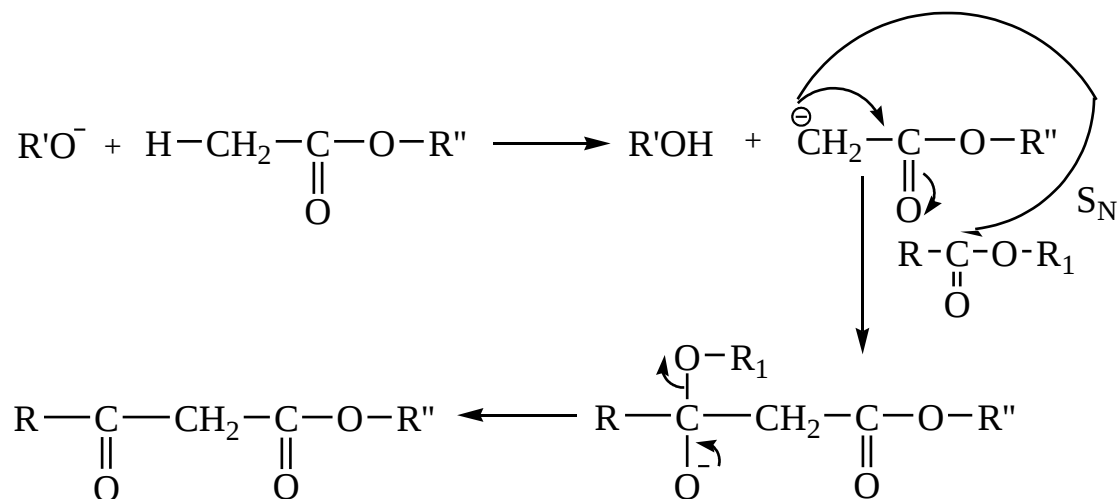


## b. Phản ứng ngưng tụ este (phản ứng Claisen)

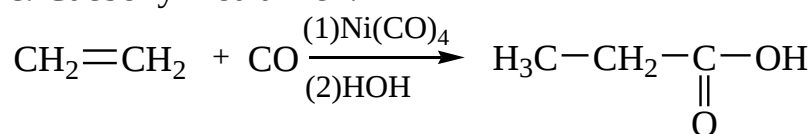
Khi cho tác dụng Na hay RONa, 2 phân tử este có H<sub>α</sub> linh động sẽ ngưng tụ nhau, gọi là ngưng tụ Claisen.



Cơ chế:



## c. Cacboxyl hóa anken:

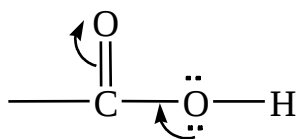


## d. Diazo hóa clorua axit – Tổng hợp Acnσ-Aixtσ



## 5.4. Tính chất hóa học

Nhận xét cấu tạo

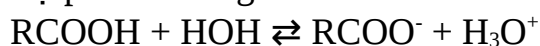


Có thể xảy ra các phản ứng sau:

- Phản ứng đứt liên kết – O – H
- Phản ứng đứt liên kết – C – OH
- Phản ứng Đecarboxyl hóa
- Phản ứng ở gốc R

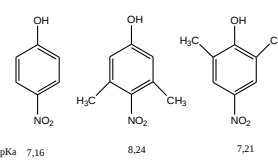
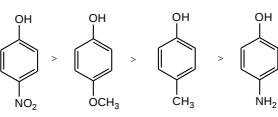
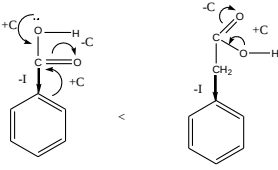
### 5.4.1. Phản ứng đứt liên kết – O – H

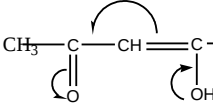
Sự phân li trong nước



Bảng so sánh tính axit các loại

Tính axit của các ancol	Tính axit của phenol	Tính axit của axit cacboxylic aliphatic	Tính axit của các axit có vòng thơm
<p>- Axit rất yếu:</p> $\text{ROH} \rightleftharpoons \text{RO}^- + \text{H}^+$ <p>Mức độ phân ly phụ thuộc vào bản chất của gốc hydrocarbon R.</p> <p>- Độ phân ly của ancol no như <math>\text{CH}_3\text{OH}</math>, <math>\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}</math>,... yếu hơn nước.</p> <p>Nguyên nhân là ancol có nhóm ankyll thể hiện hiệu ứng +I. Chính hiệu ứng này đã làm tăng cường mật độ electron ở nguyên tử oxy trong ROH và làm giảm độ</p>	<p>- Phenol cũng như enol (axit nhóm II) nên tính axit của phenol luôn luôn mạnh hơn ở ancol no và nước</p> <p>- tiôphenol (<math>\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}</math>) có tính axit mạnh hơn thiôanol (<math>\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}</math>), <math>\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} &lt; \text{C}_6\text{H}_5\text{SH}</math> (?)</p> <p>- Các nhóm thế khác nhau trong vòng benzen của phenol làm thay đổi tính axit một cách rõ rệt. Các nhóm hút electron làm tăng tính axit còn các nhóm đẩy electron làm giảm tính axit.</p> <p>- Các nhóm thế ở vị trí ortho đối với nhóm OH gây ảnh hưởng không gian không lớn lắm so với ảnh hưởng như thế đối với <math>\text{NO}_2</math> hoặc</p>	<p>- Axit cacboxylic (thuộc nhóm II) là những axit hữu cơ điển hình, có đại diện đơn giản nhất là HCOOH. Khi thay thế nguyên tử H-C trong HCOOH bằng các gốc ankyll (thể hiện hiệu ứng +I), tính axit yếu đi rõ rệt.</p> <p>Ví dụ: <math>\text{HCOOH}</math> (<math>\text{pK}_a = 3,75</math>) &gt; <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math> (<math>\text{pK}_a = 4,76</math>).</p> <p>Tuy nhiên nếu tăng thêm chiều dài mạch n-ankyl thì <math>\text{pK}_a</math> thay đổi rất ít (nguyên nhân có thể là ảnh hưởng +I ở đây không phải là yếu tố duy nhất làm thay đổi tính axit của nhóm COOH mà còn những yếu tố khác như hiệu ứng siêu liên hợp, tương tác giữa nhóm cacboxyl với nguyên tử H nào đó trong một số gốc hydrocarbon, v.v...)</p> <p>- Thay thế các nguyên tử H <math>\alpha</math> trong axit axetic bằng các nhóm metyl rõ ràng có làm giảm tính axit vì không những hiệu ứng +I tăng lên mà cả hiệu ứng không gian</p>	<p>- Khi thay thế nguyên tử H trong HCOOH bằng gốc phenyl, tính axit giảm đi vì gốc phenyl một mặt thể hiện hiệu ứng -I, mặt khác còn thể hiện hiệu ứng +C.</p> <p>- Khi thay thế nguyên tử H trong <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math> bằng gốc phenyl thì được axit phenylaxetic có tính axit mạnh hơn axit axetic vì gốc phenyl chủ yếu chỉ thể hiện hiệu ứng -I.</p> <p>Ví dụ:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}.$ <p>Chú ý: <math>\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} &gt; \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}</math>? (theo lý thuyết về hiệu ứng là ngược lại:</p>

<p>bền vững của anion RO<sup>-</sup> (so với OH<sup>-</sup>).</p> <p>- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH &lt; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH (?)</p> <p>- Khi thay thế nguyên tử H trong nhóm CH<sub>3</sub> của metanol bằng những nhóm nguyên tử khác nhau sẽ làm thay đổi tính axit của ancol.</p> <p>+ Các nhóm ankyl làm giảm tính axit (vì có hiệu ứng +I).</p> <p>+ Halogen, metoxyl và các nhóm -I khác sẽ làm tăng tính axit.</p> <p>- Số nhóm hydroxyl trong ancol tăng lên (polyol) thì tính axit cũng tăng tuy không nhiều.</p> <p>- Chú ý: Tính axit của các enol. Enol thuộc nhóm axit II, trong đó ngoài sự phân cực cảm ứng trong phân tử còn có sự liên hợp giữa cặp electron π với electron n</p>	<p>COOH.</p> <p>Ví dụ:</p>  <p>- So sánh:</p>  <p>- Xét về hiệu ứng điện tử thì para có ảnh hưởng mạnh hơn so với ortho, meta. Nhưng xét về hiệu ứng không gian thì ortho có ảnh hưởng mạnh hơn p-, m- (tuy nhiên ảnh hưởng không lớn).</p> <p>- Những axit cacboxylic chưa no nói chung có tính axit mạnh hơn axit no tương ứng vì các nhóm C=C có hiệu ứng -I. Vị trí của nối đôi trong gốc hydrocarbon có khi cũng gây ảnh hưởng lớn đến tính axit của nhóm COOH. Nhóm C=C càng ở gần nhóm COOH thì tính axit càng tăng, trừ trường hợp nối đôi ở vị trí α, β là vị trí thuận lợi cho sự liên hợp giữa nhóm C=C với nhóm C=O. Hiệu ứng này (+C) gây ảnh hưởng ngược lại hiệu ứng -I. Do đó axit cacboxylic α, β - chưa no không phải là axit mạnh nhất trong dãy các axit chưa no.</p> <p>Ví dụ:</p> <p>CH<sub>3</sub> - CH=CH - CH<sub>2</sub> - COOH &gt; CH<sub>2</sub>=CH - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - COOH &gt;</p>	<p>ngữ quá trình sonvat hoá anion cũng tăng.</p> <p>- Thay thế H<sup>α</sup> bằng những nhóm thế có ảnh hưởng -I thì tính axit tăng, càng nhiều nhóm thế -I, tính axit càng tăng nhanh.</p> <p>Ví dụ:</p> <p>a, O<sub>2</sub>N - CH<sub>2</sub> - COOH &gt; CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - COOH &gt; CH<sub>3</sub>O - CH<sub>2</sub> - COOH &gt; HO - CH<sub>2</sub> - COOH.</p> <p>b, Cl<sub>3</sub>C - COOH &gt; F - CH<sub>2</sub> - COOH &gt; Cl - CH<sub>2</sub> - COOH &gt; Br - CH<sub>2</sub> - COOH.</p> <p>- Các nhóm thế ở những vị trí càng ở xa vị trí α gây ảnh hưởng càng yếu do sự tắt nhanh hiệu ứng khi mạch liên kết δ kéo dài.</p> <p>Ví dụ:</p> <p>F<sub>3</sub>C - COOH &gt; F<sub>3</sub>C - CH<sub>2</sub>COOH &gt; F<sub>3</sub>C - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>COOH.</p> <p>- Những axit cacboxylic chưa no nói chung có tính axit mạnh hơn axit no tương ứng vì các nhóm C=C có hiệu ứng -I. Vị trí của nối đôi trong gốc hydrocarbon có khi cũng gây ảnh hưởng lớn đến tính axit của nhóm COOH. Nhóm C=C càng ở gần nhóm COOH thì tính axit càng tăng, trừ trường hợp nối đôi ở vị trí α, β là vị trí thuận lợi cho sự liên hợp giữa nhóm C=C với nhóm C=O. Hiệu ứng này (+C) gây ảnh hưởng ngược lại hiệu ứng -I. Do đó axit cacboxylic α, β - chưa no không phải là axit mạnh nhất trong dãy các axit chưa no.</p> <p>Ví dụ:</p> <p>CH<sub>3</sub> - CH=CH - CH<sub>2</sub> - COOH &gt; CH<sub>2</sub>=CH - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - COOH &gt;</p>	 <p>- Khi đưa các nhóm thế vào gốc phenyl trong phân tử các axit trên, tính axit sẽ biến đổi tùy theo bản chất và vị trí của nhóm thế trong nhân thơm và về mức độ ảnh hưởng của nhóm thế còn phụ thuộc cả vào cấu tạo của mắt xích trung gian giữa gốc phenyl và nhóm cacboxyl.</p> <p>- Ảnh hưởng của các nhóm thế ở vị trí meta và para:</p> <p>+ Ankyl: luôn làm giảm tính axit.</p> <p>+ Các nhóm metoxy và hydroxy ở vị trí meta (-I) nên làm tăng tính axit, nhưng ở vị trí para chúng có thể phát huy đầy đủ ảnh hưởng +C (cùng với -I) do đó độ phân ly của axit giảm.</p> <p>+ Các halogen ở bất kỳ vị trí nào cũng có hiệu ứng -I mạnh hơn +C, nhất là ở meta nên chúng luôn làm tăng độ phân ly của axit, khi ấy đồng phân meta phân ly mạnh hơn đồng phân para.</p> <p>+ Nhóm NO<sub>2</sub>- là nhóm hút e<sup>-</sup> mạnh cả về -C và -I nên các axit có nhóm NO<sub>2</sub> ở vị trí para bao giờ</p>
--	--	--	---

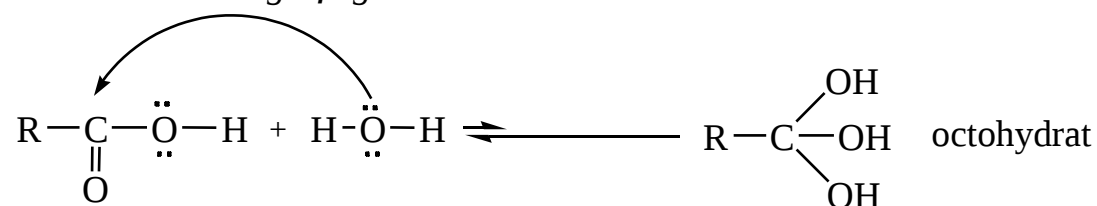
<p>của nguyên tử O làm giảm mật độ electron của nguyên tử O. Chính vì vậy mà tính axit của enol cao hơn của ancol no, nhất là khi trong gốc R có nhóm cacboxyl liên hợp với nối đôi.</p> <p>Ví dụ:</p> 		<p><math>\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}</math>.</p> <p>- Giữa hai đồng phân cis - trans của axit cacboxylic <math>\alpha, \beta</math> - chưa no, đồng phân cis thường phân ly mạnh hơn. Nguyên nhân của hiện tượng khác biệt này là do những nhóm ankyl và aryl trong đồng phân cis ở gần nhóm COOH nên đã gây ảnh hưởng tương tự ảnh hưởng octô.</p> <p>- Liên kết <math>\text{C} \equiv \text{C}</math> dù ở vị trí <math>\alpha, \beta</math> cũng làm tăng mạnh tính axit của nhóm cacboxyl một cách đột ngột do nguyên tử C ở trạng thái lai hoá sp thể hiện hiệu ứng -I lớn hơn các nguyên tử C khác, mặt khác trong số hai liên kết <math>\pi</math> của nối ba chỉ có một trực tiếp tham gia liên hợp với -CO-, còn một nữa vì có mặt phẳng thẳng góc với mặt phẳng <math>\pi</math> của nhóm -CO- nên không có tương tác đó.</p> <p>- Các axit dicarboxylic phân ly theo hai nấc, ở nấc thứ nhất có ảnh hưởng của nhóm COOH làm tăng tính axit, còn ở nấc thứ hai có ảnh hưởng của nhóm mang điện âm <math>\text{COO}^-</math> gây tác dụng ngược lại. Trong đại đa số trường hợp các ảnh hưởng đó chủ yếu là ảnh hưởng cảm ứng (<math>\pm I</math>)</p> <p>Ví dụ:</p> <p>a, <math>\text{HOOC} - \text{COOH} &gt; \text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH} &gt; \text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}</math></p> <p>b, <math>\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} &lt; \text{HOOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}</math>.</p>	<p>cũng phân ly mạnh hơn meta và tất cả đều mạnh hơn các axit tương ứng có chứa halogen trong nhân thơm.</p> <p>- Các nhóm thế ở vị trí octô gây ảnh hưởng rất đặc biệt đến tính axit của axit benzoic. Bất kể nhóm thế thuộc loại nào ít nhiều cũng đều làm tăng độ phân ly của axit do hiệu ứng octô. Khi kéo dài quãng cách giữa gốc phenyl với nhóm COOH bằng cách đưa thêm các nhóm trung gian như <math>\text{CH}_2, \text{CH}_2 - \text{CH}_2</math> vào thì hiệu ứng octô không còn rõ nữa.</p> <p>- Xét về hiệu ứng điện tử thì para có ảnh hưởng mạnh hơn so với octô, meta. Nhưng xét về hiệu ứng không gian thì octô mạnh hơn p-, m-. (Nếu ion <math>\text{COO}^-</math> có khả năng bền hoá bởi hiệu ứng o-như liên kết hidro thì làm tăng tính axit, nếu nhóm thế o- gây hiệu ứng không gian loại một thì làm tăng tính axit?)</p>
--	--	---	--

#### 5.4.2. Các phản ứng cộng và thế của nhóm cacbonyl



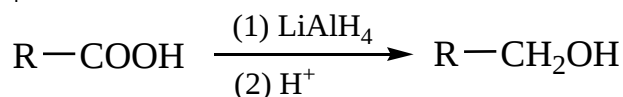
Phần lớn các phản ứng cộng vào nhóm cacbonyl rồi đứt liên kết  $-C-OH$  tạo ra các dẫn xuất sẽ học kỹ hơn ở phần điều chế dẫn xuất axit từ  $RCOOH$ . Ở đây, chỉ đề cập phản ứng cộng  $A_N$  thuần túy vào nhóm cacbonyl.

#### 5.4.2.1. Phản ứng cộng với HOH

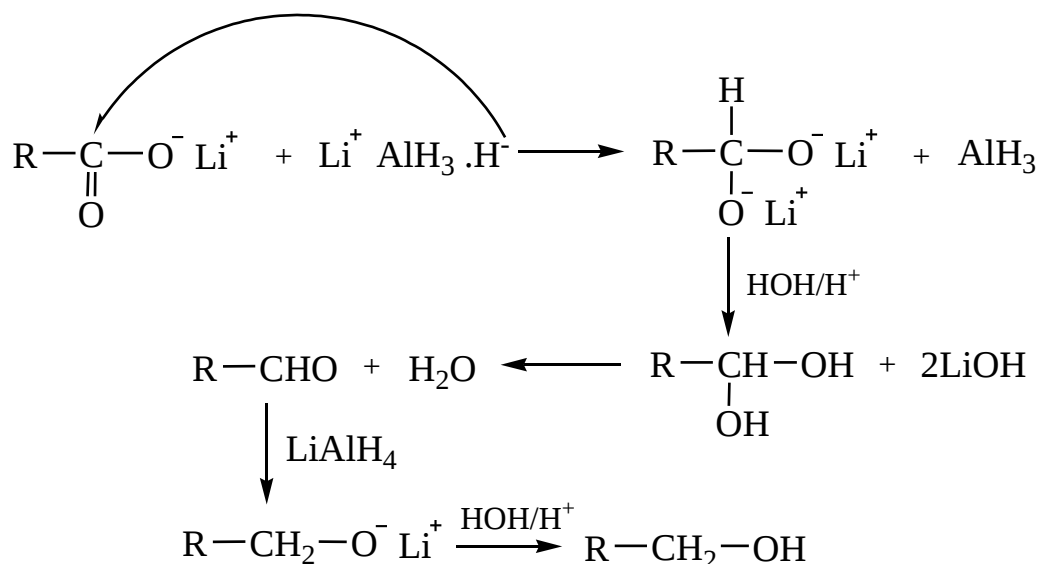
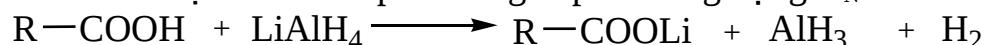


#### 5.4.2.2. Phản ứng khử hóa

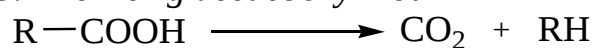
Không khử hóa bằng  $H_2$  và các chất khử thông thường khác mà bằng  $LiAlH_4$ .



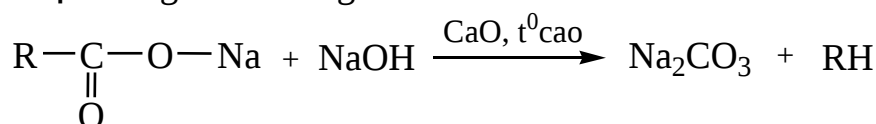
Cơ chế: Thực chất của phản ứng là phản ứng cộng  $A_N$  của  $LiAlH_4$



#### 5.4.2.3. Phản ứng đêcacboxyl hóa

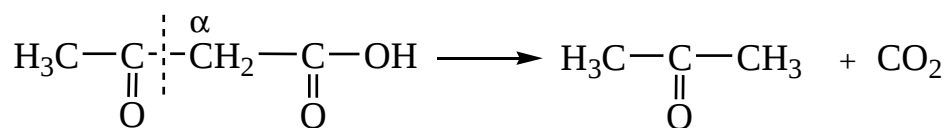


Thực tế người ta dùng:



Như vậy phản ứng đêcacboxyl hóa không có nhóm thế hút electron khó xảy ra. Phản ứng càng dễ dàng nếu như vị trí  $\alpha$  có những nhóm thế hút electron tốt như  $-NH_2$ ;  $-C\equiv N$ ;  $-CO-$ .

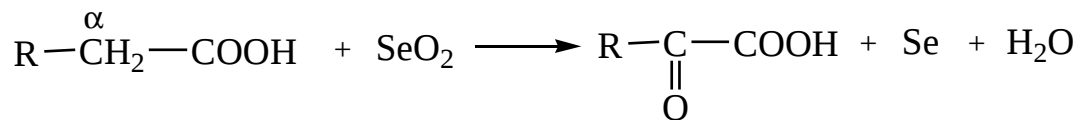
Ví dụ:



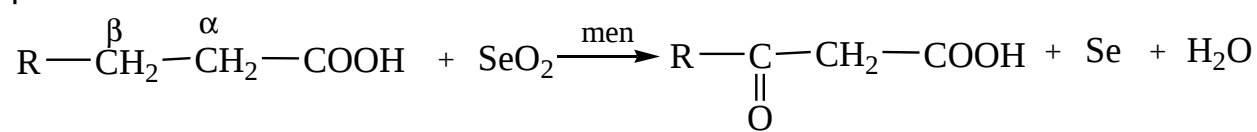
#### 5.4.2.4. Phản ứng ở gốc R

##### 5.4.2.4.1. Phản ứng oxi hóa

Nói chung nhóm –COOH trơ đối với tác nhân oxi hóa (trừ HCOOH) nhưng gốc ankyll có thể bị oxi hóa tạo thành axit oxocacboxylic.



Trong quá trình sinh học, sự oxi hóa nhờ xúc tác men lại xảy ra ở cả vị trí  $\beta$ .



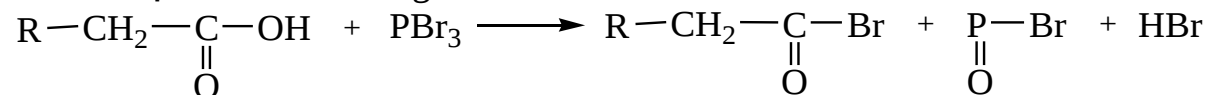
##### 5.4.2.4.2. Phản ứng halogenua ở gốc ankyll

Có thể theo cơ chế gốc hay ion tùy theo điều kiện phản ứng.

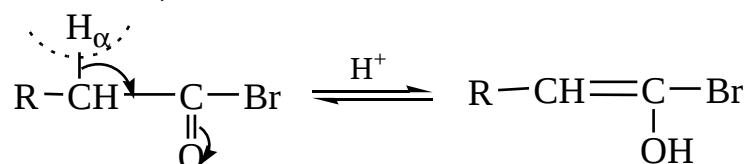
Halogen hóa bằng xúc tác P (phương pháp Hen-Fonhac-Zelinxki), theo cơ chế thế sau: tạo ra axit  $\alpha$ -halogencacboxylic.



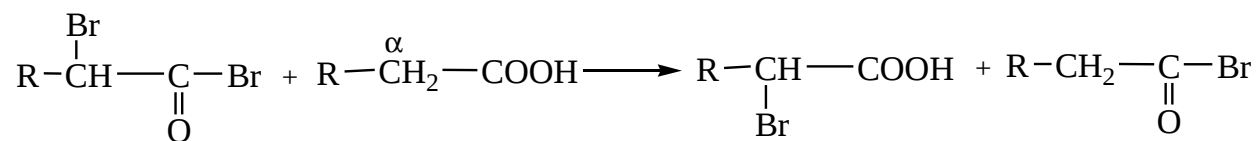
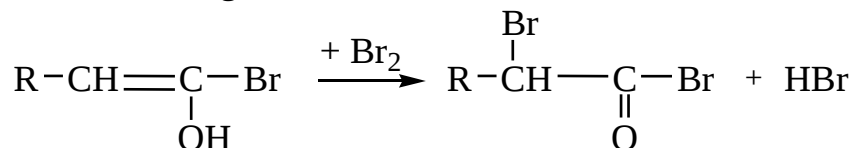
- Tạo dẫn xuất halogen axit



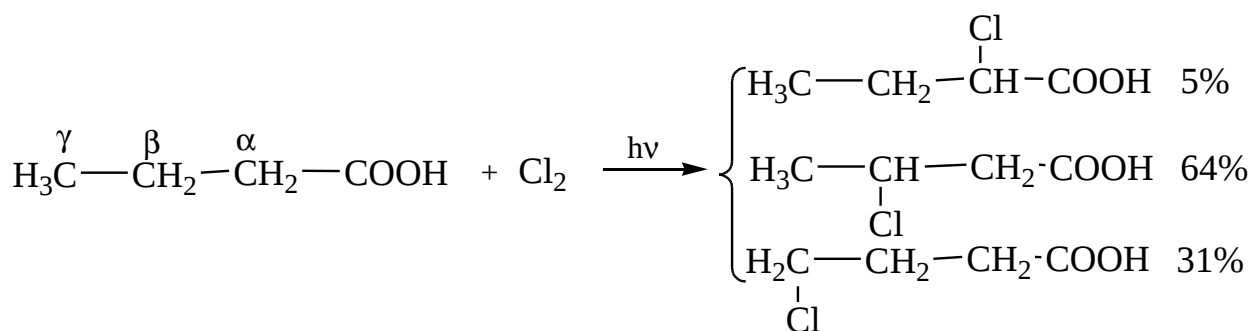
- Enol hóa, xúc tác  $\text{H}^+$



- Enol tác dụng với  $\text{Br}_2$

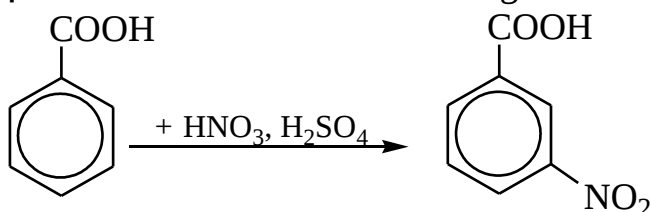


Phản ứng clo hóa axit, điều kiện hv tuân theo cơ chế gốc tự do. Đối với clo chủ yếu chỉ có  $\beta$  và  $\gamma$ , một lượng nhỏ ở  $\alpha$ .



#### 5.4.2.4.3. Phản ứng halogenua ở nhân thơm

Do nhóm  $-\text{COOH}$  hút e tốt nên khi gắn trực tiếp vào vòng benzen nên thế  $S_E$  ở vị trí meta và khó hơn bình thường.



Sự phản hoạt hóa nhân thơm do nhóm  $-\text{COOH}$  gây ra làm cho vòng benzen không tham gia phản ứng Fridenhaft.

### 5.5. Giới thiệu riêng

#### 5.5.1. Axit fomic ( $\text{HCOOH}$ )

Axit fomic có rải rác trong thiên nhiên: trong cơ thể động, thực vật. Vào thế kỷ 17, người ta tìm thấy trong loài kiến Fomicarufai.

Có thể điều chế từ:

- Thủy phân  $\text{CHCl}_3$
- Axit H-CN tác dụng với nước
- oxi hóa  $\text{CH}_3\text{-OH}$
- Nhiệt phân axit oxalic, xúc tác là glyxerin



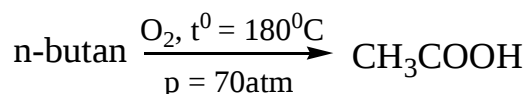
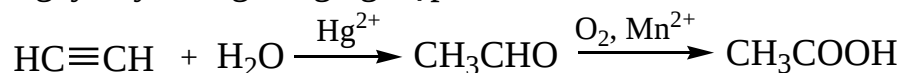
Trong công nghiệp ứng dụng trong công nghiệp dết, da và thực phẩm.

#### 5.5.2. Axit axetic ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

Được điều từ thời thượng cổ, trong dấm ăn (3 – 6% là  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), được điều chế đậm đặc mới từ 200 năm lại đây.

Ban đầu đi từ chưng cất than gỗ cho ra hỗn hợp  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ . Tiếp tục cho hỗn hợp tác dụng với  $\text{Ca(OH)}_2$  thu được muối canxi axetat, tác dụng với dung dịch axit cho ra axit axetic.

Ngày nay, trong công nghiệp:



Axit axetic nguyên chất là chất lỏng, mùi xốc,  $t_s = +118^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{đđ}} = +16^\circ\text{C}$  ở dạng tinh thể như nước đá (gọi là axit axetic nước đá, hay axit axetic kết tinh).

Axit axetic được ứng dụng làm dấm, tổng hợp các chất thơm, axeton, muối axetat.

Axetat natri là chất háo nước, tác nhân ngưng tụ, sản xuất axit anhydrit axetic. Axetat nhôm là chất cầm màu vì trong nước nó tạo ra muối bazơ tương tự như sắt axetat.

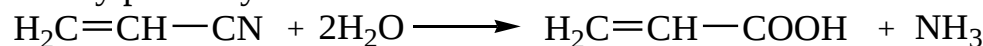
### 5.5.3. Các axit không no

Là các axit có nối đôi, nối ba ở gốc R, phần lớn, các axit không no có chứa nối đôi ở vị trí liên hợp (vị trí  $\alpha$ ,  $\beta$ ) đối với nhóm cacbonyl.

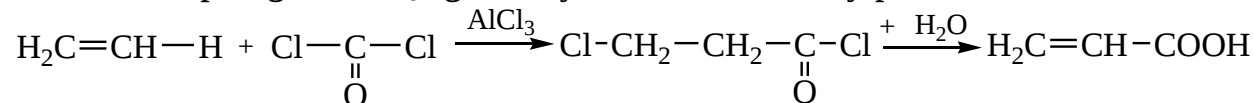
#### 5.5.3. 1. Axit anylic $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$

Là chất lỏng, mùi xốc,  $t_s = 140^\circ\text{C}$ , được điều chế bằng cách:

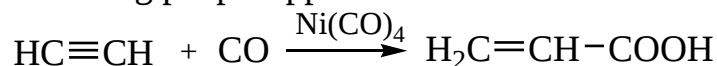
- Thủy phân anylonitrin:



- Cho photgen tác dụng với etylen rồi sau đó thủy phân



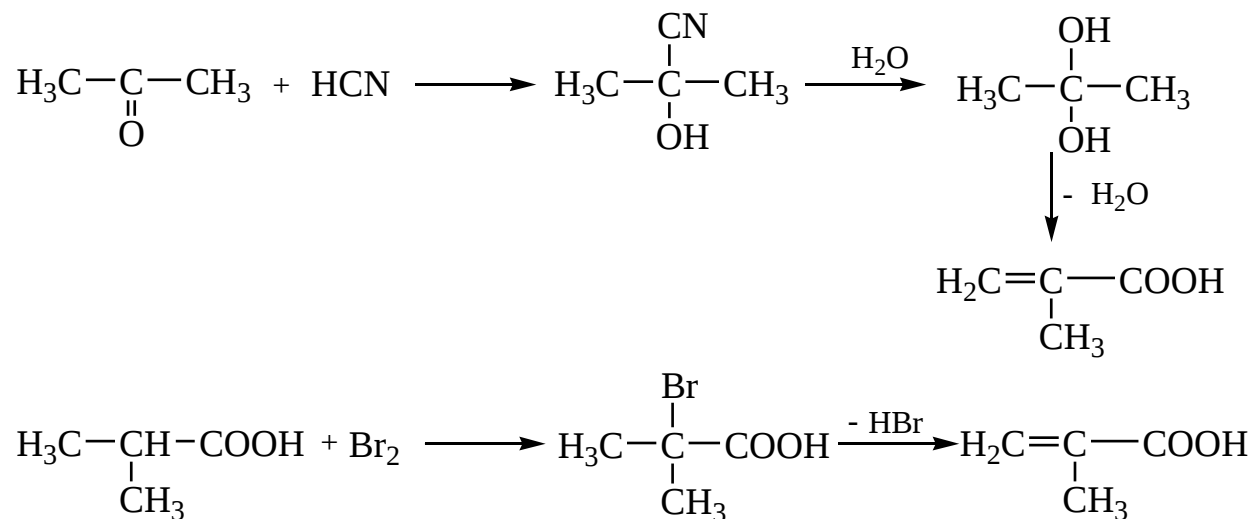
- Phương pháp Reppe



#### 5.5.3. 2. Axit metacrylic $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$

Là chất lỏng,  $t_s = 160^\circ\text{C}$ , được điều chế bằng cách:

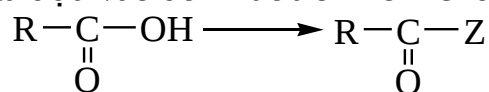
- Từ axeton



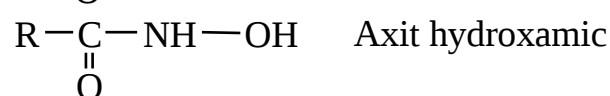
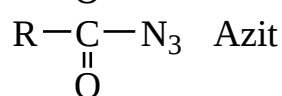
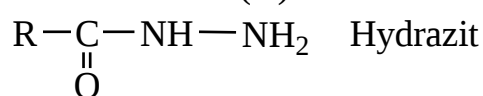
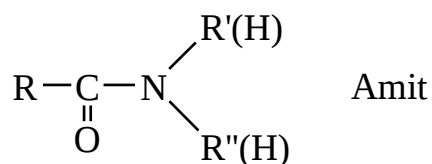
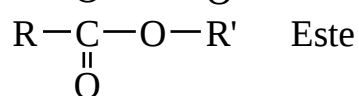
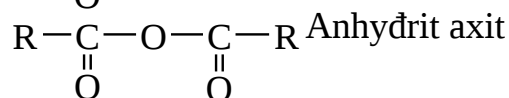
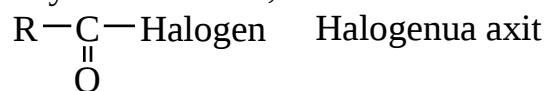
## CHƯƠNG VI: DẪN XUẤT CỦA AXIT CACBOXYLIC

### 6.1. Mở đầu

Khi thay thế nhóm –OH của axit cacboxylic bằng những nhóm thế khác nhau ta dựa vào dẫn xuất ở nhóm chức của axit cacboxylic.



Tùy theo nhóm Z, ta có:



Dẫn xuất của axit còn có cả những sản phẩm thế nguyên tử O trong nhóm carbonyl và nhóm –OH nữa.

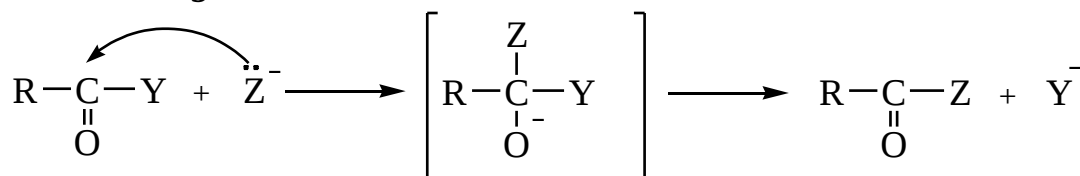
Ví dụ: Nitrin  $\text{R}-\text{C} \equiv \text{N}$

Trong phạm vi giáo trình này ta chỉ nghiên cứu các dẫn xuất thông dụng như: halogenua axit, anhydrit axit, este, amit.

### 6.2. Tính chất chung

Thế  $\text{S}_{\text{N}}$  ở C không no nhóm carbonyl.

#### 6.2.1. Sơ đồ chung



#### 6.2.2. Đặc điểm

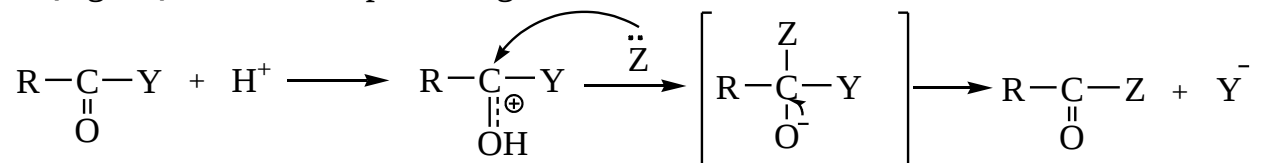
- Tương tự như  $\text{S}_{\text{N}}$  ở C no nhưng dễ dàng hơn vì:

$\overset{\delta^+}{\text{C}}=\overset{\delta^-}{\text{O}}$  nên C dương hơn, cấu tạo phẳng không bị chướng ngại lập thể nhiều như  $S_N$  ở C tứ diện.

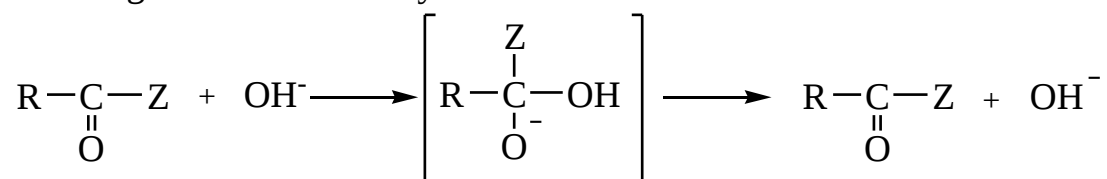
Giai đoạn đầu của phản ứng tạo ra trạng thái chuyển tiếp như cộng  $A_N$  vào andehyt hay xeton. Giai đoạn tiếp theo thay vì bền hóa sản phẩm bằng cách kết hợp proton lại xảy ra sự tách đi nhóm Y.

- Phản ứng  $S_N$  ở C = O có thể xúc tác bằng  $H^+$  hay  $OH^-$ .

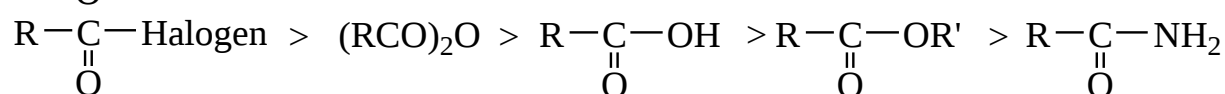
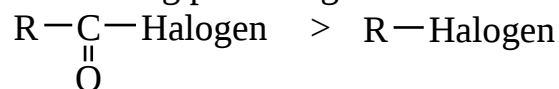
+ Trong môi trường axit: axit proton hóa nhóm cacbonyl làm giảm năng lượng hoạt hóa  $E_a$  của phản ứng.



+ Trong môi trường bazơ: chính  $OH^-$  là tác nhân nucleophin mạnh trực tiếp tấn công vào nhóm cacbonyl.



- Khả năng phản ứng:



### 6.3. Este

#### 6.3.1. Định nghĩa

Este là sản phẩm thế nhóm  $-OH$  của axit cacboxylic  $R-COOH$  bằng nhóm ankoxi:  $OR'$  của ancol hay nhóm  $Ar-O$  của phenol.

#### 6.3.2. Danh pháp

##### 6.3.2.1. Tên IUPAC

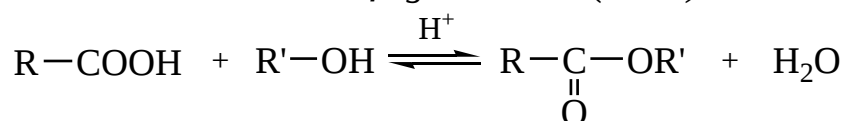
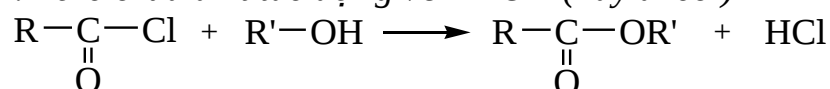
Tên gốc R của rượu hay phenol + tên gốc axit theo IUPAC

Ví dụ:  $CH_3COOCH_3$  : metyl etanoat

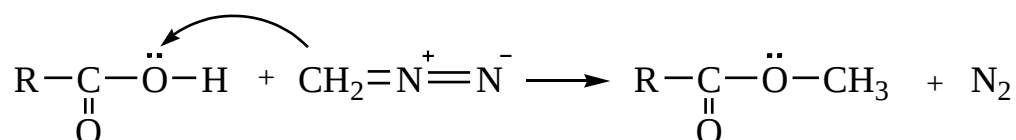
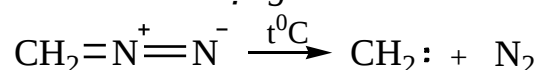
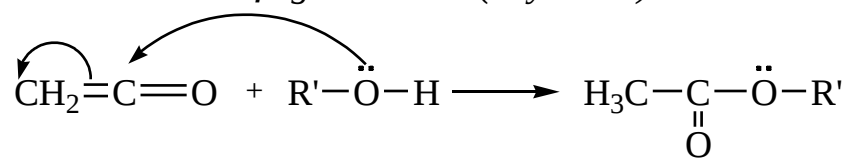
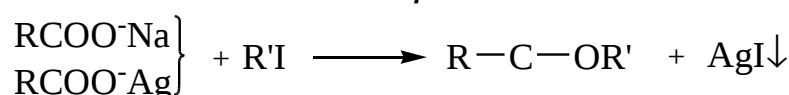
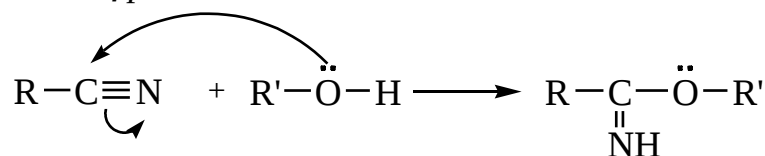
##### 6.3.2.2. Tên thông thường

Tên gốc R của rượu hay phenol + tên gốc axit theo tên thông thường

Ví dụ:  $CH_3COOCH_3$  : metyl axetat

**6.3.3. Điều chế****6.3.3.1. Từ axit RCOOH tác dụng với R'OH (ancol)****6.3.3.2. Từ clorua axit tác dụng với ArOH (hay ancol)****6.3.3.3. Từ anhydrit axit tác dụng với ArOH (hay ancol)**

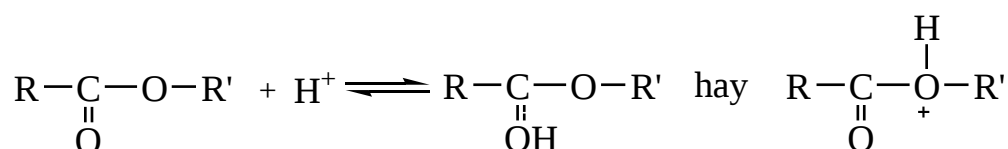
Tương tự như trên

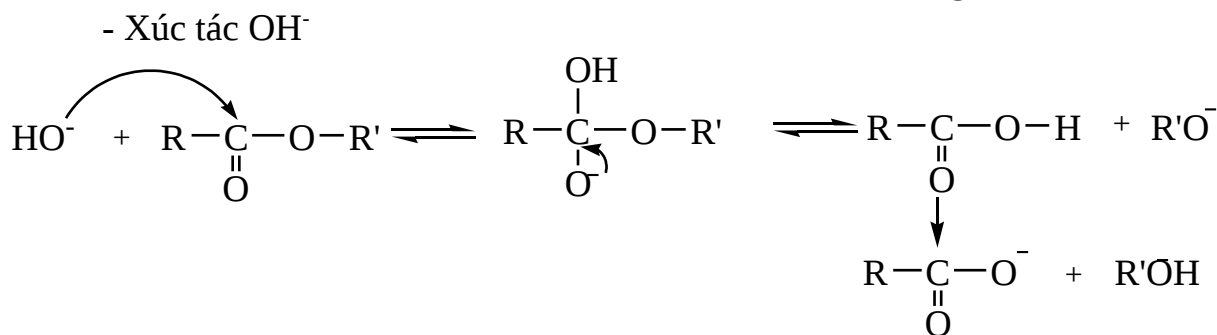
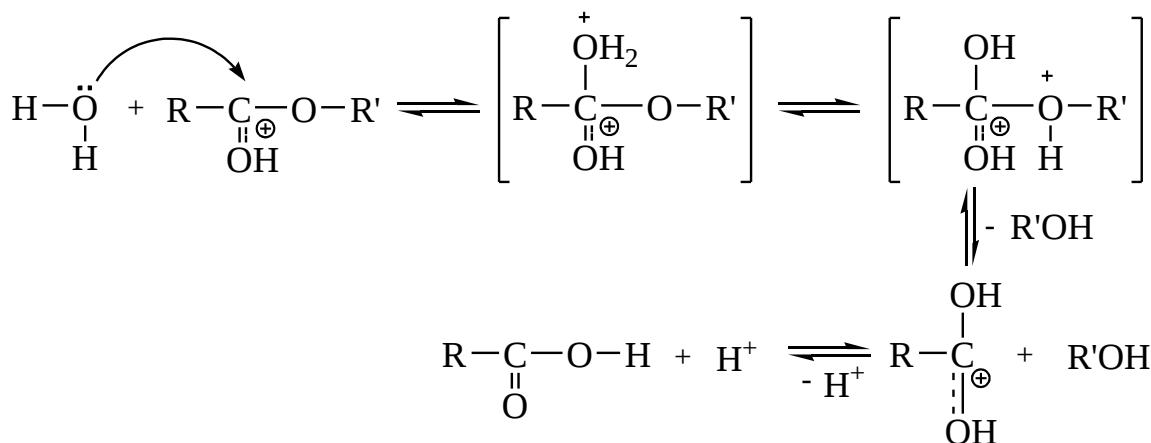
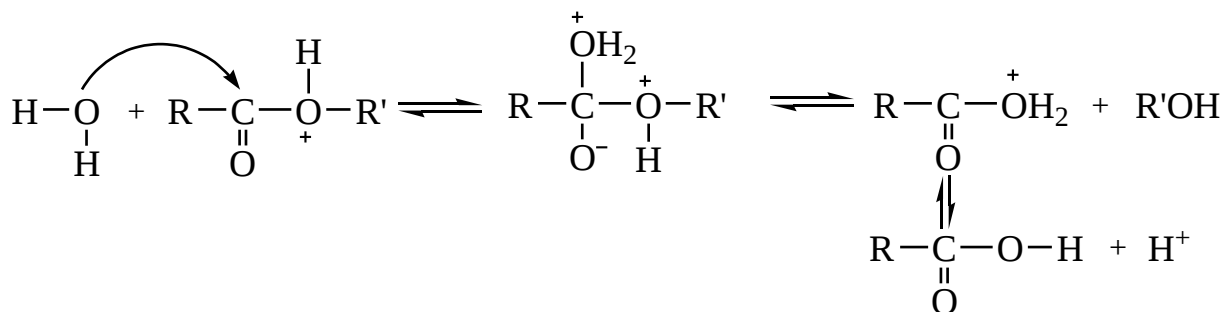
**6.3.3.4. Từ axit tác dụng với diazometan****6.3.3.5. Từ xeten tác dụng với ArOH (hay ancol)****6.3.3.6. Từ muối natri và muối bạc****6.3.3.7. Từ hợp chất nitrin****6.3.4. Tính chất vật lí**

Nói chung este không có liên kết hydro nhưng phân tử phân cực nên  $t_s < t_s$  axit tương ứng, đều nhẹ hơn nước và ít tan trong nước. Các este có M nhỏ thường **ở dạng lỏng và có mùi thơm trái cây**, còn este có M lớn là chất rắn.

**6.3.5. Tính chất hóa học****6.3.5.1. Phản ứng ở nhóm cacbonyl (thế  $S_N$ )**

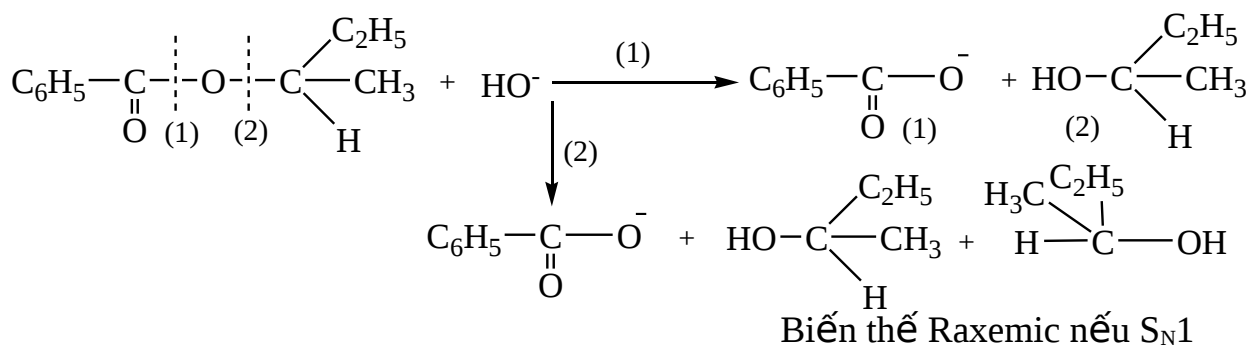
a. Thủy phân

- Xúc tác  $H^+$ 



Phản ứng thủy phân este là lưỡng phân tử  $\text{S}_{\text{N}}2$ , phân tử este bị phân cắt ở  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$  liên kết:

Thực nghiệm chứng minh bằng các dữ kiện sau:  
+ Dùng phương pháp hóa lập thể



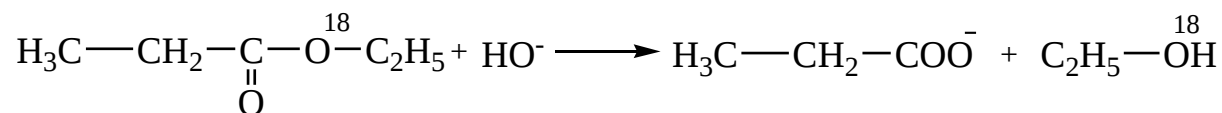


Muốn xảy ra kiểu (1) thì rượu thu được là sec-butylic giữ nguyên cấu hình

vì các liên kết với C\* được giữ nguyên. Nếu xảy ra theo kiểu (2) thì ancol thu được là sec-butylic thay đổi cấu hình hoàn toàn (nếu S<sub>N</sub>2) hoặc tạo ra biến thể racemic (nếu S<sub>N</sub>1).

Thực nghiệm cho thấy, ancol thu được giữ nguyên cấu hình, tức là phân cắt theo kiểu (1).

+ Dùng phương pháp đồng vị đánh dấu

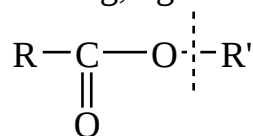


**Các yếu tố ảnh hưởng đến sự thủy phân este:**

- R của axit càng cồng kềnh, phản ứng càng kém

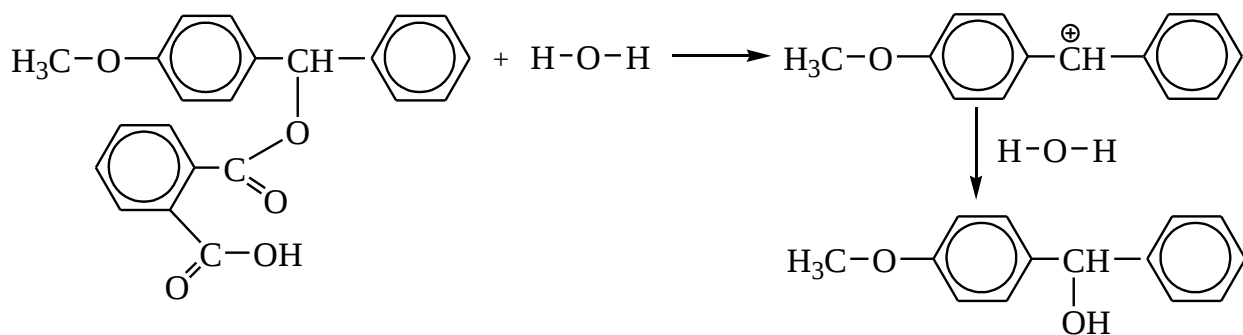
- R của axit càng hút electron, phản ứng càng tốt

Cơ chế S<sub>N</sub>2 ở trên phổ biến đối với este thông thường. Trong trường hợp thông thường, người ta còn gặp cơ chế liên kết anky-l-oxi đơn phân tử.



Muốn thế cation R'<sup>+</sup> sinh ra phải có độ bền cao.

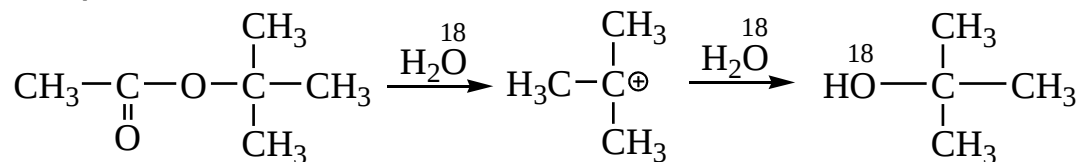
Ví dụ 1:



p-metoxi benzhydrylphthalat  
(quang hoạt)

p-metoxi benzhydryl  
(racemic)

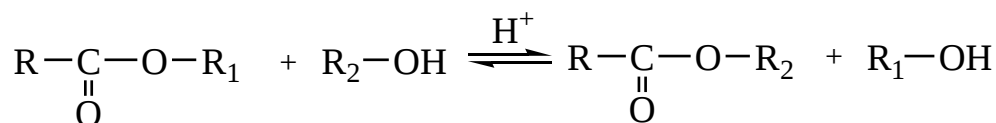
Ví dụ 2:



Qua 2 ví dụ trên chứng tỏ thủy phân (1) và (2) là đứt liên kết theo kiểu (2).

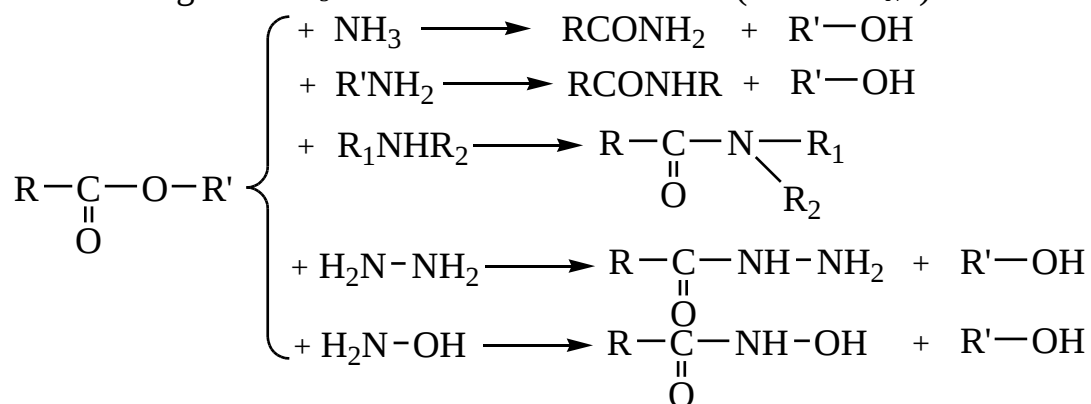
b. Phản ứng trao đổi este

Khi đun nóng este với ancol, xúc tác  $H^+$  hay  $RONa$  sẽ xảy ra phản ứng trao đổi este.

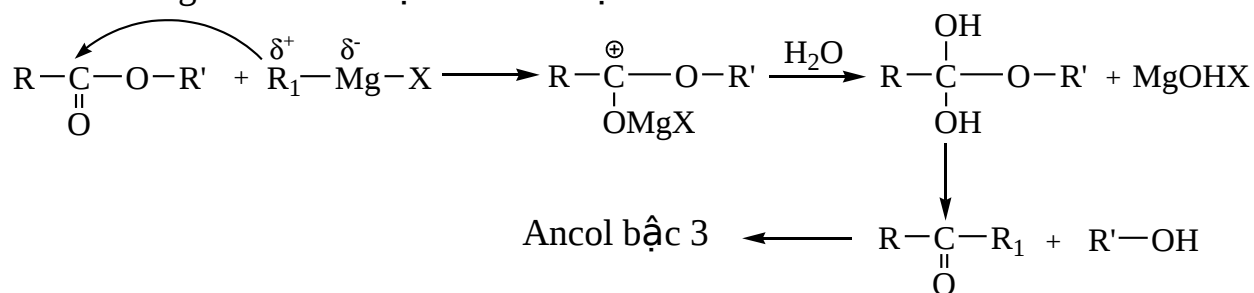


Cơ chế trao đổi este trong môi trường axit tương tự như cơ chế thủy phân este trong môi trường axit, tương tự đối với môi trường kiềm. Tức là thế  $S_N2$  nhưng có điều phản ứng thuận nghịch và  $R_2OH$  phải có tính nucleophin tốt thì cân bằng dễ xảy ra theo chiều thuận.

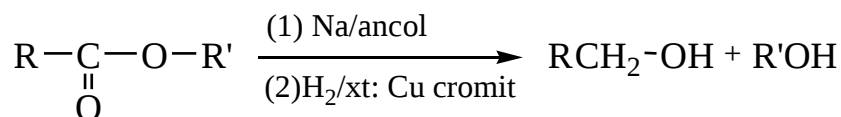
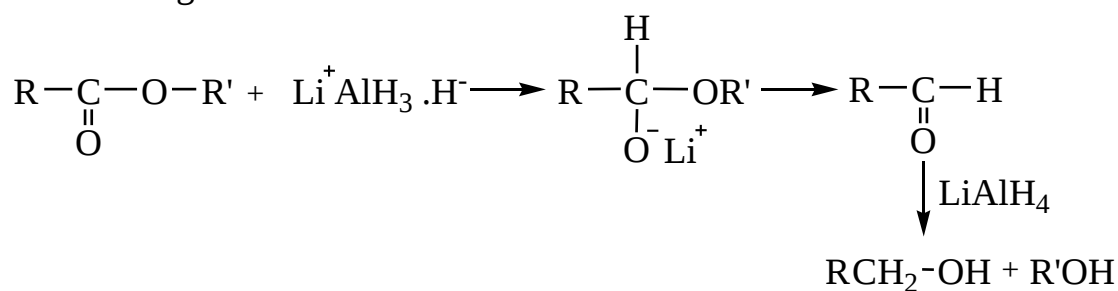
c. Phản ứng với  $NH_3$  và dẫn xuất của amoniac (cơ chế  $S_N2$ )



d. Phản ứng với cơ kim tạo ra ancol bậc 3



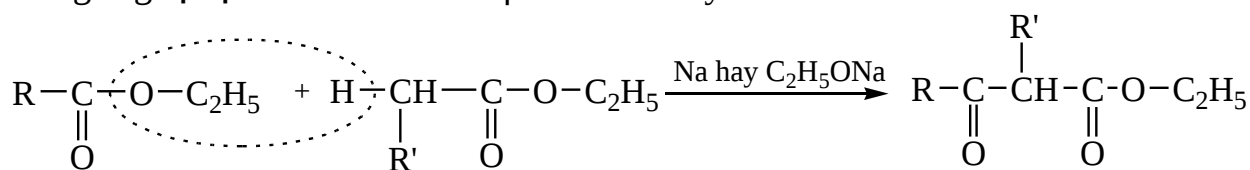
e. Phản ứng khử hóa



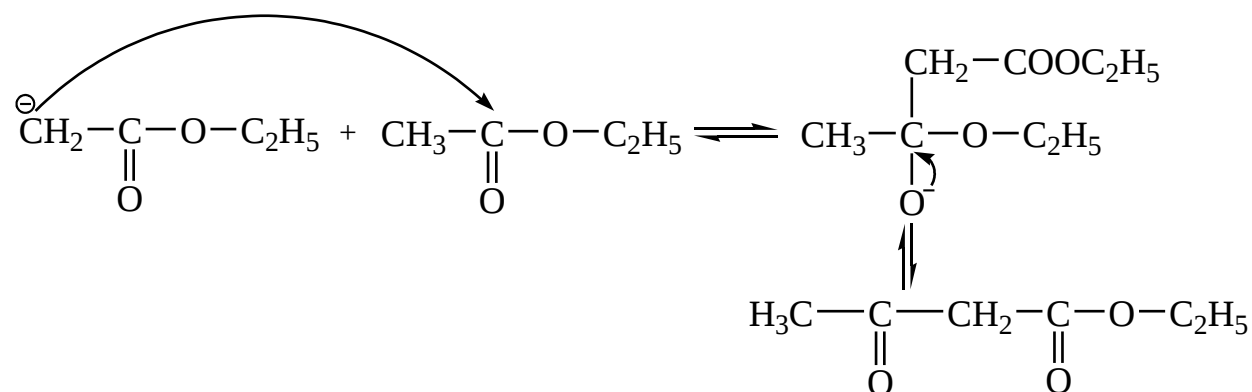
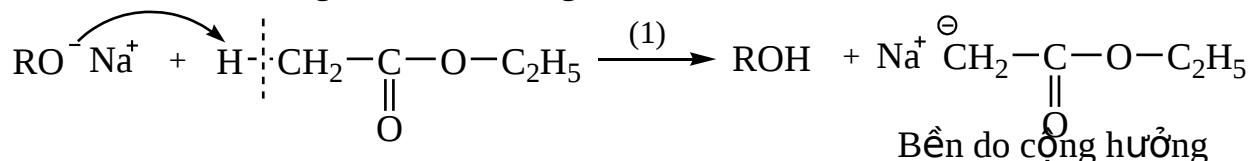
### 6.3.5.2. Phản ứng ở nhóm metylen linh động

a. Phản ứng ngưng tụ este (ngưng tụ Claisen)

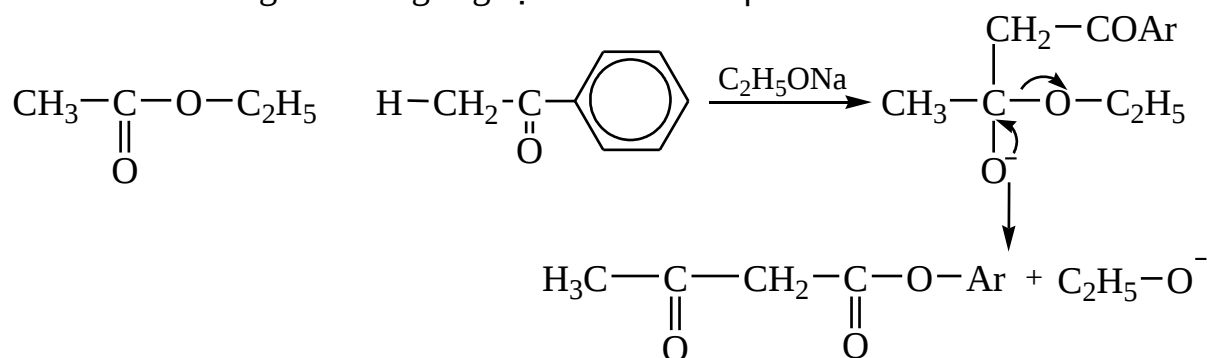
Khi có xúc tác Na hay R<sub>4</sub>ONa, t<sup>0</sup>C các este có ít nhất H<sub>α</sub> của nhóm metylen sẽ ngưng tụ tạo ra este của axit β-xetocacboxyl.



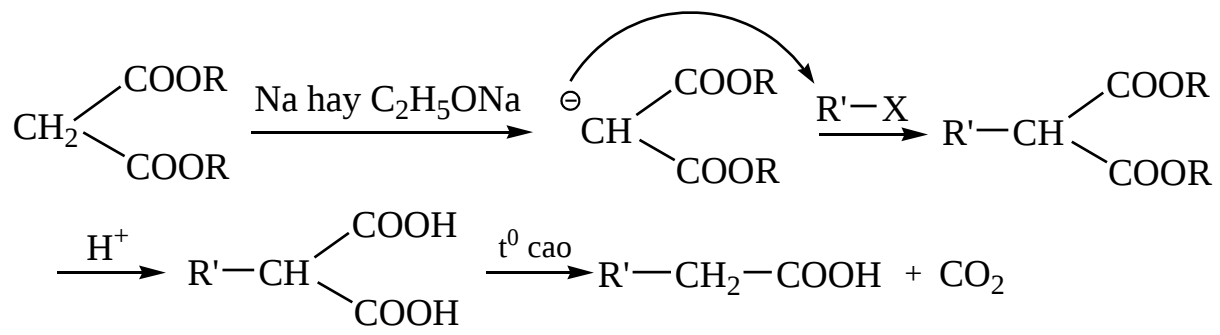
Cơ chế: tương tự cơ chế cộng andol



- Nếu 2 este đều có HX → hỗn hợp các sản phẩm
- Nếu 1 este có HX → 1 sản phẩm
- Không có HX → không có phản ứng trên
- \* Este cũng có thể ngưng tụ với xeton → β-dixeton



b. Phản ứng ankyli hóa este của axit malonic  
(Tổng hợp malonic)



## 6.4. Halogenua Axit

### 6.4.1. Danh pháp

#### 6.4.1.1. Tên IUPAC

Tên axit quốc tế bỏ ic thêm yl

Ví dụ: Axit propanoic → propanoyl clorua

#### 6.4.1.2. Tên thông thường

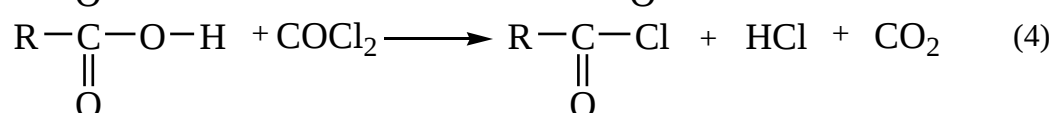
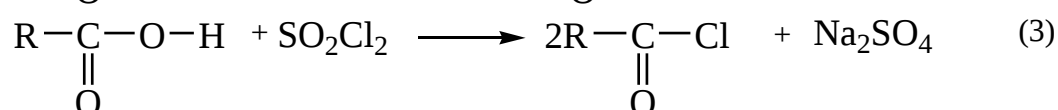
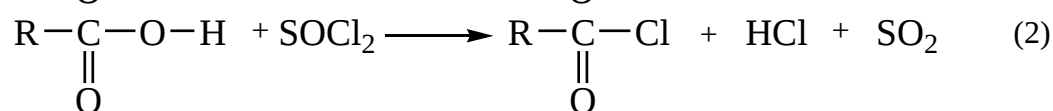
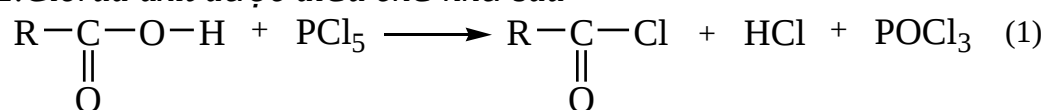
tương tự

Axit propionic → propionyl clorua

Như vậy tên gồm 2 phần: tên gốc axit gọi là axyl và tên halogen → axyl halogenua

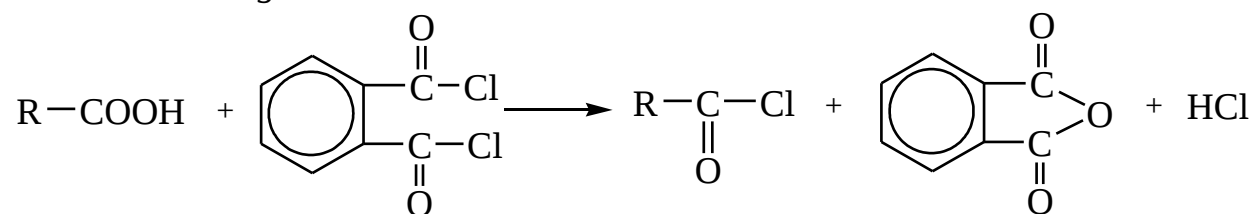
### 6.4.2. Điều chế

#### 6.4.2.1. Clorua axit được điều chế như sau



Để điều chế  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , trong phòng thí nghiệm dùng phản ứng (1), (2). Trong công nghiệp, dùng phản ứng (3), (4).  $\text{PCl}_5$  là tác nhân phản ứng rất mạnh và dùng để điều chế clorua của điaxit, polyaxit.

#### 6.4.2.2. Phản ứng của axit với clorua axit khác



Điều chế  $\text{RCOBr}$  hay  $\text{RCOI}$  tương tự, đối với  $\text{RCOF}$  dùng  $\text{KHF}_2$  hay  $\text{HF}$ .

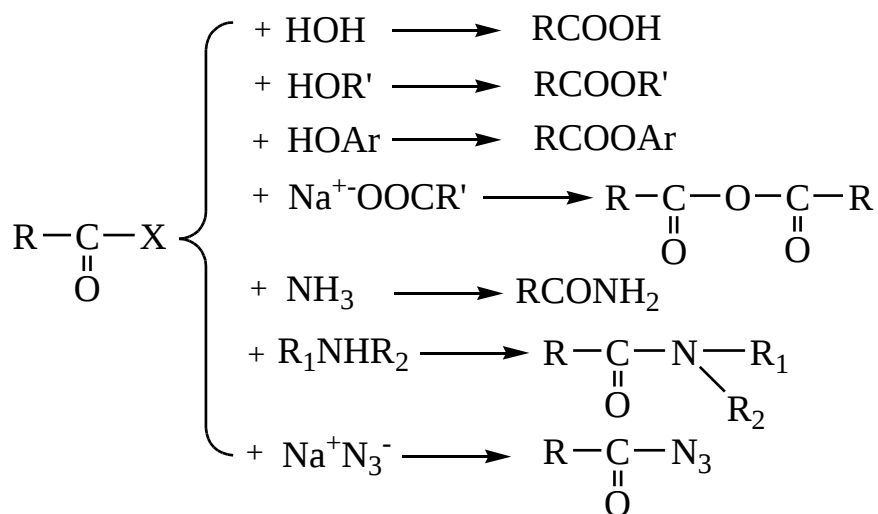
### 6.4.3. Tính chất vật lý

$\text{RCOX}$  thấp là chất lỏng, mùi xốc,  $t_s < t_s$  axit tương ứng.

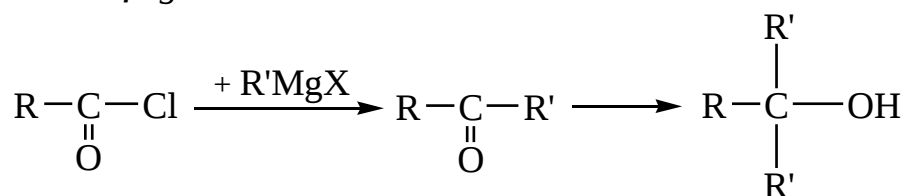
### 6.4.4. Tính chất hóa học

$\text{RCOX}$  hoạt động mạnh do X hút e (-I) tốt. Ngoài ra còn xảy ra ở  $\text{H}_\alpha$ , tuy nhiên ít thấy vì nguyên tử X gắn với nhóm cacbonyl còn hoạt động mạnh hơn nhiều.

#### 6.4.4.1. Phản ứng axyl hóa bằng halogenua axit



#### 6.4.4.2. Tác dụng với cơ kim

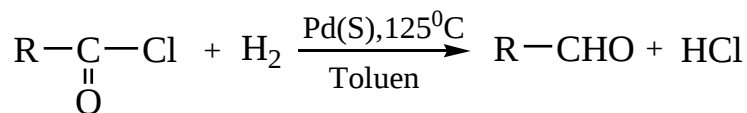
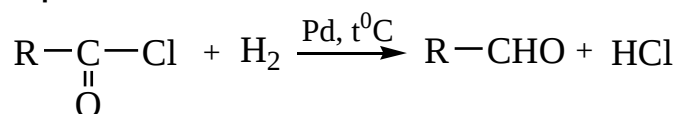


Với cơ kim thì  $\text{RCOF} > \text{RCOCl} > \text{COBr}$  (-F có -I tốt và kích thước nhỏ). Điều này trái với quy luật  $\text{R}-\text{F} < \text{R}-\text{Cl} < \text{R}-\text{Br}$ .

#### 6.4.4.3. Khử dẫn xuất axit

$\text{RCOOH}$  không bị khử chỉ trừ  $\text{LiAlH}_4$  (hay  $\text{H}^-$  khác) nhưng dẫn xuất axit thì có thể bị khử thành ancol nhờ các chất khử khác.

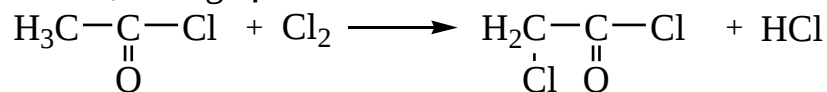
Cụ thể:



Phương pháp Rozenmun cho S vào để giảm hoạt tính xúc tác Pd.

#### 6.4.4.4. Phản ứng ở gốc R

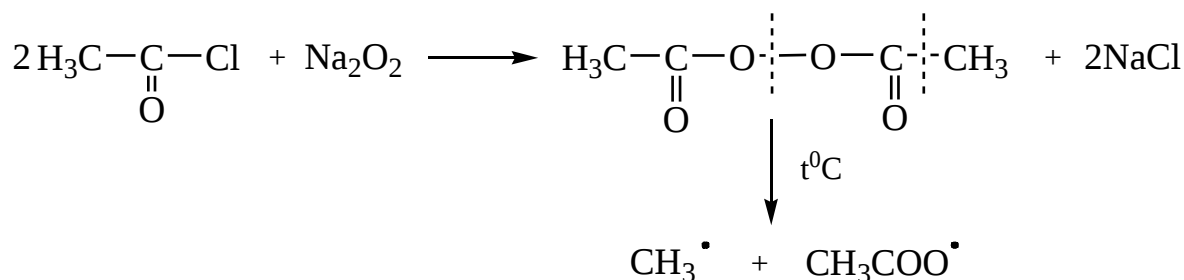
Thế  $\text{H}_\alpha$  tương tự như axit



### 6.4.5. Giới thiệu riêng các $\text{RCOX}$

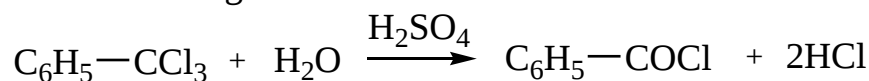
#### 6.4.5.1. Axetyl clorua

Là tác nhân khơi mào cho cơ chế gốc vì tạo ra các gốc tự do có hoạt tính mạnh:



#### 6.4.5.2. Benzoyl clorua

Điều chế bằng cách:



$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  là tác nhân benzoyl hóa của nhiều hợp chất: amin, phenol...

### 6.5. Anhydrit Axit

#### 6.5.1. Danh pháp

##### 6.5.1.1. Tên IUPAC

Anhydrit + tên axit theo IUPAC

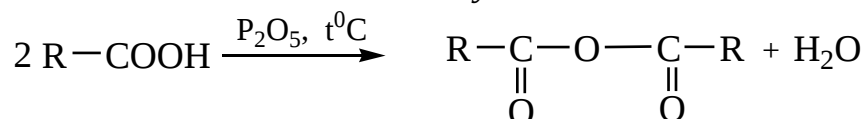
##### 6.4.1.2. Tên thông thường

tương tự

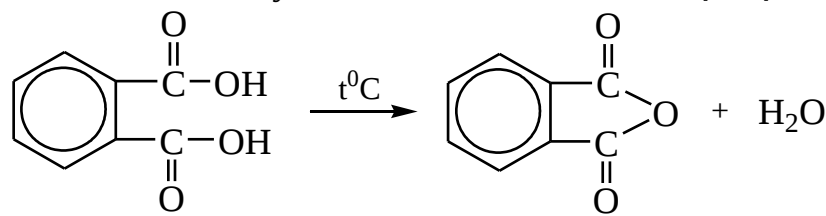
Anhydrit + tên axit thông thường

#### 6.5.2. Điều chế

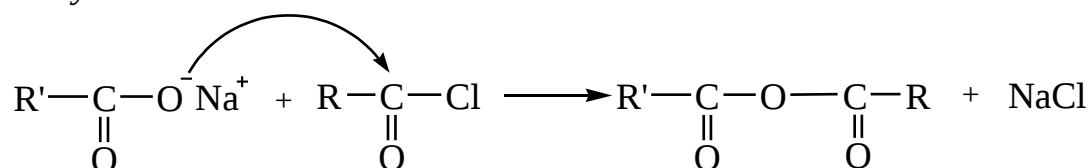
##### 6.5.2.1. Tách nước từ các axit cacboxylic



Đối với đicacboxylic chỉ cần tiến hành ở nhiệt độ cao:



##### 6.5.2.2. Axyl hóa muối $\text{RCOONa}$



Phương pháp này xảy ra theo cơ chế  $\text{S}_{\text{N}}2$  vào carbonyl, điều chế được anđehyt hỗn tạp.

##### 6.5.2.3. Các phương pháp khác

Để điều chế  $\text{R}-\text{COOCOCH}_3$  cho  $\text{RCOOH}$  tác dụng với xeten ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ).

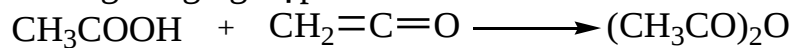




### 6.5.5. Giới thiệu riêng

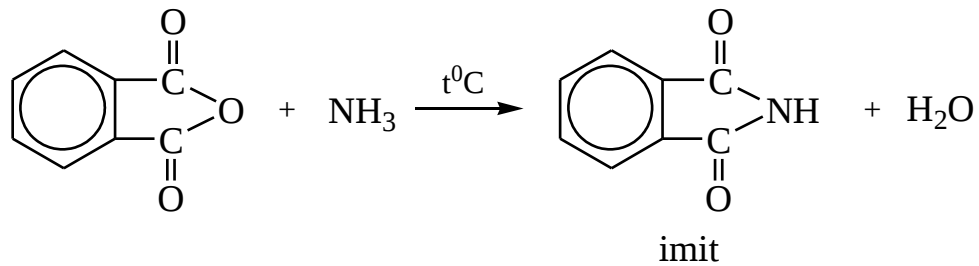
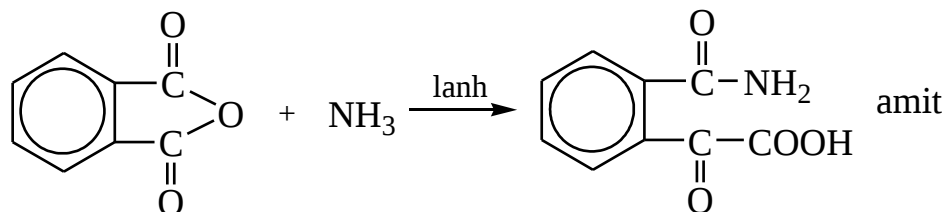
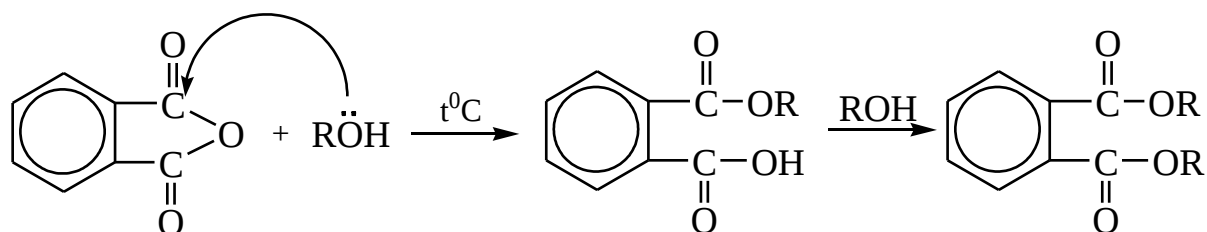
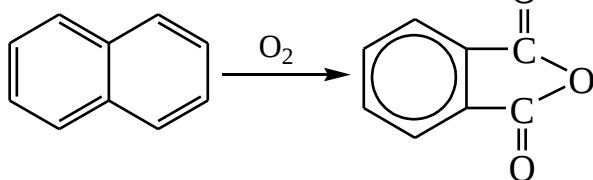
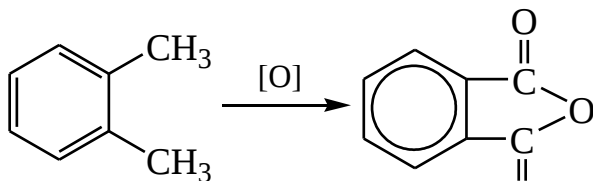
#### 6.5.5.1. Anđehyt axetic

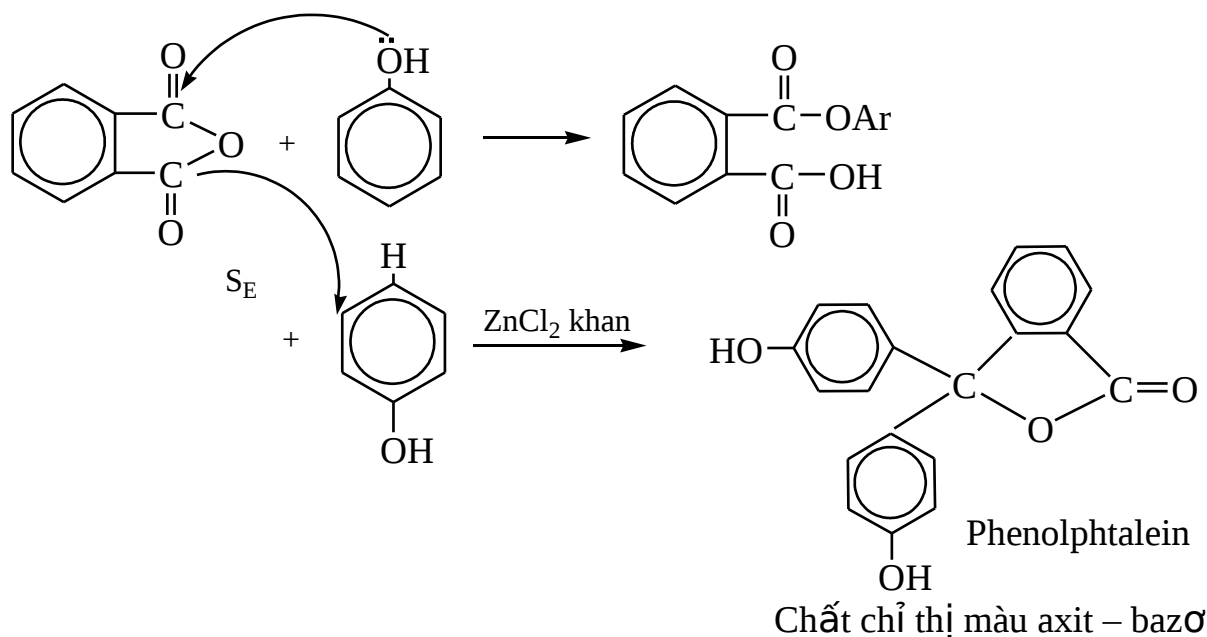
- Trong công nghiệp:



- Tác nhân axetyl hóa (gắn nhóm metoxy) tốt hơn  $\text{CH}_3\text{COCl}$

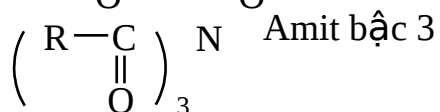
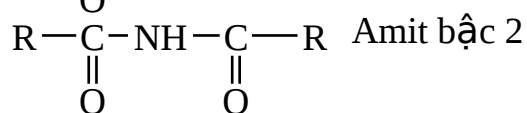
#### 6.5.5.2. Anhydrit phthalic





## 6.5. Amit

Khi axyl hóa (RCO-) vào  $\text{NH}_3$  có thể cho 3 sản phẩm:

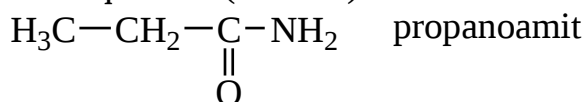


Chỉ có amit bậc một mới có ý nghĩa trong thực tế

### 6.5.1. Danh pháp

Lấy từ axit bỏ vị ngữ “ic” thay bằng “amit”.

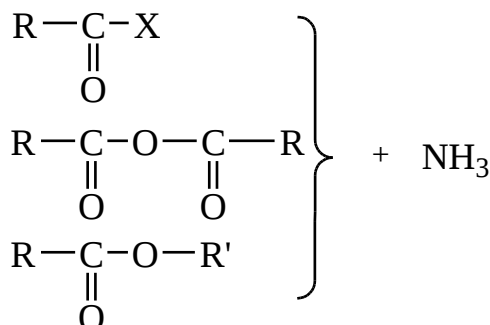
- Tên quốc tế (IUPAC): tên axit IUPAC bỏ vị ngữ “ic” thay bằng “amit”.



- Tên thông thường: propionamit

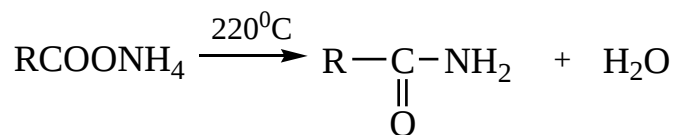
### 6.5.2. Điều chế

#### 6.5.2.1. Dẫn xuất khác của axit

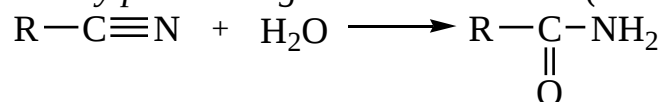


(nếu có amit thế, thay NH<sub>3</sub> bằng amin bậc 1,2)

### 6.5.2.2. Từ muối amoni



### 6.5.2.3. Thủy phân không hoàn toàn R – CN (hoàn toàn được RCOOH)

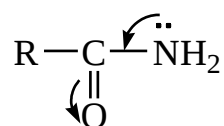


## 6.5.2. Tính chất

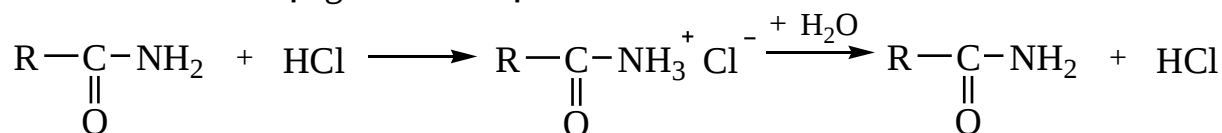
- Trừ formamid ở dạng lỏng, còn lại đều là chất rắn kết tinh, không màu.
- Amit thấp tan tốt trong nước vì có liên kết H liên phân tử với H<sub>2</sub>O, nếu amit còn H – N.

### 6.5.2.1. Amit là hợp chất lưỡng tính

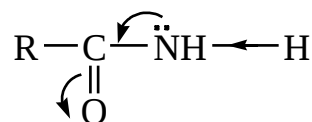
+ Tính bazơ rất yếu:



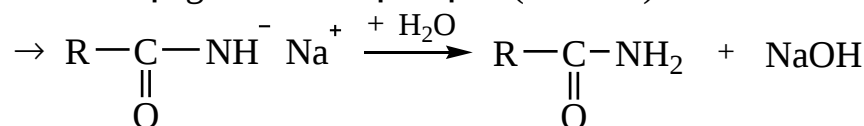
Dẫn đến chỉ tác dụng với axit mạnh



+ Tính axit rất yếu: Do có +C làm cho H linh động nhưng vẫn cầu NH nên yếu.

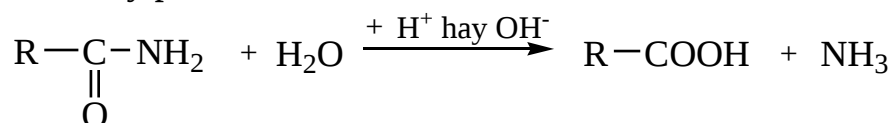


Chỉ tác dụng với kim loại mạnh (Na/NH<sub>3</sub>)



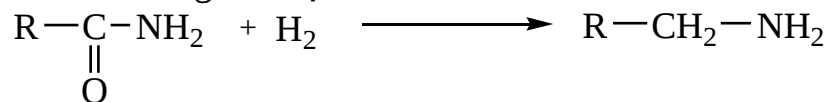
### 6.5.2.2. Các phản ứng quan trọng

#### 6.5.2.2.1. Thủy phân

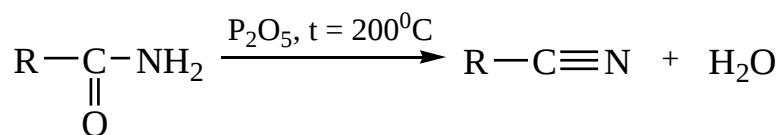


Khả năng thủy phân kém hơn este.

#### 6.5.2.2.2. Phản ứng khử tạo ra amin:

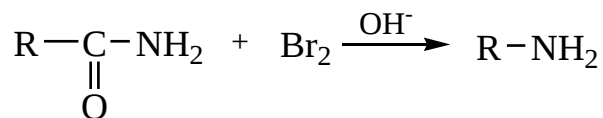


#### 6.5.2.2.3. Tách nước



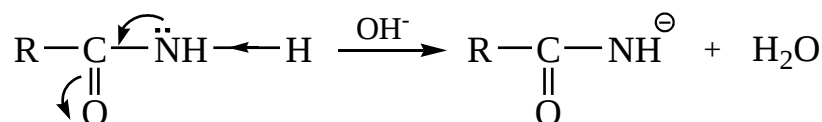
#### 6.5.2.2.4. Phản ứng đặc biệt Hopman (thoái biến Hopman):

Khi cho Br<sub>2</sub> (hay NaBrO) hay NaClO trong dung dịch kiềm tác dụng amit tạo ra amin (kém hơn 1 C so với axit).

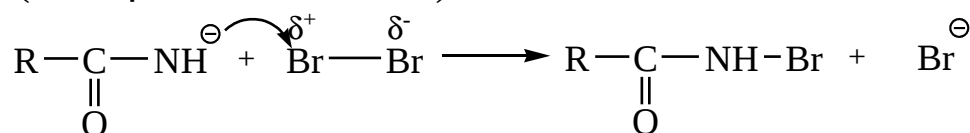


Cơ chế:

Tính chất axit thứ nhất:

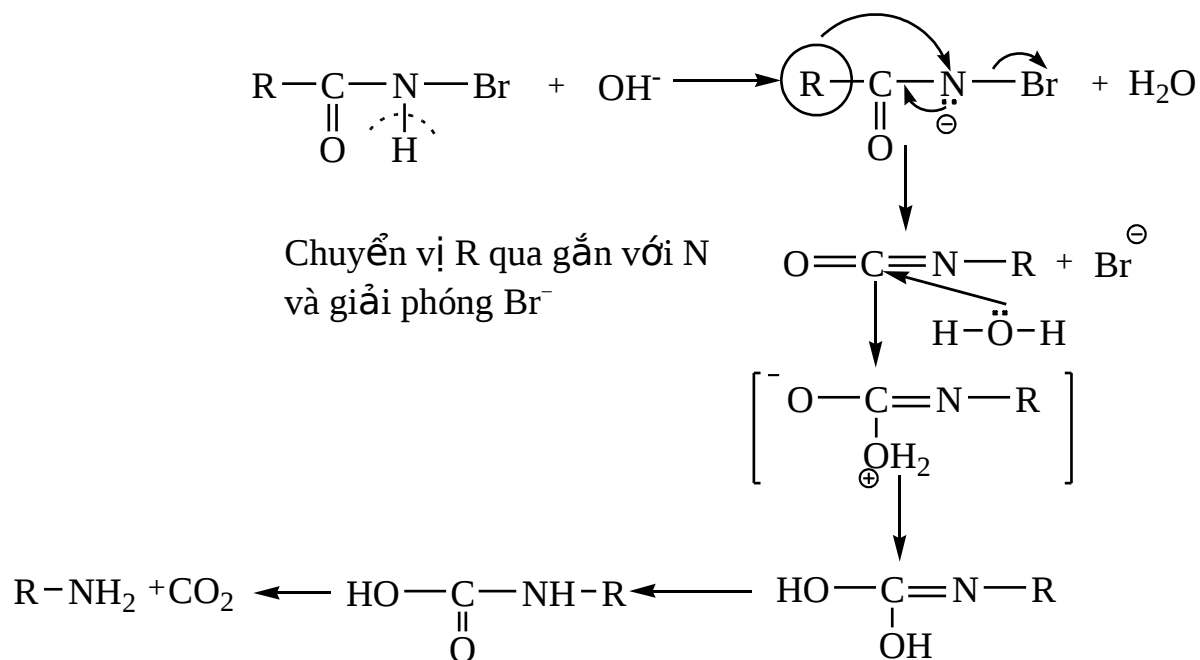


(thể hiện tính axit của amit)



Tác dụng với Br<sup>δ+</sup>

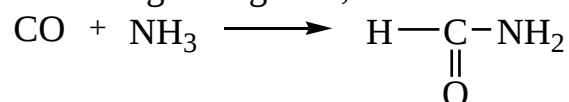
Tính chất axit thứ hai:



### 6.5.3. Giới thiệu riêng

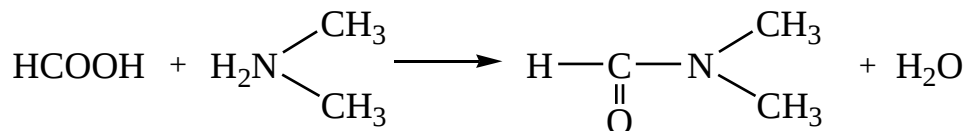
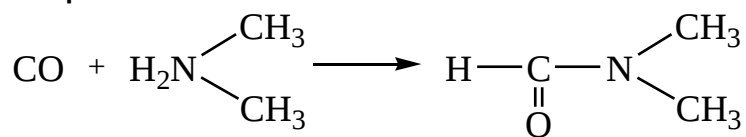
#### 6.5.3.1. Focmamit

Chất lỏng không màu, điều chế từ:



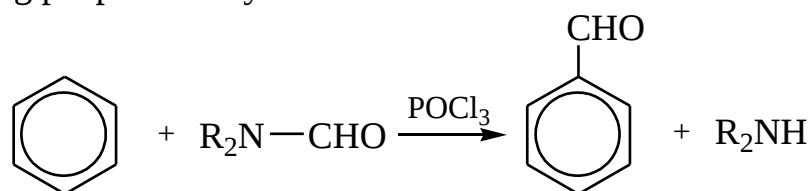
## 6.5.3.2. Dimetyl focmamid

Được điều chế từ:



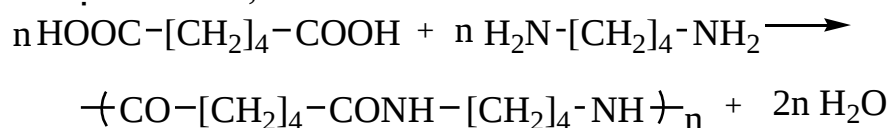
Dimetyl focmamid được:

- Dùng làm dung môi vì có khả năng solvat cao
- Dùng làm tác nhân focmyl hóa trong các phản ứng tổng hợp andehyt theo phương pháp Vinxmayơ



## 6.5.3.3. Polyamid

Ví dụ: nilon – 6,6.



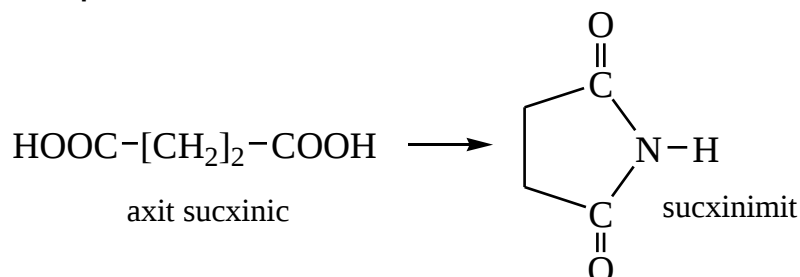
Trong nilon – 6,6 cũng như các polyamid khác đều có liên kết H giữa các phân tử

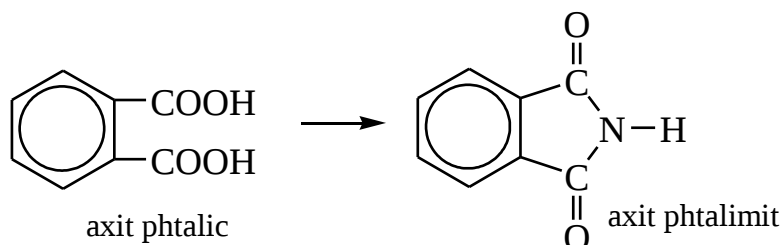
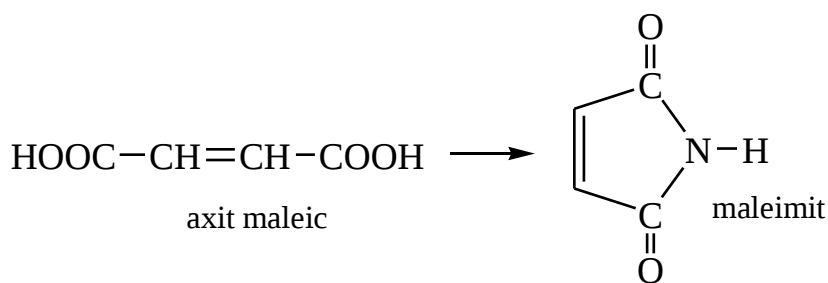
## 6.5.3.4. Imid

- Thông thường từ axit  $\text{R}(\text{COOH})_2$ , ta có thể điều chế monoamid hoặc diamid tùy theo điều kiện tác dụng.

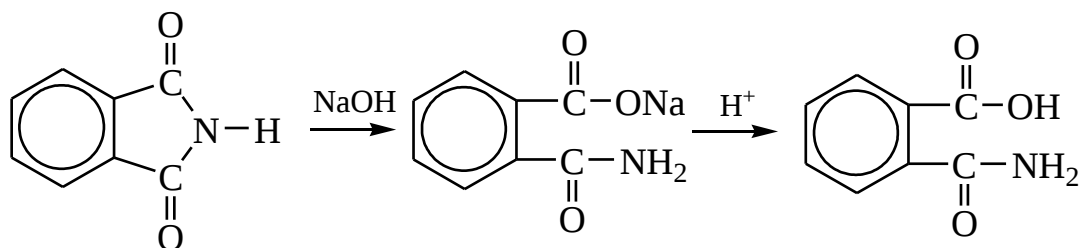
- Nhưng nếu 2 chức axit ở các vị trí 1,4 hoặc 1,5 có thể điều chế amit vòng gọi là imid.

Ví dụ:





Các imit có tính axit hơn  $\text{RCONH}_2$  và dễ bị thủy phân trong môi trường kiềm.



Imit của axit o-sunfobenzoic có tên là saccharin là một loại đường ngọt gấp 500 lần đường saccarozơ, được tổng hợp theo sơ đồ sau:

