

Đoàn Lương Hưng - Đào Thị Hoàng Ly

400

phản ứng hữu cơ
THÔNG DỤNG



1.008

HÓA HỌC ĐƠN GIẢN Ý MÀ

BÍ MẬT GIỎI HÓA SẼ ĐƯỢC BẬT MÍ

BEAUTIFUL CHEMISTRY LÀ MỘT CHUYÊN TRANG VỀ HÓA HỌC DÀNH CHO TẤT CẢ NHỮNG AI ĐÃ, ĐANG VÀ SẼ YÊU THÍCH HÓA HỌC - MỘT MÔN KHOA HỌC TỰ NHIÊN DÀNH CHO NHỮNG SỰ BAY BỔNG, MƠ MỘNG ĐẠN XEN VỚI TÍNH LOGIC VÀ HỢP LÍ.



Giá nhập cộng đồng tại:
<https://www.facebook.com/beautifulchemistry/>

400 PHẢN ỨNG HỮU CƠ THÔNG DỤNG

Bản quyền © thuộc TKbooks.

Theo hợp đồng chuyển nhượng giữa Công ty Cổ phần sách
TKbooks và tác giả TKbooks Lương Văn Đăng Thị Hoàng Lý

Bất cứ sao chép không được đồng ý của TKbooks đều là bất hợp
pháp và vi phạm Luật Xuất bản Việt Nam, Luật Bản quyền được tổ
Quốc gia và bản quyền sở hữu trí tuệ.



400

PHẢN ỨNG HỮU CƠ
THÔNG DỤNG

Điện thoại: (04) 3792.1466 - Bấm máy là 103 gặp Phòng

TKbooks chân thành cảm ơn Quý độc giả gửi mail khen, góp ý của
mình để giúp hoàn thiện sách tốt.

Email: tkbooksvn@gmail.com

Điện thoại: (04) 3792.1466 - Bấm máy là 103 gặp Phòng kế hoạch

Facebook: fb.com/tkbooks.vn

NHÀ XUẤT BẢN HỒNG ĐỨC

400 PHẦN ỨNG HỮU CƠ THÔNG DỤNG

Bản quyền © thuộc TKbooks.

**Theo hợp đồng chuyển nhượng giữa Công ty Cổ phần sách
MCBooks và tác giả Đoàn Lương Hưng - Đào Thị Hoàng Ly**


Bất cứ sao chép nào không được sự đồng ý của TKBooks đều là bất hợp pháp và vi phạm Luật Xuất bản Việt Nam, Luật Bản quyền quốc tế và Công ước Berne về bản quyền sở hữu trí tuệ.


THƯƠNG HIỆU TKBOOKS

Chuyên sách tham khảo

TKBooks luôn mong muốn được hợp tác với các tác giả trong nước để chia sẻ những phương pháp học, những cuốn sách tham khảo hay và chất lượng đến với học sinh Việt Nam.

Các tác giả có nhu cầu xuất bản sách xin vui lòng liên hệ với chúng tôi qua:

 **Email: tkbooksvn@gmail.com**

 **Điện thoại: (04).3792.1466 – Bấm máy lẻ 103 gặp Phòng kế hoạch**

TKBooks chân thành cảm ơn Quý độc giả gửi những ý kiến, góp ý của mình để giúp hoàn thiện cuốn sách tới:

Email: tkbooksvn@gmail.com

Điện thoại: (04).3792.1466 – Bấm máy lẻ 103 gặp Phòng kế hoạch

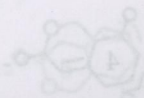
Facebook: [fb.com/tkbooks.vn](https://www.facebook.com/tkbooks.vn)

Đoàn Lương Hưng - Đào Thị Hoàng Ly



Các tác giả
Đoàn Lương Hưng - Đào Thị Hoàng Ly

NHÀ XUẤT BẢN HỒNG ĐỨC



LỜI NÓI ĐẦU

Hóa học hữu cơ là một phần kiến thức quan trọng trong chương trình hóa học phổ thông và đại học. Với hàng chục triệu phản ứng hữu cơ đã nghiên cứu và công bố tính đến nay, việc tìm hiểu, tổng hợp và ghi nhớ các phản ứng hóa hữu cơ từ các nguồn tài liệu trở nên khó khăn và phức tạp. Hiện nay, số tài liệu chính thống, khoa học về các phản ứng hữu cơ không có nhiều. Nhằm đáp ứng nhu cầu trên, chúng tôi biên soạn cuốn sách **400 phản ứng hữu cơ thông dụng** được chia làm 16 chương.

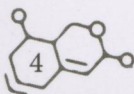
Nội dung cuốn sách đề cập tới các phản ứng phổ biến và có tính ứng dụng cao nhất của các nhóm hợp chất: ankan, xicloankan, anken, ankadien, ankin, hidrocacbon thơm, dẫn xuất halogen, dẫn xuất cơ kim, ancol, phenol, hợp chất cacbonyl, axit cacboxylic, các dẫn xuất của axit cacboxylic, amin, cacbohidrat, amino axit.

Cuốn sách này được dùng làm tài liệu học tập cho học sinh cấp hai, cấp ba, sinh viên đại học chuyên ngành hóa cũng như dùng làm tài liệu tham khảo cho các giáo viên trung học cơ sở và trung học phổ thông cũng như những ai yêu thích hóa học.

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn các thầy cô đã dành thời gian quý báu để chỉnh sửa, đóng góp ý kiến cho bản thảo. Mặc dù đã cố gắng hết sức, tuy nhiên cuốn sách này không thể tránh khỏi một vài thiếu sót. Chúng tôi với tinh thần cầu thị rất mong mọi được nhận những ý kiến đóng góp để giúp cuốn sách trở nên hoàn thiện hơn.

Các tác giả

Đoàn Lương Hưng - Đào Thị Hoàng Ly





SỬ DỤNG CUỐN SÁCH NÀY NHƯ THẾ NÀO?

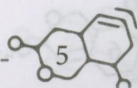
+ Các phản ứng được liệt kê theo thứ tự tương ứng như thứ tự xuất hiện trong chương trình hóa hữu cơ THPT.

+ Em nên đọc kĩ chương mở đầu: Một số kiến thức, khái niệm cơ bản của Hóa học hữu cơ. Đây là phần quan trọng nhất trong cuốn sách, nó giúp em nắm bắt được những khái niệm cơ bản nhất của hóa hữu cơ và từ đó hiểu chính xác các phần nội dung tiếp theo trong sách.

+ Mỗi phản ứng được thiết kế thành 2 phần: Lí thuyết cơ bản và phản ứng minh họa kèm theo ngay sau đó. Cuốn sách có đầy đủ tất cả phản ứng trong chương trình hóa hữu cơ THPT, như một cuốn từ điển về phản ứng hóa học giúp em tra cứu nhanh và chính xác nhất phản ứng em cần.

YÊU THƯƠNG VÀ CHIA SẺ

Bạn đang cầm trên tay cuốn sách "400 phản ứng hữu cơ thông dụng" - Tất tần tật phản ứng hữu cơ trong chương trình Hóa học phổ thông. Hãy chia sẻ cuốn sách tới những người bạn yêu thương, để mọi người đều biết tới những điều thú vị về Hóa học. Tôi sẽ cảm thấy vô cùng vinh dự và tự hào nếu bạn quyết định yêu thích môn Hóa học nhiều hơn sau khi đọc cuốn sách này và chia sẻ tình yêu đó đến với nhiều người hơn.



MỤC LỤC

MỘT SỐ KIẾN THỨC, KHÁI NIỆM CƠ BẢN CỦA HÓA HỌC HỮU CƠ

1. Đồng phân cấu tạo 10
2. Đồng phân lập thể 11
3. Một số phương pháp biểu diễn cấu trúc không gian của hợp chất hữu cơ... 14
4. Tiểu phân trung gian trong phản ứng hữu cơ 18
5. Phân loại các phản ứng hữu cơ 20

Chương 1: HIĐROCACBON NO MẠCH HỞ (ANKAN)



1. Phản ứng thế 22
2. Phản ứng dehidro hóa 24
3. Phản ứng cracking 25
4. Phản ứng oxi hóa 26

Chương 2: HIĐROCACBON NO MẠCH VÒNG (XICLOANKAN)

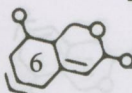


1. Phản ứng cộng mở vòng 28
2. Phản ứng thế 29
3. Phản ứng oxi hóa 30
4. Phản ứng đồng phân hóa 31

Chương 3: HIĐROCACBON KHÔNG NO CHỨA LIÊN KẾT ĐÔI (ANKEN)



1. Phản ứng cộng 32
2. Phản ứng oxi hóa 37
3. Phản ứng thế 40
4. Phản ứng polyme hóa (trùng hợp) 41





Chương 4: HIĐROCACBON KHÔNG NO CHỨA HAI LIÊN KẾT ĐÔI (ANKADIEN)

1. Phản ứng cộng	42
2. Phản ứng polyme hóa (trùng hợp).....	44
3. Phản ứng cộng đóng vòng [4+2] (Phản ứng Diels-Alder)	45

Chương 5: HIĐROCACBON KHÔNG NO CHỨA LIÊN KẾT BA (ANKIN)



1. Phản ứng thế hiđro của cacbon liên kết ba đầu mạch.....	48
2. Phản ứng cộng	49
3. Phản ứng oligome hóa	52
4. Phản ứng oxi hóa	53

Chương 6: HIĐROCACBON THƠM (AREN)



1. Phản ứng thế vào nhân thơm.....	55
2. Phản ứng cộng	61
3. Phản ứng oxi hóa	62
4. Phản ứng ở mạch nhánh của ankyl benzen.	63

Chương 7: DẪN XUẤT HALOGEN

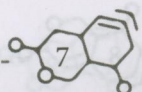


1. Phản ứng thế nguyên tử halogen.....	65
2. Phản ứng tách HX (axit halogenhidric)	68
3. Phản ứng với kim loại và dẫn chất cơ kim.....	68

Chương 8: ANCOL



1. Phản ứng hóa học của monoancol.....	70
2. Phản ứng hóa học của poliancol.....	74



Chương 9: PHENOL

1. Phản ứng thế của phenol 77
2. Phản ứng oxi hóa phenol..... 83
3. Phản ứng khử hóa phenol 84

Chương 10: HỢP CHẤT CACBONYL

1. Phản ứng thế ở gốc hidrocacbon 85
2. Phản ứng oxi hóa khử hợp chất cacbonyl 91

Chương 11: AXIT CACBOXYLIC

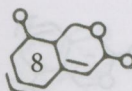
1. Phản ứng cắt đứt liên kết O-H 97
2. Phản ứng của nhóm cacbonyl 98
3. Phản ứng đecarboxyl hóa nhóm COOH..... 99
4. Phản ứng ở gốc hidrocacbon 100

Chương 12: DẪN XUẤT CỦA AXIT CACBOXYLIC

1. Phản ứng hóa học của este..... 102
2. Phản ứng hóa học của halogeno axit..... 104
3. Phản ứng hóa học của anhidrit axit..... 106
4. Phản ứng hóa học của amit..... 108

Chương 13: AMIN

1. Phản ứng thể hiện tính bazơ 110
2. Phản ứng thế của nhóm amin 110
3. Phản ứng thế của amin thơm..... 113





Chương 14: HỢP CHẤT ĐIAZONI



- 1. Phản ứng thế nhóm điazoni 116
- 2. Phản ứng của arenđiazoni giữ nguyên nitơ 118

Chương 15: CACBOHIDRAT

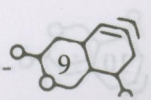
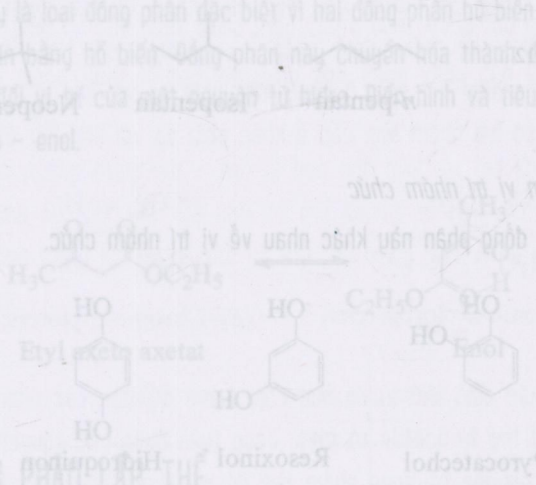


- 1. Phản ứng hóa học của monosaccarit 121
- 2. Phản ứng hóa học của oligosaccarit 129
- 3. Phản ứng hóa học của một số polisaccarit 131

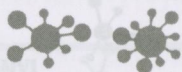
Chương 16: AMINO AXIT, PEPTIT VÀ PROTEIN



- 1. Phản ứng hóa học của amino axit 134
- 2. Phản ứng hóa học của peptit 137
- 3. Phản ứng hóa học của protein 138



MỘT SỐ KIẾN THỨC, KHÁI NIỆM CƠ BẢN CỦA HÓA HỌC HỮU CƠ



1. ĐỒNG PHÂN CẤU TẠO

Đồng phân cấu tạo là các đồng phân có thứ tự sắp xếp các nguyên tử trong phân tử hoặc về loại liên kết giữa các nguyên tử ấy, đồng nghĩa khác nhau về cấu trúc phân tử.

a) Đồng phân mạch cacbon

Các đồng phân của cùng một công thức phân tử có mạch cacbon sắp xếp khác nhau.



n-pentan



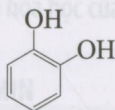
Isopentan



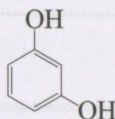
Neopentan

b) Đồng phân vị trí nhóm chức

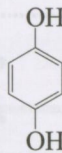
Các đồng phân này khác nhau về vị trí nhóm chức.



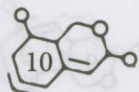
Pyrocatechol



Resoxinol



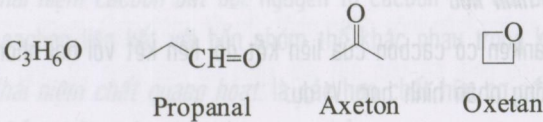
Hidroquinon





c) Đồng phân nhóm chức

Các đồng phân trên có cùng công thức phân tử nhưng khác nhau về loại nhóm chức.



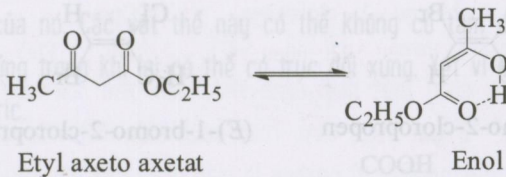
d) Đồng phân liên kết

Trong phân tử C_3H_6 , các nguyên tử liên kết với nhau theo các cách khác nhau, chẳng hạn như xiclopropan và propen.



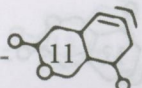
e) Đồng phân dạng hổ biến

Đây là loại đồng phân đặc biệt vì hai đồng phân hổ biến tồn tại trong cùng một cân bằng hổ biến. Đồng phân này chuyển hóa thành đồng phân kia do sự thay đổi vị trí của một nguyên tử hidro. Điển hình và tiêu biểu nhất là hổ biến xeto - enol.



2. ĐỒNG PHÂN LẬP THỂ

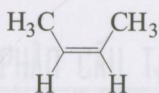
Các đồng phân lập thể có cùng công thức cấu tạo nhưng khác nhau



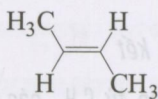
về sự phân bố trong không gian của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử trong phân tử. Đồng phân lập thể được chia chủ yếu thành đồng phân hình học và đồng phân quang học.

a) Đồng phân hình học

Các anken có cacbon của liên kết đôi liên kết với hai nhóm thế khác nhau thì có đồng phân hình học. Ví dụ:



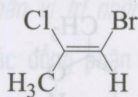
cis-but-2-en



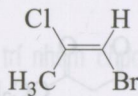
trans-but-2-en

Đồng phân có hai nhóm thế giống nhau ở cùng một phía so với liên kết đôi được gọi là đồng phân *cis*, đồng phân có hai nhóm thế giống nhau ở khác phía so với liên kết đôi được gọi là đồng phân *trans*.

Tuy nhiên, khi mở rộng ra ngoài các đồng phân anken người ta nhận thấy rằng hệ thống *cis* - *trans* gặp nhiều khó khăn. Để giải quyết vấn đề này, người ta sử dụng hệ thống danh pháp *Z* - *E* tổng quát hơn. Theo đó, đồng phân *Z* có hai nhóm hơn cấp ở cùng một phía so với liên kết đôi trong khi đồng phân *E* có hai nhóm hơn cấp ở khác phía so với liên kết đôi. Ví dụ:



(*Z*)-1-bromo-2-cloropropen



(*E*)-1-bromo-2-cloropropen

Để xác định thứ tự độ hơn cấp tương đối của các nhóm thế, người ta dựa vào số thứ tự nguyên tử trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học của từng lớp nguyên tử trong nhóm thế đó với nhau. Với ví dụ trên, ta thấy giữa -Br và -CH₃, Br có số thứ tự trong bảng tuần hoàn là 35 lớn hơn số thứ



tự của cacbon là 6, tương tự -Cl có độ hơn cấp lớn hơn -H, từ đó dễ dàng xác định được các đồng phân Z - E của hợp chất này.

b) Đồng phân quang học

Khái niệm cacbon bất đối: nguyên tử cacbon bất đối được qui ước là nguyên tử cacbon liên kết với bốn nhóm thế khác nhau trong không gian.

Khái niệm chất quang hoạt: là các hợp chất hữu cơ có khả năng làm quay mặt phẳng của ánh sáng phân cực phẳng.

Đối với mỗi chất quang hoạt có một chỉ số góc quay cực riêng $[\alpha]_D$, cũng là một tính chất vật lí như nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi đặc trưng cho mỗi chất được tính theo công thức:

$$[\alpha]_D = \frac{100\alpha}{l \cdot C}$$

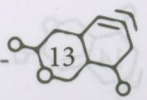
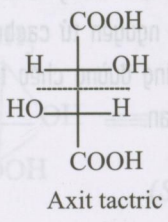
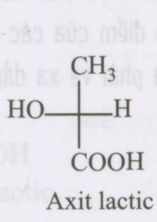
Trong đó: α là góc quay mặt phẳng phân cực đo được trên phân cực kế.

l: chiều dài của ống đựng mẫu chất (dm).

C: nồng độ của chất trong mẫu (số g chất trong 100 ml dung dịch).

Phân cực kế trong thực tế hay sử dụng ánh sáng vàng của Natri với bước sóng $\lambda = 589 \text{ nm}$.

Tính không trùng vật - ảnh: là bản tính của vật thể không trùng với ảnh gương của nó. Các vật thể này có thể không có tâm đối xứng và mặt phẳng đối xứng trong khi lại có thể có trục đối xứng. Xét ví dụ với axit lactic và axit tactic.

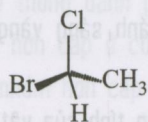


Cả axit lactic và axit tactic đều có cacbon bất đối là yếu tố bất đối xứng. Phân tử axit lactic đương nhiên có tính không bất đối xứng trong khi phân tử axit tactic có trục đối xứng đi qua tâm của phân tử do đó phân tử này có tính không trùng vật ảnh. Như vậy, tính bất đối xứng và tính không trùng vật ảnh không luôn luôn đồng nhất. Do đó, một chất muốn có đồng phân đối quang vừa có phải có tính bất đối xứng lại vừa phải có tính không trùng vật ảnh.

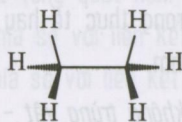
3. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP BIỂU DIỄN CẤU TRÚC KHÔNG GIAN CỦA HỢP CHẤT HỮU CƠ

a) Công thức phối cảnh

Công thức phối cảnh được sử dụng để mô tả phân tử trong không gian ba chiều: các nét gạch bình thường để chỉ liên kết cộng hóa trị nằm trong mặt phẳng giấy, các nét gạch đậm biểu thị liên kết hướng từ phía mặt giấy đi ra hướng người quan sát trong khi các nét gạch đứt chỉ liên kết đâm về sau mặt phẳng giấy. Ví dụ:

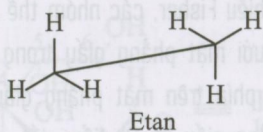


1 - bromo - 1 - cloroetan



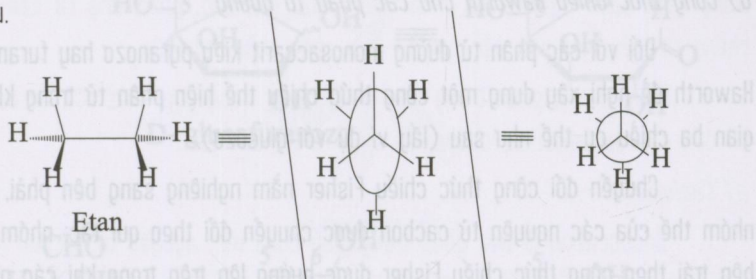
Etan

Một kiểu công thức phối cảnh khác đơn giản hơn mô tả các phân tử có liên kết C - C làm trung tâm. Theo cách biểu diễn này, phân tử được quan sát từ bên trái, nguyên tử cacbon là giao điểm của các liên kết, liên kết C - C được mô tả bằng đường chéo từ trái qua phải và xa dần người đọc. Lấy ví dụ với phân tử etan.



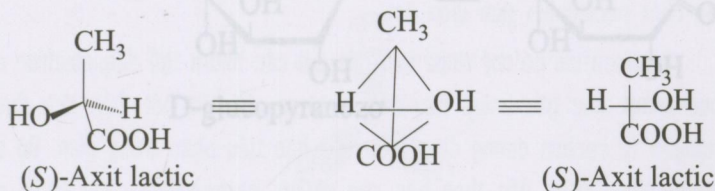
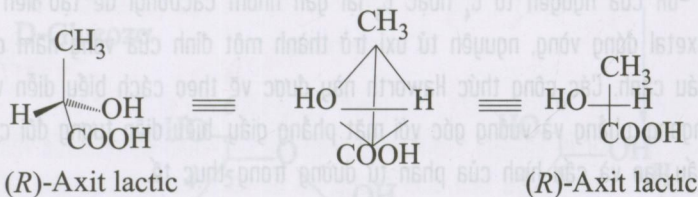
b) Công thức chiếu Newman

Công thức chiếu Newman biểu diễn phân tử được nhìn theo chiều dọc theo trục liên kết giữa hai nguyên tử cacbon trung tâm thẳng góc với mặt phẳng giấy, sử dụng vòng tròn để biểu thị các nguyên tử cacbon che khuất nhau.



c) Công thức chiếu Fisher

Công thức chiếu Fisher áp dụng cho các chất có chứa nguyên tử cacbon bất đối biểu diễn thay thế cho mô hình tứ diện.



Trong công thức chiếu Fisher, các nhóm thế nối với đường thẳng đứng được tưởng tượng ở phía dưới mặt phẳng giấy trong khi những nhóm thế nối với đường nằm ngang nằm phía trên mặt phẳng giấy, nguyên tử cacbon bất đối nằm ngay trên mặt phẳng giấy và là điểm cắt của đường thẳng đứng và đường thẳng ngang trong công thức này.

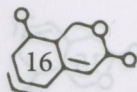
Từ công thức tứ diện, với mỗi góc nhìn khác nhau sẽ có thể có nhiều công thức chiếu Fisher, tuy nhiên chúng được xác định rõ cấu hình dựa vào hệ thống cấu hình tuyệt đối R/S:

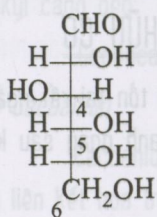
d) Công thức chiếu Haworth cho các phân tử đường

Đối với các phân tử đường monosaccarit kiểu pyranozơ hay furanozơ, Haworth đề nghị xây dựng một công thức chiếu thể hiện phân tử trong không gian ba chiều cụ thể như sau (lấy ví dụ với glucozơ).

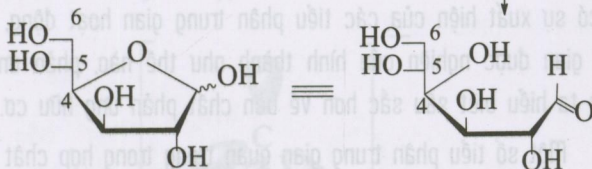
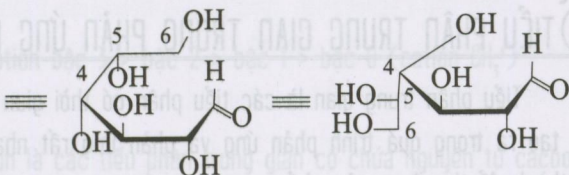
Chuyển đổi công thức chiếu Fisher nằm nghiêng sang bên phải, các nhóm thế của các nguyên tử cacbon được chuyển đổi theo qui tắc: nhóm thế bên trái theo công thức chiếu Fisher được hướng lên trên trong khi các nhóm thế bên phải được hướng xuống dưới.

Các nguyên tử C_5 và C_6 được hướng ra xa mặt phẳng giấy, để đóng vòng furanozơ (vòng năm cạnh) hoặc pyranozơ (vòng sáu cạnh) thì ta xoay nhóm $-OH$ của nguyên tử C_4 hoặc C_5 lại gần nhóm cacbonyl để tạo liên kết hemiaxetal đóng vòng, nguyên tử oxi trở thành một đỉnh của vòng năm cạnh hay sáu cạnh. Các công thức Haworth này được vẽ theo cách biểu diễn vòng nằm ngang, phẳng và vuông góc với mặt phẳng giấy, biểu diễn tương đối chính xác cấu tạo và cấu hình của phân tử đường trong thực tế.

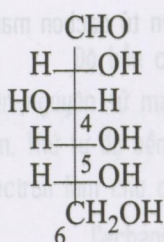




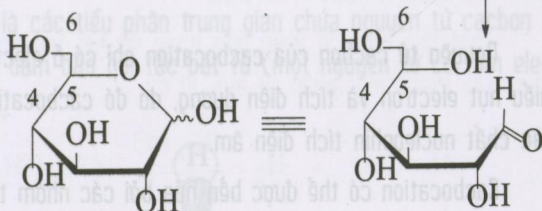
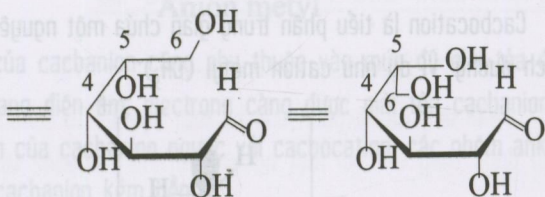
D-Glucoso



D- glucofuranozo



D-Glucoso



D-glucopyranozo

4. TIỂU PHÂN TRUNG GIAN TRONG PHẢN ỨNG HỮU CƠ

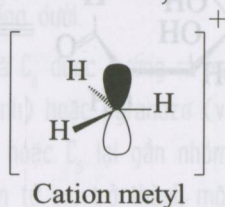
Tiểu phân trung gian là các tiểu phân có thời gian tồn tại rất ngắn, được tạo ra trong quá trình phản ứng và phản ứng rất nhanh ngay sau khi hình thành để thu được sản phẩm.

Mặc dù các tiểu phân trung gian này không bền nhưng chúng có ý nghĩa quan trọng trong nghiên cứu các phản ứng hữu cơ. Nhiều cơ chế phản ứng có sự xuất hiện của các tiểu phân trung gian hoạt động, các tiểu phân trung gian được nghiên cứu hình thành như thế nào, phản ứng ra sao giúp chúng ta hiểu biết sâu sắc hơn về bản chất phản ứng hữu cơ.

Một số tiểu phân trung gian quan trọng trong hợp chất hữu cơ có thể kể đến như cacbocation, cacbanion, gốc tự do, ion gốc...

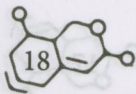
a) Cacbocation

Cacbocation là tiểu phân trung gian chứa một nguyên tử cacbon mang điện tích dương. Ví dụ như cation methyl (CH_3^+)



Nguyên tử cacbon của cacbocation chỉ có 6 electron hóa trị dẫn đến sự thiếu hụt electron và tích điện dương, do đó cacbocation có hoạt tính đối với các chất nucleophin tích điện âm.

Cacbocation có thể được bền hóa bởi các nhóm thế đẩy electron như các gốc ankyl, các gốc ankyl này đẩy electron giải tỏa bớt điện tích dương trên nguyên tử cacbon dương điện, giúp bền hóa tiểu phân trung gian. Độ bền của cacbocation giảm dần theo bậc của chúng, cacbocation càng nhiều gốc

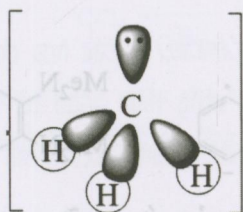


ankyl càng bền:

Cacbocation bậc 3 > bậc 2 > bậc 1 > bậc 0 (cation CH_3^+)

b) Cacbanion

Cacbanion là các tiểu phân trung gian có chứa nguyên tử cacbon có ba liên kết hóa trị và mang điện tích âm. Cacbanion có đủ tám electron xung quanh nguyên tử cacbon, do đó chúng là các hợp chất nucleophilin giàu điện tử đối lập với cacbocation nghèo điện tử.



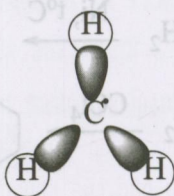
Anion metyl

Độ bền của cacbanion cũng phụ thuộc vào mức độ giải tỏa điện tử trên nguyên tử mang điện âm: electron càng được giải tỏa cacbanion càng bền. Thứ tự độ bền của cacbanion ngược với cacbocation: các nhóm ankyl đẩy electron làm cho cacbanion kém bền:

Cacbanion bậc 3 < bậc 2 < bậc 1 < bậc 0 (anion CH_3^-)

c) Gốc tự do

Gốc tự do là các tiểu phân trung gian chứa nguyên tử cacbon thiếu hụt một electron để đảm bảo qui tắc bát tử (một nguyên tử có tám electron xung quanh sẽ bền).



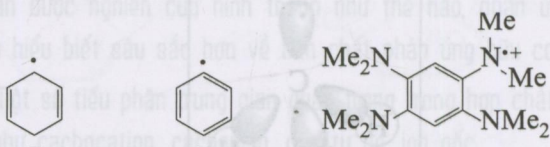
Gốc tự do metyl

Giống như cacbocation cũng là các tiểu phân thiếu hụt electron, gốc tự do được bền hóa bởi hiệu ứng đẩy điện tử của các nhóm anky, càng nhiều nhóm anky thì gốc càng bền:

Gốc bậc 3 > bậc 2 > bậc 1 > bậc 0 (gốc tự do CH_3)

d) lon gốc

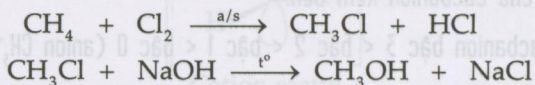
lon gốc là tiểu phân trung gian vừa tích điện vừa có electron độc thân chưa ghép đôi. lon gốc có thể mang điện dương (cation gốc) hoặc mang điện tích âm (anion gốc).



5. PHÂN LOẠI CÁC PHẢN ỨNG HỮU CƠ

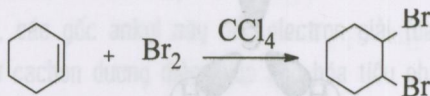
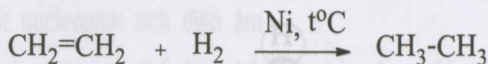
a) Phản ứng thế (Substitution reaction)

Phản ứng thế là phản ứng có một nguyên tử (nhóm nguyên tử) trong phân tử được thay thế bởi một nguyên tử/nhóm nguyên tử khác. Ví dụ:



b) Phản ứng cộng (Addition reaction)

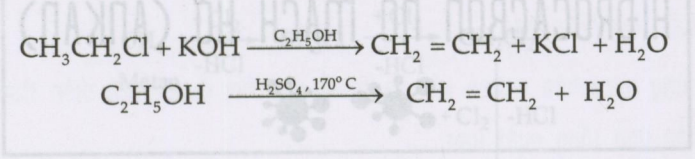
Phản ứng cộng là phản ứng trong đó hai hay nhiều phân tử kết hợp với nhau tạo thành một phân tử mới. Ví dụ:





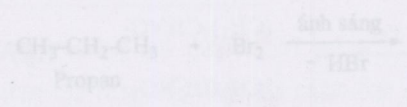
c) Phản ứng tách (Elimination reaction)

Phản ứng tách là phản ứng một phân tử bị loại đi một số nguyên tử/nhóm nguyên tử để tạo thành sản phẩm mới thường có nối đôi. Ví dụ:



Hydrocarbon (no) (ankan) là các hợp chất hữu cơ chỉ có nguyên tử cacbon và hydro, trong công thức phân tử, trong phân tử chỉ có liên kết xichma σ. Ankan là những hydrocarbon no mạch mở không vòng, có công thức tổng quát C_nH_{2n+2} (n ≥ 1).

Các hydrocarbon no mạch mở (ankan) là các hợp chất hữu cơ trong phân tử chỉ có liên kết xichma σ nên tương đối bền vững về hóa học ở nhiệt độ thường, các ankan không phản ứng với axit sunfuric H₂SO₄, đặc biệt là một màu KMnO₄, không phản ứng với kim loại kiềm như



CH₃-CH₂-CH₂-Br (3%)

1) PHẢN ỨNG TÁCH

CH₃-CH=CH₂

Phản ứng tổng quát giữa ankan và halogen được thể hiện qua sơ đồ tổng quát sau đây. Các hydrocarbon no mạch mở (ankan) là những hydrocarbon no mạch mở không vòng, có công thức tổng quát C_nH_{2n+2} (n ≥ 1).

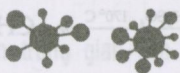
Ankan là những hydrocarbon no mạch mở không vòng, có công thức tổng quát C_nH_{2n+2} (n ≥ 1).

Ankan là những hydrocarbon no mạch mở không vòng, có công thức tổng quát C_nH_{2n+2} (n ≥ 1).

R-H: ankan; X: halogen (Cl₂ hoặc Br₂).

CHƯƠNG 1:

HIĐROCACBON NO MẠCH HỖ (ANKAN)



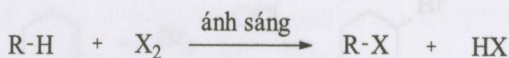
Hiđrocacbon no (Ankan) là các hợp chất hữu cơ chỉ có nguyên tử cacbon và hiđro trong công thức phân tử, trong phân tử chỉ có liên kết xíchma σ . *Ankan* là những hiđrocacbon no mạch hở không vòng, có công thức tổng quát C_nH_{2n+2} .

Các hiđrocacbon no mạch hở (ankan) là các hợp chất hóa học trong phân tử chỉ có liên kết xíchma σ nên tương đối bền vững về hóa học: ở nhiệt độ thường, các ankan không phản ứng với axit sunfuric H_2SO_4 đặc, không làm mất màu $KMnO_4$..., không phản ứng với kim loại kiềm như Na, K ...

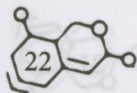
1. PHẢN ỨNG THẾ

a) Phản ứng halogen hóa

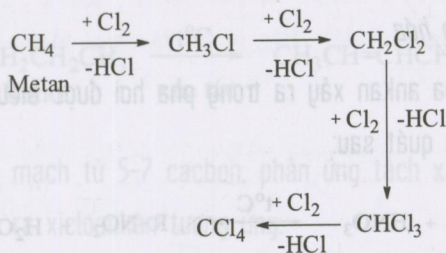
Phản ứng tổng quát giữa ankan và halogen được thể hiện qua sơ đồ tổng quát sau:



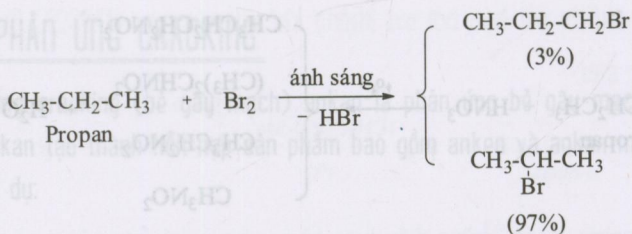
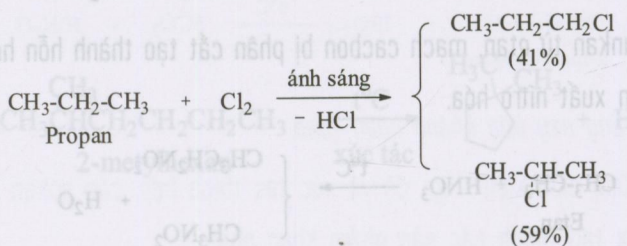
$R-H$: ankan, X_2 : halogen (Cl_2 hoặc Br_2).



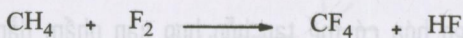
Phản ứng halogen hóa có thể tạo hỗn hợp sản phẩm dẫn xuất monoclo hóa cho đến dẫn xuất thế clo nhiều lần.



Đối với các ankan từ propan trở lên, phản ứng thế halogen một lần sinh ra sản phẩm là các monohalogen đồng phân cấu tạo của nhau. Ví dụ với propan:



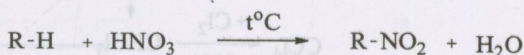
Khả năng phản ứng thế của ankan với các halogen phụ thuộc vào độ hoạt động hóa học của các halogen. F_2 phản ứng mãnh liệt với ankan cho sản phẩm flo hóa hoàn toàn.



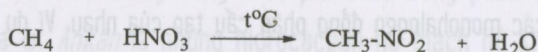
I_2 kém hoạt động nên phản ứng iot hóa thuận nghịch, khó xảy ra.

b) Phản ứng nitro hóa

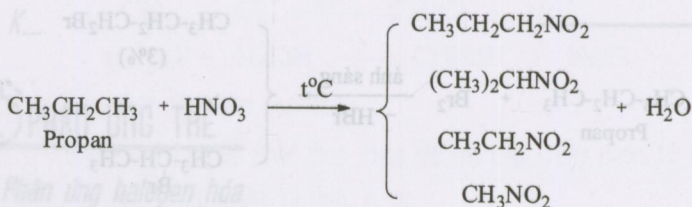
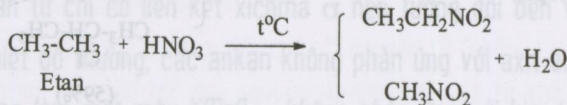
Phản ứng nitro hóa ankan xảy ra trong pha hơi được biểu diễn theo sơ đồ phản ứng tổng quát sau:



Với metan CH_4 :

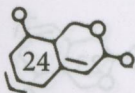


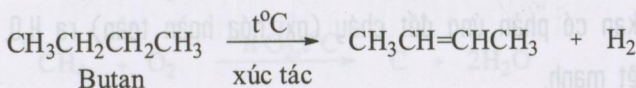
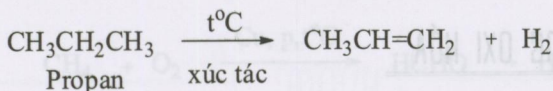
Với các ankan từ etan, mạch cacbon bị phân cắt tạo thành hỗn hợp sản phẩm dẫn xuất nitro hóa.



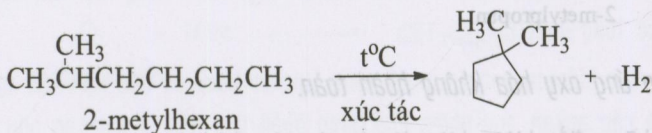
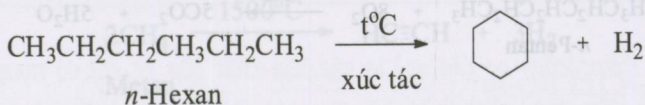
2. PHẢN ỨNG ĐEHIĐRÔ HÓA

Phản ứng tách hiđro (đehiđrô hóa) được thực hiện khi đun nóng các ankan với chất xúc tác oxit kim loại (Al_2O_3 , Cr_2O_3) tạo thành anken.



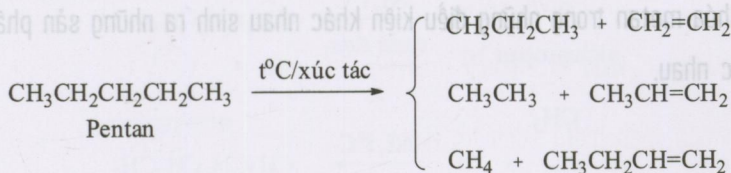


Với các ankan mạch từ 5-7 cacbon, phản ứng tách xảy ra theo hướng đóng vòng tạo ra xicloankan tương ứng.



3. PHẢN ỨNG CRACKING

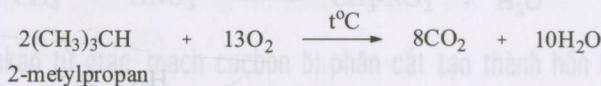
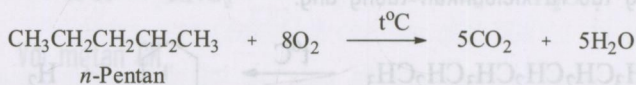
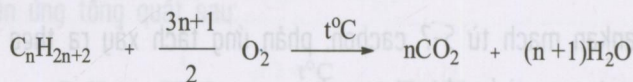
Phản ứng cracking (bẻ gãy mạch) ankan là phản ứng bẻ gãy mạch cacbon của ankan tạo thành hỗn hợp sản phẩm bao gồm anken và ankan mạch ngắn hơn. Ví dụ:



4. PHẢN ỨNG OXI HÓA

a, Phản ứng oxi hóa hoàn toàn

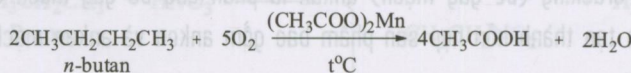
Các ankan có phản ứng đốt cháy (oxi hóa hoàn toàn) ra H_2O , CO_2 và tỏa nhiệt mạnh.



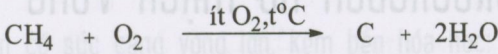
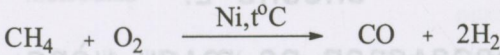
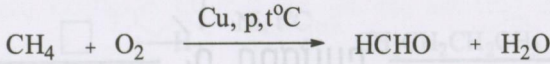
b) Phản ứng oxi hóa không hoàn toàn.

Trong những điều kiện nhiệt độ và xúc tác thích hợp, các ankan có thể bị oxi hóa tạo thành các sản phẩm khác nhau.

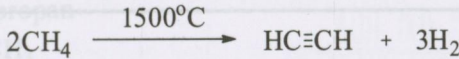
Butan có thể bị oxi hóa bởi oxi không khí với xúc tác $(CH_3COO)_2Mn$ theo phản ứng sau:



Oxi hóa metan trong những điều kiện khác nhau sinh ra những sản phẩm khác nhau.



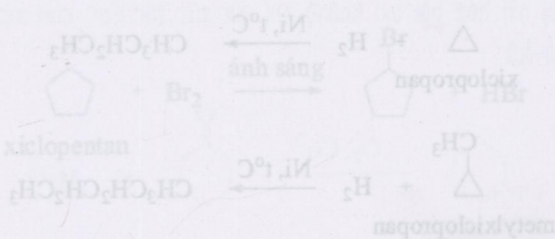
Ngoài ra, nhiệt phân Metan trong điều kiện nhiệt độ cao với một ít O_2 , làm lạnh nhanh thu được axetilen và H_2 .



Metan

2. PHẢN ỨNG THẾ

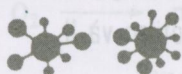
1. PHẢN ỨNG CỘNG MỞ VÒNG



CHƯƠNG 2:

HIĐROCACBON NO MẠCH VÒNG

(XICLOANKAN)

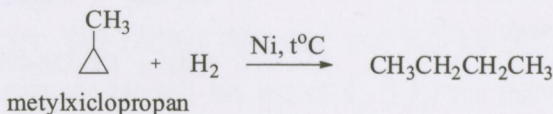
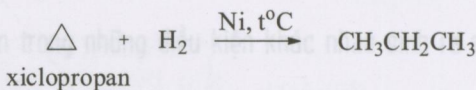


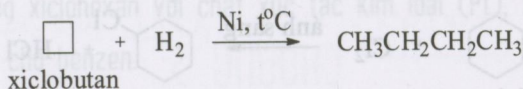
Hiđrocacbon no (Ankan) là các hợp chất hữu cơ chỉ có nguyên tử cacbon và hidro trong công thức phân tử, trong phân tử chỉ có liên kết xích ma. *Xicloankan* là những hiđrocacbon no mạch vòng, với trường hợp đơn vòng có công thức tổng quát C_nH_{2n-2}

Các hiđrocacbon no mạch vòng (xicloankan) có đặc tính hóa học gần giống với các ankan, tuy nhiên khả năng phản ứng của xicloankan phụ thuộc vào nhiều yếu tố, nhất là kích thước vòng.

1. PHẢN ỨNG CỘNG MỞ VÒNG

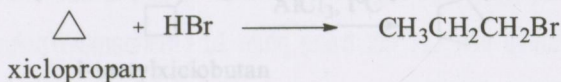
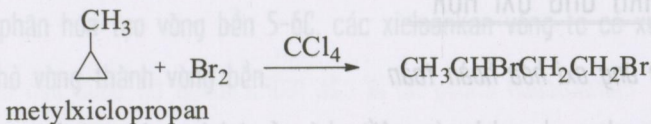
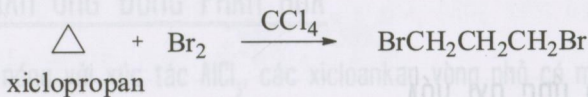
Xiclopropan và xiclobutan cho phản ứng cộng mở vòng với hidro tạo thành ankan.





Từ xiclohexentan trở lên không có phản ứng cộng mở vòng hidro.

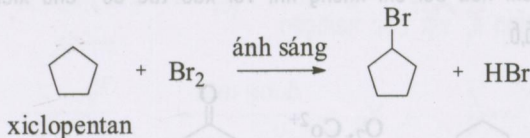
Xiclopropan có sức căng vòng lớn, kém bền hóa học: có thể tham gia phản ứng cộng mở vòng với halogen ($\text{Br}_2, \text{Cl}_2, \dots$), HX ($\text{HBr}, \text{H}_2\text{SO}_4, \dots$).

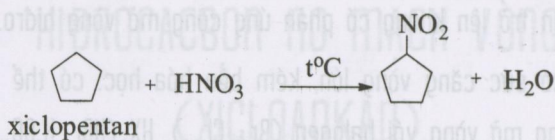
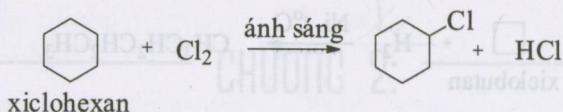


Xiclobutan không cho phản ứng cộng mở vòng với $\text{Br}_2, \text{HBr}, \dots$

2. PHẢN ỨNG THẾ

Các xicloankan vòng 5 cacbon trở lên có tính chất hóa học khá giống với ankan, dễ tham gia các phản ứng thế.

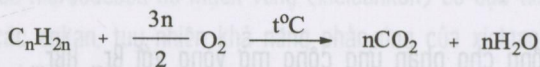




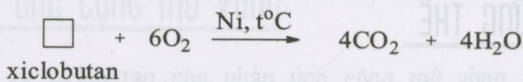
3. PHẢN ỨNG OXI HÓA

a) Phản ứng oxi hóa hoàn toàn

Các xicloankan cho phản ứng đốt cháy (oxi hóa hoàn toàn) tương tự ankan.

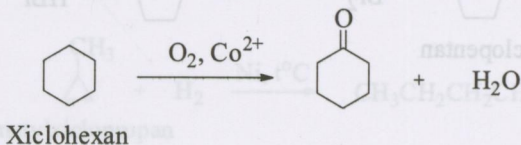


Ví dụ: phản ứng đốt cháy xiclobutan.

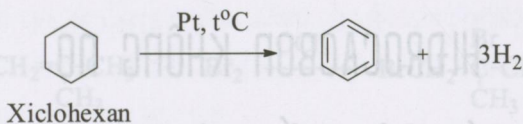


b) Phản ứng oxi hóa không hoàn toàn

Xiclohexan bị oxi hóa bởi oxi không khí với xúc tác Co^{2+} cho xiclohexan sản xuất tơ nylon-6.6.

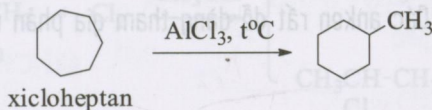
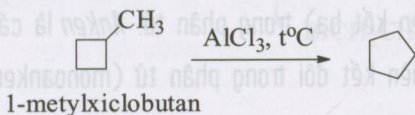


Khi đun nóng xiclohexan với chất xúc tác kim loại (Pt), xiclohexan bị dehidro hóa cho benzen.



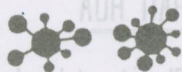
4. PHẢN ỨNG ĐỒNG PHÂN HÓA

Khi đun nóng với xúc tác AlCl_3 , các xicloankan vòng nhỏ có mạch nhánh đồng phân hóa tạo vòng bền 5-6C, các xicloankan vòng to có xu hướng thu nhỏ vòng thành vòng bền.



CHƯƠNG 3:

HIĐROCACBON KHÔNG NO CHỨA LIÊN KẾT ĐÔI (ANKEN)



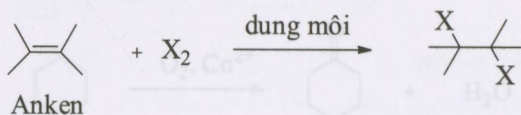
Hiđrocacbon không no là các hiđrocacbon có chứa liên kết bội (liên kết đôi hoặc liên kết ba) trong phân tử. *Anken* là các hiđrocacbon có chứa một/nhiều liên kết đôi trong phân tử (monoanken/polyen).

Vì chứa liên kết đôi trong phân tử, các anken hoạt động hóa học hơn ankan. Các anken rất dễ dàng tham gia phản ứng cộng và phản ứng oxi hóa.

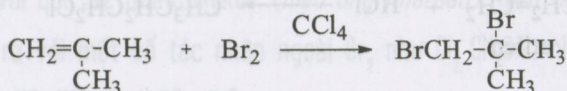
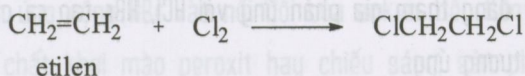
1. PHẢN ỨNG CỘNG

a) Phản ứng cộng

Liên kết π trong nối đôi của phân tử anken dễ dàng tham gia phản ứng cộng electrophin A_E với các halogen.

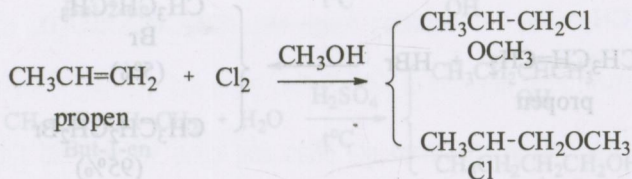
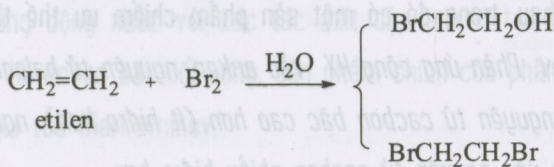


Với X_2 là Cl_2, Br_2 .

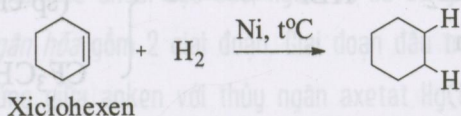
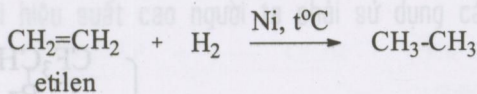


2-metylprop-1-en

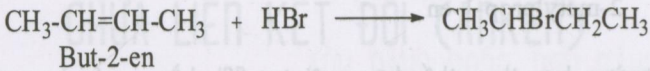
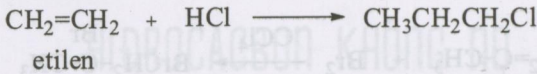
Trong trường hợp thay thế dung môi trơ CCl_4 bằng nước hay metanol CH_3OH , phản ứng thu được hỗn hợp sản phẩm.



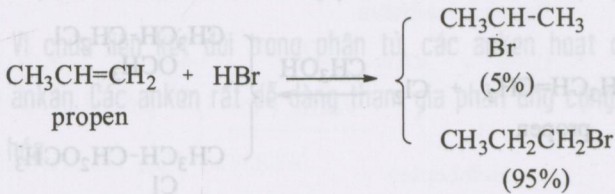
Phân tử anken chứa liên kết đôi chưa no, dễ dàng tham gia phản ứng cộng hidro xúc tác kim loại tạo ankan tương ứng.



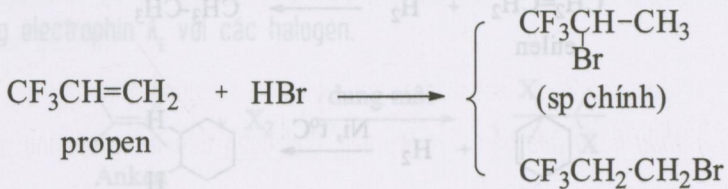
Các anken dễ dàng tham gia phản ứng với HCl, HBr tạo ra các dẫn chất halogen tương ứng.



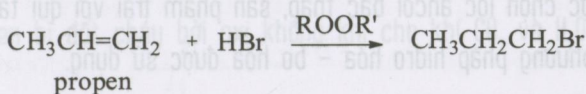
Với các anken bất đối xứng, sản phẩm thu được là hỗn hợp đồng phân cấu tạo của nhau, trong đó có một sản phẩm chiếm ưu thế theo qui tắc Markovnikov: *Phản ứng cộng-HX vào anken, nguyên tử halogen X ưu tiên cộng vào nguyên tử cacbon bậc cao hơn (ít hidro hơn), nguyên tử H ưu tiên cộng vào nguyên tử cacbon nhiều hidro hơn.*



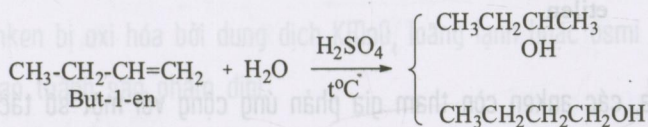
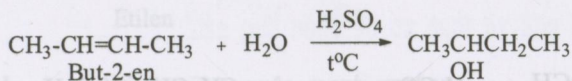
Tuy nhiên, nếu như dẫn chất của etilen có chứa nhóm hút electron mạnh như $-\text{CF}_3$, $-\text{COOH}$... thì phản ứng cho sản phẩm chính ngược với qui tắc Markovnikov.



Trong phản ứng cộng HBr vào nối đôi của anken, nếu hỗn hợp phản ứng xuất hiện chất khơi mào peroxit hay chiếu sáng, sản phẩm chính thu được trái với qui tắc Markovnikov (*Hiệu ứng Kharash*). Hiệu ứng Kharash cũng xảy ra với một số tác nhân ngoài Br_2 như Cl_2 , CH_3SH .. nhưng không xảy ra với HF, HCl, HI, H_2SO_4 , H_2O ..



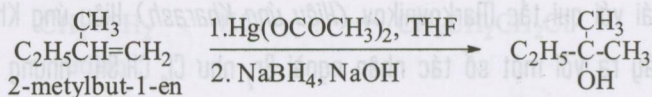
Phản ứng cộng nước với xúc tác axit của anken tạo ra sản phẩm là ancol. Với anken bất đối xứng, sản phẩm chính của phản ứng cũng tuân theo qui tắc Markovnikov.



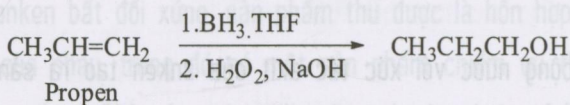
Phản ứng cộng nước vào anken dưới xúc tác axit tạo ra hỗn hợp sản phẩm đồng phân ancol. Vì vậy, nếu muốn thu được từng sản phẩm ancol riêng biệt với hiệu suất cao người ta phải sử dụng các phương pháp đặc biệt.

Để thu được chọn lọc ancol bậc cao, người ta sử dụng phương pháp *oxi hóa - thủy ngân hóa* gồm 2 giai đoạn. Giai đoạn đầu trong phương pháp trên là phản ứng giữa anken với thủy ngân axetat $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ cho dẫn

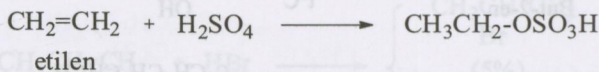
xuất cơ thủy ngân trung gian. Hợp chất cơ thủy ngân này dễ bị loại thủy ngân bằng chất khử NaBH_4 trong môi trường kiềm nước thu được ancol.



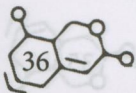
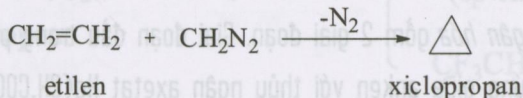
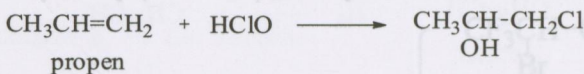
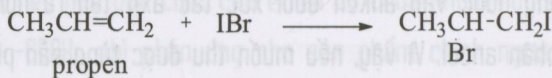
Để thu được chọn lọc ancol bậc thấp, sản phẩm trái với qui tắc Markovnikov, phương pháp hidro hóa - bo hóa được sử dụng.



Với axit sunfuric H_2SO_4 , phản ứng cộng với anken cho sản phẩm muối sunfat.



Ngoài ra, các anken còn tham gia phản ứng cộng với một số tác nhân khác như IBr , HClO ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \dots$), CH_2N_2 (điazometan).

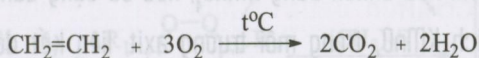
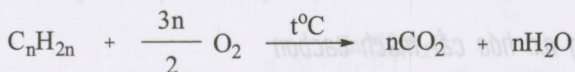


2) PHẢN ỨNG OXI HÓA

Các anken tham gia phản ứng oxi hóa tạo ra các sản phẩm khác nhau tùy thuộc vào tác nhân và điều kiện phản ứng.

a) Phản ứng oxi hóa hoàn toàn

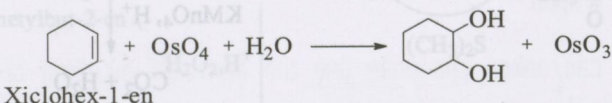
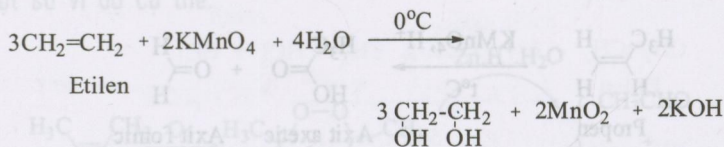
Các anken bị đốt cháy bởi oxi không khí cho khí CO_2 và H_2O , tỏa nhiệt mạnh.



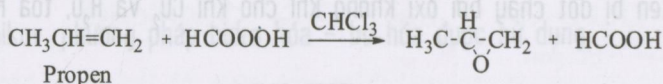
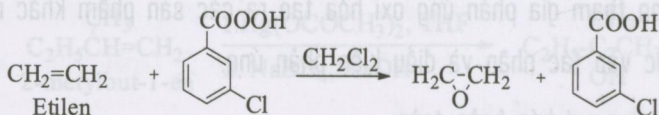
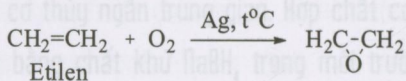
Etilen

b) Phản ứng oxi hóa giữ nguyên mạch cacbon

Các anken bị oxi hóa bởi dung dịch KMnO_4 loãng lạnh hoặc osmi tetroxit OsO_4 tạo thành sản phẩm diol.

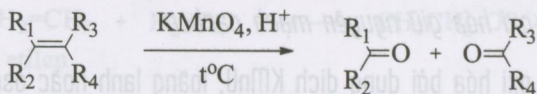


Ngoài ra, các anken còn tác dụng với peraxit hữu cơ (HCO_3H - axit performic, $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ - axit trifloroperaxetic, $m\text{CPBA}$ - axit *m*-cloroperbenzoic...) hoặc O_2/Ag tạo sản phẩm epoxit vòng.

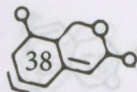
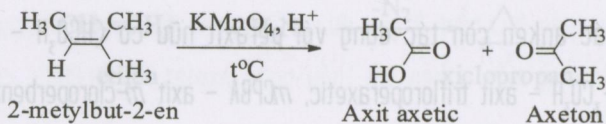
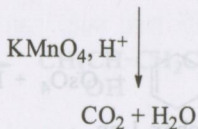
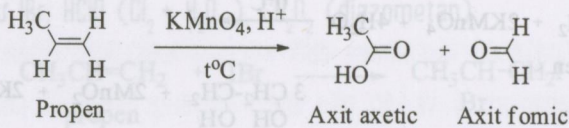


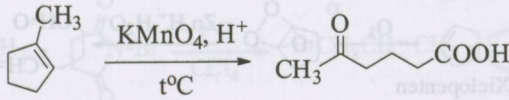
c) Phản ứng oxi hóa cắt mạch cacbon

Trong phản ứng oxi hóa anken bằng KMnO_4 , nếu sử dụng dung dịch KMnO_4 nóng và dung dịch KMnO_4 trong môi trường axit, liên kết đôi trong phân tử anken sẽ bị phá vỡ theo sơ đồ phản ứng sau:



Một số ví dụ cụ thể:

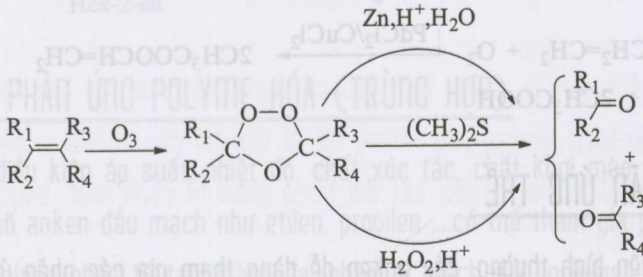




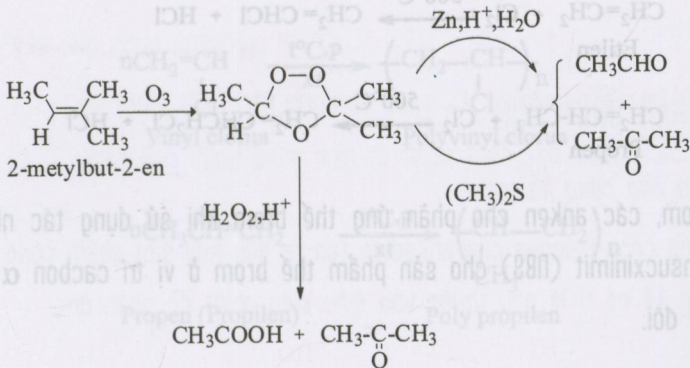
1-metylxiclopent-1-en

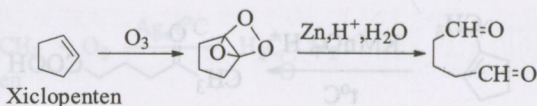
Axit 5-oxohexanoic

Phản ứng oxi hóa cắt mạch anken bằng dung dịch KMnO_4 đun nóng trong môi trường axit dùng để xác định cấu tạo của anken dựa vào cấu trúc sản phẩm thu được. Ngoài ra, để xác định cấu trúc của anken, phản ứng ozon phân cũng được sử dụng.



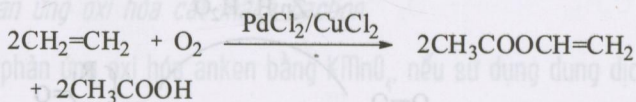
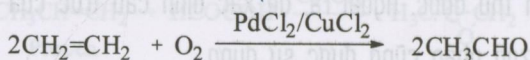
Một số ví dụ cụ thể:





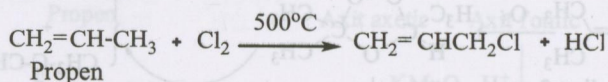
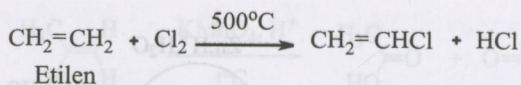
d) Một vài phản ứng oxy hóa đặc biệt của etilen

Trong điều kiện sử dụng hệ xúc tác PdCl_2 , CuCl_2 , etilen có thể bị oxy hóa thành axetanđehit hoặc vinyl axetat (trong axit axetic).

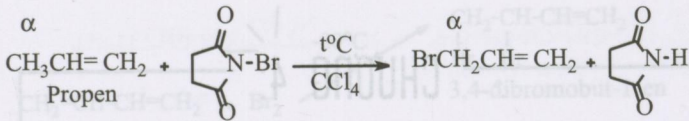


3. PHẢN ỨNG THẾ

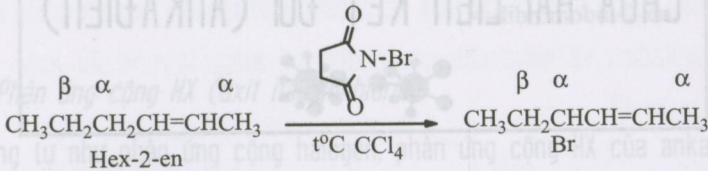
Ở điều kiện bình thường, các anken dễ dàng tham gia các phản ứng cộng. Tuy nhiên ở nhiệt độ cao (500°C), một số anken có thể tham gia phản ứng thế clo.



Với brom, các anken cho phản ứng thế brom khi sử dụng tác nhân N -bromsuccinimit (NBS) cho sản phẩm thế brom ở vị trí carbon α so với nối đôi.

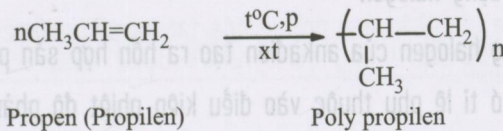
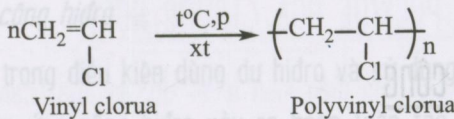
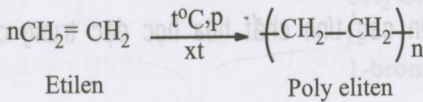


Nếu như trong phân tử anken có hai vị trí cacbon α , tác nhân NBS ưu tiên thế brom vào vị trí cacbon phía trong mạch như sau:



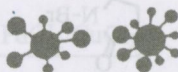
4. PHẢN ỨNG POLYME HÓA (TRÙNG HỢP)

Dưới điều kiện áp suất, nhiệt độ, chất xúc tác, chất khơi mào phù hợp, một số anken đầu mạch như etilen, propilencó thể tham gia phản ứng cộng nhiều phân tử tạo thành đại phân tử mạch dài (polyme).



CHƯƠNG 4:

HIĐROCACBON KHÔNG NO CHỨA HAI LIÊN KẾT ĐÔI (ANKADIEN)



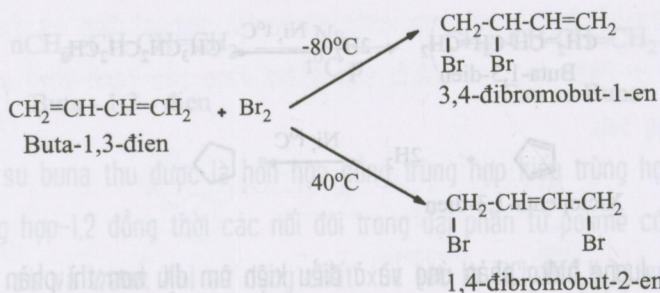
Ankadien là những hidrocarbon không no chứa hai liên kết đôi trong phân tử. Ở chương này, chúng tôi đề cập tới các *ankadien liên hợp* là các ankadien mà hai liên kết đôi trong phân tử cách nhau bằng một liên kết đơn C-C.

Ankadien liên hợp ngoài các tính chất hóa học tương tự các anken còn thể hiện các tính chất hóa học đặc trưng của nhóm (Phản ứng Diels-Alder).

1. PHẢN ỨNG CỘNG

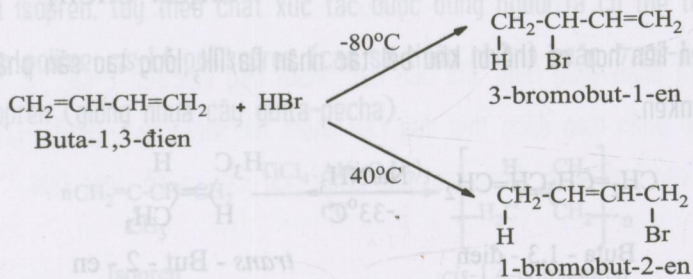
a) Phản ứng cộng halogen

Phản ứng cộng halogen của ankadien tạo ra hỗn hợp sản phẩm cộng 1,2 và cộng 1,4 có tỉ lệ phụ thuộc vào điều kiện nhiệt độ phản ứng.



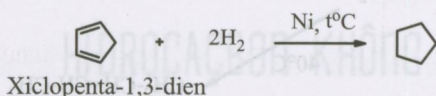
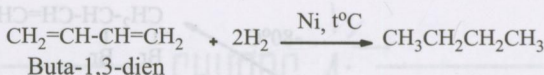
b) Phản ứng cộng HX (axit halogenhidric)

Tương tự như phản ứng cộng halogen, phản ứng cộng HX của ankadien cũng tạo ra sản phẩm cộng 1,2 và cộng 1,4 phụ thuộc vào điều kiện nhiệt độ.

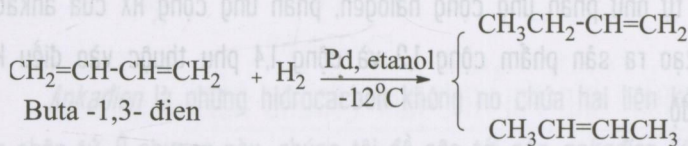


c) Phản ứng cộng hidro

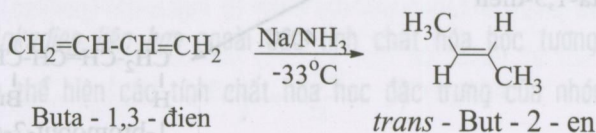
Các ankadien trong điều kiện dùng dư hidro và sử dụng xúc tác kim loại (Ni, Pt...), phản ứng cộng hidro xảy ra hoàn toàn tạo thành các ankan tương ứng.



Khi giảm lượng hidro phản ứng và ở điều kiện êm dịu hơn thì phản ứng giữa ankadien và hidro cho sản phẩm thế hidro ở vị trí 1,2 hoặc thế hidro vị trí 1,4.

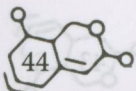


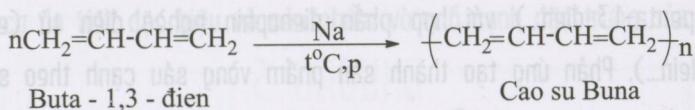
Ankadien liên hợp có thể bị khử bởi tác nhân Na/NH_3 , lỏng tạo sản phẩm *trans*-anken.



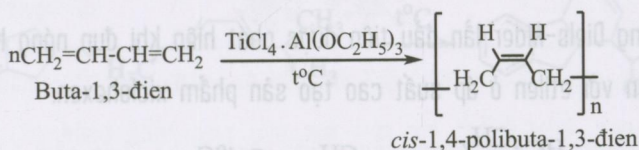
2. PHẢN ỨNG POLYME HÓA (TRÙNG HỢP)

Giống như các anken, dưới điều kiện nhiệt độ, áp suất cao cùng với sự có mặt của chất xúc tác, các ankadien đơn giản như buta-1,3-dien, isopren... tham gia phản ứng polime hóa tạo ra các polime dùng để làm cao su nhân tạo.

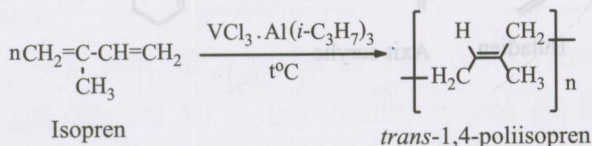
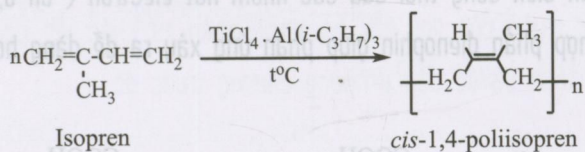




Cao su buna thu được là hỗn hợp đồng trùng hợp kiểu trùng hợp-1,4 và trùng hợp-1,2 đồng thời các nối đôi trong đại phân tử polime có cả cấu hình *cis* và *trans*. Khi sử dụng chất xúc tác là $\text{TiCl}_4, \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, sản phẩm thu được hầu như là polime *cis*-1,4-polibuta-1,3-dien.



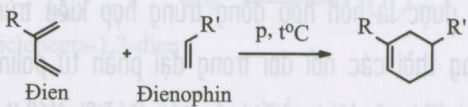
Với isopren, tùy theo chất xúc tác được dùng người ta có thể tổng hợp polime *cis*-1,4-poliisopren (cao su thiên nhiên) hoặc *trans*-1,4-poliisopren (giống nhựa cây gutta-pecha).



3. PHẢN ỨNG CỘNG ĐÓNG VÒNG [4+2] (PHẢN ỨNG DIELS-ALDER)

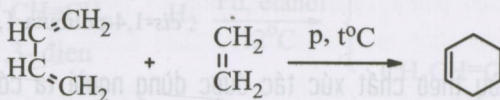
Phản ứng cộng đóng vòng [4+2] hay phản ứng Diels-Alder là phản ứng giữa hai hợp phần: hợp phần dien liên hợp giàu điện tử (buta-1,3-dien,

xiclopenta-1,3-đien...) với hợp phần dienophin nghèo điện tử (etilen, acrolein...). Phản ứng tạo thành sản phẩm vòng sáu cạnh theo sơ đồ phản ứng sau:

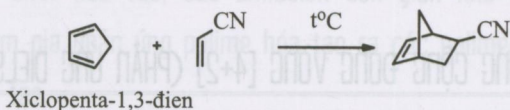
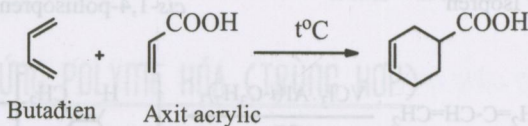


Trong đó: R: nhóm đẩy electron, R': nhóm hút electron.

Phản ứng Diels-Alder lần đầu tiên được phát hiện khi đun nóng hỗn hợp butadien với etilen ở áp suất cao tạo sản phẩm xiclohexen.

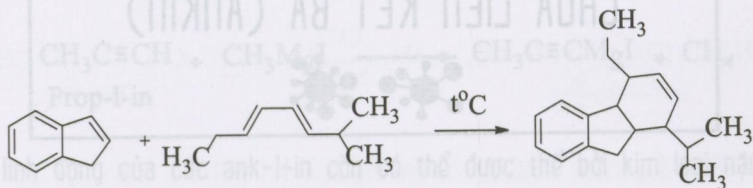
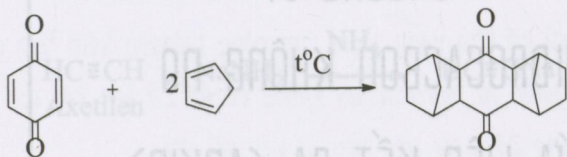


Người ta nhận thấy rằng, khi đưa các nhóm đẩy electron ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$...) vào hợp phần dien đồng thời đưa các nhóm hút electron ($-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$...) vào hợp phần dienophin giúp phản ứng xảy ra dễ dàng hơn.



Phản ứng Diels-Alder được ứng dụng rất rộng rãi trong tổng hợp

hữu cơ do tính đặc hiệu và sản phẩm vòng 6 cạnh đặc trưng của phản ứng.



axetilen HC≡CH và các ankin có nối ba ở đầu mạch (ank-1-in) có nguyên tử H linh động có tính axit yếu có thể cho phản ứng thế với các bazơ mạnh như amoniac NH₃, hợp chất của magie RMgX hay kim

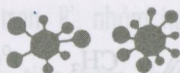
2) PHẢN ỨNG CÔNG

a) Phản ứng cộng halogen

Phản ứng cộng halogen (Cl₂, Br₂) vào ankin xảy ra theo 2 giai đoạn.

CHƯƠNG 5:

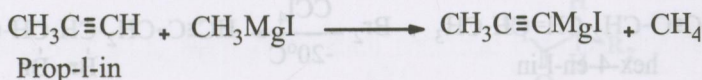
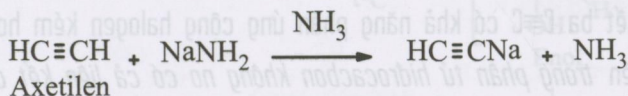
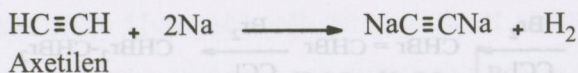
HIĐROCACBON KHÔNG NO CHỨA LIÊN KẾT BA (ANKIN)



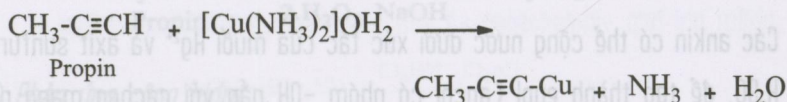
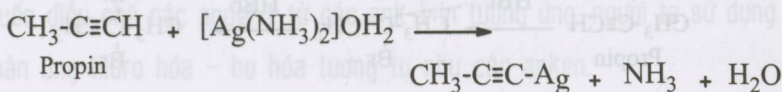
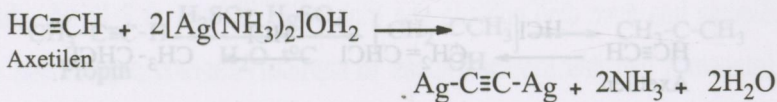
Ankin là các hidrocarbon chứa liên kết ba (bao gồm 1 liên kết σ và 2 liên kết π) trong công thức cấu tạo. Vì có liên kết chưa bão hòa trong phân tử, các *ankin* dễ tham gia các phản ứng cộng và phản ứng oxi hóa tương tự anken. Ngoài ra, *ankin* còn có một số phản ứng hóa học đặc trưng của liên kết ba trong phân tử khác với các nhóm hidrocarbon khác đã đề cập ở những chương trước đó.

1. PHẢN ỨNG THỂ HIĐRO CỦA CACBON LIÊN KẾT BA ĐẦU MẠCH

Axetilen $\text{HC}\equiv\text{CH}$ và các ankin có nối ba ở đầu mạch (ank-1-in) có nguyên tử H linh động có tính axit yếu, có thể cho phản ứng thế với các bazơ mạnh như amđua NaNH_2 , hợp chất cơ magie RMgX hay kim loại kiềm (Na, K...).



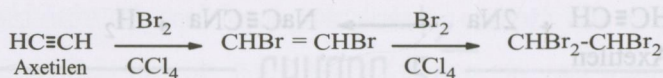
H linh động của các ank-1-in còn có thể được thế bởi kim loại nặng như Cu, Ag bằng phản ứng của ank-1-in với $\text{Cu}(\text{NO}_3)/\text{NH}_3$ hay $\text{AgNO}_3/\text{NH}_3$ (bản chất là phản ứng của ank-1-in với các phức $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+\text{OH}^-$ / $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{OH}^-$) tạo sản phẩm axetilua đồng hay axetilua bạc là các kết tủa màu, dễ nổ.



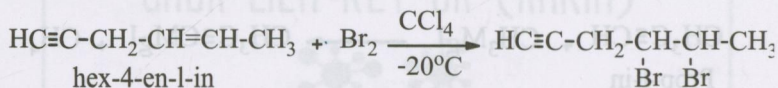
2. PHẢN ỨNG CỘNG

a) Phản ứng cộng halogen

Phản ứng cộng halogen (Cl_2 , Br_2) vào ankyn xảy ra theo 2 giai đoạn.

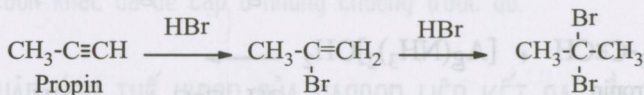
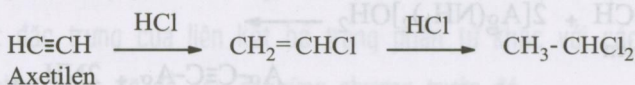


Các liên kết ba $\text{C}\equiv\text{C}$ có khả năng phản ứng cộng halogen kém hơn nối đôi $\text{C}=\text{C}$ nên *trong phân tử hidrocarbon không no có cả liên kết đôi và liên kết ba, phản ứng cộng ưu tiên xảy ra vào nối đôi.*



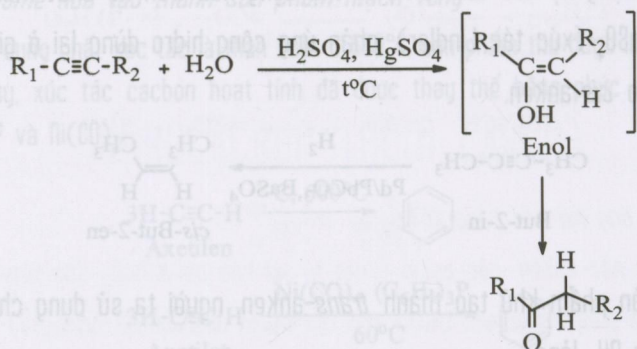
b) Phản ứng cộng HX (axit halogenhidric)

Phản ứng cộng HX của ankin cũng diễn ra theo hai giai đoạn tương tự phản ứng cộng halogen, giai đoạn thứ hai xảy ra khó khăn do hiệu ứng cảm ứng âm -I và liên hợp âm -C của nguyên tử halogen làm giảm mật độ electron trên nối đôi.

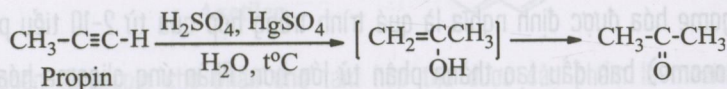
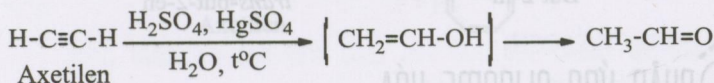


c) Phản ứng cộng nước

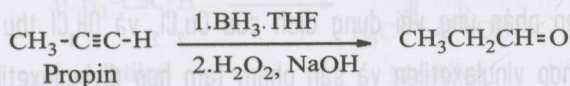
Các ankin có thể cộng nước dưới xúc tác của muối Hg^{2+} và axit sunfuric H_2SO_4 để tạo thành enol (ancol có nhóm -OH gắn với cacbon mang nối đôi) không bền, chuyển hóa ngay thành hợp chất cacbonyl (andehit, xeton) theo sơ đồ phản ứng sau:



Chỉ có duy nhất axetilen cộng nước cho axetandehit, từ propin trở lên sản phẩm của phản ứng cộng nước là các xeton.

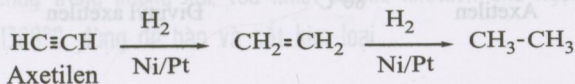


Muốn điều chế các andehit từ các ank-1-in tương ứng, người ta sử dụng phản ứng hidro hóa - bo hóa tương tự như các anken.

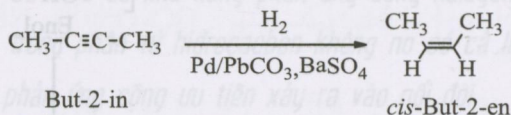


d) Phản ứng cộng hidro.

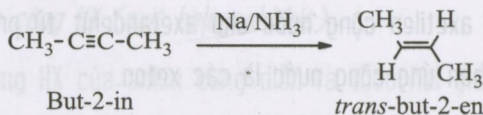
Trong điều kiện sử dụng chất xúc tác kim loại (Ni, Pt...), các ankin bị khử hóa thành anken rồi cuối cùng thành ankan.



Nếu sử dụng hệ xúc tác là Pd bị thụ động hóa trên hệ chất mang $\text{PbCO}_3/\text{BaSO}_4$ (xúc tác Lindlar), phản ứng cộng hidro dừng lại ở giai đoạn tạo *cis*-anken.



Muốn sản phẩm khử tạo thành *trans*-anken, người ta sử dụng chất khử Na trong NH_3 lỏng.

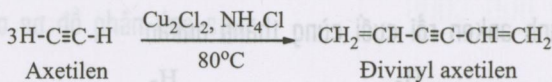
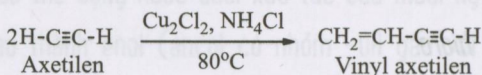


3. PHẢN ỨNG OLIGOME HÓA

Oligome hóa được định nghĩa là quá trình trùng hợp của từ 2-10 tiểu phân (monome) ban đầu tạo thành phân tử lớn hơn. Phản ứng oligome hóa có thể tạo thành các sản phẩm mạch hở hay mạch vòng.

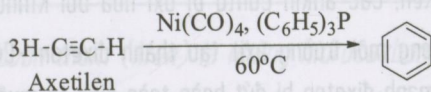
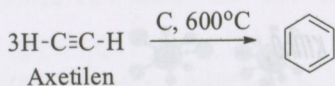
a) Oligome hóa tạo thành sản phẩm mạch hở

Cho axetilen phản ứng với dung dịch của Cu_2Cl_2 và NH_4Cl thu được sản phẩm nhị hợp vinylaxetilen và sản phẩm tam hợp đivinylaxetilen.

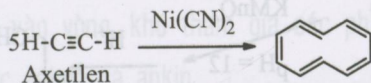
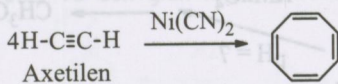


b) Oligome hóa tạo thành sản phẩm mạch vòng

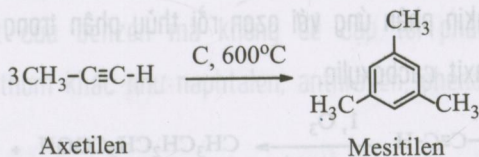
Nếu sử dụng chất xúc tác là than hoạt ở 600°C, sản phẩm thu được là benzen. Hiện nay, xúc tác cacbon hoạt tính đã được thay thế bằng phức chất của $(C_6H_5)_3P$ và $Ni(CO)_4$.



Sử dụng chất xúc tác $Ni(CN)_2$ trong tetrahydrofuran thu được polien đa vòng.



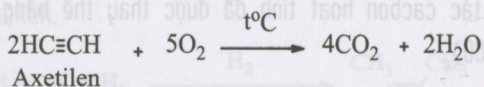
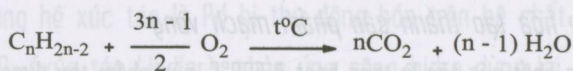
Ba phân tử propin cho phản ứng tam hợp thu được sản phẩm là mesitilen (1,3,5-trimetylbenzen).



4. PHẢN ỨNG OXI HÓA

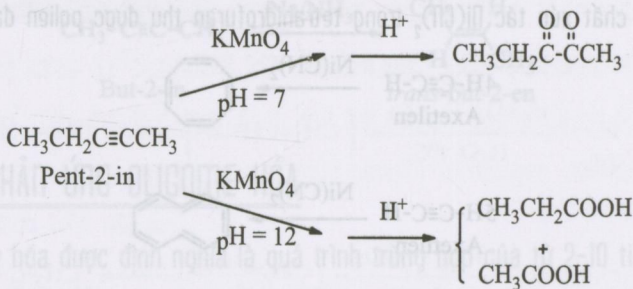
a) Phản ứng oxi hóa hoàn toàn

Các ankin cháy trong không khí, tỏa nhiệt mạnh. Axetilen cho ngọn lửa cháy ở nhiệt độ 1300°C, dùng để hàn và cắt kim loại.



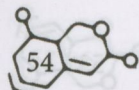
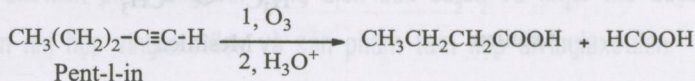
b) Phản ứng oxi hóa bằng $KMnO_4$

Tương tự các anken, các ankin cũng bị oxi hóa bởi $KMnO_4$. Các liên kết ba $C\equiv C$ bị oxi hóa trong môi trường axit tạo thành đixeton $-C(=O)-C(=O)-$, trong môi trường bazơ mạnh đixeton bị đứt hoàn toàn sinh ra muối cacboxylat $-COO^-$.



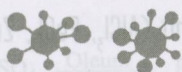
c) Phản ứng ozon phân

Nối ba trong ankin phản ứng với ozon rồi thủy phân trong môi trường axit thu được axit cacboxylic.



CHƯƠNG 6:

HIDROCACBON THƠM (AREN)



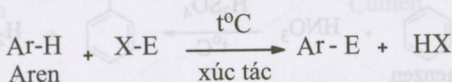
Hidrocarbon thơm (Aren) là những hidrocarbon không no có cấu trúc vòng đặc biệt với tính chất đặc biệt, gọi là tính thơm. Hidrocarbon có tính thơm tiêu biểu và đơn giản nhất là benzen có công thức phân tử C_6H_6 .

Vòng thơm có các tính chất hóa học đặc trưng: dễ tham gia các phản ứng thế vào vòng, khó tham gia các phản ứng cộng và oxi hóa hơn so với các anken và ankin.

Do khuôn khổ có hạn của cuốn sách này, trong chương này chúng tôi chỉ trình bày chủ yếu các phản ứng hóa học của benzen và dẫn chất của benzen mà không đề cập tới phản ứng của các hidrocarbon thơm khác như naphtalen, anthraxen, phenantren...

1. PHẢN ỨNG THẾ VÀO NHÂN THƠM

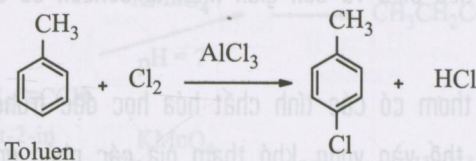
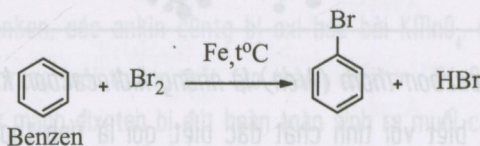
Phản ứng thế vào nhân thơm có sơ đồ phản ứng tổng quát sau.



Trong đó: Ar: các gốc thơm như phenyl $-C_6H_5$, tolyl $CH_3C_6H_4-$, X-E: halogen, $HO-NO_2$ (HNO_3), $HO-SO_3H$ (H_2SO_4), ankyli halogenua R-X...

a) Phản ứng halogen hóa

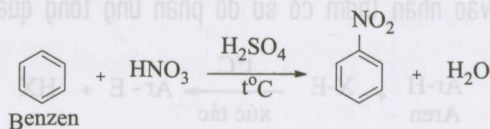
Phản ứng halogen hóa thế vào nhân thơm của benzen sử dụng chất xúc tác là các axit Lewis như ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$...) xảy ra với Cl_2 và Br_2 .



Các dẫn chất flo hóa của hidrocacbon thơm không thể điều chế trực tiếp bằng phản ứng giữa aren với F_2 mà phải thông qua trung gian muối diazoni với $NaBF_4$. Phản ứng giữa hidrocacbon thơm với I_2 trong HNO_3 cũng có thể cho dẫn chất ioda.

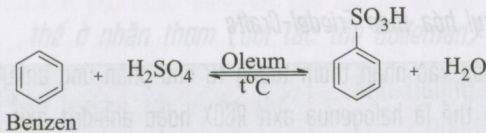
b) Phản ứng nitro hóa

Phản ứng nitro hóa vào nhân thơm có thể sử dụng chất xúc tác là H_2SO_4 đặc (hỗn hợp sulfonitric) tạo thành nitroaren. Muốn đưa thêm nhóm nitro thứ hai vào nhân thơm phải dùng HNO_3 bốc khói và đun nóng ở 100°C .



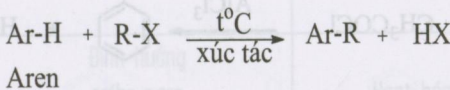
c) Phản ứng sunfo hóa

Tác nhân sunfo hóa vào nhân thơm được sử dụng là oleum ($H_2SO_4 \cdot nSO_3$). Phản ứng này sunfo hóa là phản ứng thuận nghịch, sản phẩm axit sunfonic RSO_3H tạo thành khi đun nóng ở $100^\circ C$ với hơi nước trả lại aren ban đầu.

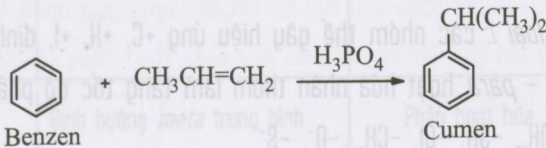
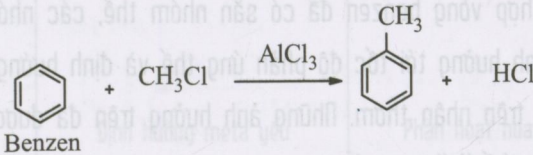


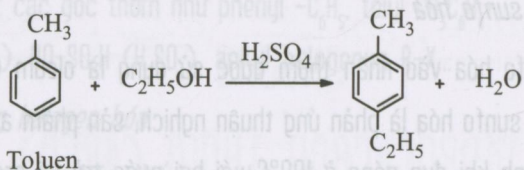
d) Phản ứng ankyli hóa theo Friedel-Crafts

Phản ứng ankyli hóa vào nhân thơm được biểu diễn theo sơ đồ phản ứng chung dưới đây.



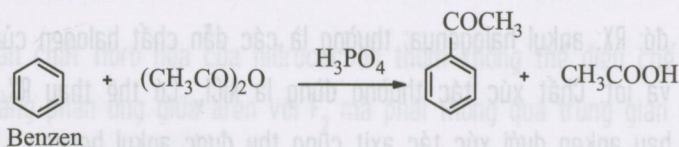
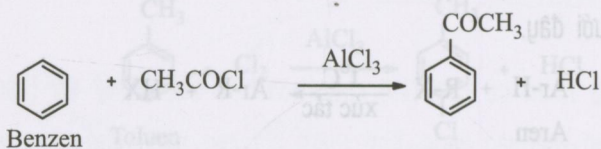
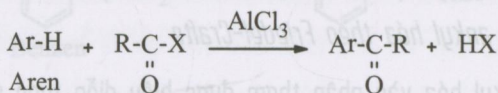
Trong đó: RX: ankyli halogenua: thường là các dẫn chất halogen của clo, brom và iot. Chất xúc tác thường dùng là $AlCl_3$. Có thể thay RX bằng ancol hay anken dưới xúc tác axit cũng thu được ankyli benzen.





e) Phản ứng axyl hóa theo Friedel-Crafts

Phản ứng axyl hóa vào nhân thơm tương tự như phản ứng ankylation, tác nhân thế ở đây có thể là halogenua axit RCOX hoặc anhydrit axit $(\text{RCO})_2\text{O}$.



Trong trường hợp vòng benzen đã có sẵn nhóm thế, các nhóm thế nói trên có thể ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng thế và định hướng vị trí thế của tác nhân trên nhân thơm. Những ảnh hưởng trên đã được tổng kết thành *qui tắc thế Holleman* như sau:

- *Nhóm thế loại I*: các nhóm thế gây hiệu ứng +C, +H, +I, định hướng vị trí thế *ortho - para*, hoạt hóa nhân thơm làm tăng tốc độ phản ứng thế như: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{O}^-$, $-\text{S}^-$...

- *Nhóm thế loại II*: các nhóm thế gây hiệu ứng -C, -H, -I định hướng vị

trí thế *meta*, phản hoạt hóa nhân thơm làm giảm tốc độ phản ứng thế như: $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{NH}_3^+$...

Quy tắc thế Holleman được trình bày tóm tắt theo bảng dưới đây.

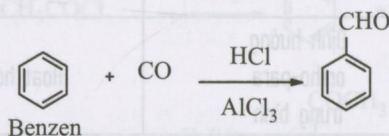
Ảnh hưởng của nhóm thế tới định hướng thế và khả năng phản ứng thế ở nhân thơm (Quy tắc thế Holleman)

Nhóm thế	Ảnh hưởng tới vị trí thế	Ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng
$-\text{NH}_2$ $-\text{NHR}$ $-\text{NR}_2$ $-\text{OH}$ $-\text{SH}$	Định hướng ortho-para mạnh	Hoạt hóa mạnh và rất mạnh
$-\text{OR}$ $-\text{NH}-\text{COR}$ $-\text{OCOR}$	Định hướng ortho-para trung bình	Hoạt hóa trung bình
$-\text{R}$ $-\text{Ar}$	Định hướng ortho-para yếu	Hoạt hóa yếu
$-\text{F}$, Cl , Br		Phản hoạt hóa yếu
$-\text{COR}$ $-\text{CH}=\text{O}$ $-\text{COOH}$ $-\text{CONH}_2$ $-\text{COOR}$ $-\text{SO}_3\text{H}$	Định hướng meta yếu	Phản hoạt hóa trung bình
$-\text{CN}$ $-\text{CF}_3$	Định hướng <i>meta</i> trung bình	Phản hoạt hóa trung bình
$-\text{NO}_2$ $-\text{NR}_3^+$ $-\text{SR}_2^+$	Định hướng <i>meta</i> mạnh	Phản hoạt hóa mạnh và rất mạnh

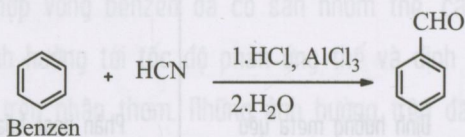
Các nhóm halogen trong nhân thơm định hướng vị trí thế *ortho-para* tuy nhiên lại phản hoạt hóa vòng benzen, làm giảm tốc độ phản ứng. Hiện tượng này được giải thích là do các nguyên tử halogen có độ âm điện lớn gây nên hiệu ứng cảm ứng âm $-I$ rút electron ra khỏi nhân thơm đồng thời trên nguyên tử halogen cặp electron tự do liên hợp với nhân thơm gây nên hiệu ứng liên hợp dương $+C$ đẩy electron vào nhân thơm, từ đó dẫn đến kết quả thực nghiệm nêu trên.

f) Một vài phản ứng thế vào vòng benzen.

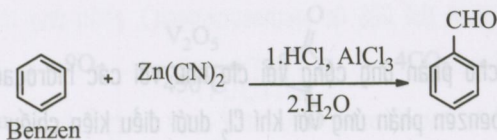
Phản ứng Gattermann - Koch: Benzen cho phản ứng Friedel - Crafts với tác nhân cacbon monoxit CO/HCl sử dụng xúc tác $AlCl_3$ thu được benzandehit C_6H_5CHO .



Phản ứng Gattermann: Nếu thay tác nhân CO/HCl bằng axit xianhidric HCN cũng thu được benzandehit.

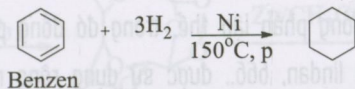


Do tác nhân HCN là tác nhân độc hại, để cải tiến phản ứng người ta sử dụng $Zn(CN)_2$ ở dạng rắn làm tác nhân fomyl hóa nhân thơm thay thế cho khí HCN cũng thu được benzandehit.

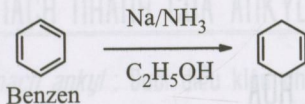


2. PHẢN ỨNG CỘNG

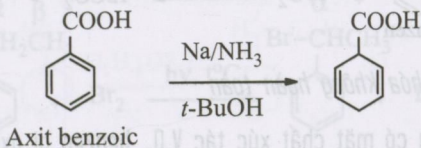
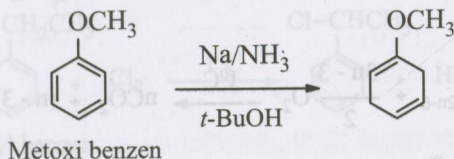
a) Cộng hidro



Trong trường hợp sử dụng tác nhân khử là Na trong NH₃ lỏng, sản phẩm hidro hóa tạo thành là diên vòng (*phản ứng khử Birch*).

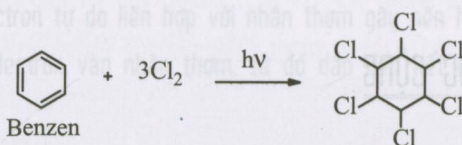


Nếu trong nhân thơm có sẵn nhóm thế đẩy electron (-OH, -R: anky...), sản phẩm tạo thành là 1,4-đien trong khi với nhóm thế hút electron (-CHO, -COOH...) sản phẩm khử tạo thành là 2,5-đien.



b) Cộng clo

Benzen không cho phản ứng cộng với clo như với các hidrocarbon không khác. Khi cho benzen phản ứng với khí Cl_2 dưới điều kiện chiếu sáng thu được sản phẩm cộng hexachlorocyclohexan.

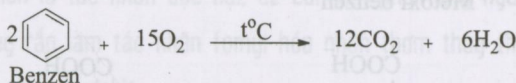
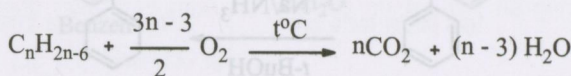


Sản phẩm này có 8 đồng phân lập thể, trong đó đồng phân có hoạt tính trừ sâu mạnh với tên gọi lindan, 666.. được sử dụng rộng rãi trong nông nghiệp ở thập niên 50-60 của thế kỉ trước nhưng hiện tại đã bị hạn chế sử dụng do tính độc hại và tích lũy trong môi trường ở thời gian dài.

3. PHẢN ỨNG OXI HÓA

a) Phản ứng oxi hóa hoàn toàn

Các hidrocarbon thơm cháy trong không khí với ngọn lửa nhiều muội than do hàm lượng carbon rất cao. Nếu đủ không khí phản ứng oxi hóa diễn ra hoàn toàn.

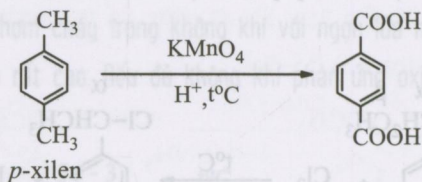
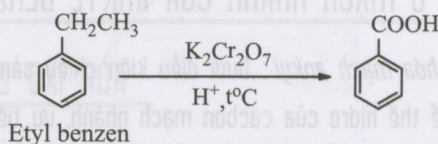
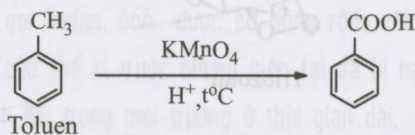
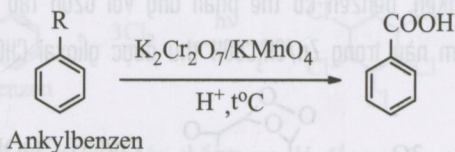


b) Phản ứng oxi hóa không hoàn toàn

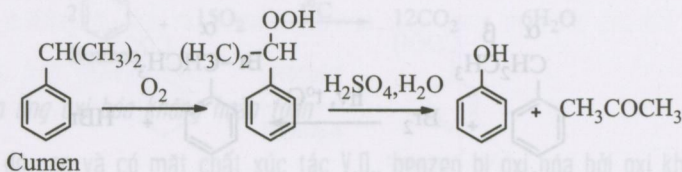
Ở nhiệt độ cao và có mặt chất xúc tác V_2O_5 , benzen bị oxi hóa bởi oxi không khí tạo thành anhidrit maleic.

Nếu dùng tác nhân thế NBS (n-bromosuccinimit), phản ứng thế cũng ưu tiên xảy ra ở vị trí α .

Phản ứng oxi hóa ankylbenzen thành axit aren cacboxylic: Các ankylbenzen bị các tác nhân oxi hóa mạnh như KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oxi hóa trong môi trường axit thành các axit thơm.



Phản ứng oxi hóa cumen thành phenol:



CHƯƠNG 7:

DẪN XUẤT HALOGEN



Dẫn xuất halogen là các hợp chất hữu cơ có sự xuất hiện của nguyên tử halogen thay thế nguyên tử hydro trong công thức phân tử. Các nguyên tử halogen có độ âm điện lớn làm phân cực hóa liên kết C-halogen dẫn đến các tính chất hóa học đặc trưng của nhóm hợp chất này: phản ứng thế nucleophin, phản ứng tách...

1. PHẢN ỨNG THẾ NGUYÊN TỬ HALOGEN

Phản ứng thế nguyên tử halogen của dẫn xuất halogen được mô tả theo sơ đồ phản ứng chung sau:

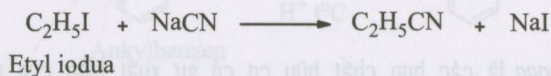
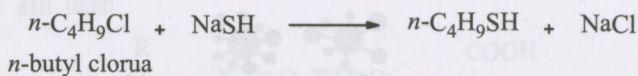
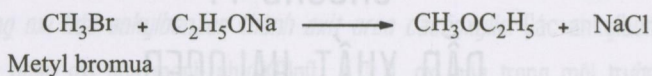


Trong đó: R-X: dẫn xuất halogen. Y⁻: tác nhân nucleophin.

Tác nhân nucleophin có thể là ion halogenit X⁻ (Cl⁻, Br⁻, I⁻).

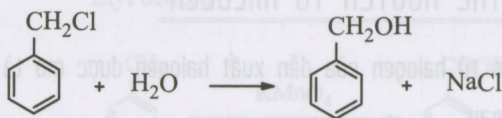
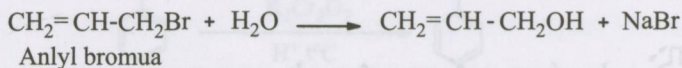


Dẫn xuất halogen tác dụng với ancolat, NaSH và NaCN cho các sản phẩm ete, thioancol và nitrin tương ứng.



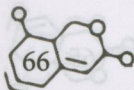
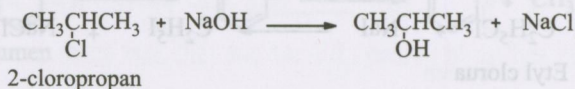
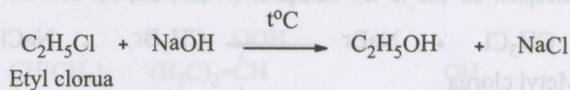
Với các hidroxit kiềm như NaOH, KOH. Các dẫn xuất halogen có khả năng phản ứng khác nhau phụ thuộc vào cấu tạo gốc hidrocarbon R.

Nếu gốc hidrocarbon R là gốc anlyl $-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ hay benzyl $-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; phản ứng rất dễ dàng với NaOH, phản ứng với nước ở nhiệt độ thường cho ancol tương ứng.



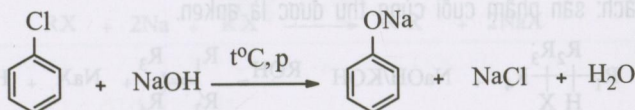
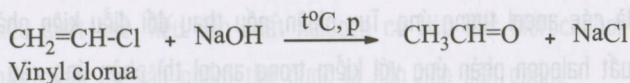
Benzyl clorua

Nếu gốc hidrocarbon R là các gốc ankyl như metyl $-\text{CH}_3$, etyl $-\text{C}_2\text{H}_5$...; phản ứng với NaOH ở điều kiện đun nóng tạo ra ancol tương ứng.



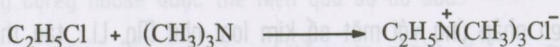
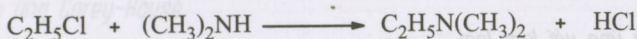
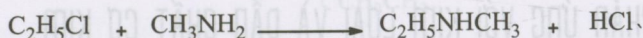


Nếu gốc hidrocacbon R là các gốc vinyl $\text{CH}_2=\text{CH}-$ hay phenyl C_6H_5- : phản ứng với NaOH xảy ra rất khó khăn, phản ứng xảy ra ở điều kiện khắc nghiệt với nhiệt độ áp suất cao.

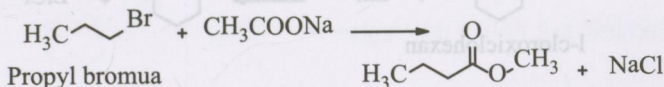
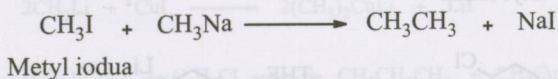
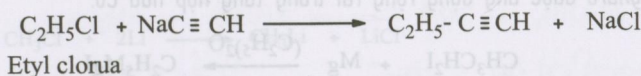


Phenyl clorua

Phản ứng thế của dẫn xuất halogen với amoniac NH_3 , cho sản phẩm tùy thuộc vào tỉ lệ NH_3 : dẫn xuất halogen; ngoài ra phản ứng với amin của dẫn xuất halogen cũng xảy ra tương tự, nếu dẫn xuất halogen dùng dư thu được sản phẩm cuối cùng là muối $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ (X là halogen).

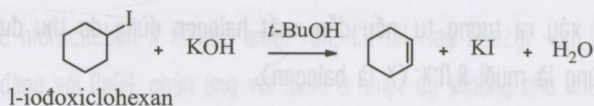
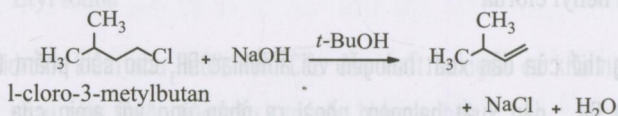
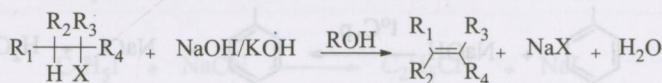


Một vài phản ứng thế nucleophin khác của dẫn xuất halogen.



2. PHẢN ỨNG TÁCH HX (AXIT HALOGENHIDRIC)

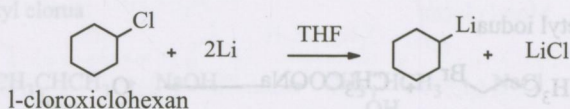
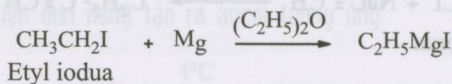
Các dẫn chất halogen cho phản ứng với các hidroxit kiềm cho sản phẩm cuối cùng là các ancol tương ứng. Tuy nhiên, nếu thay đổi điều kiện phản ứng cho dẫn xuất halogen phản ứng với kiềm trong ancol thì phản ứng xảy ra là phản ứng tách: sản phẩm cuối cùng thu được là anken.



3. PHẢN ỨNG VỚI KIM LOẠI VÀ DẪN CHẤT CƠ KIM

a) Phản ứng với kim loại

Dẫn chất halogen phản ứng với một số kim loại như Mg, Li... tạo thành các hợp chất cơ kim. Dẫn chất cơ kim của Mg còn được gọi dưới cái tên *thuốc thử Grignard* được ứng dụng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ.



b) Phản ứng Wurtz

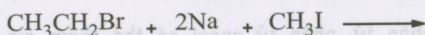
Phản ứng của dẫn xuất halogen với kim loại Na tạo ra sản phẩm ankan được gọi là *phản ứng Wurtz*. Phản ứng này được ứng dụng để tổng hợp ankan đối xứng với hiệu suất cao. Nếu dẫn xuất halogen có các gốc hydrocarbon trong phân tử khác nhau thì sản phẩm thu được là hỗn hợp sản phẩm.



Ví dụ:

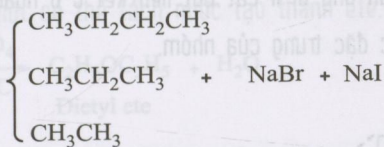


Etyl bromua



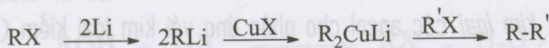
Etyl bromua

Metyl iodua

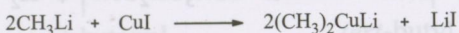
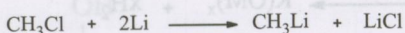


c) Phản ứng Corey-House

Phản ứng Corey-House được thể hiện qua sơ đồ sau:

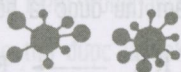


Ví dụ:



CHƯƠNG 8:

ANCOL



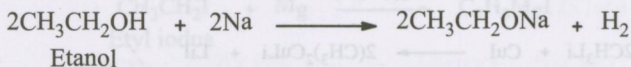
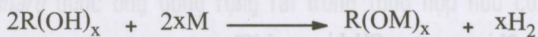
Ancol là các hợp chất hữu cơ được thay thế nguyên tử hydro trong mạch hidrocarbon bằng các nhóm $-OH$ gắn trực tiếp với nguyên tử cacbon no.

Với nhóm $-OH$ phân cực trong phân tử, phân tử ancol có thể tham gia các phản ứng dị li cắt đứt liên kết $C-O$ hoặc liên kết $O-H$ tạo nên tính chất hóa học đặc trưng của nhóm.

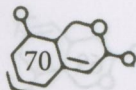
1. PHẢN ỨNG HÓA HỌC CỦA MONOANCOL

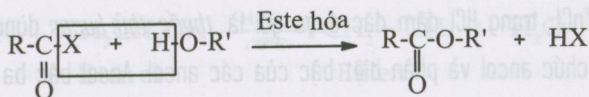
a) *Phản ứng thế nguyên tử H*

Phản ứng với kim loại: các ancol cho phản ứng với kim loại kiềm (Na, K...) giải phóng khí H_2 thể hiện tính axit yếu của ancol.

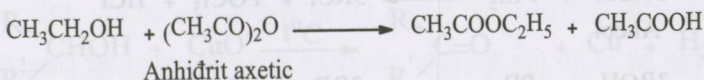
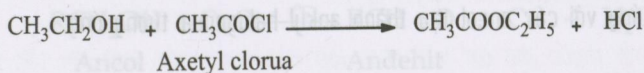
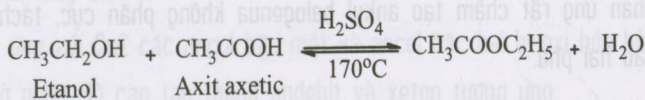


Phản ứng este hóa: ancol có thể phản ứng với axit cacboxylic, anhidrit axit hay halogenit axit để thu được este.

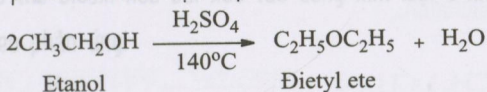




Một vài ví dụ cụ thể:

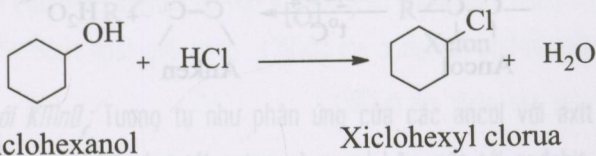
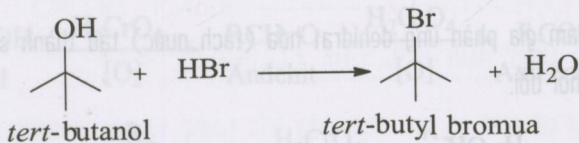
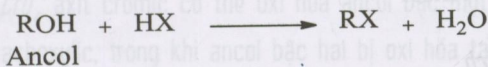


Phản ứng ete hóa: Khi đun nóng ancol trong axit sunfuric đặc ở nhiệt độ 130 -140°C, hai phân tử ancol bậc một có thể tách nước tạo thành ete.



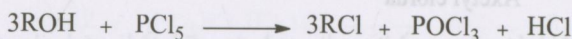
b) Phản ứng thế nhóm OH

Phản ứng tạo este vô cơ: ancol cho phản ứng với các axit vô cơ thu được sản phẩm este vô cơ.

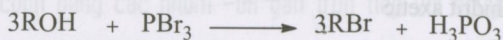


Tác nhân $ZnCl_2$ trong HCl đậm đặc được gọi là *thuốc thử Lucas* dùng để nhận biết nhóm chức ancol và phân biệt bậc của các ancol. Ancol bậc ba phản ứng rất nhanh với thuốc thử Lucas, ancol bậc hai phản ứng chậm hơn còn ancol bậc một phản ứng rất chậm tạo ankyt halogenua không phân cực, tách lớp với ancol tạo hai pha.

Phản ứng với photpho halogenua: các photpho halogenua như PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 ,... để dàng phản ứng với các ancol tạo thành ankyt halogenua tương ứng.

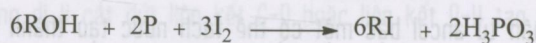


Ancol



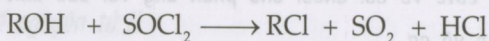
Ancol

Ankyt bromua



Ancol

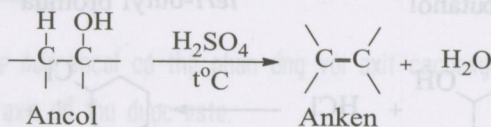
Phản ứng với thionyl clorua $SOCl_2$: Phản ứng của ancol với thionyl clorua tạo thành dẫn chất halogen bậc một, giải phóng khí SO_2 và HCl.



Ancol

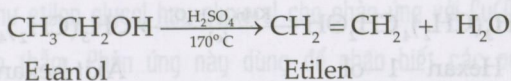
c) Phản ứng tách

Các ancol tham gia phản ứng dehidrat hóa (tách nước) tạo thành sản phẩm anken chứa nối đôi.



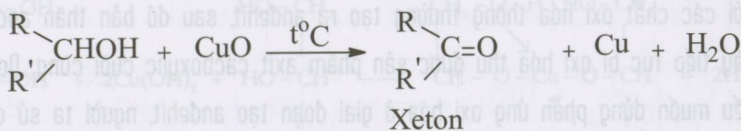
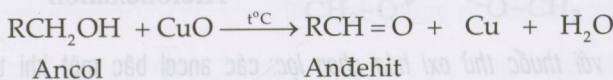
Ancol

Anken

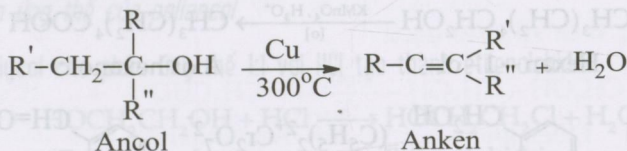


d) Phản ứng oxi hóa

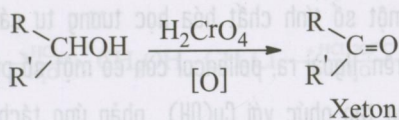
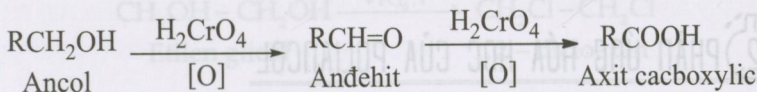
Phản ứng với CuO : các ancol bậc một và ancol bậc hai bị oxi hóa bởi đồng (II) oxit ở nhiệt độ cao tạo thành andehit và xeton tương ứng.



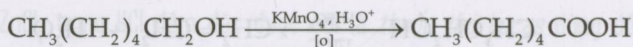
Ancol bậc ba có thể bị oxi hóa bởi xúc tác đồng kim loại ở nhiệt độ cao tạo thành anken theo phản ứng.



Phản ứng với H_2CrO_4 : axit cromic có thể oxi hóa ancol bậc một thành andehit rồi thành axit cacboxylic, trong khi ancol bậc hai bị oxi hóa tạo thành xeton.

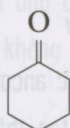
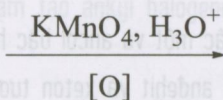
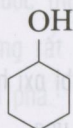


Phản ứng với KMnO_4 : Tương tự như phản ứng của các ancol với axit cromic, KMnO_4 oxi hóa ancol bậc hai tới xeton và ancol bậc một tới andehit.



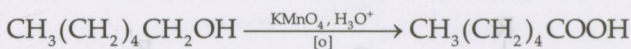
Hexan - 1 - ol

Axit hexanoic



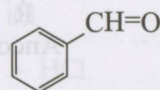
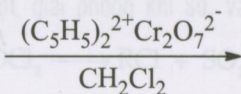
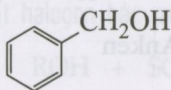
Xiclohexanon

Phản ứng với thuốc thử oxi hóa chọn lọc: các ancol bậc một khi tác dụng với các chất oxi hóa thông thường tạo ra andehit, sau đó bản thân andehit này tiếp tục bị oxi hóa thu được sản phẩm axit cacboxylic cuối cùng. Do đó, nếu muốn dừng phản ứng oxi hóa ở giai đoạn tạo andehit, người ta sử dụng các phức của crom (VI) trong môi trường khan như PCC - pyridini clocromat, PDC - pyridini đicromat...



Hexan - 1 - ol

Axit hexanoic



Ancol benzylic

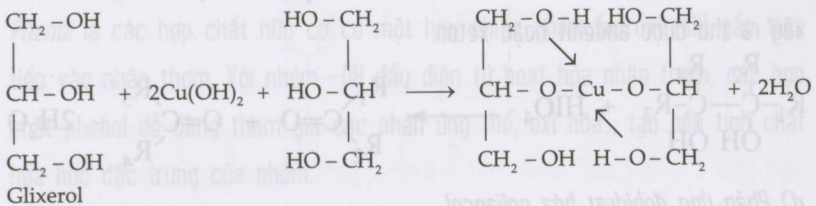
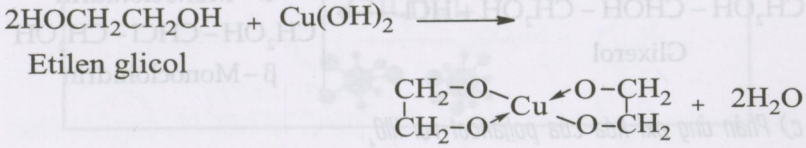
Benzandehit

2. PHẢN ỨNG HÓA HỌC CỦA POLIANCOL

Các poliancol có một số tính chất hóa học tương tự các monoancol như đã trình bày ở phần trên. Ngoài ra, poliancol còn có một số phản ứng hóa học đặc trưng như phản ứng tạo phức với $\text{Cu}(\text{OH})_2$, phản ứng tách nước...

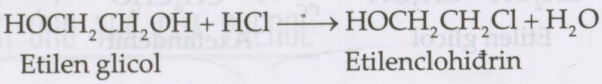
a) *Phản ứng tạo phức với $\text{Cu}(\text{OH})_2$*

Các poliancol như etilen glycol hay glyxerol cho phản ứng với $\text{Cu}(\text{OH})_2$ tạo phức đồng màu xanh thẫm. Phản ứng này dùng để nhận biết các poliancol có 2 nhóm $-\text{OH}$ cạnh nhau.

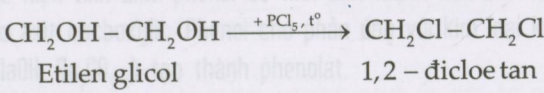


b) Phản ứng thế của poliancol

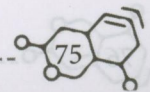
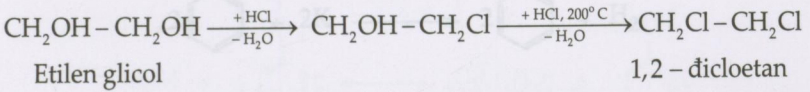
Etilen glycol cho phản ứng thế 1:1 với HCl tạo thành etilenclorhidrin.



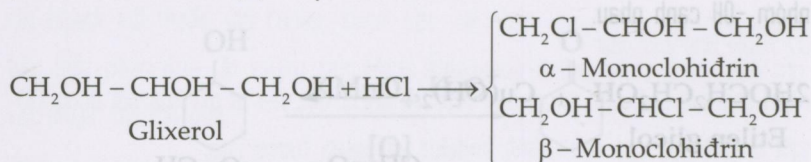
Để tạo thành 1,2-đicloetan cần tác nhân clo hóa mạnh hơn như PCl_5



hoặc:

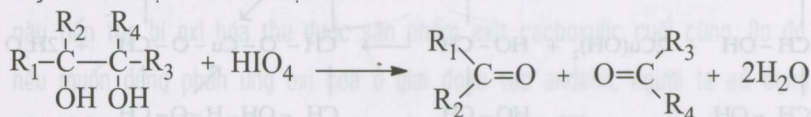


Glycerin phản ứng với HCl có thể tạo ra hỗn hợp 2 monohidrin, trong đó đồng phân α nhiều hơn đồng phân β .



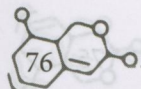
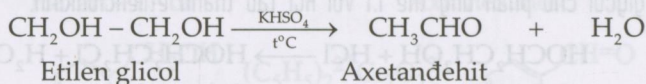
c) Phản ứng oxi hóa của poliancol với HIO_4

Khi cho các glycol phản ứng với axit peiodic HIO_4 , phản ứng cắt mạch cacbon xảy ra thu được anđehit hoặc xeton.



d) Phản ứng dehidrat hóa poliancol

Phản ứng dehidrat hóa (tách nước) của các glycol cho các hợp chất cacbonyl tương ứng. Ví dụ với etilen glycol.



CHƯƠNG 9:

PHENOL



Phenol là các hợp chất hữu cơ có một hay nhiều nhóm hidroxi $-OH$ gắn trực tiếp vào nhân thơm. Với nhóm $-OH$ đẩy điện tử hoạt hóa nhân thơm, các hợp chất phenol dễ dàng tham gia các phản ứng thế, oxi hóa... tạo nên tính chất hóa học đặc trưng của nhóm.

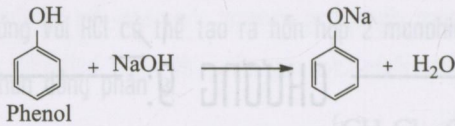
Trong khuôn khổ của cuốn sách này, chúng tôi đề cập chủ yếu tính chất hóa học của phenol C_6H_5OH đại diện cho các hợp chất phenol.

1. PHẢN ỨNG THẾ CỦA PHENOL

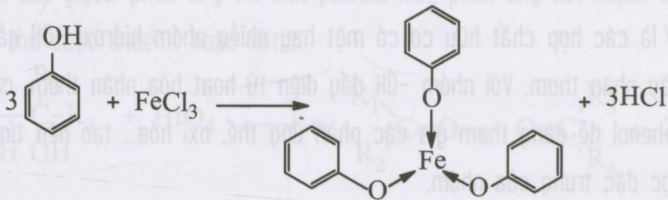
a) Phản ứng thế hidro của nhóm hidroxi $-OH$

Phản ứng thể hiện tính axit: phenol có tính axit mạnh hơn so với ancol nhưng kém hơn các axit cacboxylic. Phenol cho phản ứng với kim loại kiềm (Na, K...) hay bazơ (NaOH, Na_2CO_3 ,...) tạo thành phenolat.

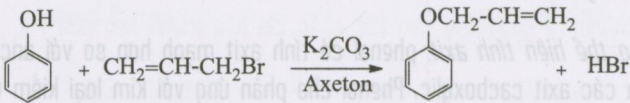
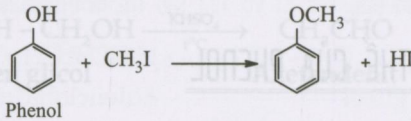




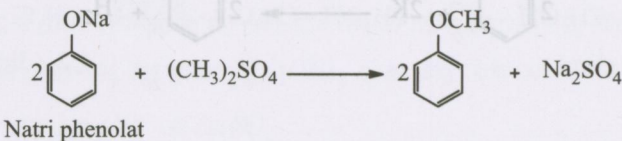
Phản ứng tạo phức với FeCl_3 : phản ứng của phenol với FeCl_3 thu được sản phẩm phức có màu tím.

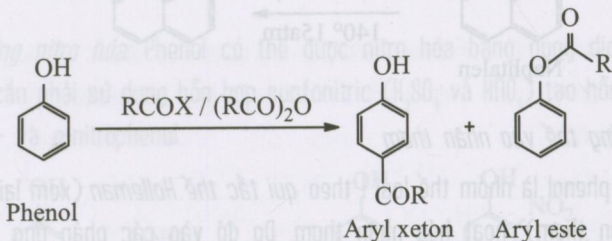
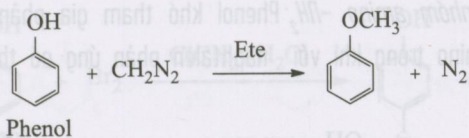


Phản ứng tạo ete: phenol cho phản ứng dễ dàng với các dẫn xuất halogen tạo thành ete (phương pháp Williamson).

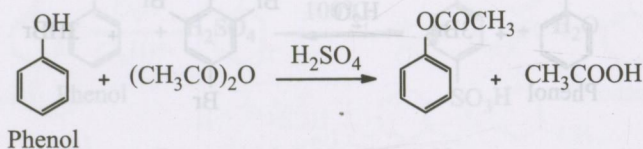


Người ta cũng có thể sử dụng dimetyl sulfat $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ hay diazometan CH_2N_2 để làm các tác nhân methyl hóa.



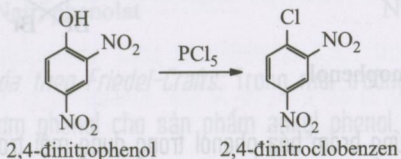


Phản ứng este hóa: phenol không cho phản ứng este hóa trực tiếp với các axit cacboxylic RCOOH. Để tạo thành este, người ta sử dụng tác nhân anhydrit axit hoặc halogenua axit. Phản ứng có thể tạo thành sản phẩm C-axyl hóa aryl xeton

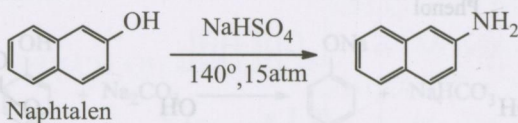


b) Phản ứng thế nhóm -OH phenol

Phản ứng thế nhóm halogen: các phenol có gắn các nhóm hút điện tử ở vị trí *ortho* và *para* như -NO₂ có thể được thế nhóm -OH phenol bằng halogen. Chẳng hạn phản ứng giữa 2,4-dinitrophenol với PCl₅ tạo thành 2,4-dinitroclôbenzen.



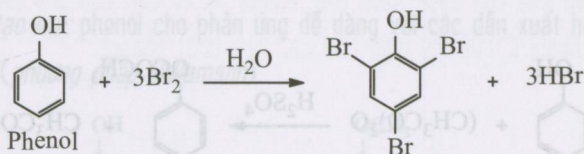
Phản ứng thế nhóm amino $-NH_2$: Phenol khó tham gia phản ứng thế nhóm hidroxi bằng amino trong khi với naphthalen phản ứng có thể xảy ra (phản ứng Bucherer).



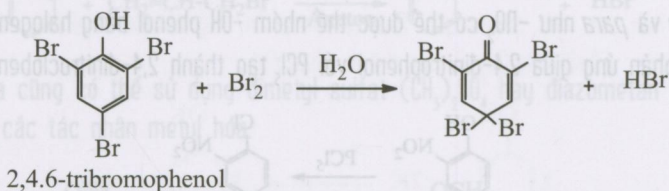
c) Phản ứng thế vào nhân thơm

Nhóm $-OH$ phenol là nhóm thế loại I theo qui tắc thế Holleman (xem lại chương hidrocarbon thơm), hoạt hóa nhân thơm. Do đó vào các phản ứng thế vào nhân thơm của các phenol diễn ra dễ dàng.

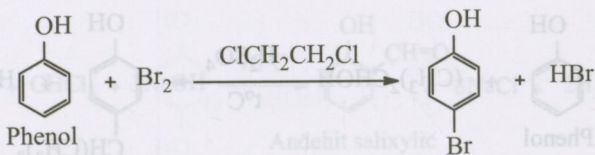
Phản ứng halogen hóa: Phenol dễ dàng cho phản ứng thế với clo và brom. Trong điều kiện thông thường sản phẩm tạo thành thế vào cả vị trí *ortho* và *para*. Phenol phản ứng với nước brom cho kết tủa trắng 2,4,6-tribromophenol.



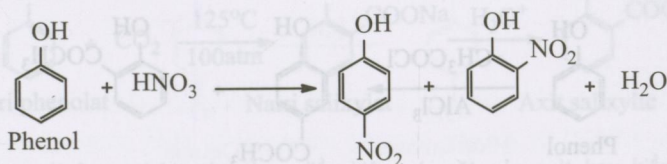
Nếu tiếp tục nhỏ thêm nước brom vào kết tủa 2,4,6-tribromophenol, một phân tử brom sẽ phản ứng thêm tạo thành 2,4,4,6-tetrabromocyclohexa-2,5-dien-1-on.



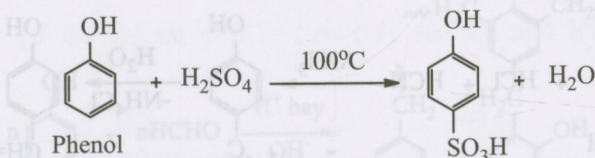
Nếu thực hiện phản ứng brom hóa phenol trong dung môi trơ ở những điều kiện nhất định có thể thu được sản phẩm thế mono *o*- và *p*-bromophenol.



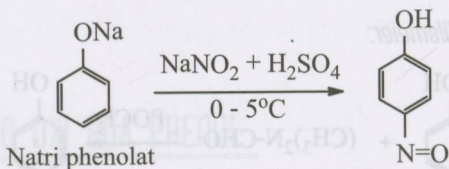
Phản ứng nitro hóa: Phenol có thể được nitro hóa bằng dung dịch HNO_3 , mà không cần phải sử dụng hỗn hợp sunfonitric (H_2SO_4 và HNO_3) tạo hỗn hợp đồng phân *o*- và *p*-nitrophenol.



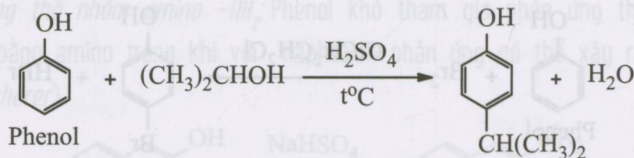
Phản ứng sunfo hóa: Phenol khi đun nóng với H_2SO_4 đặc xảy ra phản ứng sunfo hóa vòng.



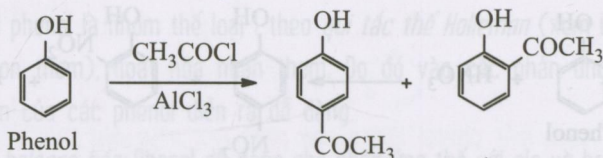
Phản ứng nitroso hóa: Hỗn hợp muối NaNO_2 trong H_2SO_4 tạo ra cation nitroso NO^+ tấn công vào nhân thơm được hoạt hóa tạo nitrosophenol.



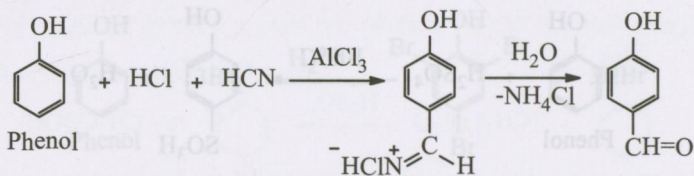
Phản ứng ankyl hóa theo Friedel-Crafts: Trong môi trường axit, các ancol tấn công vào nhân thơm phenol cho sản phẩm ankyl phenol.



Phản ứng axyl hóa theo Friedel-Crafts: Với sự có mặt của xúc tác axit Lewis như AlCl_3 , phản ứng của phenol với anhidrit axit hay halogenua axit cho sản phẩm C-axyl hóa.

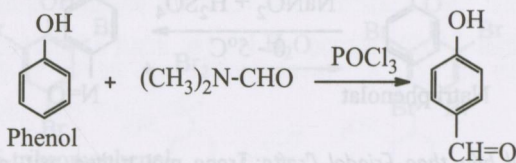


Phản ứng fomyl hóa phenol: Phenol phản ứng với hỗn hợp HCN , HCl và xúc tác AlCl_3 thu được *p*-hidroxi benzandehit (*Fomyl hóa theo Gattermann*).

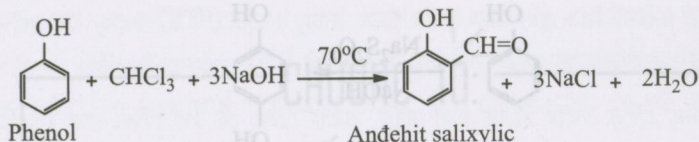


Ngoài phương pháp của Gattermann, người ta còn có thể tiến hành phản ứng fomyl hóa theo một vài con đường khác.

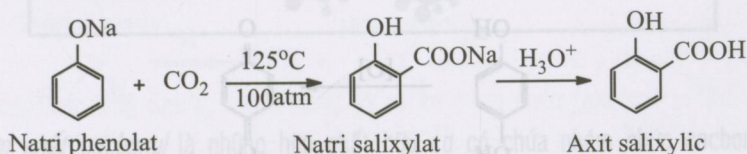
Fomyl hóa theo Vilsmeier:



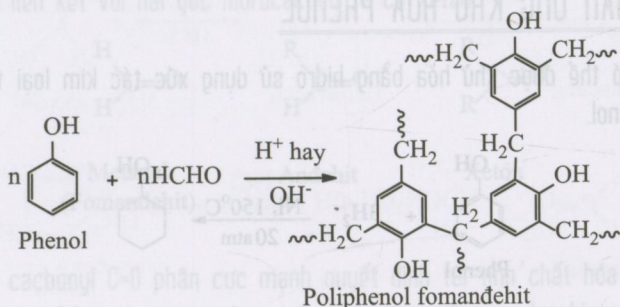
Fomyl hóa theo Reimer - Tiemann:



Phản ứng Kolbe - Schmitt: Thực hiện phản ứng của natri phenolat với CO_2 thu được axit salixylic.

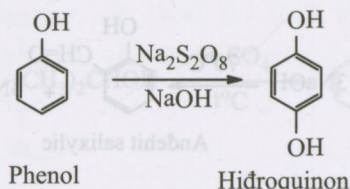


Phản ứng với fomandehit: tùy theo điều kiện có mặt của axit hay kiềm mà phenol phản ứng với HCHO thu được các sản phẩm khác nhau.

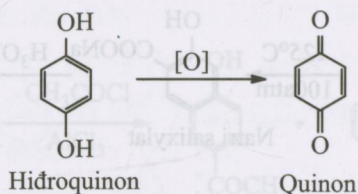


2. PHẢN ỨNG OXI HÓA PHENOL

Khi oxi hóa các monophenol bằng peoxidisulfat $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ trong môi trường kiềm, sản phẩm thu được là *p*-điphenol. Khi vị trí *para* đã bị thế thì sản phẩm thu được là *o*-điphenol.

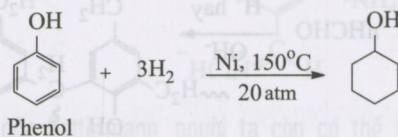


Các 1,4-diphenol có thể được oxi hóa thành quinon.

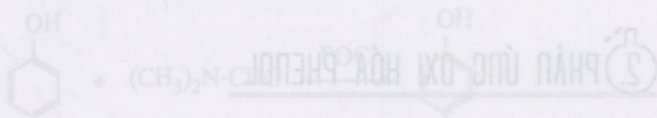


3. PHẢN ỨNG KHỬ HÓA PHENOL

Phenol có thể được khử hóa bằng hydro sử dụng xúc tác kim loại thu được cyclohexanol.



Phản ứng theo Willmeyer:



Khi oxi hóa các m-phenol bằng peroxidisulfat, 2,4,6-tri-phenol thường kiếm sản phẩm thu được là 2-diphenol. Khi vì thế para da bị thế thì sản phẩm thu được là 2-diphenol.

CHƯƠNG 10: HỢP CHẤT CACBONYL



Hợp chất cacbonyl là những hợp chất hữu cơ có chứa nhóm chức cacbonyl (oxo) $-C(=O)-$ trong phân tử. Nếu nhóm cacbonyl liên kết với một/hai nguyên tử hidro, hợp chất cacbonyl đó được gọi là *andehit*, còn với trường hợp nhóm cacbonyl liên kết với hai gốc hidrocacbon ta có *xeton*.



Metanal
(Fomandehit)



Andehit

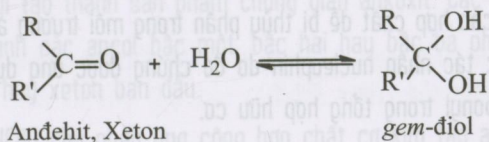


Xeton

Liên kết cacbonyl $C=O$ phân cực mạnh quyết định tới tính chất hóa học đặc trưng của andehit và xeton: tham gia phản ứng cộng nucleophin vào nhóm cacbonyl, phản ứng thế ở gốc hidrocacbon và phản ứng oxi hóa - khử.

1. PHẢN ỨNG THẾ Ở GỐC HIĐROCACBON

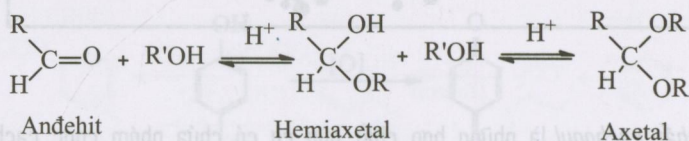
Phản ứng cộng nước: Khi hòa tan andehit và xeton vào nước xảy ra cân bằng.



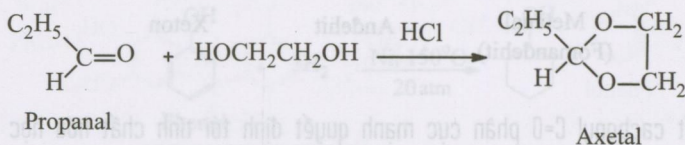
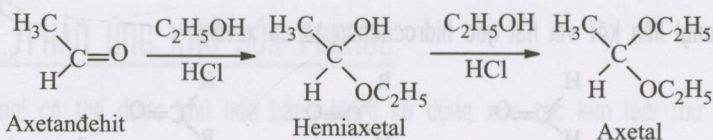
HCHO bị hydrat hóa gần như hoàn toàn trong nước (98%) trong khi với các anđehit và xeton no mạch dài hơn khả năng hydrat hóa giảm dần.

Phản ứng cộng ancol: Giống như nước, ancol cũng có thể phản ứng với nhóm cacbonyl của anđehit hay xeton.

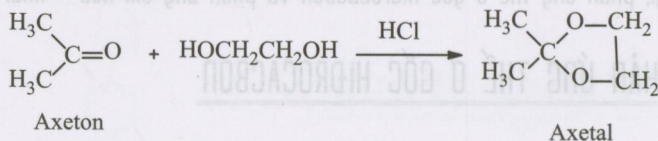
Anđehit phản ứng với ancol tạo thành hemiaxetal (cộng một phân tử ancol), nếu cộng tiếp với ancol sản phẩm thu được là axetal (cộng hai phân tử ancol).



Ví dụ:

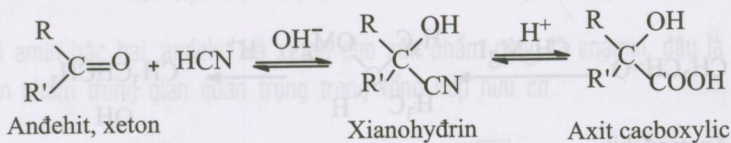


Những sản phẩm cộng ancol của xeton tương tự như axetal được gọi là xetal.

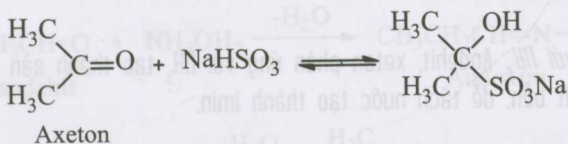
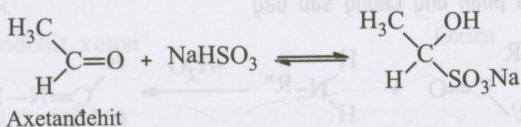
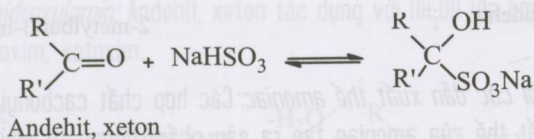


Axetal, xetal là các hợp chất dễ bị thủy phân trong môi trường axit, nhưng bền với kiềm và các tác nhân nucleophin do đó chúng được ứng dụng để bảo vệ nhóm chức cacbonyl trong tổng hợp hữu cơ.

Phản ứng cộng HCN: Tương tự phản ứng cộng nước và ancol, các hợp chất cacbonyl cho phản ứng với HCN để tạo thành sản phẩm xianohydrin, thủy phân xianohydrin thu được axit-hidroxicacboxylic tăng một cacbon so với hợp chất ban đầu.

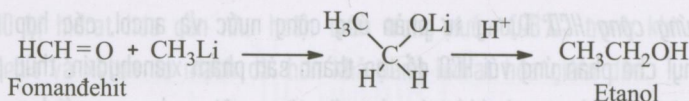


Phản ứng cộng NaHSO₃: Các andehit và xeton mạch ngắn (axeton) có thể cho phản ứng cộng với natri bisulfit tạo thành hợp chất cộng bisulfit. Phản ứng này dùng để tách andehit ra khỏi một hỗn hợp phức tạp các chất không tham gia phản ứng cộng này.

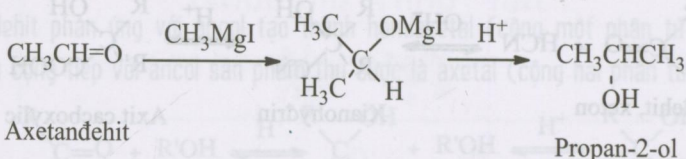


Phản ứng cộng hợp chất cơ kim: Phản ứng cộng hợp chất cơ kim vào hợp chất cacbonyl tạo thành sản phẩm chung gian ankoxit. Các ankoxit này thủy phân tạo thành các ancol bậc một, bậc hai hay bậc ba phụ thuộc vào cấu trúc andehit hay xeton ban đầu.

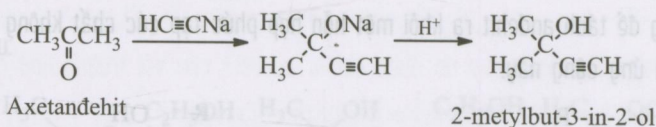
Fomandehit HCHO cho phản ứng cộng hợp chất cơ kim tạo ancol bậc một.



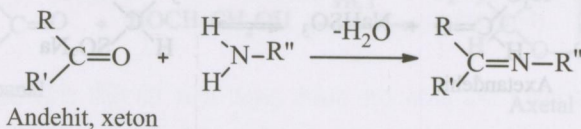
Andehit phản ứng với hợp chất cơ kim thu được ancol bậc hai.



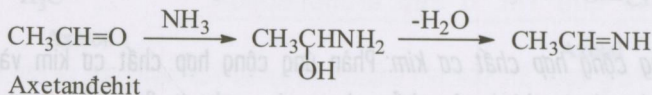
Xeton cho phản ứng với hợp chất cơ kim thu được ancol bậc ba.



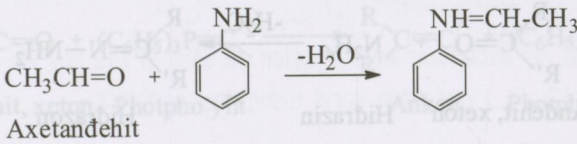
Phản ứng với các dẫn xuất thế amoniac: Các hợp chất cacbonyl phản ứng với các dẫn xuất thế của amoniac tạo ra sản phẩm ngưng tụ chứa liên kết đôi C=N theo sơ đồ phản ứng chung sau đây



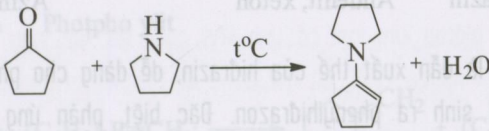
Phản ứng với NH₃: Andehit, xeton phản ứng với NH₃ tạo thành sản phẩm cộng trung gian ít bền, dễ tách nước tạo thành imin.



Phản ứng với amin: phản ứng của amin bậc một với hợp chất cacbonyl tạo thành sản phẩm imin thế (*base Schiff*).



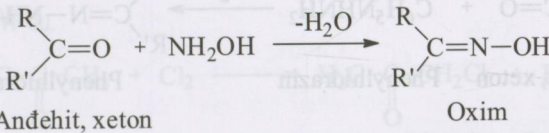
Với amin bậc hai, andehit và xeton cho sản phẩm cộng là enamin, đây là một sản phẩm trung gian quan trọng trong tổng hợp hữu cơ.



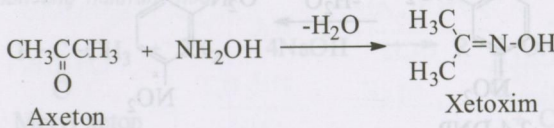
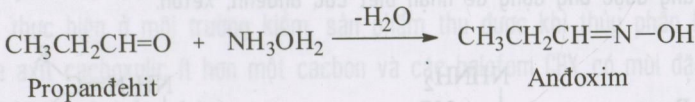
Xiclopentanon

Enamin

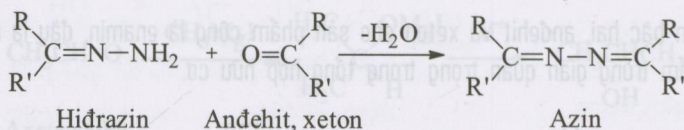
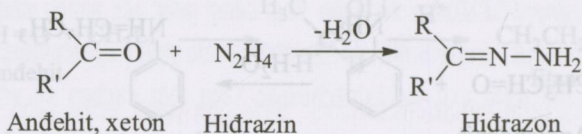
Phản ứng với hidroxylamin: Andehit, xeton tác dụng với NH_2OH lần lượt tạo thành sản phẩm andoxim, xetoxim.



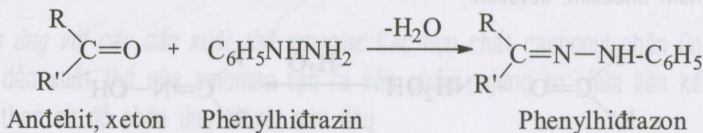
Một số ví dụ cụ thể:



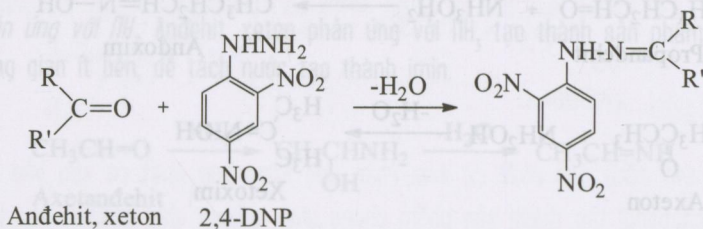
Phản ứng với hidrazin: Hidrazin tác dụng với hợp chất cacbonyl tạo ra sản phẩm thể hidrazon và azin tùy theo tỉ lệ các chất phản ứng.



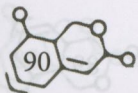
Phenylhidrazin là dẫn xuất thế của hidrazin, dễ dàng cho phản ứng với hợp chất cacbonyl sinh ra phenylhidrazon. Đặc biệt, phản ứng giữa hợp chất cacbohidrat với phenylhidrazin tạo thành sản phẩm gọi là osazon, được dùng để phân biệt các đường đơn như glucozơ, lactozơ... do tạo thành tinh thể có hình dạng khác nhau.

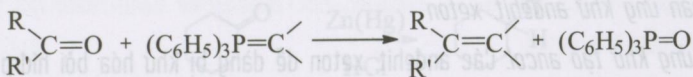


Ngoài ra, một dẫn chất thế khác của hidrazin là 2,4-DNP (2,4-đinitrophenylhidrazin) cũng cho phản ứng với các hợp chất cacbonyl tạo sản phẩm có màu da cam đặc trưng được ứng dụng để nhận biết các andehit, xeton.



Phản ứng thế với ylit photpho: phản ứng giữa andehit và xeton với ylit photpho tạo thành anken và photphin oxit (*phản ứng Wittig*).





Anđehit, xeton Photpho ylit Anken Photphin oxit

Một vài ví dụ:

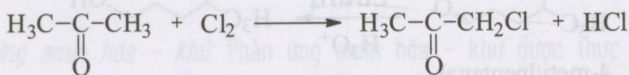


Axeton Photpho ylit



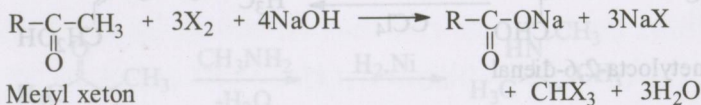
Xiclohexanon Photpho ylit

Phản ứng thế ở gốc hidrocacbon: các nguyên tử hydro ở vị trí cacbon linh động, dễ dàng tham gia phản ứng thế bởi các nguyên tố halogen như clo, brom, iot. Ví dụ:



Axeton

Trong trường hợp phản ứng halogen hóa các metyl cacbonyl hay ancol bậc hai thực hiện ở môi trường kiềm, sản phẩm thu được khi thủy phân là muối của axit cacboxylic ít hơn một cacbon và các halofom CHX_3 có mùi đặc trưng (*phản ứng haloform hóa*).

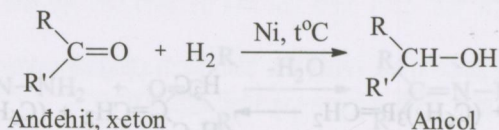


Metyl xeton

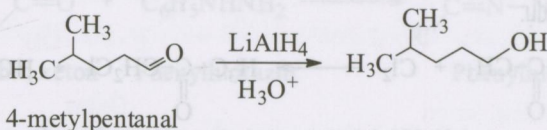
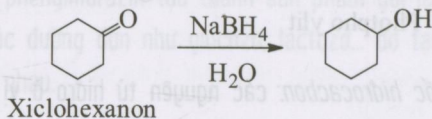
2. PHẢN ỨNG OXI HÓA KHỬ HỢP CHẤT CACBONYL

a) Phản ứng khử andehit, xeton

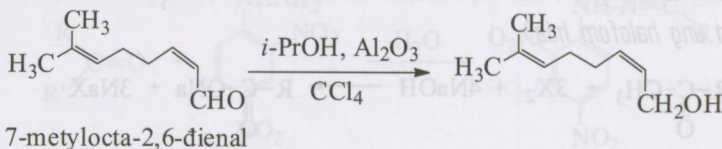
Phản ứng khử tạo ancol: Các andehit, xeton dễ dàng bị khử hóa bởi hidro xúc tác kim loại (Ni, Pt...) tạo thành ancol tương ứng.



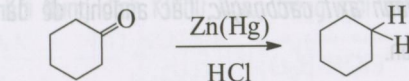
Các phức chất hidrua kim loại có tính khử chọn lọc hơn như natri bo hidrua NaBH_4 , lithi nhôm hidrua LiAlH_4 có thể dùng để khử nhóm cacbonyl. Một vài ví dụ cụ thể:



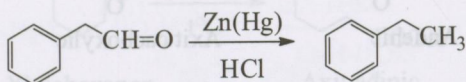
Một phương pháp khử khác có thể khử hóa chọn lọc nhóm cacbonyl mà không tác động tới các nhóm chức khác ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{C}=\text{C}$...) có tên gọi *phương pháp Meerwein - Ponderf - Verley* sử dụng hệ isopropanol - nhôm oxit.



Phản ứng khử tạo hidrocarbon: Andehit, xeton có thể bị khử bởi hỗn hống kẽm - thủy ngân trong HCl đặc khử thành các hidrocarbon tương ứng (*phương pháp Clemensen*).

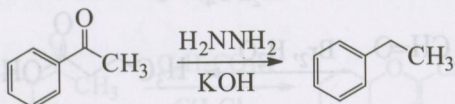


Xiclohexanon



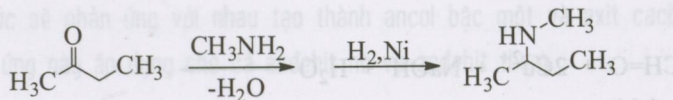
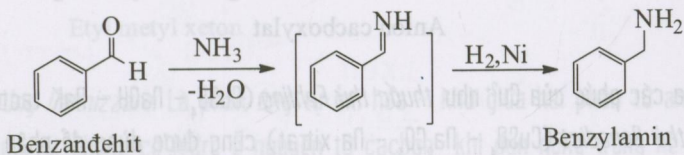
2-phenyl etanal

Nếu hợp chất cacbonyl có các nhóm thế không bền trong môi trường axit thì người ta sử dụng *phương pháp khử Wolff - Kishner*: anđehit, xeton cho phản ứng với hidrazin tạo hidrazon sau đó sản phẩm hidrazon tác dụng với bazơ mạnh tạo hidrocarbon.



Metyl phenyl xeton

Phản ứng amin hóa - khử: Phản ứng amin hóa - khử được thực hiện giữa anđehit, xeton với NH₃ hoặc amin bậc một để tạo sản phẩm trung gian imin, imin này được khử bằng hidro tạo amin.

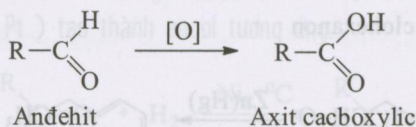


Butan-2-on

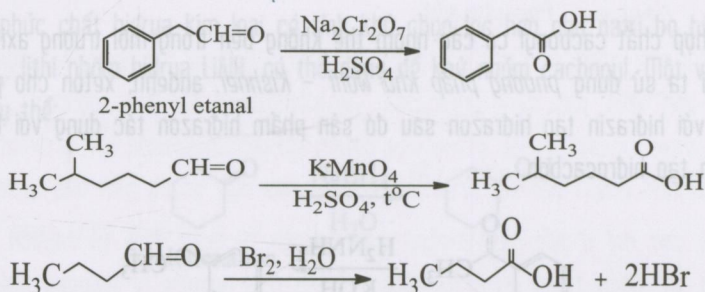
N-metyl-2-butylamin

b) *Phản ứng oxi hóa anđehit, xeton*

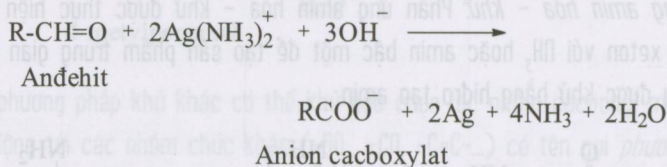
Phản ứng oxi hóa thành axit cacboxylic: Các anđehit dễ dàng tham gia phản ứng oxi hóa hơn xeton.



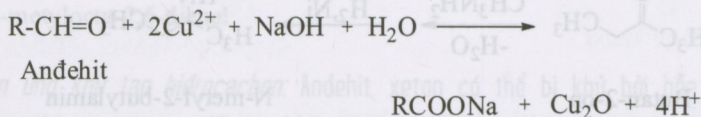
Một số ví dụ:



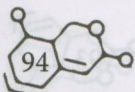
Phản ứng của anđehit với dung dịch AgNO_3 trong NH_3 (*thuốc thử Tollens*) dùng để nhận biết đặc trưng nhóm chức $-\text{CH}=\text{O}$ có mặt trong phân tử.



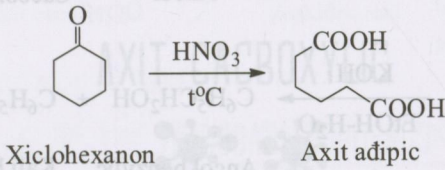
Ngoài ra các phức của Cu^{2+} như *thuốc thử Fehling* ($\text{CuSO}_4 - \text{NaOH} - \text{NaK}$ tactrat), *thuốc thử Benedict* ($\text{CuSO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}$ xitrat) cũng được dùng để nhận biết anđehit.



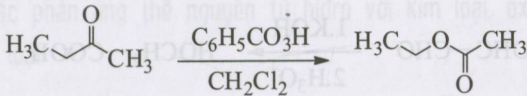
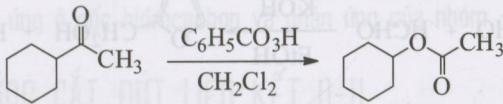
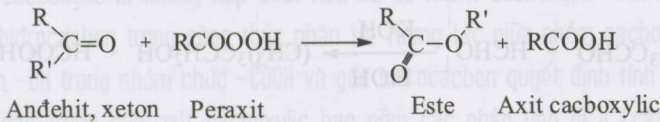
Các xeton không tham gia phản ứng với các tác nhân oxi hóa thông thường,



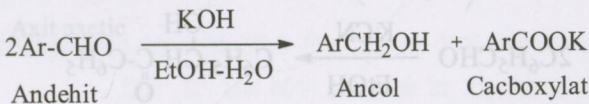
bị phân hủy chậm bởi dung dịch KMnO_4 nóng trong môi trường kiềm hoặc HNO_3 đặc nóng.

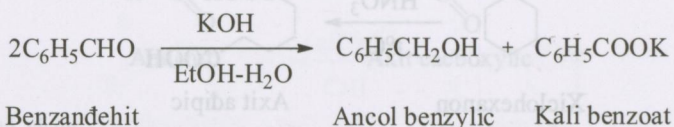
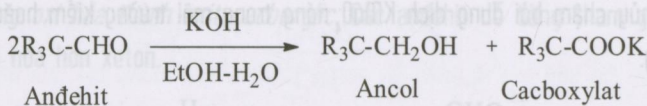


Phản ứng oxy hóa Baeyer - Villiger: Phản ứng của xeton với các peraxit tạo thành este và axit cacboxylic theo sơ đồ phản ứng sau:

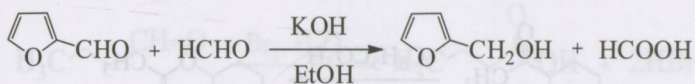
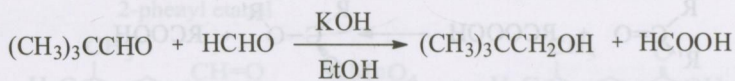


Phản ứng Cannizzaro: Là phản ứng tự oxy hóa - khử giữa hai phân tử andehit. Các andehit không có hidro ở nguyên tử cacbon khi đun nóng trong hệ ancol - nước sẽ phản ứng với nhau tạo thành ancol bậc một và axit cacboxylic. Phản ứng này áp dụng cho cả andehit no và andehit thơm.

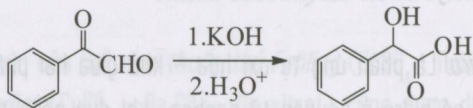
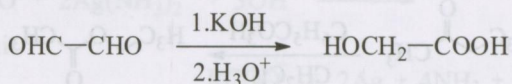




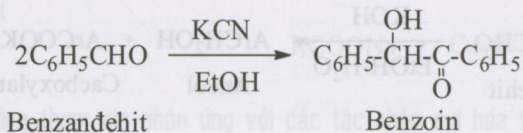
Nếu hai andêhit không giống nhau, ta có *phản ứng Cannizzaro chéo*, thường là phản ứng giữa HCHO với một andêhit khác.



Ngoài ra, *phản ứng Cannizzaro nội phân tử* xảy ra với 1,2-điandêhit và -xetoandêhit thu được hidroxi axit.

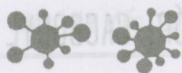


Phản ứng ngưng tụ benzoin: Khi cho benzandêhit ngưng tụ trong hỗn hợp KCN, etanol thu được hợp chất -hidroxixeton có tên gọi là benzoin.



CHƯƠNG 11:

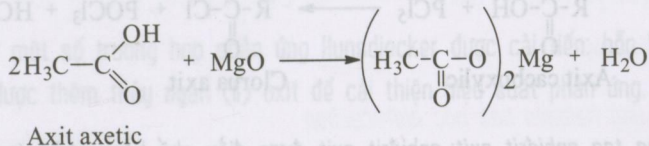
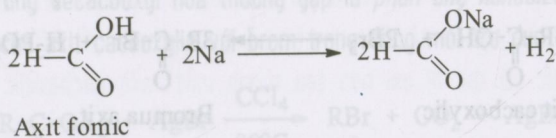
AXIT CACBOXYLIC

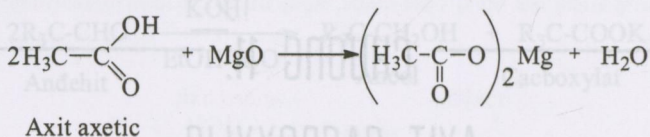


Axit cacboxylic là những hợp chất hữu cơ có nhóm cacboxylic $-COOH$ đính với gốc hidrocarbon trong công thức phân tử. Tương tác giữa nhóm cacbonyl $-C=O$, nhóm $-OH$ trong nhóm chức $-COOH$ và gốc hidrocarbon quyết định tính chất hóa học đặc trưng của axit cacboxylic bao gồm các phản ứng dị li (cắt đứt liên kết $-OH$), phản ứng ở gốc hidrocarbon và phản ứng của nhóm $-C=O$.

1. PHẢN ỨNG CẮT ĐỨT LIÊN KẾT O-H

Axit cacboxylic là các hợp chất hữu cơ có tính axit trung bình (pK_a $\sim 4-5$), tham gia các phản ứng thế nguyên tử-hidro với kim loại, oxit kim loại và hidroxit kim loại

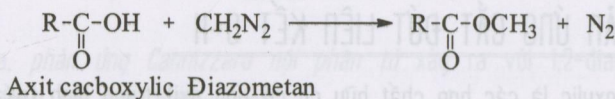
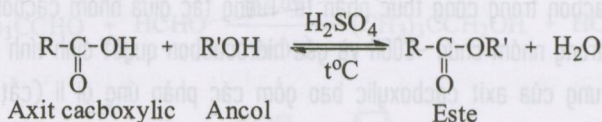




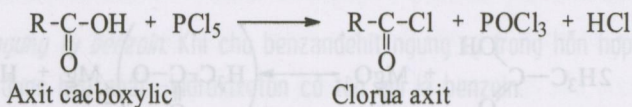
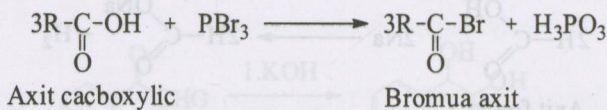
2. PHẢN ỨNG CỦA NHÓM CARBONYL

a) Phản ứng thế tạo dẫn chất của axit cacboxylic

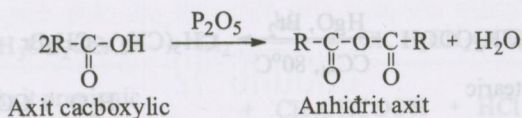
Phản ứng tạo este: Axit cacboxylic phản ứng với ancol hoặc diazometan để tạo este.



Phản ứng tạo halogeno axit: Halogeno axit được điều chế bằng phản ứng giữa axit cacboxylic với một số dẫn chất halogen vô cơ như SOCl_2 , PCl_3 , PBr_3 , PCl_5 ...

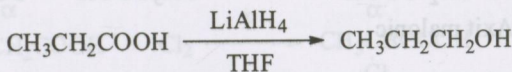


Phản ứng tạo anhidrit axit: anhidrit axit được điều chế bằng phản ứng tách nước của axit cacboxylic sử dụng tác nhân như P_2O_5 , POCl_3 ...

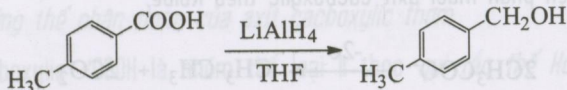


b) Phản ứng khử nhóm cacboxyl

Axit cacboxylic có thể được khử hóa đến ancol bậc một bằng LiAlH_4 trong dung môi ete.



Axit propionic

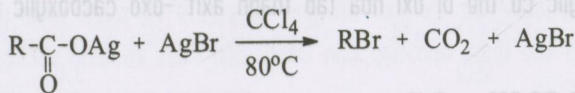


Axit 4-metylbenzoic

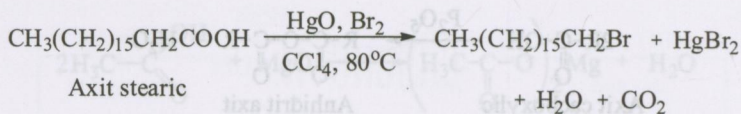
3. PHẢN ỨNG DECACBOXYL HÓA NHÓM COOH

Phản ứng decacboxyl hóa là phản ứng tách CO_2 để tạo thành hợp chất có ít hơn axit cacboxylic ban đầu một cacbon.

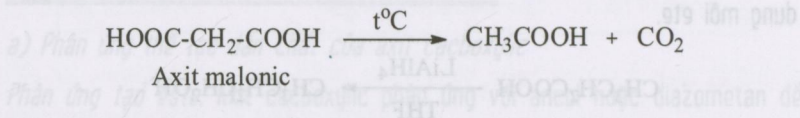
Một phản ứng decacboxyl hóa thường gặp là *phản ứng Hunsdiecker*. chế hóa muối bạc của axit cacboxylic với brom trong dung môi trơ đun nóng.



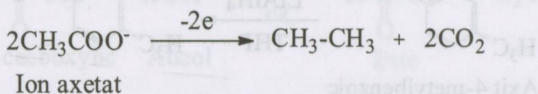
Trong một số trường hợp phản ứng Hunsdiecker được cải tiến: hỗn hợp phản ứng được thêm thủy ngân (II) oxit để cải thiện hiệu suất phản ứng.



Các axit cacboxylic có nhóm hút điện tử trong công thức ($-\text{NO}_2$, $-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{COOH}$...) ở cạnh nhóm $-\text{COOH}$ dễ dàng bị decarboxyl hóa giải phóng CO_2 .



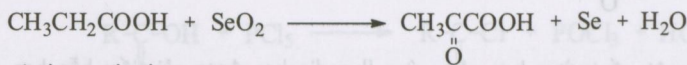
Một phản ứng decarboxyl khác cũng được ứng dụng để tổng hợp ankan, là phản ứng điện phân muối axit cacboxylic theo Kolbe.



4. PHẢN ỨNG Ở GỐC HIĐROCACBON

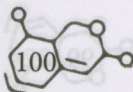
a) Phản ứng oxi hóa

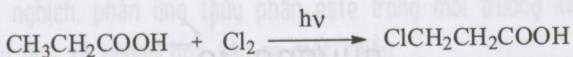
Axit cacboxylic thường là sản phẩm oxi hóa cuối cùng khi oxi hóa các hợp chất hữu cơ, do đó các tác nhân oxi hóa thông thường không thể oxi hóa nhóm $-\text{COOH}$ trong phân tử. Trong một số trường hợp, gốc hidrocacbon của axit cacboxylic có thể bị oxi hóa tạo thành axit -oxo cacboxylic nhờ selen dioxit SeO_2 .



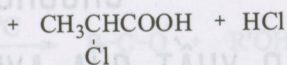
b) Phản ứng halogen hóa gốc hidrocacbon

Khi monoclo hóa axit cacboxylic với xúc tác ánh sáng tử ngoại thu được hỗn hợp sản phẩm monoclo hóa.

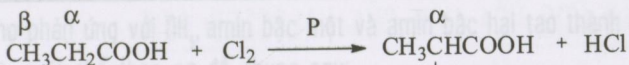




Axit propionic



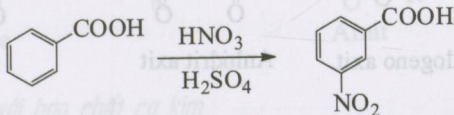
Nếu sử dụng hỗn hợp photpho với clo và brom, sản phẩm tạo thành chủ yếu là -halogenoaxit.



Axit propionic

c) Phản ứng thế nhân thơm của axit cacboxylic thơm

Nhóm cacboxylic -COOH là nhóm thế loại II theo *qui tắc thế Holleman*. định hướng thế vào vị trí *meta* và phản hoạt hóa nhân thơm làm phản ứng thế xảy ra khó hơn.

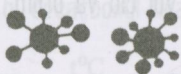


Axit benzoic

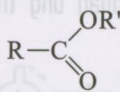
Axit *m*-nitrobenzoic

CHƯƠNG 12:

DẪN XUẤT CỦA AXIT CACBOXYLIC



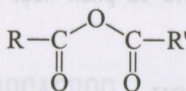
Dẫn xuất của axit cacboxylic là các hợp chất hữu cơ thay thế nhóm -OH của nhóm cacboxylic bằng các nhóm thế khác. Trong khuôn khổ của cuốn sách này chúng tôi đề cập chủ yếu tới: halogeno axit, anhidrit axit, este và amid.



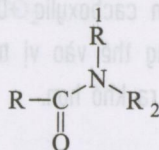
Este



Halogeno axit



Anhidrit axit

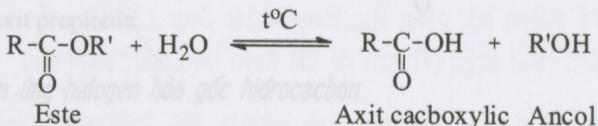


Amit

1. PHẢN ỨNG HÓA HỌC CỦA ESTE

a) Phản ứng thủy phân este

Phản ứng thủy phân xúc tác axit: Khi đun nóng este với nước, phản ứng thuận nghịch xảy ra thu được hỗn hợp cân bằng giữa este và axit cacboxylic ban đầu.

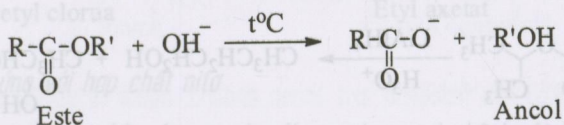


Este

Axit cacboxylic Ancol

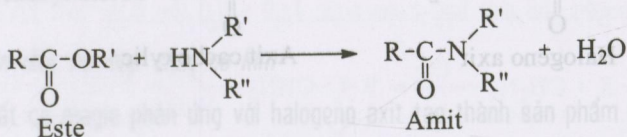
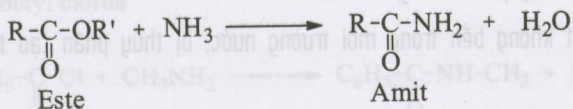
Phản ứng xà phòng hóa: Khác với phản ứng thủy phân este bằng axit là phản

ứng thuận nghịch, phản ứng thủy phân este trong môi trường kiềm hay còn gọi là phản ứng xà phòng hóa xảy ra một chiều.



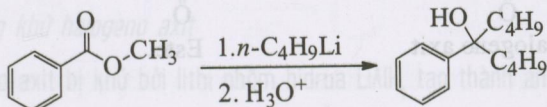
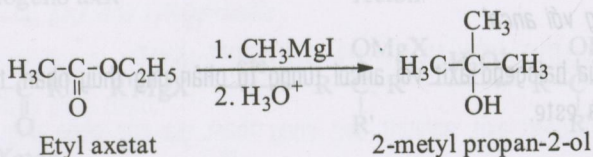
b) Phản ứng với hợp chất chứa nitơ

Este cho phản ứng với NH₃, amin bậc một và amin bậc hai tạo thành sản phẩm amit và amit thế theo sơ đồ chung sau:



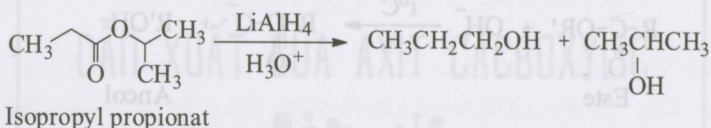
c) Phản ứng với hợp chất cơ kim

Este phản ứng với hợp chất cơ magie hoặc hợp chất cơ اللي tạo thành ancol bậc ba.



d) Phản ứng khử hóa este

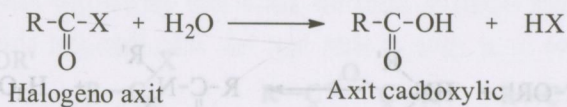
Este bị khử bởi LiAlH_4 thu được hỗn hợp hai ancol bậc một.



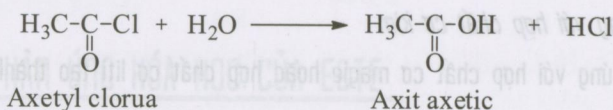
2. PHẢN ỨNG HÓA HỌC CỦA HALOGENO AXIT

a) Phản ứng thủy phân halogeno axit

Halogeno axit không bền trong môi trường nước, bị thủy phân tạo thành axit cacboxylic.

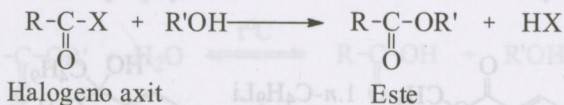


Ví dụ:

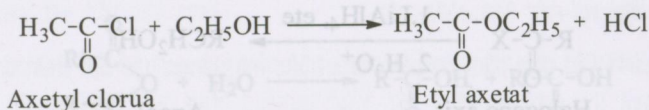


b) Phản ứng với ancol

Phản ứng của halogeno axit với ancol tương tự phản ứng thủy phân, thu được sản phẩm là este.



Ví dụ:



c) Phản ứng với hợp chất nitơ

Các halogeno axit phản ứng mạnh với amoniac, amin bậc một, bậc hai hoặc hidrazin tạo thành amit thế và axit hidrazit.



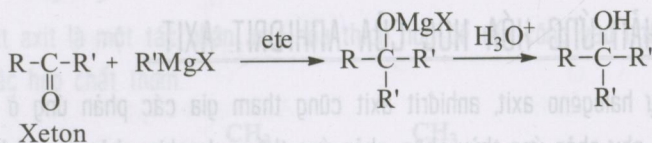
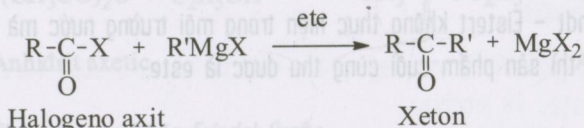
Isobutyl clorua



Benzoyl clorua

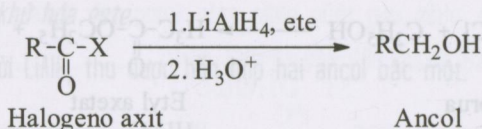
d) Phản ứng với hợp chất cơ kim

Hợp chất cơ magie phản ứng với halogeno axit tạo thành sản phẩm cuối cùng là ancol bậc ba.

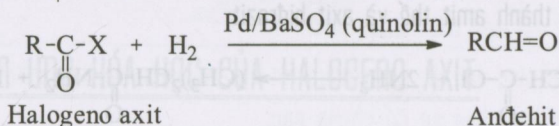


e) Phản ứng khử halogeno axit

Các halogeno axit bị khử bởi lithi nhôm hidrua LiAlH_4 tạo thành ancol bậc một.

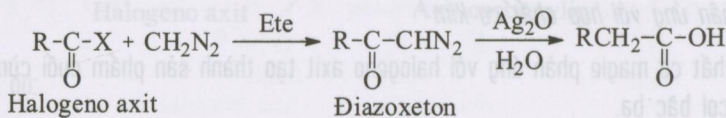


Với mục đích khử hóa halogeno axit thành anđehit, người ta sử dụng xúc tác khử hóa Pd/BaSO₄ đã bị đầu độc bằng quinolin (*phương pháp khử Rosenmund*).



f) Phản ứng Arndt - Eistert

Phản ứng này dùng để tổng hợp axit cacboxylic nhiều hơn một cacbon so với halogeno axit ban đầu: halogeno axit phản ứng với diazometan sau đó thủy phân với huyền phù oxit bạc trong nước Ag₂O - H₂O thu được axit cacboxylic.



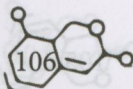
Nếu phản ứng Arndt - Eistert không thực hiện trong môi trường nước mà tiến hành trong ancol thì sản phẩm cuối cùng thu được là este.

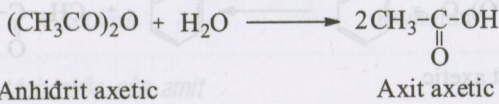
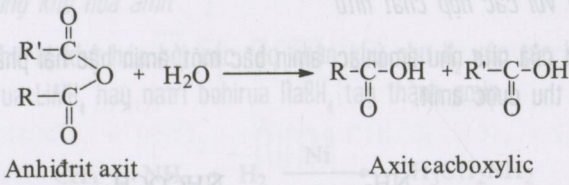
3. PHẢN ỨNG HÓA HỌC CỦA ANHIDRIT AXIT

Tương tự halogeno axit, anhidrit axit cũng tham gia các phản ứng ở nhóm cacbonyl như phản ứng thủy phân, phản ứng thế nucleophin, phản ứng khử hóa...

a) Phản ứng thủy phân

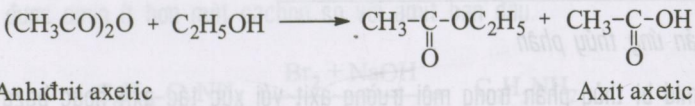
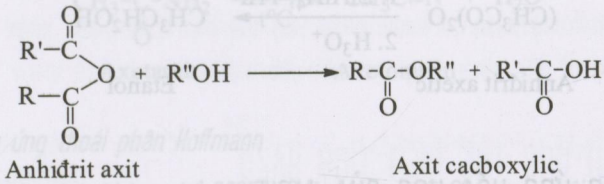
Giống như halogeno axit, các anhidrit axit cũng bị thủy phân trong môi trường nước thu được axit cacboxylic.





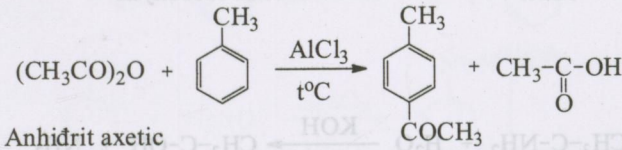
b) Phản ứng với ancol

Phản ứng giữa anhidrit axit với ancol thu được este và axit axetic.



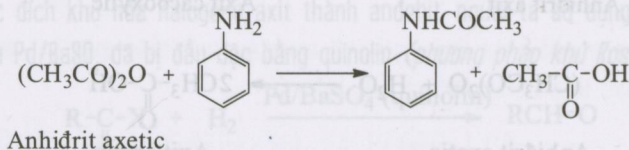
c) Phản ứng axyl hóa Friedel-Crafts

Anhidrit axit là một tác nhân axyl hóa thích hợp để tấn công vào nhân thơm của các hợp chất thơm.



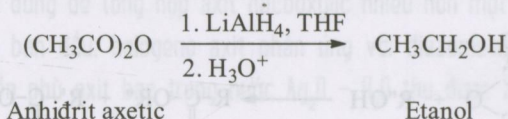
d) Phản ứng với các hợp chất nitơ

Các hợp chất của nitơ như amoniac, amin bậc một, amin bậc hai phản ứng với anhidrit axit thu được amit.



e) Phản ứng khử hóa

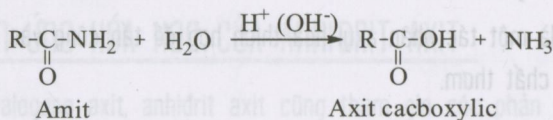
Anhidrit axit bị khử hóa bởi lithi nhôm hidrua LiAlH_4 , thu được ancol bậc một.



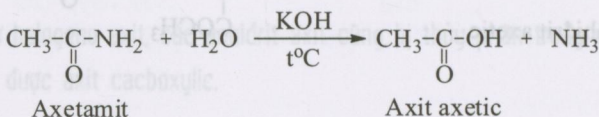
4. PHẢN ỨNG HÓA HỌC CỦA AMIT

a) Phản ứng thủy phân

Các amid bị thủy phân trong môi trường axit với xúc tác axit hoặc bazơ tạo thành axit cacboxylic và amoniac.

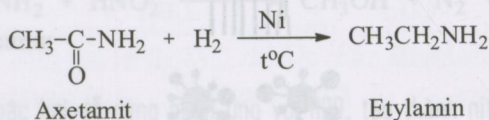


Ví dụ:



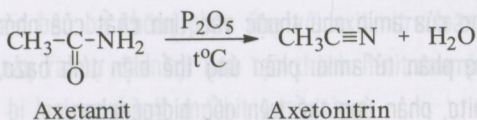
b) Phản ứng khử hóa amit

Amit có thể bị khử hóa bởi các tác nhân khử như H₂ xúc tác kim loại, lithi nhôm hiđrua LiAlH₄ hay natri bohirua NaBH₄ tạo thành amin.



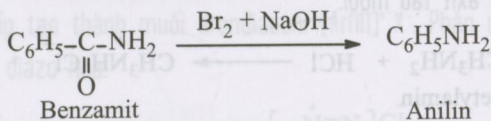
c) Phản ứng tách nước của amit

Amit có thể bị tách nước tạo thành nitrin dưới tác dụng của nhiệt độ và xúc tác tách nước như P₂O₅.



d) Phản ứng thoái phân Hoffmann

Khi cho các amit không thể RCONH₂ phản ứng với NaOBr trong môi trường kiềm thu được amin ít hơn một cacbon so với amit ban đầu.



CHƯƠNG 13:

AMIN

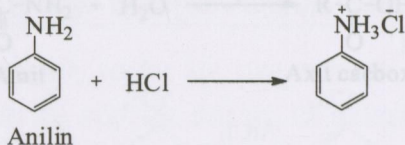
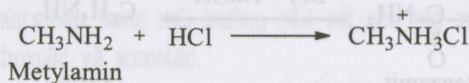


Amin là các hợp chất hữu cơ có các gốc hydrocacbon liên kết với nguyên tử nitơ. Có thể xem amin là các dẫn chất của amoniac.

Tính chất hóa học của amin phụ thuộc vào tính chất của nhóm amin và gốc hydrocacbon trong phân tử amin: phản ứng thể hiện tính bazơ, phản ứng thế trên nguyên tử nitơ, phản ứng thế trên gốc hydrocacbon.

1. PHẢN ỨNG THỂ HIỆN TÍNH BAZƠ

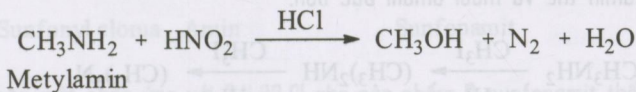
Các amin có đôi điện tử tự do trên nguyên tử nitơ, thể hiện tính bazơ yếu: phản ứng với các axit tạo muối.



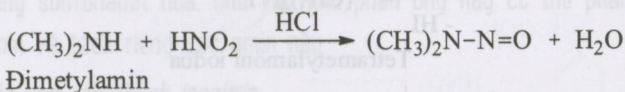
2. PHẢN ỨNG THẾ CỦA NHÓM AMIN

a) Phản ứng với HNO_2

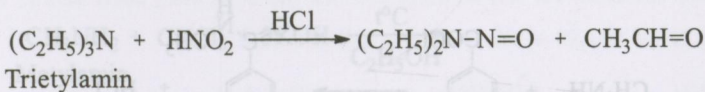
Các amin no bậc một phản ứng với HNO_2 sinh ra ancol và khí nitơ bay lên.



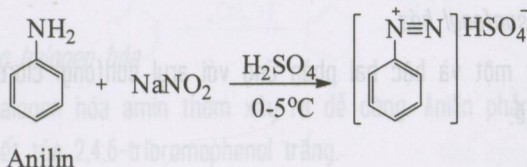
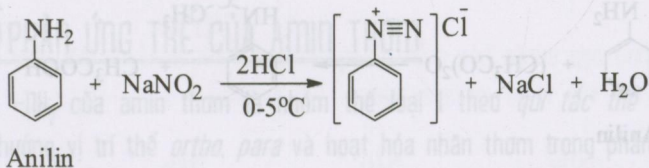
Các amin no bậc hai dễ dàng phản ứng với HNO_2 tạo thành nitrosamin có màu vàng, là tác nhân gây ung thư.



Các amin bậc no bậc ba không phản ứng với axit nitơ loãng lạnh, tuy nhiên khi đun nóng xảy ra sự dealkyl hóa tạo thành N -nitrosamin bậc hai và oxi hóa gốc ankyll bị loại ra thành andehit tương ứng.

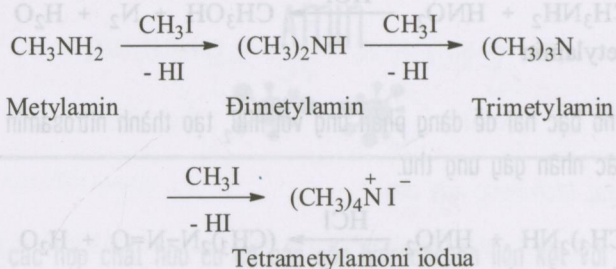


Đối với các amin thơm bậc một, phản ứng với HNO_2 trong môi trường axit ở nhiệt độ thấp tạo thành muối arenđiazoni $[\text{ArNN}]^+\text{X}^-$. Phản ứng trên được gọi là phản ứng diazo hóa.

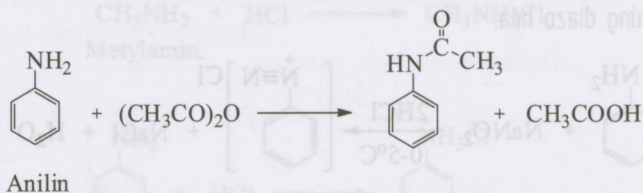
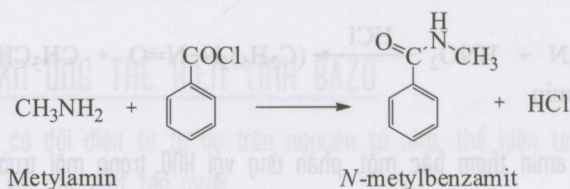


b) Phản ứng Π -alkyl hóa

Giống như amoniac, các amin có thể phản ứng với dẫn xuất halogen tạo thành hỗn hợp amin thế và muối amoni bậc bốn.

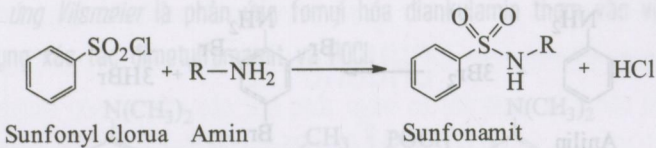
c) Phản ứng Π -axyl hóa

Các amin bậc một và bậc hai phản ứng với các tác nhân axyl hóa như anhidrit axit, halogeno axit hay este tạo thành các amit thế.



d) Phản ứng sunfonyl hóa

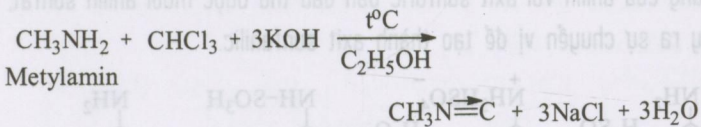
Các amin bậc một và bậc hai phản ứng với aryl sunfonyl clorua tạo thành sunfonamid thế.



Amin bậc một phản ứng với $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ cho sản phẩm N -sunfonamit thế tan được trong dung dịch kiềm, amin bậc hai với $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ cho sản phẩm sunfonamit hai lần thế không tan được trong dung dịch kiềm. Amin bậc ba không tham gia phản ứng sunfonamit hóa. Như vậy nhờ phản ứng này có thể phân biệt bậc các amin và tách riêng các amin này.

e) Phản ứng tạo thành isonitrin

Phản ứng tạo isonitrin là phản ứng đặc trưng để nhận biết các amin bậc một: tác dụng với clorofom trong dung dịch kiềm - rượu sinh ra isonitrin có mùi khó chịu đặc trưng.

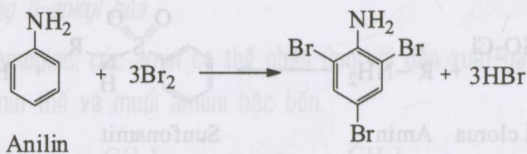


3) PHẢN ỨNG THẾ CỦA AMIN THƠM

Nhóm $-\text{NH}_2$ của amin thơm là nhóm thế loại I theo *qui tắc thế Holleman*: định hướng vị trí thế *ortho*, *para* và hoạt hóa nhân thơm trong phản ứng thế electrophin.

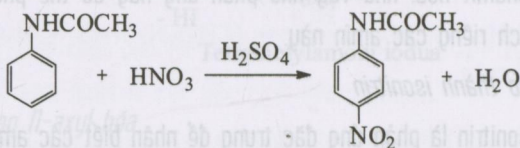
a) Phản ứng halogen hóa

Phản ứng halogen hóa amin thơm xảy ra dễ dàng. Anilin phản ứng với nước brom cho kết tủa 2,4,6-tribromophenol trắng.



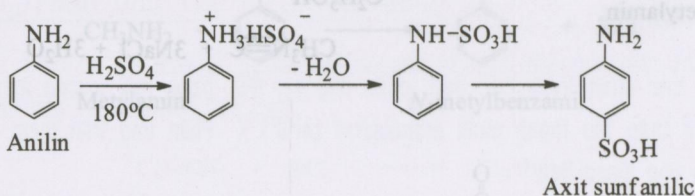
b) Phản ứng nitro hóa

Amin thơm dễ dàng phản ứng với hỗn hợp sunfonitric (HNO_3 và H_2SO_4) hoặc hỗn hợp $\text{HNO}_3/(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ tạo thành dẫn xuất nitro hóa.

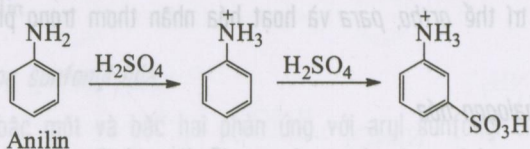


c) Phản ứng sunfo hóa

Phản ứng của anilin với axit sunfuric ban đầu thu được muối anilin sunfat, sau đó xảy ra sự chuyển vị để tạo thành axit sunfanilic.

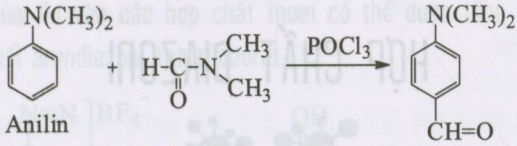


Trong trường hợp sunfo hóa anilin bằng lượng dư axit sunfuric đặc thu được dẫn xuất thế vào vị trí *meta* do nhóm $-\text{NH}_2$ lúc này ở dạng $-\text{NH}_3^+$.



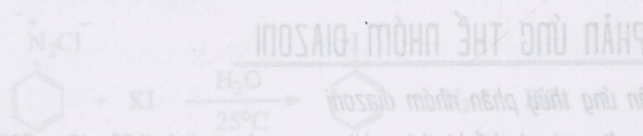
d) Phản ứng fomyl hóa

Phản ứng Vilsmeier là phản ứng fomyl hóa điankylamin thơm vào vị trí *para* sử dụng xúc tác đimetylfomamit và POCl₃.

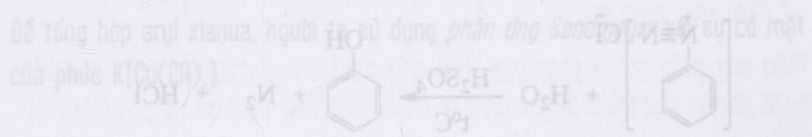


Một số tác nhân fomyl hóa khác cũng được sử dụng trong phản ứng Vilsmeier là thionyl clorua SOCl₂, oxalyl clorua (COCl)₂...

Phản ứng iot hóa: Aryl iodua có thể được điều chế bằng phản ứng trao đổi của KI với muối arenediazonium theo phản ứng:

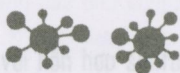


(a) Phản ứng thủy phân arenediazonium
 Các arenediazonium có thể bị thủy phân trong dung dịch H₂O ở 20-30°C để tạo



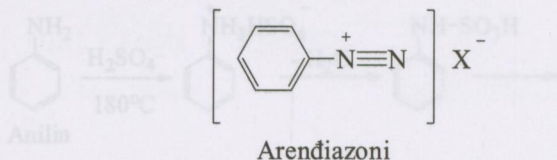
CHƯƠNG 14:

HỢP CHẤT DIAZONI



Các hợp chất diazoni no và hợp chất diazoni thơm có sự khác nhau tương đối về cấu trúc phân tử, tính bền và khả năng phản ứng. Các muối diazoni thơm có vài trò quan trọng trong tổng hợp hữu cơ là đối tượng chủ yếu được nhắc đến trong khuôn khổ chương này.

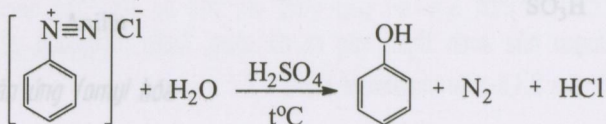
Hợp chất diazoni thơm $[ArN_2]^+X^-$ là các hợp chất trong đó một nguyên tử nitơ của nhóm diazoni $-N\equiv N$ liên kết với các gốc thơm, nguyên tử nitơ còn lại liên kết với anion như Cl^- , HSO_4^- , BF_4^- ...



1. PHẢN ỨNG THẾ NHÓM DIAZONI

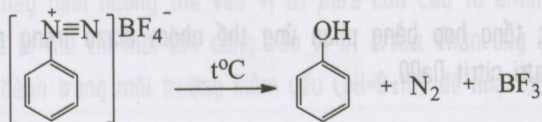
a) Phản ứng thủy phân nhóm diazoni

Các arendiazoni có thể bị thủy phân trong dung dịch H_2SO_4 40 - 50% để tạo thành phenol tương ứng.

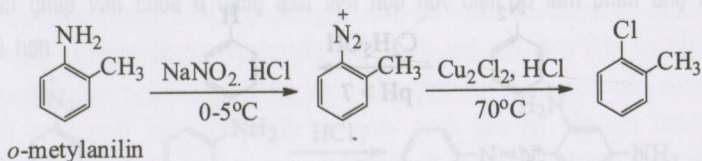
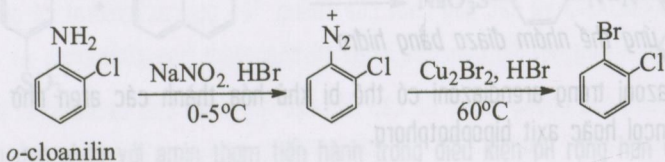


b) Phản ứng thế nhóm diazoni bằng halogen

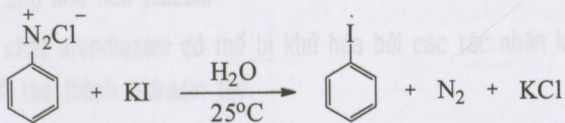
Phản ứng flo hóa: dẫn xuất aryl florua không thể điều chế bằng phản ứng thế electrophin của flo vào các hợp chất thơm có thể được tổng hợp bằng phản ứng nung muối arenediazoni tetraflorolat.



Phản ứng clo, brom hóa: Sử dụng phản ứng Sandmeyer để tổng hợp các aryl clorua và aryl bromua.

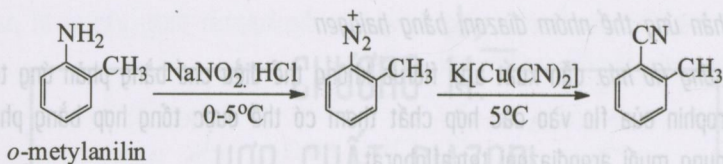


Phản ứng iot hóa: Aryl iodua có thể được điều chế bằng phản ứng trao đổi của KI với muối arenediazoni theo phản ứng sau:

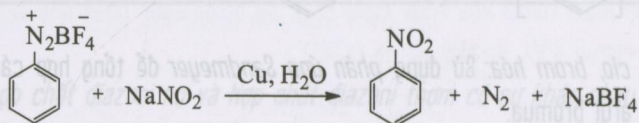


c) Phản ứng thế nhóm diazoni bằng nhóm nitro, nhóm xian

Để tổng hợp aryl xianua, người ta sử dụng phản ứng Sandmeyer với sự có mặt của phức $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$.

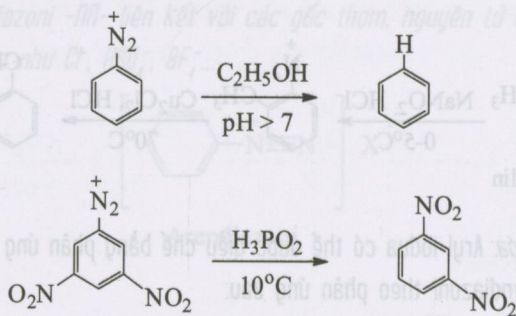


Aryl nitro được tổng hợp bằng phản ứng thế nhóm diazo trong arenđiazoni floborat nhờ natri nitrit NaNO_2 .



d) Phản ứng thế nhóm diazo bằng hidro

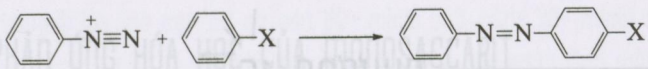
Nhóm diazoni trong arenđiazoni có thể bị khử hóa thành các aren nhờ chất khử là ancol hoặc axit hipophosphơ.



2. PHẢN ỨNG CỦA ARENĐIAZONI GIỮ NGUYÊN NITƠ

a) Phản ứng ghép azo

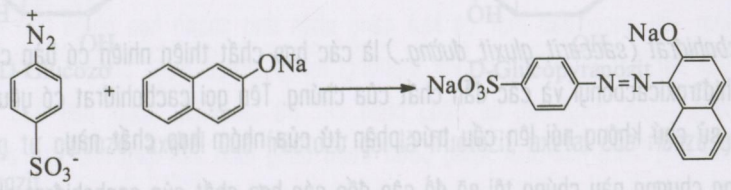
Phản ứng ghép azo là phản ứng ghép giữa muối arenđiazoni với các amin thơm hoặc phenol tạo thành hợp chất azo được trình bày theo sơ đồ phản ứng sau:



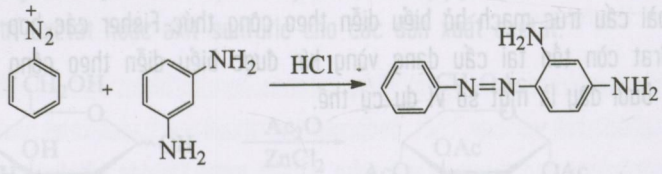
Arenđiazoni Amin/Phenol

Azo

Phản ứng này định hướng thế vào vị trí *para* của cấu tử amin/phenol, nếu vị trí *para* đã bị thế thì mới tấn công vào vị trí *ortho*. Phản ứng ghép với phenol được tiến hành trong môi trường kiềm yếu (pH=8-10) để hoạt hóa phenol thành phenolat.

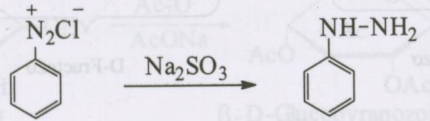


Phản ứng ghép với amin thơm tiến hành trong điều kiện pH rộng hơn (pH=5-9), amin ghép vẫn chưa ở dạng axit liên hợp hút điện tử làm phản ứng xảy ra khó hơn.



b) Phản ứng khử hóa điazoni

Các hợp chất arenđiazoni có thể bị khử hóa bởi các tác nhân khử như Na_2SO_3 , SnCl_2 ... để tạo thành hidrazin thế.

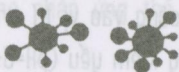


Phenyl hidrazin

Phản ứng tạo este: Phản ứng của -OH hemiacetal với CH_3NH_2 không tác động

CHƯƠNG 15:

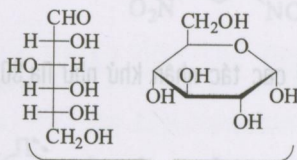
CACBOHIDRAT



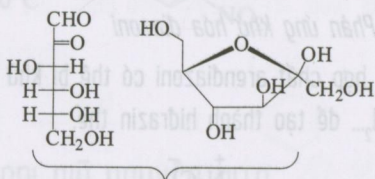
Cacbohidrat (saccarit, gluxit, đường..) là các hợp chất thiên nhiên có bản chất polihidroxicacbonyl và các dẫn chất của chúng. Tên gọi cacbohidrat có yếu tố lịch sử chứ không nói lên cấu trúc phân tử của nhóm hợp chất này.

Trong chương này chúng tôi sẽ đề cập đến các hợp chất của cacbohidrat phân theo monosaccarit, oligosaccarit và polisaccarit.

Đối với các hợp chất cacbohidrat, các cấu trúc mạch hở không phù hợp để mô tả tất cả tính chất hóa học đặc trưng của nhóm, do đó người ta đề xuất rằng ngoài cấu trúc mạch hở biểu diễn theo công thức Fisher các hợp chất cacbohidrat còn tồn tại cấu dạng vòng kín được biểu diễn theo công thức Haworth. Dưới đây là một số ví dụ cụ thể.



D-Glucosơ

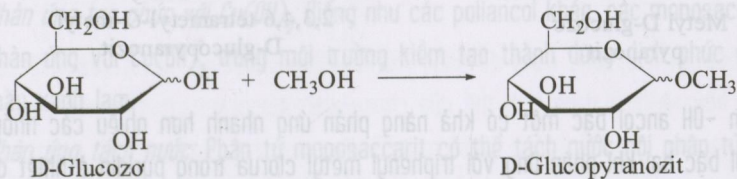


D-Fructosơ

1. PHẢN ỨNG HÓA HỌC CỦA MONOSACCARIT

a) Phản ứng của nhóm -OH hemiaxetal

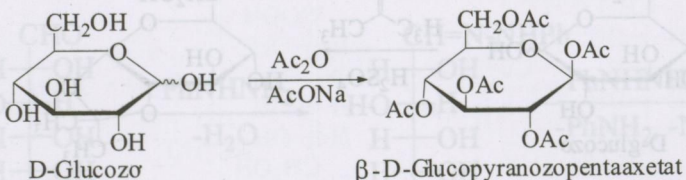
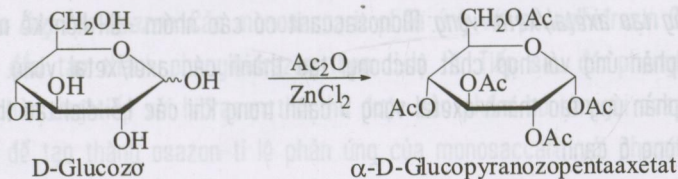
Phản ứng tạo glycozit: Nhóm -OH hemiaxetal đặc biệt hơn các nhóm -OH khác, có thể cho phản ứng với $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ tạo thành axetal có tên gọi glycozit.



Tương tự glucose, axetal của fructose gọi là fructozit, axetal của ribose gọi là ribozit...

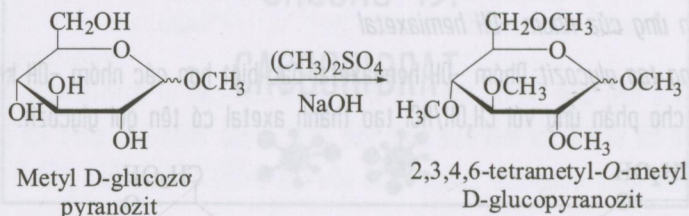
b) Phản ứng của các nhóm -OH

Phản ứng este hóa: Phản ứng axetyl hóa monosaccarit và glycozit được thực hiện bằng anhidrit axetic hoặc axetyl clorua trong pyridin ở 0-10°C có mặt xúc tác natri axetat hoặc axit sunfuric cho các dẫn xuất axetat.

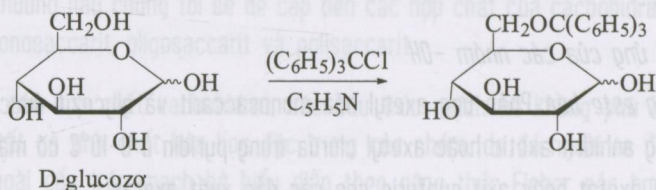


Phản ứng tạo ete: Phản ứng của -OH hemiaxetal với $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ không tác động

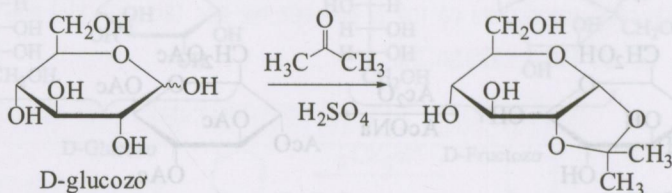
đến các nhóm -OH khác. Các nhóm -OH này có thể tạo ete với dimetyl sunfat trong kiềm cuối cùng tạo dẫn xuất thế ete năm lần.

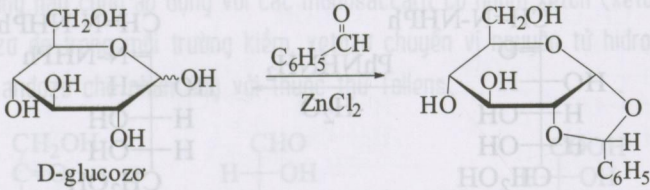


Nhóm -OH ancol bậc một có khả năng phản ứng nhanh hơn nhiều các nhóm ancol bậc hai khi phản ứng với triphenyl metyl clorua trong pyridin ở nhiệt độ phòng. Nhóm trityl này dễ dàng phân cắt trả lại nhóm ancol ban đầu bằng phản ứng hydro hóa hoặc thủy phân trong dung dịch axit yếu như axit axetic.



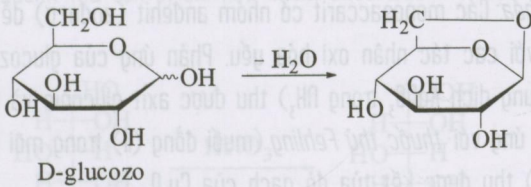
Phản ứng tạo axetal/xetal vòng: Monosaccarit có các nhóm -OH liền kề nhau, có thể phản ứng với hợp chất cacbonyl tạo thành các axel/xetal vòng. Các 1,2-diol phản ứng tạo thành axetal vòng 5 cạnh trong khi các 1,3-diol tạo thành axetal vòng 6 cạnh.





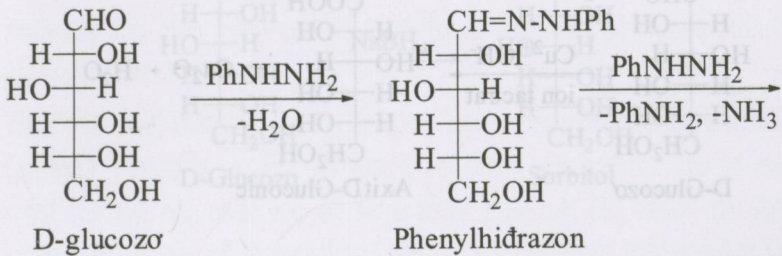
Phản ứng tạo phức với $\text{Cu}(\text{OH})_2$: Giống như các poliancol khác, các monosaccarit phản ứng với $\text{Cu}(\text{OH})_2$ trong môi trường kiềm tạo thành dung dịch phức đồng màu xanh lam.

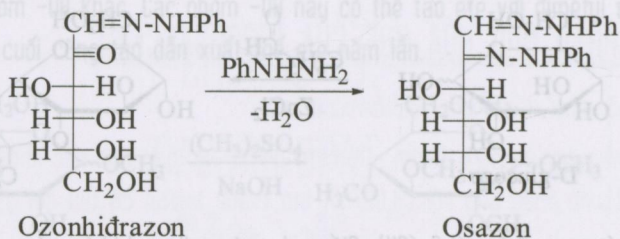
Phản ứng tách nước: Phân tử monosaccarit có thể tách nước nội phân tử tạo thành các anhidrit đường.



c) Phản ứng của nhóm cacbonyl

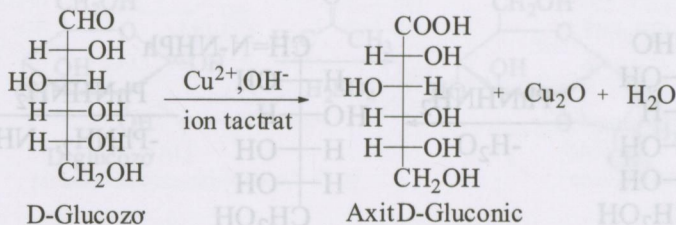
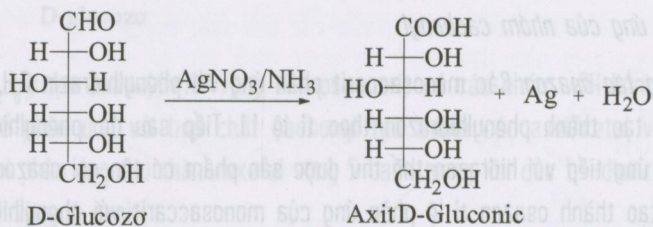
Phản ứng tạo osazon: Các monosaccarit phản ứng với phenylhidrazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNH}_2$, ban đầu tạo thành phenylhidrazon theo tỉ lệ 1:1. Tiếp sau đó, phenylhidrazin dư phản ứng tiếp với hidrazon để thu được sản phẩm có tên gọi osazon. Như vậy để tạo thành osazon tỉ lệ phản ứng của monosaccarit với phenylhidrazin là tỉ lệ 1:3 được biểu diễn theo tiến trình sau:



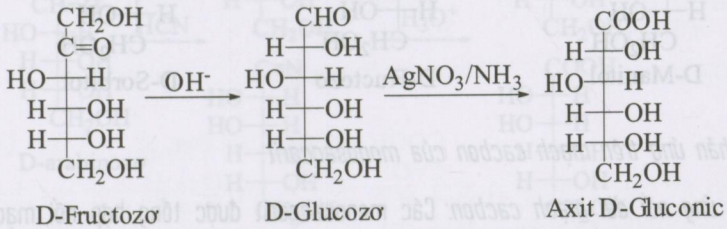


Các osazon được ứng dụng để nhận biết các monosaccarit thông qua nhiệt độ phân hủy và hình dạng tinh thể của chúng. Các monosaccarit chỉ khác nhau ở một cacbon bất đối (đồng phân opime) như glucozơ, fructozơ cho cùng một osazon.

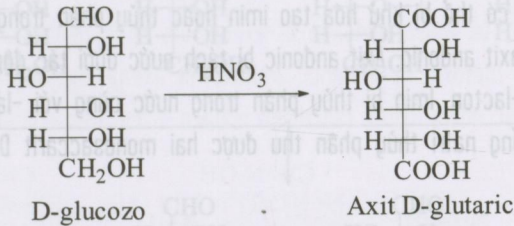
Phản ứng oxi hóa: Các monosaccarit có nhóm anđehit (anđozơ) dễ dàng bị oxi hóa ngay cả với các tác nhân oxi hóa yếu. Phản ứng của glucozơ với *thuốc thử Tollens* (dung dịch AgNO_3 trong NH_3) thu được axit gluconic và kết tủa bạc trong khi phản ứng với *thuốc thử Fehling* (muối đồng (II) trong môi trường kiềm và ion tacrat) thu được kết tủa đỏ gạch của Cu_2O .



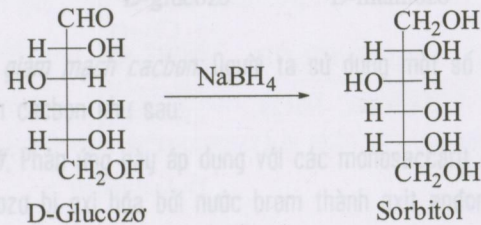
Phản ứng này cũng áp dụng với các monosaccarit có nhóm xeton (xetozơ) như fructozơ do trong môi trường kiềm, xetozơ chuyển vị nguyên tử hydro chuyển thành andozơ cho phản ứng với thuốc thử Tollens.

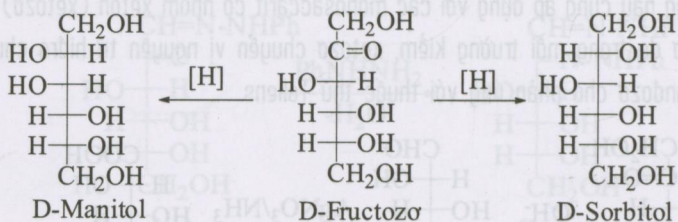


Với các tác nhân oxi hóa mạnh hơn như HNO_3 , các andozơ không chỉ bị oxi hóa nhóm andehit mà còn bị oxi hóa nhóm ancol bậc một tạo thành các axit andaric.



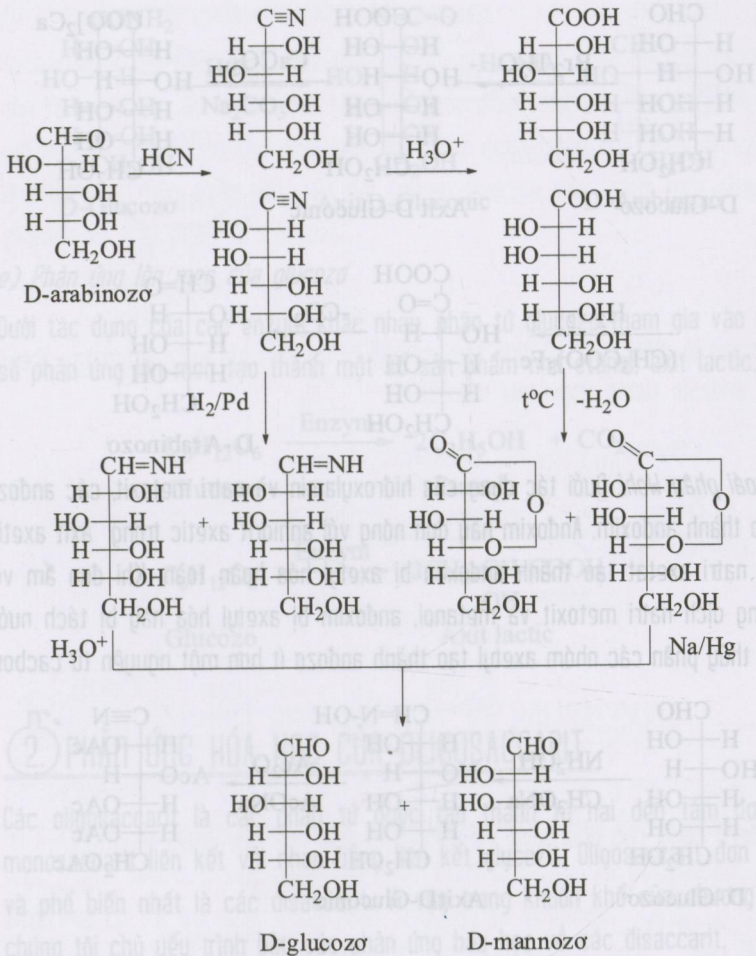
Phản ứng khử hóa: Khử hóa nhóm cacbonyl của monosaccarit thu được các poliancol của đường. Một số tác nhân khử hóa thông dụng có thể kể đến H_2/Pt , NaBH_4 ...





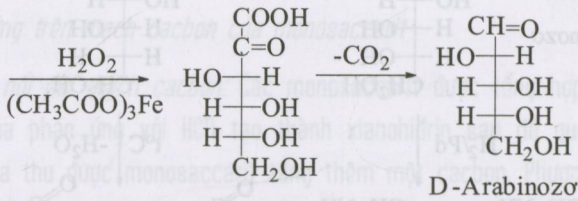
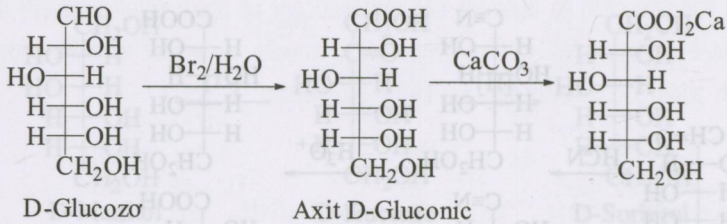
d) Phản ứng trên mạch cacbon của monosaccarit

Phản ứng nối dài mạch cacbon: Các monosaccarit được tổng hợp nối mạch cacbon qua phản ứng với HCN tạo thành xianohidrin sau đó qua một dãy chuyển hóa thu được monosaccarit tăng thêm một cacbon. Phương pháp nối dài mạch cacbon này còn được gọi dưới cái tên *tổng hợp Kiliani - Fischer*. Một ví dụ, D-arabinozơ cộng với HCN tạo hai đồng phân quang học xianohidrin. Hai đồng phân này có thể bị khử hóa tạo imin hoặc thủy phân trong môi trường axit loãng tạo axit andonic. Axit andonic bị tách nước dưới tác động của nhiệt tạo thành hai -lacton. Imin bị thủy phân trong nước cùng với -lacton bị khử hóa bởi hỗn hống natri thủy phân thu được hai monosaccarit D-glucosơ và D-mannosơ.

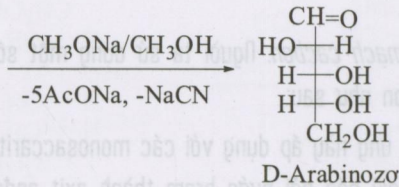
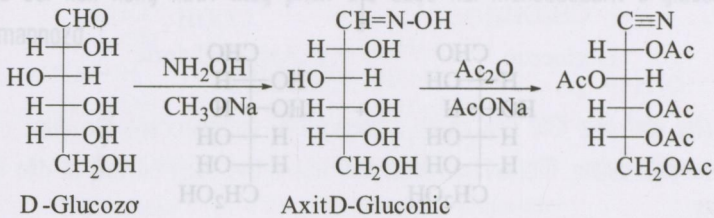


Phản ứng làm giảm mạch cacbon: Người ta sử dụng một số phương pháp để cắt ngắn mạch cacbon như sau:

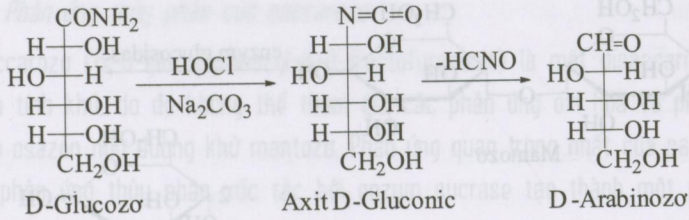
Thoái phân Ruff: Phản ứng này áp dụng với các monosaccarit có nhóm andehit (andozơ). Andozơ bị oxi hóa bởi nước brom thành axit andonic, sau đó muối canxi của axit này phản ứng với hidroperoxít trong sắt (III) axetat thu được -xeto axit, axit này dễ bị đecacboxyl hóa loại CO_2 tạo thành andozơ mới ít hơn một cacbon so với chất ban đầu.



Thoái phân Wohl: Dưới tác dụng của hydroxylamin và natri metoxit, các andoơ tạo thành andoxim. Andoxim này đun nóng với anhidrit axetic trong axit axetic và natri axetat tạo thành andoxim bị axetyl hóa hoàn toàn. Khi đun ấm với dung dịch natri metoxit và metanol, andoxim bị axetyl hóa này bị tách nước và thủy phân các nhóm axetyl tạo thành andoơ ít hơn một nguyên tử cacbon.

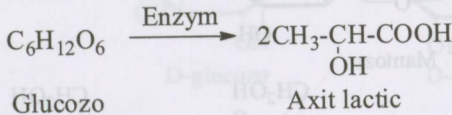
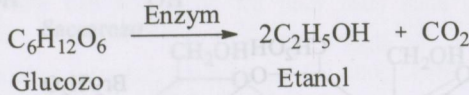


Thoái phân Weermann: amit của axit andonic thoái biến theo phản ứng thoái phân Hoffmann tạo thành andoơ mới ít hơn một nguyên tử cacbon.



e) Phản ứng lên men của glucozơ

Dưới tác dụng của các enzym khác nhau, phân tử glucozơ tham gia vào một số phản ứng lên men tạo thành một số sản phẩm như etanol, axit lactic...

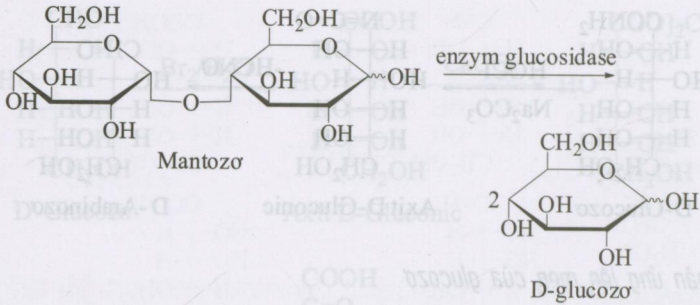


2. PHẢN ỨNG HÓA HỌC CỦA OLIGOSACCARIT

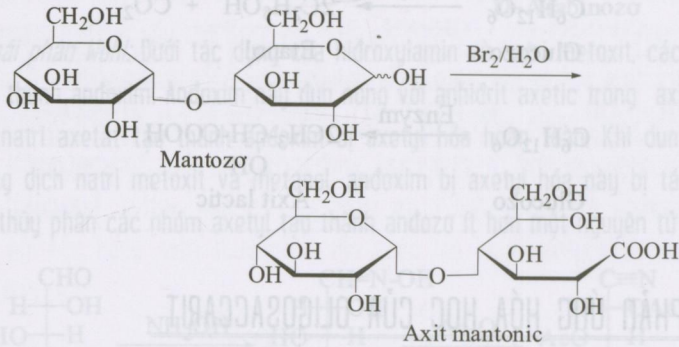
Các oligosaccarit là các phân tử được tạo thành từ hai đến tám đơn vị monosaccarit liên kết với nhau bằng liên kết glycozit. Oligosaccarit đơn giản và phổ biến nhất là các disaccarit. Vì vậy trong khuôn khổ của chương này chúng tôi chủ yếu trình bày các phản ứng hóa học về các disaccarit.

a) Một số phản ứng của mantozơ

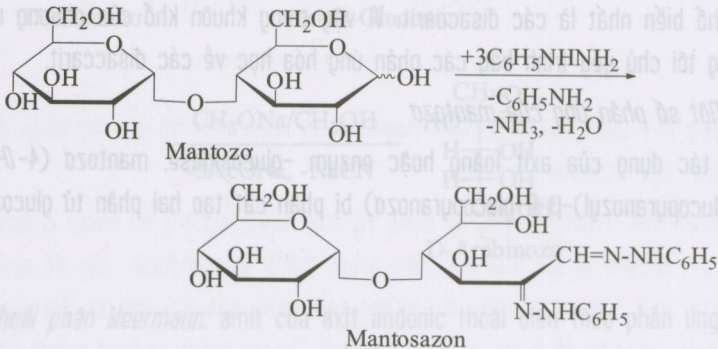
Dưới tác dụng của axit loãng hoặc enzym -glucosidase, mantozơ (4-β(α-D-glucopyranozyl)-β-D-glucopyranosơ) bị phân cắt tạo hai phân tử glucozơ.



Mantozơ là disaccarit có tính khử, có thể bị oxi hóa bởi nước brom tạo thành axit andonic tương ứng (axit mantonic).

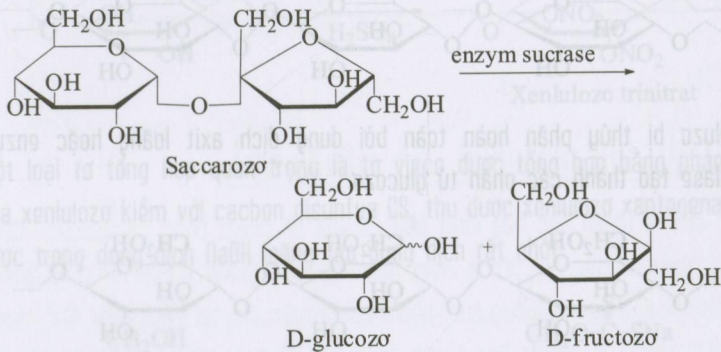


Mantozơ cũng cho phản ứng với phenylhidrazin tạo sản phẩm mantosazon.



b) Phản ứng thủy phân của saccarozơ

Saccarozơ (α -D-glucopyranozyl- β -D-fructofuranozit) là một disaccarit không còn tính khử, do đó không thể tham gia các phản ứng oxi hóa và phản ứng tạo osazon như đường khử mantozơ. Phản ứng quan trọng nhất của saccarozơ là phản ứng thủy phân xúc tác bởi enzym sucrose tạo thành một phân tử glucozơ và một phân tử fructozơ.



3. PHẢN ỨNG HÓA HỌC CỦA MỘT SỐ POLISACCARIT

Các polisaccarit bao gồm từ hàng chục tới hàng ngàn đơn vị monosaccarit nối lại với nhau bằng liên kết glycozit, tạo thành mạch thẳng không phân nhánh hoặc mạch nhánh. Trong phần này, giới thiệu chủ yếu hai polisaccarit quen thuộc và có vai trò quan trọng nhất: tinh bột và xenlulozơ.

a) Một số phản ứng của tinh bột

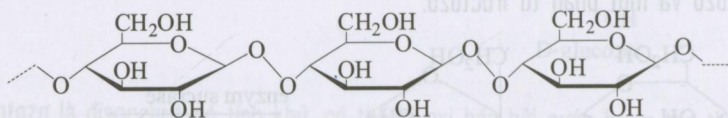
Tinh bột là một polisaccarit bao gồm hỗn hợp hai polisaccarit: amylozơ mạch thẳng và amylopectin phân nhánh.

Tinh bột có khả năng tạo phức lồng với iot có màu xanh tím, mất đi khi đun nóng và trở lại màu xanh đậm khi để nguội. Phản ứng này không phải là phản ứng hóa học tuy nhiên được dùng phổ biến trong phân tích để phát hiện tinh bột hoặc iot.

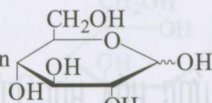
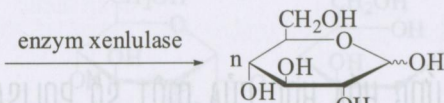
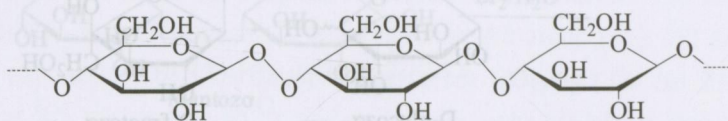
Giống như xenlulozơ, tinh bột cũng có thể dễ dàng bị thủy phân bởi các enzym thu được glucozơ.

b) Một số phản ứng hóa học của xenlulozơ

Xenlulozơ ($C_6H_{10}O_5$)_n là polisaccarit không phân nhánh được tạo nên từ các gốc β-D-1,4-gluco-pyranozơ liên kết với nhau qua liên kết β-1,4-glycozit.

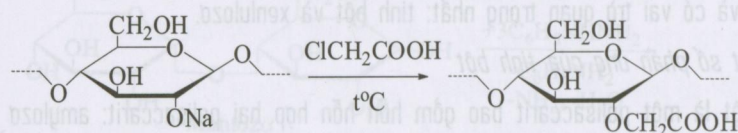


Xenlulozơ bị thủy phân hoàn toàn bởi dung dịch axit loãng hoặc enzym xenlulase tạo thành các phân tử glucozơ.



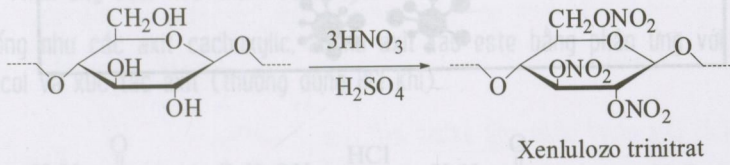
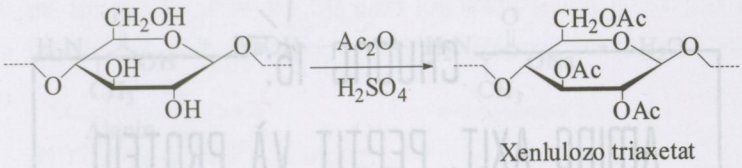
D-glucozo

Xenlulozơ có thể cho phản ứng metyl hóa bằng chế hóa với các ankyl halogenua trong môi trường kiềm thu được metyl xenlulozơ.

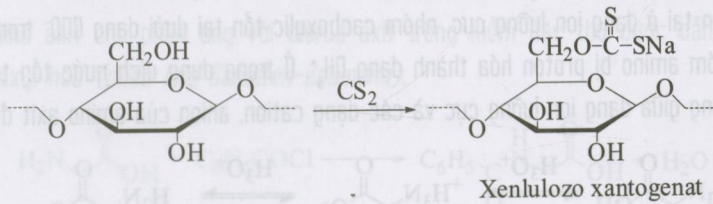


Cacboxymetyl xenlulozo

Xenlulozơ cũng có thể tạo các dẫn chất este, trong đó một số este quan trọng như xenlulozơ axetat để điều chế tơ axetat, xenlulozơ đinitrat và xenlulozơ trinitrat ứng dụng sản xuất thuốc nổ không khói, chất dẻo...

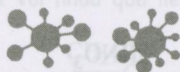


Một loại tơ tổng hợp quan trọng là tơ visco được tổng hợp bằng phản ứng của xenlulozơ kiềm với cacbon disulfua CS₂ thu được xenlulozơ xantogenat tan được trong dung dịch NaOH loãng tạo dung dịch rất nhớt.



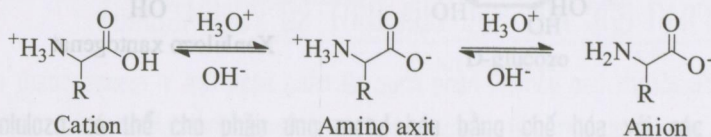
CHƯƠNG 16:

AMINO AXIT, PEPTIT VÀ PROTEIN



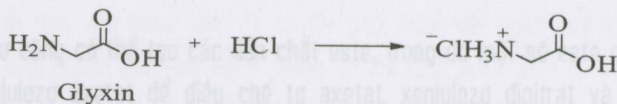
1. PHẢN ỨNG HÓA HỌC CỦA AMINO AXIT

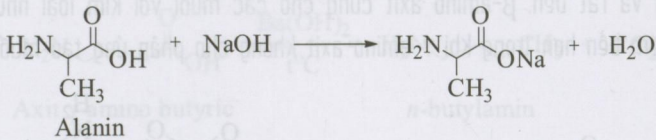
Amino axit là nhóm các hợp chất hữu cơ vừa có nhóm chức cacboxylic $-\text{COOH}$ vừa có nhóm amino $-\text{NH}_2$ trong công thức cấu tạo. Ở trạng thái rắn, các amino axit tồn tại ở dạng ion lưỡng cực, nhóm cacboxylic tồn tại dưới dạng COO^- trong khi nhóm amino bị proton hóa thành dạng NH_3^+ . Ở trong dung dịch nước tồn tại cân bằng giữa dạng ion lưỡng cực và các dạng cation, anion của amino axit đó.



a) Phản ứng thể hiện tính chất axit - bazơ của amino axit

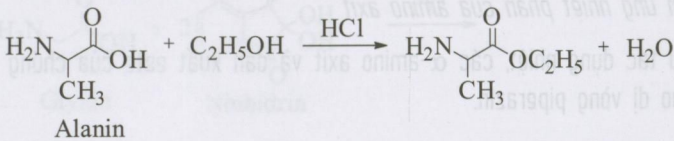
Amino axit là các hợp chất hữu cơ vừa có nhóm $-\text{COOH}$ vừa có nhóm $-\text{NH}_2$ trong phân tử, do đó amino axit vừa có thể phản ứng với axit vừa cho phản ứng với kiềm tạo muối.





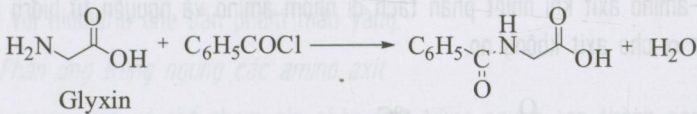
b) Phản ứng este hóa nhóm cacboxylic

Giống như các axit cacboxylic, amino axit tạo este bằng phản ứng với các ancol và xúc tác axit (thường dùng HCl khí).

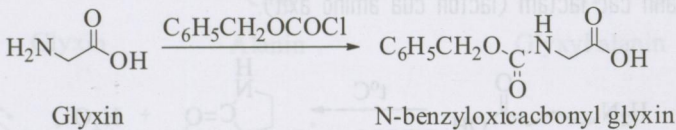


c) Phản ứng axyl hóa nhóm amino

Amino axit cho phản ứng với clorua axit trong kiềm đặc thu được dẫn chất N-axyl hóa (phản ứng Schotten-Baumann).



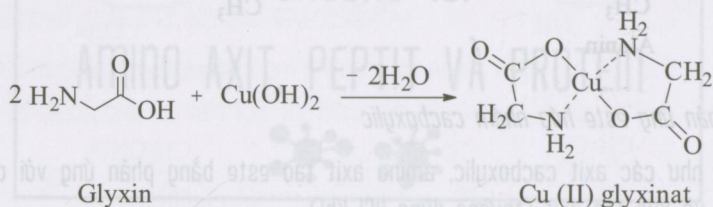
Ngoài clorua axit, người ta còn sử dụng anhidrit axit hay benzyl clofomat để axyl hóa nhóm amino của amino axit thành dẫn xuất benzyloxycarbonyl để tổng hợp peptit.



d) Phản ứng tạo muối với kim loại

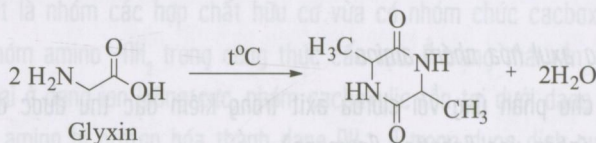
Các α-amino axit có thể tạo muối với một số kim loại nặng như đồng có màu,

tan kém và rất bền. β -amino axit cũng cho các muối với kim loại như trên nhưng kém bền hơn trong khi γ -amino axit không cho phản ứng tạo muối này.

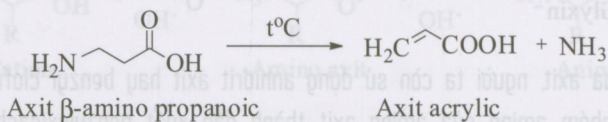


e) Phản ứng nhiệt phân của amino axit

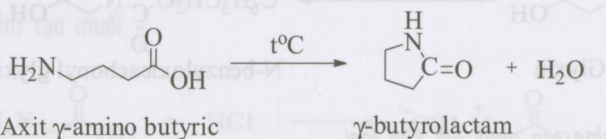
Khi chịu tác dụng nhiệt, các α -amino axit và dẫn xuất este của chúng tách nước tạo dị vòng piperazin.



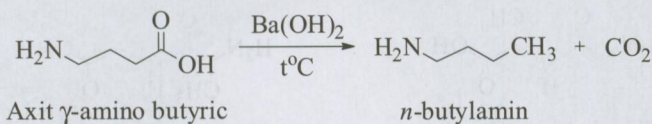
Các β -amino axit khi nhiệt phân tách đi nhóm amino và nguyên tử hydro của carbon α cho axit không no.



Tương tự các hidroxy axit, các γ và δ -amino axit dễ dàng tách nước đóng vòng thành các lactam (lacton của amino axit).

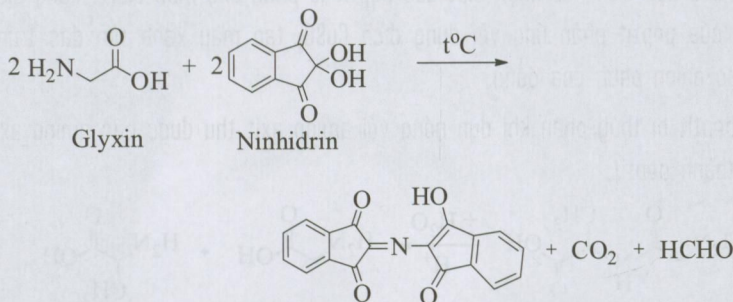


Khi chung kham với sự có mặt của $\text{Ba}(\text{OH})_2$, các amino axit bị đecarboxyl hóa tạo thành amin bậc một.



f) Phản ứng màu đặc trưng với ninhidrin

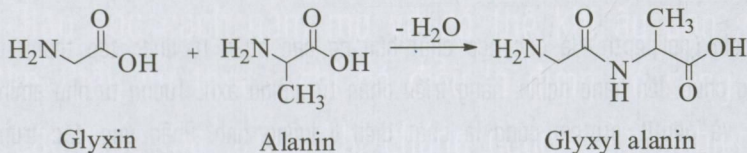
Khi đun nóng α -amino axit với ninhidrin, hỗn hợp phản ứng xuất hiện màu tím đậm.



Prolin và hidroxi prolin là các α -amino axit có nhóm amino bậc hai, khi phản ứng với ninhidrin cho sản phẩm màu vàng.

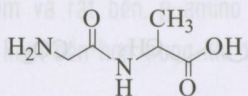
g) Phản ứng trùng ngưng các amino axit

Các amino axit có thể tham gia phản ứng trùng ngưng tạo thành peptit và giải phóng nước.

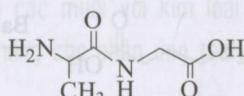


2. PHẢN ỨNG HÓA HỌC CỦA PEPTIT

Peptit là các hợp chất hữu cơ mà trong phân tử có chứa nhóm peptit $-\text{CO}-\text{NH}-$ được tạo nên từ hai đến khoảng năm mươi đơn vị amino axit nhờ phản ứng trùng ngưng.



Glyxyl alanin (GlyAla)

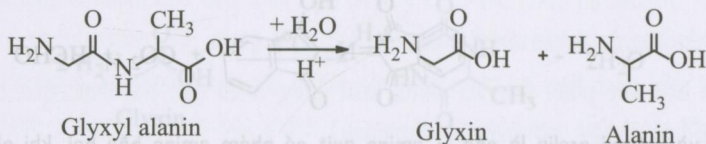


Alanyl glyxin (AlaGly)

Cũng như các amino axit, các peptit cũng có tính lưỡng tính, tham gia các phản ứng đặc trưng của nhóm $-NH_2$ đầu N và nhóm $-COOH$ đầu C.

Phản ứng đặc trưng để nhận biết các peptit là *phản ứng màu biure*. dung dịch kiềm của peptit phản ứng với dung dịch $CuSO_4$ tạo màu xanh tím đặc trưng do tạo anion phức của đồng.

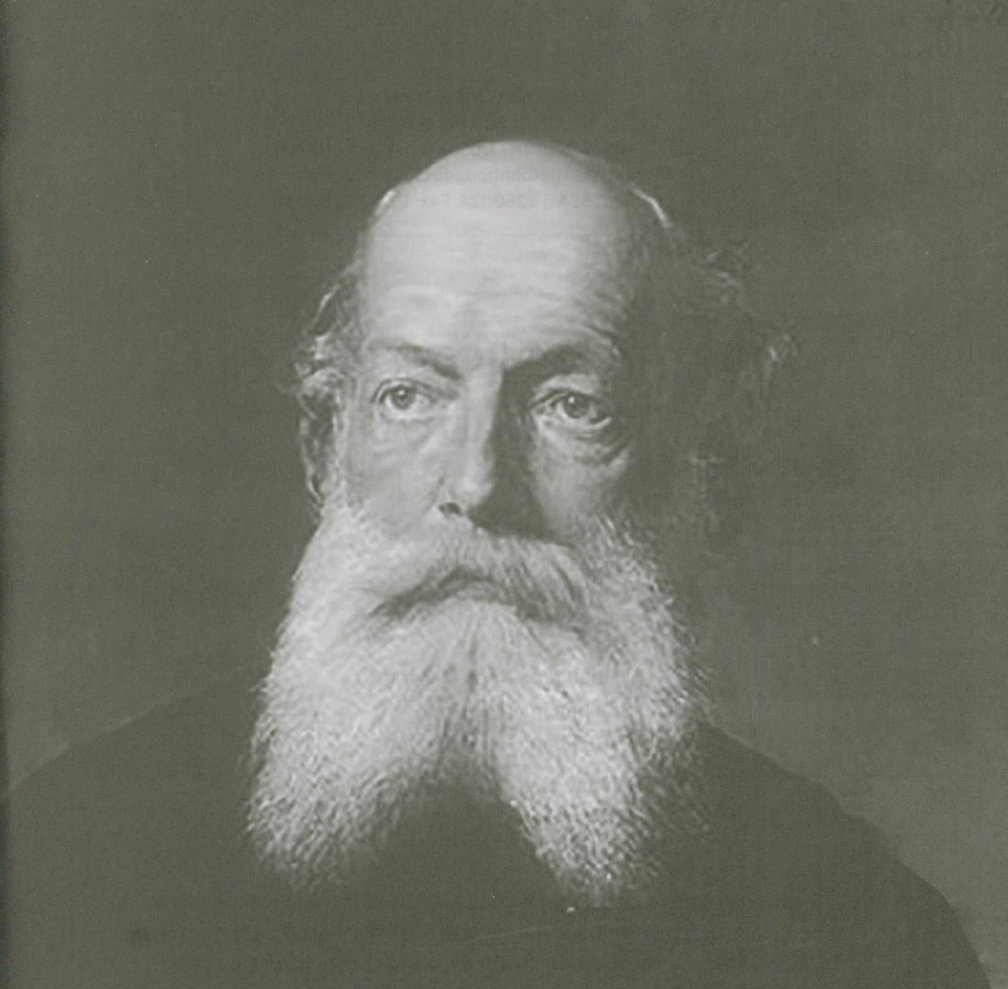
Các peptit bị thủy phân khi đun nóng với amino axit thu được các amino axit cấu thành peptit.



Phản ứng này đặc trưng cho các peptit có từ hai liên kết peptit trở lên (không áp dụng cho amino axit và dipeptit).

3. PHẢN ỨNG HÓA HỌC CỦA PROTEIN

Protein (polipeptit) là các hợp chất hữu cơ cao phân tử được tạo thành từ hàng chục đến hàng nghìn, hàng triệu phân tử amino axit. Tương tự như amino axit và peptit, protein cũng là chất điện li lưỡng tính. Phản ứng đặc trưng nhất của protein chính là phản ứng màu biure tạo phức đồng màu xanh tím đặc trưng.



“Hãy học cách nằm mơ và có thể khi ấy bạn sẽ tìm thấy sự thực... chỉ có điều là đừng có công bố các giấc mơ, trước khi chúng được kiểm nghiệm bằng những hiểu biết tinh táo”.

Friedrich August Kekulé von Stradonitz (1829-1896)

Hội Luật Gia Việt Nam
Nhà Xuất Bản Hồng Đức

Địa chỉ: 65. Tràng Thi - Quận Hoàn Kiếm - Hà Nội
Email: nhaxuatbanhongduc@yahoo.com
Điện thoại: 024.3 9260024 Fax: 024.3 9260031

400 PHẢN ỨNG HỮU CƠ THÔNG DỤNG

Chịu trách nhiệm xuất bản

Giám đốc: Bùi Việt Bắc
Chịu trách nhiệm nội dung:
Tổng biên tập: Lý Bá Toàn

Biên tập: Ngô Thị Hồng Tú

Sửa bản in: Hoàng Ly

Chế bản: Hoàng Phương

Trình bày bìa: Minh Khôi

In 3.000 cuốn, khổ 14,5x20,5cm tại Công ty CP in và Truyền thông Hợp Phát
Địa chỉ: Cụm công nghiệp Quốc Oai, thị trấn Quốc Oai, huyện Quốc Oai, Hà Nội
Số xuất bản 2431- 2018/CXBIPH/17- 49/ HĐ, ngày 13 tháng 07 năm 2018
Quyết định xuất bản số: 0303/ QĐ- NXBHD, ngày 21 tháng 08 năm 2018
In xong và nộp lưu chiểu năm 2018 ISBN: 978-604-89-4747- 7

Liên kết xuất bản

CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH MCBOOKS

MCBooks

Mọi thắc mắc về sách, Quý độc giả vui lòng liên hệ

Điện thoại: (024) 3792 1466

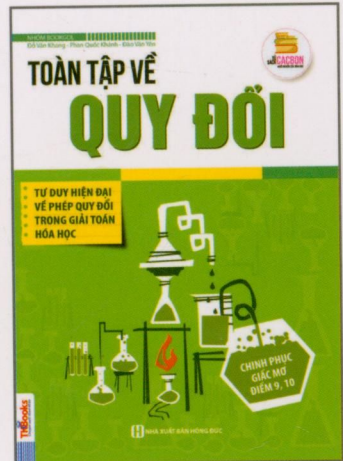
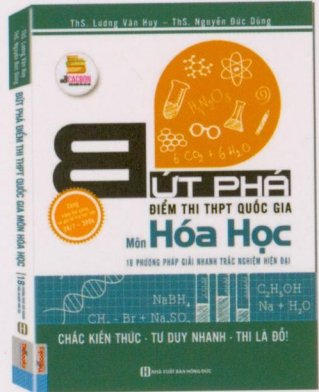
Email: contact@mcbooks.vn

Website: www.mcbooks.vn

<https://www.facebook.com/mcbooks>

Địa chỉ: Lô 34E, Khu đấu giá 3ha, đường Phúc Diễn, Q. Bắc Từ Liêm, Hà Nội

Để hỗ trợ việc học được tốt nhất các bạn có thể học kèm cùng các cuốn sách sau:





400 phản ứng hữu cơ THÔNG DỤNG

BẠN ĐANG ĐAU ĐẦU ĐỐI MẶT VỚI CÁC VẤN ĐỀ:

- Không thể nhớ nổi các công thức hóa hữu cơ.
- Học thuộc lòng nhưng vẫn không viết ra được phản ứng hóa học?
- Không thể xác định được chất này tác dụng với chất kia tạo ra sản phẩm gì?
- Tại sao cùng một phản ứng đó lại tạo ra nhiều sản phẩm khác nhau?
- Không viết được phản ứng hóa học thì không giải được các bài tập tính toán.

Và còn vô vàn vấn đề khác về phản ứng hóa học mà bạn không thể nhớ được.

Tất cả những điều bạn băn khoăn đều được giải quyết trong cuốn sách "400 PHẢN ỨNG HỮU CƠ THÔNG DỤNG"

- Tổng hợp tất cả các phản ứng hữu cơ xuất hiện trong chương trình hóa học phổ thông.
- Sắp xếp theo thứ tự giúp tra cứu dễ dàng, tiện lợi.
- Với mỗi phản ứng đều có sự giải thích cụ thể, chi tiết, phân biệt giữa các trường hợp.
- Mở rộng thêm các phản ứng nâng cao, phù hợp với các bạn học sinh chuyên Hóa.

TKBooks
Chuyên sách tham khảo

Hướng dẫn tải và cài đặt ứng dụng MCBOOKS APPLICATION

ANDROID

(Từ Android 4.0 trở lên)

Truy cập chợ ứng dụng "CH Play"

Trên thanh tìm kiếm gõ
"MCBooks Application"

Bấm chọn ứng dụng
"MCBooks Application"

Bấm chọn "CÀI ĐẶT" (INSTALL)
để cài đặt ứng dụng lên thiết bị



IOS

(từ IOS 8 trở lên)

Truy cập chợ ứng dụng "App Store"

Trên thanh tìm kiếm gõ
"MCBooks Application"

Bấm chọn ứng dụng
"MCBooks Application"

Bấm chọn "CÀI ĐẶT" (GET)
để cài đặt ứng dụng lên thiết bị



Khám phá ngay những video phản ứng,
kiến thức hóa học... tại fanpage.
QUÉT MÃ QR TẠI ĐÂY

GIÁ: 68.000 VNĐ

Nếu điện thoại của bạn sử dụng các HDH khác, hoặc không sử dụng Smartphone,
vui lòng trải nghiệm MCPlatform tại Website: <http://web.mcbooksapp.com/>
MCPlatform sẽ là trải nghiệm tuyệt vời dành cho bạn!