

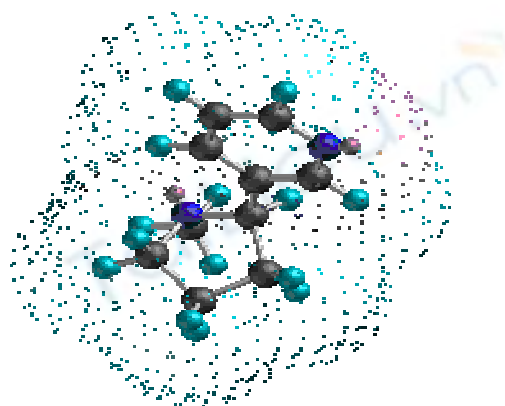


TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM TP. HỒ CHÍ MINH
KHOA HÓA



LÊ VĂN ĐĂNG

GIÁO TRÌNH



CƠ SỞ HÓA HỌC HỮU CƠ TẬP II

(Giáo trình dùng cho sinh viên khoa Hoá)

LƯU HÀNH NỘI BỘ - 2002

CHƯƠNG 9:

AXIT CACBOXYLIC VÀ DẪN XUẤT CỦA AXIT CACBOXYLIC

A. AXIT CARBOXYLIC

9.1-Định nghĩa và phân loại:

◦ **Định nghĩa:** Axit cacboxylic là loại hợp chất hữu cơ mà trong phân tử có chứa nhóm cacboxyl -COOH liên kết với gốc hidrocacbon.

Công thức chung của axit cacboxylic: $R(COOH)_n$

Trong đó: $a = 1, 2, 3, \dots$ là số nhóm cacboxyl

R là gốc hiđrocacbon.

- **Phân loại:**

* Tùy theo đặc điểm cấu tạo của gốc hidrocabon R ta có các loại axit cacboxylic khác nhau:

-Axit cacboxylic no đơn chức:

$C_nH_{2n+1}COOH$ ($n \geq 0$) hay $C_nH_{2n}O_2$ ($n \geq 1$).

-Axit cacboxylic chưa no đơn chức có 1 nối đôi:

$C_nH_{2n-1}COOH$ ($n \geq 2$) hay $C_nH_{2n-2}O_2$ ($n \geq 3$).

-Axit cacboxylic chưa no đơn chức có 1 nối ba:

$C_nH_{2n-3}COOH$ ($n \geq 2$) hay $C_nH_{2n-4}O_2$ ($n \geq 3$).

-Axit cacboxylic vòng no đơn chức:

$C_nH_{2n-1}COOH$ ($n \geq 3$) hay $C_nH_{2n-2}O_2$ ($n \geq 4$).

-Axit cacboxylic thơm đơn chức Ar-COOH :

$C_nH_{2n-7}COOH$ ($n \geq 6$) hay $C_nH_{2n-8}O_2$ ($n \geq 7$)

* Tùy theo số lượng nhóm cacboxyl trong phân tử ta có các axit đơn chức (có 1 nhóm COOH), axit đa chức (có từ 2 nhóm COOH trở lên: như axit dicacboxylic $R(COOH)_2$, ...)

9.2-Tên gọi :

- Nguyên tắc gọi tên thông thường :

Axit + tên lịch sử tìm ra axit đó.

- Nguyên tắc gọi tên quốc tế IUPAC :

Axit + số thứ tự của nhóm thế + tên nhóm thế (theo vần)

A, B, C) + tên ankan của mạch chính + oic :

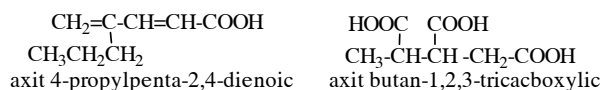
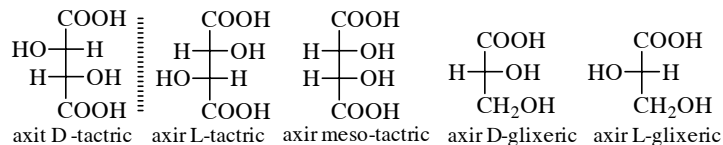
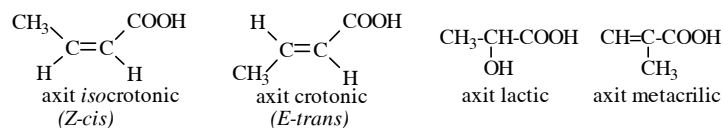
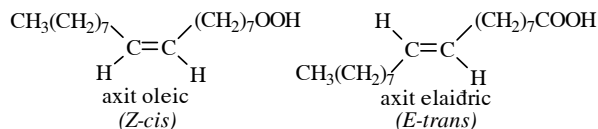
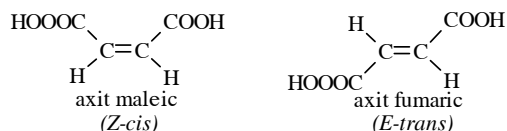
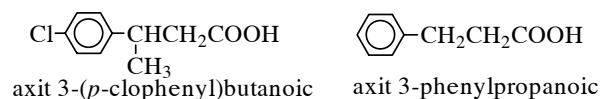
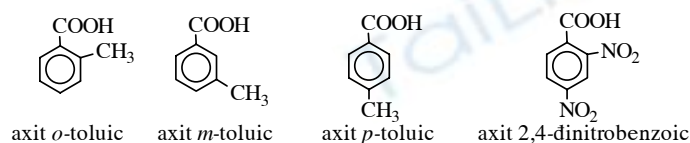
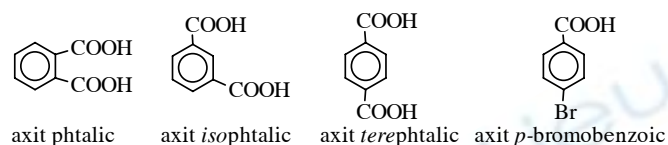
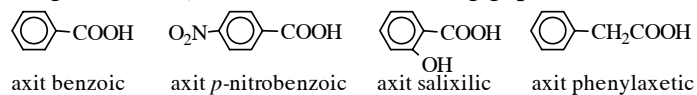
$$\begin{array}{ccccccc} & 7 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \cdots & C & -C & -C & -C & -C & -C & COOH \end{array}$$

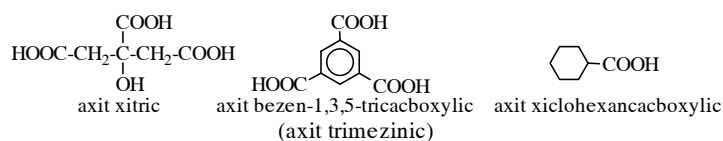
Công thức	Tên thông thường	Tên quốc tế IUPAC
HCOOH	axit fomic	axit metanoic
CH ₃ COOH	axit axetic	axit etanoic
CH ₃ CH ₂ COOH	axit propionic	axit propanoic
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	axit <i>n</i> -butiric	axit butanoic
(CH ₃) ₂ CHCOOH	axit <i>isobutiric</i>	axit 2-metylpropanoic
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	axit <i>n</i> -valeric	axit pentanoic
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	axit <i>isovaleric</i>	axit 3-metylbutanoic
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	axit <i>n</i> -caproic	axit hexanoic
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	axit <i>n</i> -caprylic	axit heptanoic
CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	axit <i>n</i> -capric	axit decanoic
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	axit lauric	axit dodecanoic
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	axit miristic	axit tetradecanoic
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	axit panmitic	axit hexadecanoic
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	axit stearic	axit octadecanoic
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH (CH ₂) ₇ COOH C ₁₇ H ₃₃ COOH	axit oleic	axit <i>cis</i> - octadeca-9-en-1-oic
C ₁₇ H ₃₁ COOH	axit linoleic	axit <i>cis, cis</i> -octadeca- 9,12-dien-1-oic
C ₁₇ H ₂₉ COOH	axit linolenic	axit <i>cis, cis, cis</i> -octadeca- 9,12,15-trien-1-oic
C ₆ H ₁₁ COOH	axit xiclohexanacacboxylic	axit xiclohexanacacboxylic
ClCH ₂ COOH	axit monocloaxetic	axit 2-cloetanoic
Cl ₂ CHCOOH	axit dicloaxetic	axit 2,2-dicloetanoic
Cl ₃ CCOOH	axit tricloaxetic	axit 2,2,2-tricloetanoic
C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	axit phenylaxetic	axit phenyletanoic
C ₆ H ₅ COOH	axit benzoic	axit benzoic
<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	axit <i>o</i> -toluic	axit 2-metylbenzoic
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	axit <i>p</i> -toluic	axit 4-metylbenzoic
<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	axit <i>m</i> -toluic	axit 3-metylbenzoic
<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ COOH	axit <i>o</i> -clorobenzoic	axit 2-clobenzoic
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ COOH	axit <i>p</i> -clorobenzoic	axit 4-clobenzoic
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ COOH	axit <i>m</i> -clorobenzoic	axit 3-clobenzoic
<i>o</i> -BrC ₆ H ₄ COOH	axit <i>o</i> -bromobenzoic	axit 2-brombenzoic

$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	axit <i>p</i> -bromobenzoic	axit 4-bromobenzoic
$m\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	axit <i>m</i> -bromobenzoic	axit 3-bromobenzoic
$o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	axit <i>o</i> -nitrobenzoic	axit 2-nitrobenzoic
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	axit <i>p</i> -nitrobenzoic	axit 4-nitrobenzoic
$m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	axit <i>m</i> -nitrobenzoic	axit 3-nitrobenzoic
$o\text{-CH}_3\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	axit <i>o</i> -metoxibenzoic	axit 2-metoxibenzoic
$p\text{-CH}_3\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	axit <i>p</i> -metoxibenzoic	axit 4-metoxibenzoic
$m\text{-CH}_3\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	axit <i>m</i> - metoxibenzoic	axit 3-metoxibenzoic
$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	axit phtalic	axit benzen-1,2 dicarboxylic
$m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	axit <i>isophtalic</i>	axit benzen-1,3 dicarboxylic
$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	axit <i>terephtalic</i>	axit benzen-1,4 dicarboxylic
$o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	axit salixylic (axit <i>o</i> - hidroxibenzoic)	axit 2-hidroxibenzoic
$p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	axit <i>p</i> -hidroxibenzoic	axit 4-hidroxibenzoic
$m\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	axit <i>m</i> - hidroxibenzoic	axit 3-hidroxibenzoic
$o\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	axit antranilic (axit <i>o</i> - aminobenzoic)	axit 2-aminobenzoic
$p\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	axit <i>p</i> -aminobenzoic	axit 4-aminobenzoic
$m\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	axit <i>m</i> -aminobenzoic	axit 3-aminobenzoic
HOOC-COOH	axit oxalic	axit etandioic
$\text{HOOC-CH}_2\text{-}$ COOH	axit malonic	axit propandioic
$\text{HOOC-(CH}_2)_2\text{-}$ COOH	axit succinic	axit butandioic
$\text{HOOC-(CH}_2)_3\text{-}$ COOH	axit glutaric	axit pentandioic
$\text{HOOC-(CH}_2)_4\text{-}$ COOH	axit adipic	axit hexandioic
$\text{CH}_3\text{-CH-COOH}$ OH	axit lactic	axit 2-hidroxi- -propanoic
$\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$	axit acrylic	axit propenoic
$\text{CH}_2=\text{CH-}$ CH_2COOH	axit vinylaxetic	axit but-3-en-1-oic
$\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)COO}$ H	axit metacrilic	axit 2-metyl-propenoic

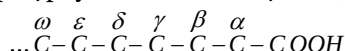
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	axit xinamic	axit 3-phenyl-propenoic
$\text{CH}=\text{C}-\text{COOH}$ $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ $2,4,6-(\text{CH}_3)_3$ $\text{C}_6\text{H}_2\text{COOH}$	axit propiolic axit tetrolic axit mezitoic	axit propinoic axit but-2-in-1-oic axit 2,4,6-trimetylbenzoic

Công thức cấu tạo của một số axit thường gặp:

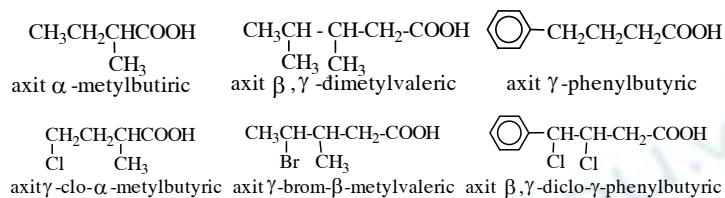




Có thể gọi theo danh pháp hợp lý có các chỉ số vị trí: $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \omega, \dots$:



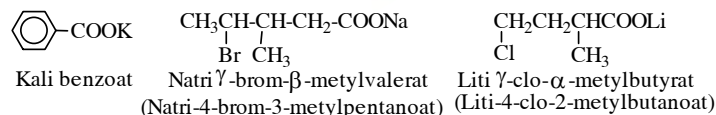
Thí dụ:



Tên muối của các axit cacboxylic: Tên cation + tên của axit với đuôi **-ic** đổi thành đuôi **-at**.

Thí dụ: CH_3COOK : Kali axetat; $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$: Canxi axetat

HCOONH_4 : Amoni fomiat; $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$: Natri stearat

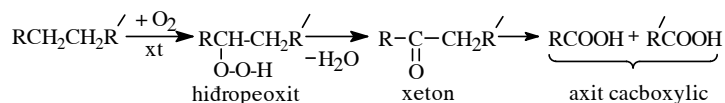


9.3-Điều chế:

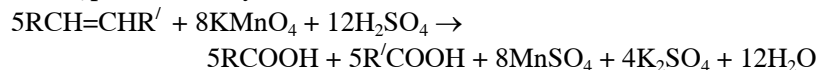
9.3.1-Phương pháp oxi hóa:

♦ Oxi hóa ankan cao (từ 25 đến 30 nguyên tử cacbon) bằng oxi không khí ở nhiệt độ 80 - 120°C có mặt xúc tác các muối mangan, với lượng kiềm nhỏ, bề gãy mạch cacbon thành hỗn hợp các axit béo (từ 2 đến 25 nguyên tử cacbon), phản ứng này ứng dụng trong công nghiệp xà phòng.

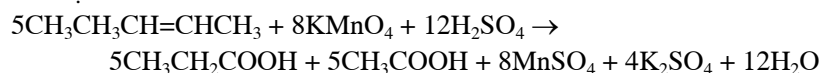
Quá trình phản ứng: tạo thành peoxit $\rightarrow$ xeton $\rightarrow$ axit cacboxylic:



♦ Oxi hóa anken: bằng các chất oxi hóa mạnh như hỗn hợp sufocromic ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$), hoặc hỗn hợp sunfo-pemanganat ($\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) bề gãy nối đôi tạo thành hỗn hợp axit cacboxylic hoặc xeton:

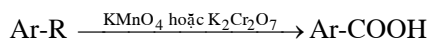


Thí dụ:

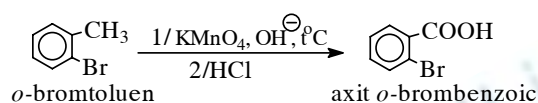
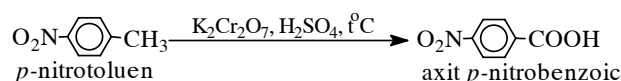
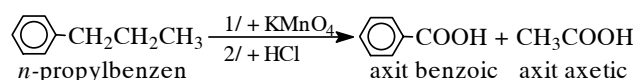
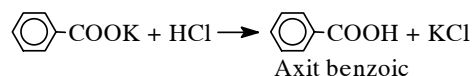
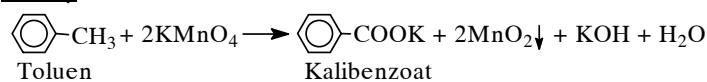


♦ Oxi hóa hidrocarbon thơm (aren) có mạch nhánh:

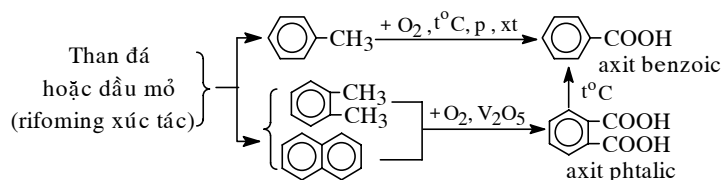
Các chất oxi hóa: KMnO_4 hoặc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \dots$



Thí dụ:

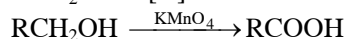
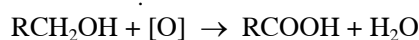


Điều chế axit benzoic bằng cách cho không khí đi qua tolun ở 100°C, áp suất 6 atm có xúc tác muối coban naphtalenat; oxi hóa *o*-xilen hoặc naphtalen bằng oxi không khí có mặt xúc tác V₂O₅ tạo ra axit phtalic:

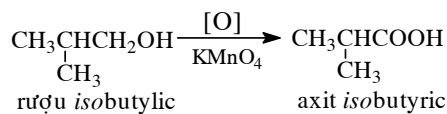
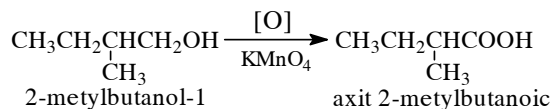
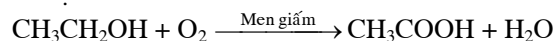


♦ Oxi hóa ancol bậc một hoặc andêhit:

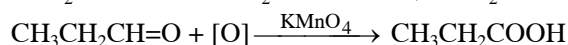
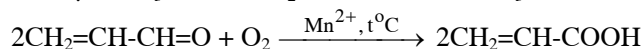
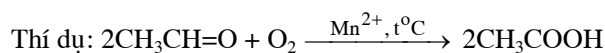
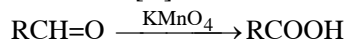
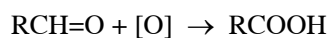
Oxi hóa rượu:

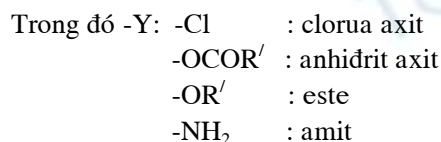
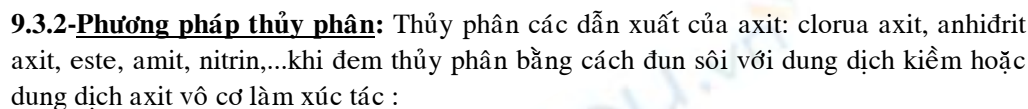
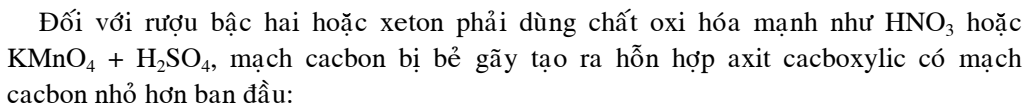


Thí dụ:



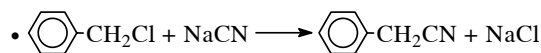
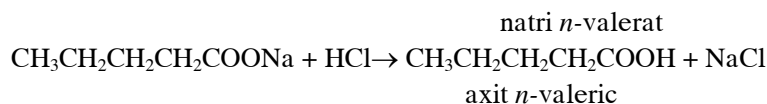
Oxi hóa andêhit:




$$\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{t}^\circ\text{C}} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$$

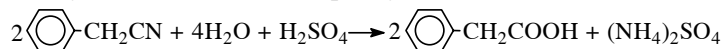
axetamit axit axetic

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{N} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{t}^\circ\text{C}} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COONa} + \text{NH}_3\uparrow$$



benzyl clorua

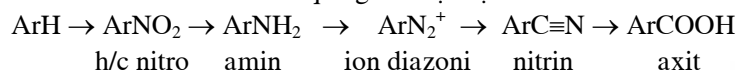
phenylaxetonitrin



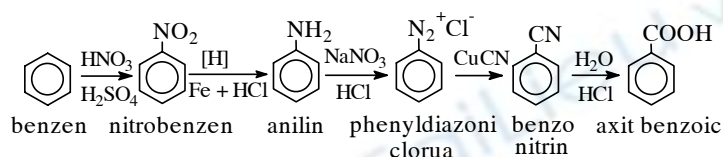
phenylaxetonitrin

axit phenylaxetic

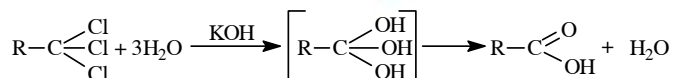
Sơ đồ điều chế axit thơm qua giai đoạn tạo muối diazoni:



Thí dụ:



• Ngoài ra còn thủy phân dẫn xuất gem-trihalogen :

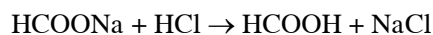


Thí dụ: thủy phân clorofom CHCl_3 :



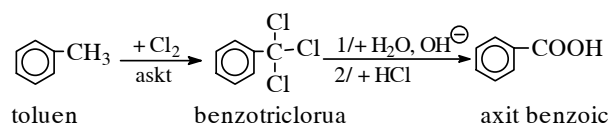
clorofom

natrifomiát

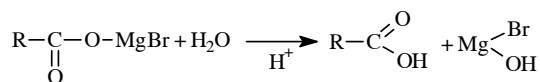
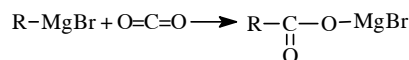
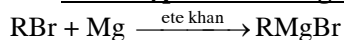


natrifomiát

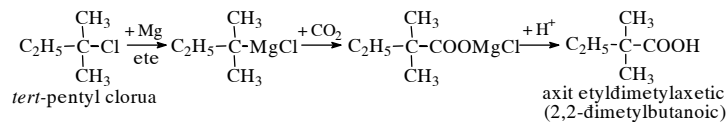
axit fomic

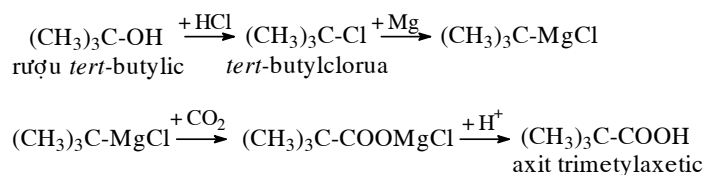


9.3.3-Đi từ hợp chất cơ magie:

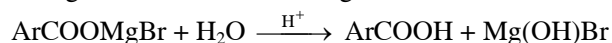
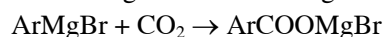
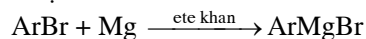


Thí dụ:

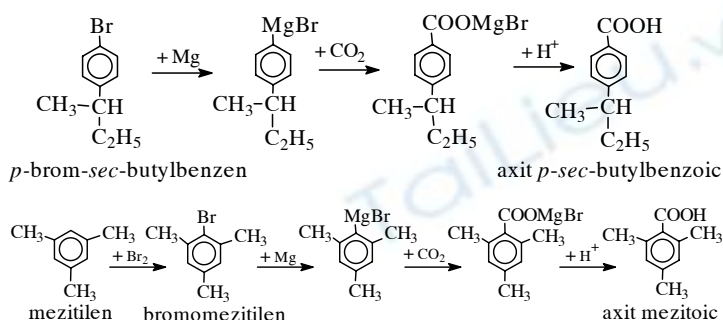




Hoặc điều chế các axit thơm:

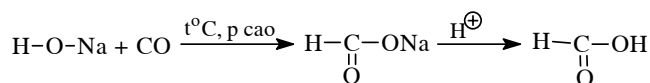
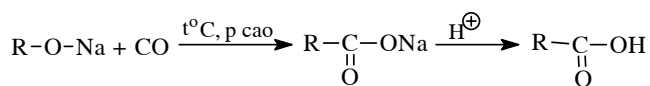


Thí dụ:



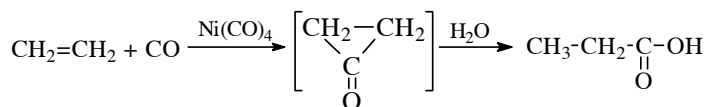
9.3.4-Phương pháp cacbonyl hóa:

♦ Tương tác cacbon oxit với kiềm hoặc với ancolat kiềm ở nhiệt độ 120-130°C và dưới áp suất cao:

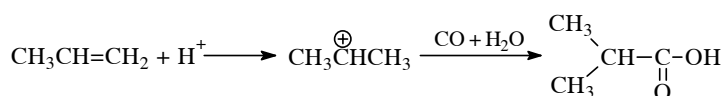


♦ Tương tác của cacbon oxit và nước với các anken, có mặt của niken cacboxyl làm xúc tác:

Tổng hợp Reppe:

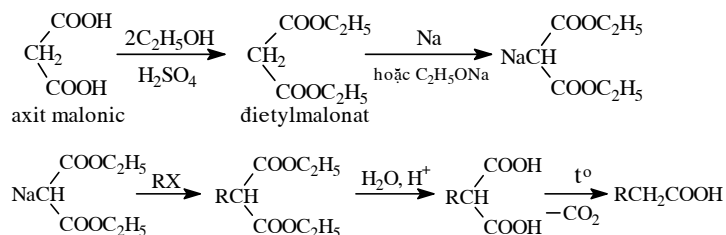


Cải biên phương pháp trên bằng cách cho CO tác dụng với olefin trong dung dịch H₂SO₄ đặc (tổng hợp Haffé-Koch):

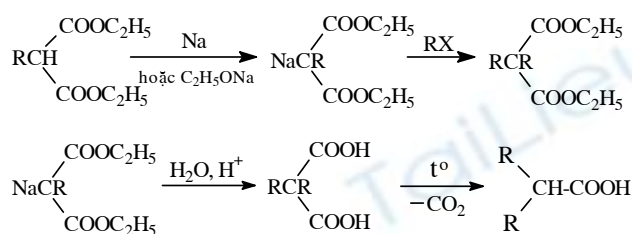


9.3.5-Phương pháp tổng hợp malonic:

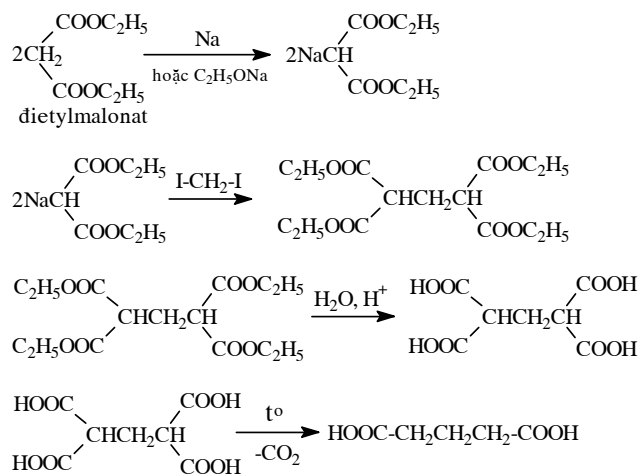
Đi từ axit malonic: Phương pháp này điều chế axit có mạch cacbon tăng lên 2C so với dẫn xuất halogen ban đầu và có thể tăng lên nữa nếu lặp lại lần nữa (vì axit malonic có 2 hidro có thể thay thế 2 nhóm anky).
 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow[\text{hoặc } \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}]{\text{Na}} \text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$



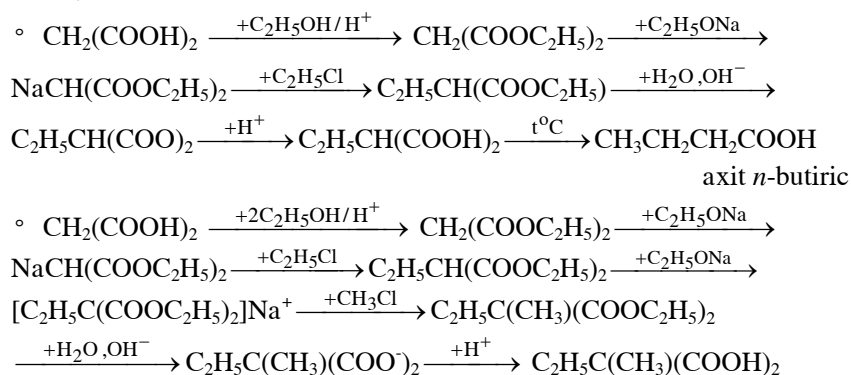
Nếu lặp lại lần nữa:

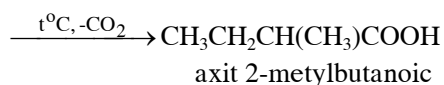


Hoặc:



Thí dụ:



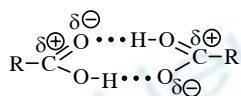


9.4-Tính chất lý học:

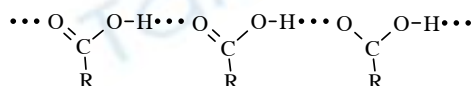
9.4.1-Nhiệt độ sôi của axit cacboxylic:

Nhiệt độ sôi của các axit cacboxylic cao hơn nhiệt độ sôi của các ancol do liên kết hidro của axit bền hơn liên kết hidro của rượu: bởi 2 lí do: thứ nhất liên kết O-H trong axit phân cực mạnh hơn trong ancol, thứ hai nguyên tử oxi trong C=O của axit giàu mật độ điện tích âm; đối với rượu chỉ có liên kết hidro dạng mạch thẳng, đối với axit ngoài liên kết hidro dạng mạch thẳng còn có liên kết hidro dạng đime mạch vòng:

Liên kết hidro dạng đime:



Liên kết hidro dạng polime:

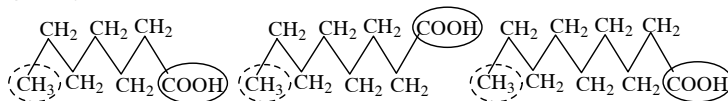


Năng lượng liên kết hidro của axit là ≈ 7 kcal, của ancol là ≈ 5 kcal.

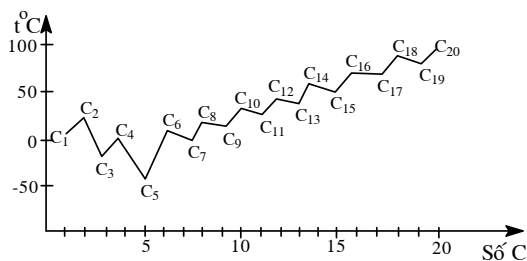
9.4.2-Nhiệt độ nóng chảy:

Tất cả các axit monocacboxylic đều là những chất lỏng hoặc rắn, các axit thơm đều là chất rắn.

Trong khi nhiệt độ sôi của các axit monocacboxylic mạch thẳng không phân nhánh (axit *n*-ankanoic) tăng đều theo số lượng nguyên tử cacbon, thì nhiệt độ nóng chảy của chúng lại tăng một cách luân phiên theo “đường răng cưa zic-zắc”, tức là đồng đẳng có số cacbon chẵn có nhiệt độ nóng chảy cao hơn đồng đẳng có số cacbon lẻ trước và sau nó ở 2 bên. Sự luân phiên như thế là do sự khác nhau về cấu trúc tinh thể của axit. Axit có số cacbon chẵn đối xứng hơn do đó tinh thể sắp xếp chặt khít hơn, nên nhiệt độ nóng chảy cao hơn axit có số cacbon lẻ.



Đồ thị biểu thị sự biến thiên nhiệt độ nóng chảy của axit *n*-ankanoic:

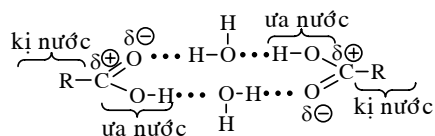


Giản đồ biểu thị sự biến thiên nhiệt độ nóng chảy của dãy đồng đẳng axit *n*-ankanoic.

9.4.3-Về đô tan:

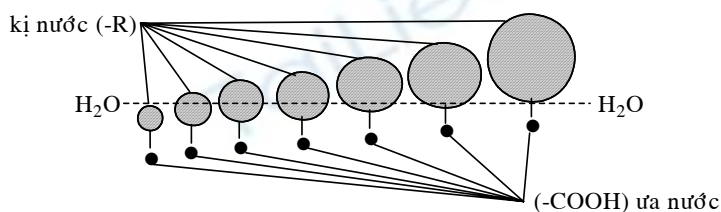
Các đồng đẳng thấp: axit fomic, axit axetic, axit propionic tan vô hạn trong nước, còn các axit béo cao khi mạch cacbon trong gốc R tăng, tính kỵ nước tăng, độ tan giảm dần, đến mức độ nào đó nó hoàn toàn không tan (từ C_{12} trở lên).

Giải thích độ tan trong nước của các axit là do sự tạo thành liên kết hiđro của axit với nước:



Khi mạch cacbon tăng, độ tan giảm do phần kỵ nước tăng (gốc -R lớn dần), trong khi đó phần ưa nước là nhóm -COOH là không đổi.

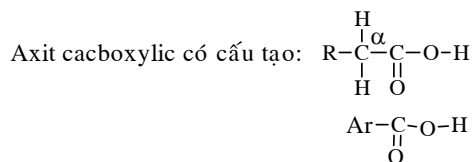
Mô hình biểu thị độ tan của axit n -ankanoic:



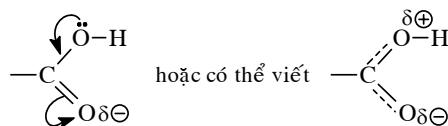
Mô hình biểu thị độ tan trong nước của
axit n -ankanoic khi mạch cacbon tăng

9.5-Tính chất hóa học của axit cacboxylic:

9.5.1-Bản chất và đặc điểm nhóm cacboxyl và khả năng phản ứng của axit cacboxylic:



Tính chất hóa học cơ bản của axit thể hiện ở nhóm COOH, đó là sự tổ hợp của nhóm C=O và nhóm OH: xuất hiện hiệu ứng liên hợp giữa electron tự do ở nguyên tử oxi trong -O-H với các electron π trong -C=O:



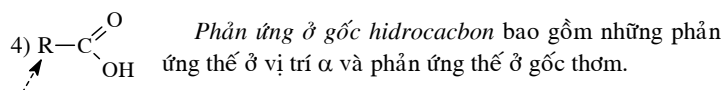
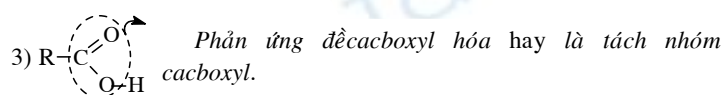
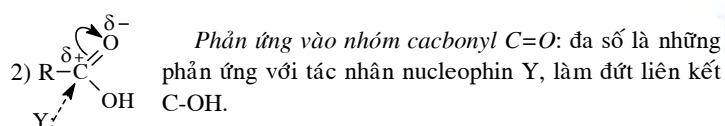
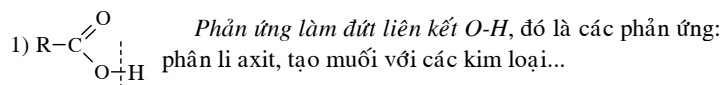
Do hiệu ứng liên hợp C (liên hợp p- π) nói trên dẫn tới 2 kết quả:

- Liên kết O-H bản thân nó đã phân cực mạnh về phía O do oxi có độ âm điện lớn hơn H, lại càng phân cực mạnh hơn do có hiệu ứng liên hợp -C của nhóm C=O, nên sự phân cực của nhóm O-H mạnh hơn so với O-H trong rượu R-O-H, đó là nguyên nhân cơ bản giải thích tính axit của các axit cacboxylic.

- Nhóm C=O trong axit không còn giữ nguyên những đặc điểm như nhóm cacbonyl trong andehit và xeton: nó không tham gia được nhiều phản ứng đặc trưng như đối với andehit và xeton.

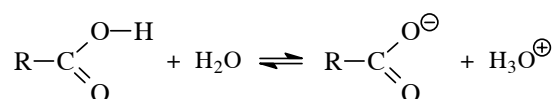
- Ngoài ra, sự có mặt của nhóm COOH còn ảnh hưởng tới sự phân cực của liên kết C-H ở carbon anpha (H_α), làm cho các nguyên tử H_α linh động hơn so với các nguyên tử H khác trong gốc R.

Dựa vào đặc điểm nói trên ta có thể qui các phản ứng của axit cacboxylic về 4 loại phản ứng sau:



9.5.2-Tính axit của axit cacboxylic:

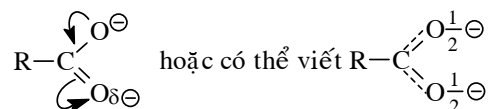
♦ Sự phân li trong nước :



Axit cacboxylic là những axit yếu, vì vậy cân bằng trên thường lệch về bên trái. Hằng số cân bằng cũng gọi là hằng số phân li axit K_a được tính bằng hệ thức:

$$K_a = \frac{[RCOO^\ominus][H_3O^\oplus]}{[RCOOH]}$$

Sau khi phân li, anion gốc axit có dạng cấu tạo như sau :



Bằng phương pháp đo tia Roentgen, trong anion gốc axit fomic $HCOO^\ominus$ người ta đã xác định được độ dài 2 liên kết C-O là hoàn toàn bằng nhau và bằng $1,27\text{\AA}$ = độ dài trung gian giữa độ dài liên kết đơn C-O ($1,42\text{\AA}$) và liên kết đôi C=O ($1,21\text{\AA}$). Điều đó chứng tỏ, 2 liên kết C-O trong anion gốc axit $RCOO^\ominus$ là hoàn toàn tương đương, điện tích âm được phân bố đều cả 2 nguyên tử oxi. Năng lượng liên hợp trong gốc axit $RCOO^\ominus$ lớn hơn trong axit $RCOOH$, làm cho anion có độ bền lớn hơn, điều đó kích thích

sự phân li của axit cacboxylic để tạo ra anion cacboxylat RCOO^- . So sánh độ phân li giữa axit và rượu, ta thấy độ phân li của rượu kém hơn nhiều, một phần chính là vì trong anion ankoxilat RO^- của rượu không có hiệu ứng liên hợp như trong anion cacboxylat RCOO^- , làm cho anion RO^- kém bền hơn. Sự chênh lệch về mặt năng lượng giữa sự phân li của axit cacboxylic và rượu tương ứng vào khoảng 10 kcal/mol.

Mức độ phân li của axit được đánh giá bằng hằng số K_a hoặc $\text{p}K_a$ ($\text{p}K_a = -\log K_a$): Tính axit mạnh khi K_a lớn (hay $\text{p}K_a$ nhỏ) và ngược lại tính axit yếu khi K_a nhỏ (hay $\text{p}K_a$ lớn).

+Axit cacboxylic no: Khảo sát hằng số phân li của các axit cacboxylic no sau:

Tên axit	Công thức cấu tạo	Hằng số p/li $K_a \cdot 10^5$
axit fomic	HCOOH	17,7
axit axetic	CH_3COOH	1,75
axit propionic	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	1,33
axit monocloaxetic	ClCH_2COOH	136
axit đicloaxetic	Cl_2CHCOOH	5 530
axit tricloaxetic	Cl_3CCOOH	23 200
axit butiric	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	1,52
axit α -clobutiric	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	139
axit β -clobutiric	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	8,9
axit γ -clobutiric	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	2,96
axit monofloaxetic	FCH_2COOH	260
axit monobromaxetic	BrCH_2COOH	125
axit monoiotaxetic	ICH_2COOH	67
axit phenylaxetic	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	4,9
axit <i>p</i> -nitrophenylaxetic	$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	14,1
axit benzoic	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	6,3

Dựa vào bảng hằng số phân li các axit, ta rút ra những nhận xét sau:

- Trong dãy đồng đẳng của axit no đơn chức, tính axit giảm dần khi mạch cacbon tăng, do sự tăng dần hiệu ứng cảm ứng dương +I của gốc ankyl R:

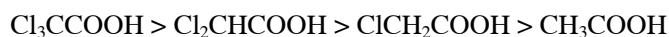


- Vị trí của clo càng gần nhóm COOH tính axit càng mạnh:

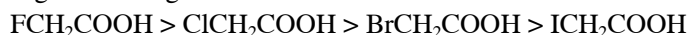
Nguyên nhân do đặc điểm của hiệu ứng cảm ứng âm -I của clo giảm dần khi mạch cacbon kéo dài:



• Số lượng clo càng nhiều thì tính axit càng tăng, do hiệu ứng cảm ứng âm -I càng lớn:



• Dẫn xuất axit halogen thế giảm dần khi độ âm điện của halogen giảm, do halogen có điện tích hạt nhân càng nhỏ, độ âm điện càng lớn thì khả năng hút electron bằng hiệu ứng cảm ứng âm -I càng lớn:



• Nhân phenyl càng gần nhóm -COOH tính axit càng tăng, do nhóm phenyl là nhóm thế hút electron.



+Axit cacboxylic chưa no:

So sánh giữa hằng số axit no và axit chưa no tương ứng, thấy các axit chưa no có hằng số phân li lớn hơn:

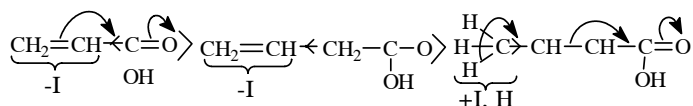
Tên axit	công thức cấu tạo	hằng số phân li $K_a \cdot 10^5$
axit propionic	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	1,33
axit butiric	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	1,52
axit acrylic	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	5,56
axit vinylaxetic	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH}$	4,62
axit crotonnic (trans)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	2,04
axit tetrolic	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	222,8

Khảo sát các dữ liệu trên, ta thấy rõ:

- Các liên kết C=C và C≡C đều là những nhóm có hiệu ứng cảm ứng âm -I, liên kết ba hút electron mạnh hơn liên kết đôi:



- Liên kết chưa no càng ở gần nhóm -COOH, axit phân li càng mạnh, ở xa hơn một nguyên tử C, hằng số phân li giảm đi:



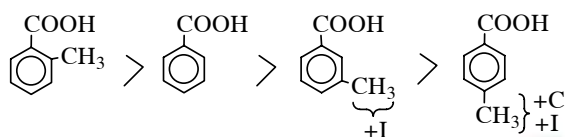
Hằng số phân li của một số axit benzoic thế:
(trong nước, ở 25°C) $K_a \cdot 10^5$



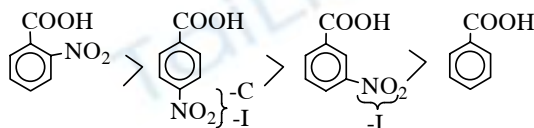
R	CH ₃	H	OH	OCH ₃	NO ₂	F	Cl
ortho	12,4	6,3	105	8,2	670	54,1	120
meta	5,4	6,3	8,3	8,2	32,0	13,6	15,1
para	4,2	6,3	2,6	3,3	36,0	7,2	10,3

Từ bảng trên, khi nghiên cứu ảnh hưởng của các nhóm thế ở các vị trí *meta* và *para* đến hằng số phân li của các axit benzoic - thế ta rút ra những nhận xét sau:

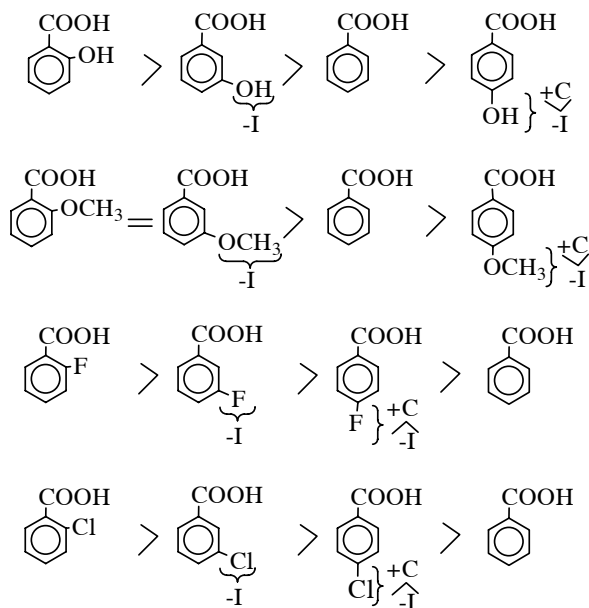
- Các nhóm thế đẩy electron như gốc ankyl có hiệu ứng +I, +C làm giảm tính axit của axit thơm; khi nhóm thế ở vị trí *para*, tính axit giảm nhiều hơn so với ở vị trí *meta*. Đó là do hiệu ứng siêu liên hợp của nhóm CH₃ làm tăng mật độ electron ở vị trí *para* nhiều hơn so với vị trí *meta*.



- Các nhóm thế hút electron có hiệu ứng -I, -C như NO₂ làm tăng tính axit lên rất mạnh, nhóm NO₂ ở vị trí *para* làm tăng tính axit nhiều hơn so với vị trí *meta*. Đó là do hiệu ứng -C của nhóm NO₂ làm giảm mật độ electron nhiều nhất ở vị trí *ortho* và *para*, khi ở vị trí *meta* nhóm NO₂ chỉ phát huy tác dụng hiệu ứng -I nên ảnh hưởng yếu hơn.



- Các nhóm thế có hiệu ứng -I nhưng +C như -OH, -OCH₃, -F khi chúng ở vị trí *meta* thì làm tăng tính axit, nhưng khi chúng ở vị trí *para* lại làm giảm tính axit, trừ trường hợp F khi ở vị trí *para*, tính axit vẫn hơi tăng. Tính axit tăng khi các nhóm thế này ở vị trí *meta* là do hiệu ứng -I phát huy tác dụng; còn tính axit giảm khi chúng ở vị trí *para* là do hiệu ứng +C lúc này phát huy tác dụng. Riêng F, do hiệu ứng -I rất mạnh, nên dù khi ở vị trí *para*, hiệu ứng +C vẫn không thắng được hiệu ứng -I nên tính axit vẫn hơi tăng.

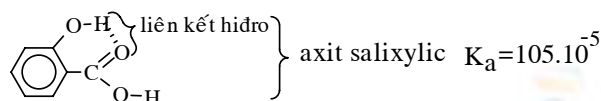


- Các axit *ortho*-benzoic thế có hằng số phân li lớn hơn hẳn so với khi nhóm thế ở vị trí *para* và *meta* là do hiệu ứng *ortho*. Hiệu ứng *ortho* là sự tổ hợp của nhiều hiệu ứng:

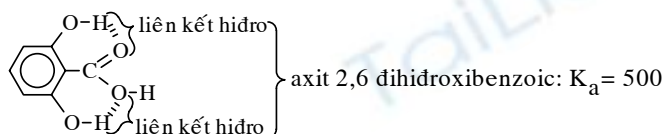
+ *Hiệu ứng không gian bậc nhất*: do tương tác trực tiếp giữa nhóm thế với nhóm COOH, không qua các liên kết mà qua không gian, hiệu ứng này còn được gọi là *hiệu ứng trường*.

+ *Hiệu ứng không gian bậc hai*: là làm rối loạn tính chất cùng trên mặt phẳng của nhóm cacbonyl và vòng benzen, do áp lực của nhóm thế bên cạnh gây ra, hiệu ứng đó làm giảm một phần hoặc triệt tiêu hoàn toàn sự liên hợp của nhóm cacbonyl với vòng benzen.

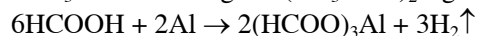
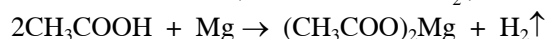
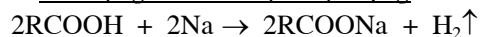
+ *Sự hình thành liên kết mới* giữa nhóm thế với nhóm cabonyl: có thể hình thành liên kết cộng hóa trị, hoặc liên kết phối trí, hoặc liên kết hidro:



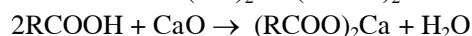
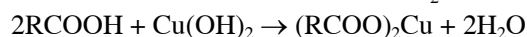
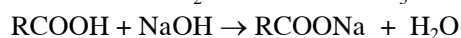
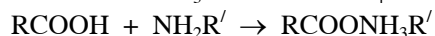
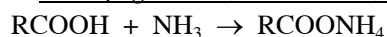
Ta càng thấy rõ ảnh hưởng của sự tạo thành liên kết hidro đến sự phân li axit, khi xét tính axit của axit 2,6-dihydroxibenzoic: là axit mạnh do tạo thành 2 liên kết hidro nội phân tử :



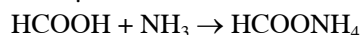
♦ Tác dụng với kim loại hoạt động :



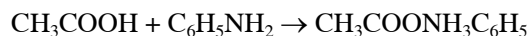
♦ Tác dụng với bazơ và oxit bazơ :



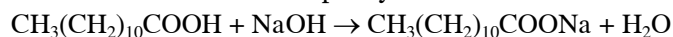
Thí dụ:



axit fomic amoni fomiat

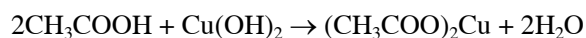


axit axetic anilin phenylaminoaxetat



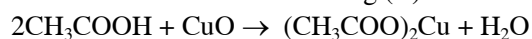
axit lauric

natri laurat

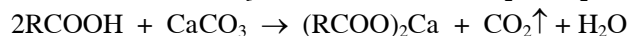
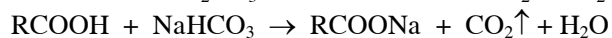
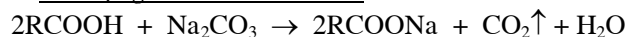


axit axetic

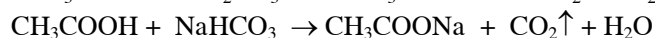
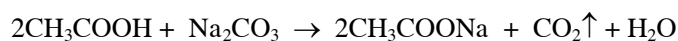
đồng (II) axetat



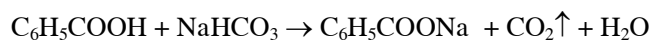
♦ Tác dụng với muối cacbonat:



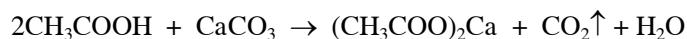
Thí dụ:



axit axetic natri axetat



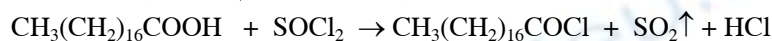
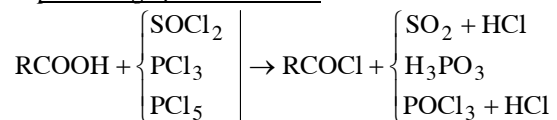
axit benzoic natri benzoat



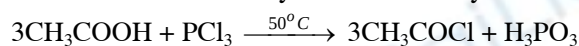
axit axetic canxi axetat

9.5.3-Các phản ứng ở nguyên tử cacbon cacbonyl :

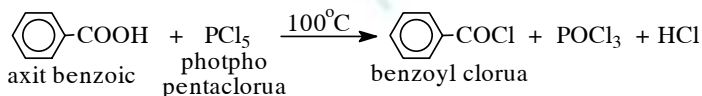
♦ phản ứng tạo clorua axit :



axit stearic thionyl clorua stearoyl clorua



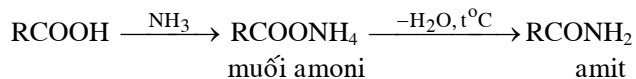
axit axetic axetyl clorua



axit benzoic photpho pentaclorua benzoyl clorua

Phản ứng tạo amit:

Sơ đồ phản ứng chung:

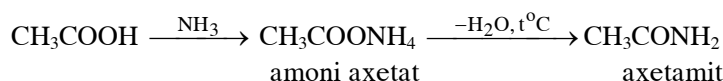


muối amoni amit

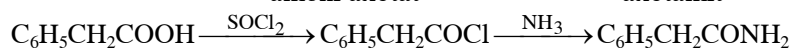


clorua axit amit

Thí dụ:

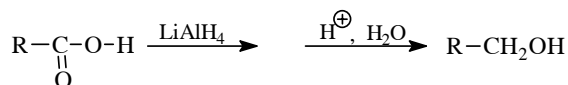


amoni axetat axetamit

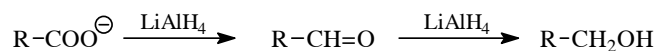
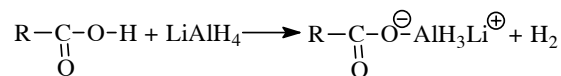


axit phenylaxetic phenylaxetyl clorua phenylaxetamit

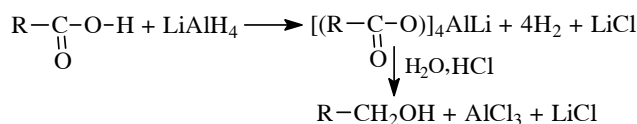
♦ Phản ứng khử :



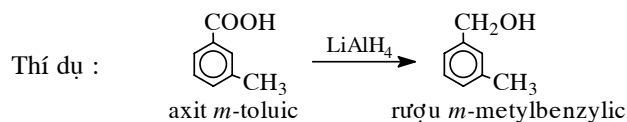
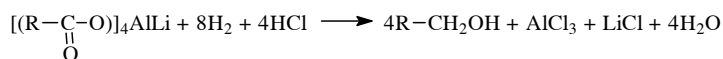
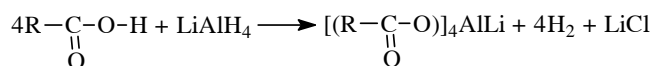
Quá trình phản ứng xảy ra như sau :



Phản ứng tổng quát xảy ra như sau :

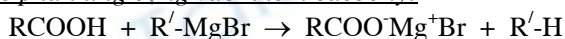


Hay :

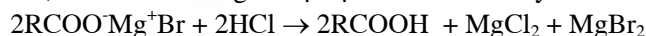


Tác nhân khử có hiệu quả hơn so với liti nhôm hiđrua (LiAlH_4) là điboran (B_2H_6). Điboran khử được cả este, nhưng chậm hơn.

♦ Tính trơ trong các phản ứng cộng vào nhóm cacbonyl:

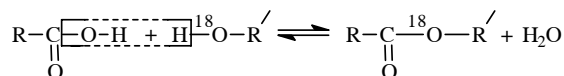


Khi bị thủy phân, muối $\text{RCOO}^-\text{Mg}^+\text{Br}$ lại tạo ra axit cacboxylic ban đầu:



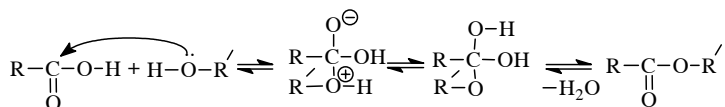
♦ Phản ứng este hóa:

Phản ứng este hóa là phản ứng thuận nghịch xảy ra như sau:

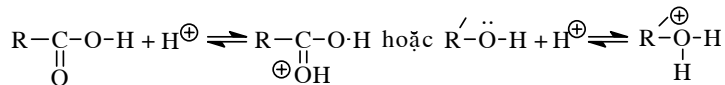


Cơ chế phản ứng :

-Phản ứng xảy ra rất chậm theo cả hai hướng, nếu không có mặt của một axit vô cơ mạnh:



-Khi có xúc tác axit vô cơ mạnh thì proton kết hợp với cặp electron tự do của axit cacboxylic hoặc của ancol:



Sự tạo thành $\text{R}-\text{O}^+-\text{H}$ làm giảm khả năng phản ứng của rượu về phía nguyên tử cacbon cacbonyl.

Nếu lượng axit vô cơ không nhiều, thì proton chỉ kết hợp với oxi của nhóm cacbonyl trong RCOOH , vì lực kết hợp proton của nguyên tử oxi này mạnh hơn trong rượu. Kết quả làm cho phản ứng este hóa xảy ra nhanh hơn do tăng cường khả năng electrophin của cacbon cacbonyl :