

ĐẶNG NHƯ TÀI
TRẦN QUỐC SƠN

HÓA HỌC HỮU CƠ

DVv523



ĐẶNG NHƯ TÀI - TRẦN QUỐC SƠN

TRƯỜNG ĐẠI HỌC
DÂN LẬP HÀI PHÒNG

THƯ VIỆN

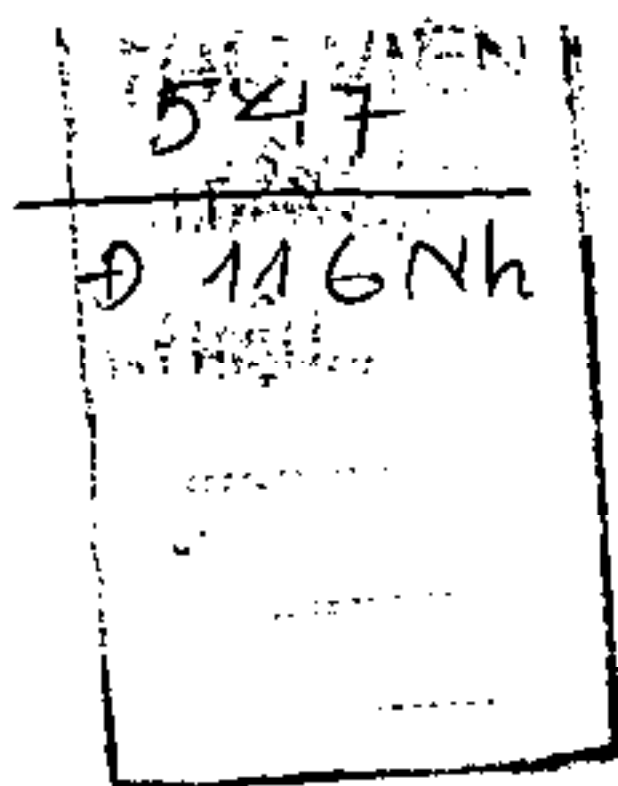
547

Đ 116 NH

HÓA HỌC HỮU CƠ



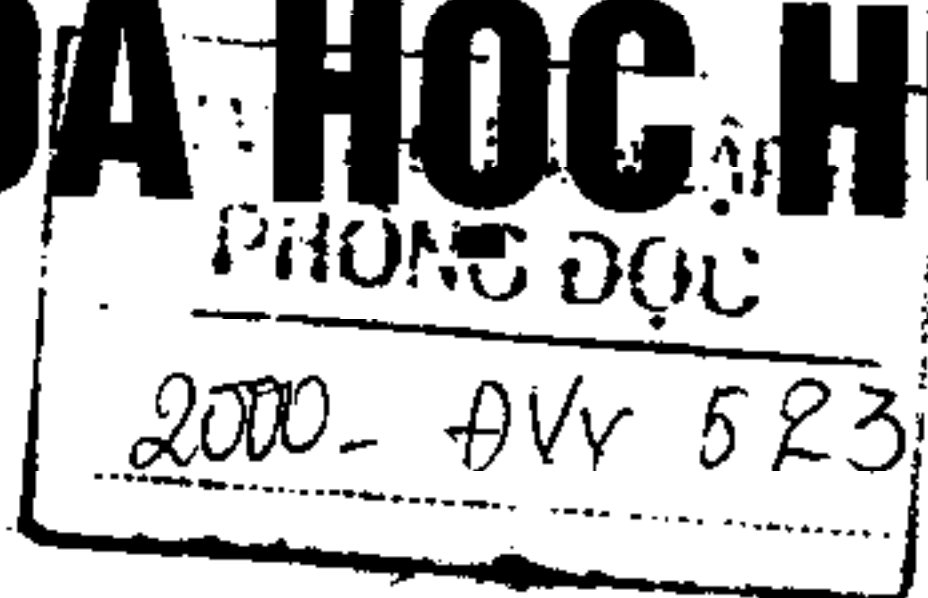
NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI



GS. TS ĐẶNG NHƯ TÀI
GS. PTS TRẦN QUỐC SƠN

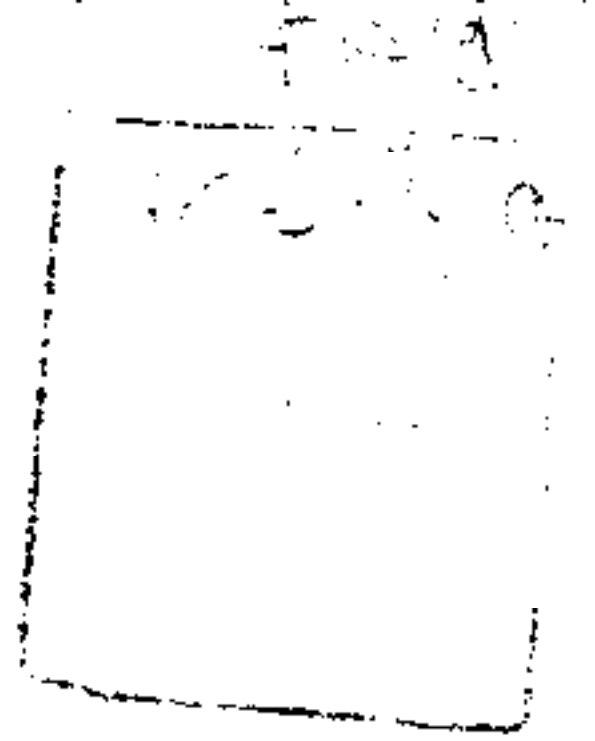
Hoahocngaynay.com

HOÁ HỌC HỮU CƠ

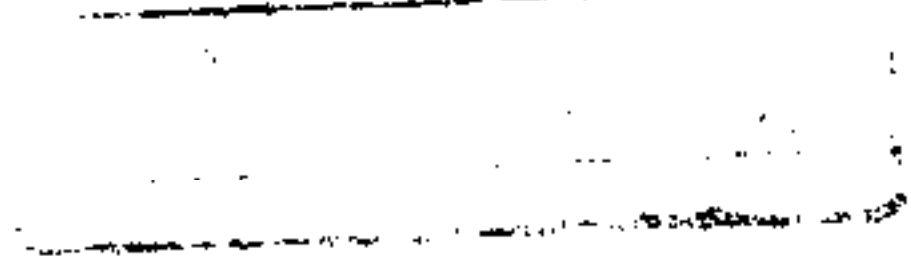


NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI - 1999

TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM
HÀNG TRẠNG



**TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM
HÀNG TRẠNG**



TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM
HÀNG TRẠNG

Lời nhà xuất bản

Giáo trình hóa học hữu cơ được biên soạn theo chương trình hoá học hữu cơ do Bộ Giáo dục và Đào tạo ban hành cho nhóm ngành III và các nhóm ngành có liên quan.

Sách gồm 5 chương: hai chương đầu (do GS. PTS. Trần Quốc Sơn trường ĐHSP - ĐHQG Hà Nội viết) là đại cương về hoá hữu cơ và hidrocarbon; ba chương còn lại (do GS. TS. Đặng Như Tại trường ĐHKHTN - ĐHQG Hà Nội viết) đề cập đến các dẫn xuất của hidrocarbon và hợp chất dị vòng.

Mặc dù chương trình hóa học hữu cơ nhóm ngành III rất hạn chế về thời lượng (tổng số 3 đơn vị học trình kể cả phần bài tập), giáo trình này được biên soạn theo tinh thần nâng cao về mặt cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu, nhằm phát triển tư duy của sinh viên và vận dụng tốt những hiểu biết mà sinh viên đã được học trong chương trình hóa học đại cương và đặt nền móng hoá hữu cơ cho việc học hoá sinh học sau này. Những phần mở rộng thêm được in bằng chữ nhỏ để tham khảo. Sau mỗi bài của từng chương đều có một số bài tập; tổ hợp tất cả những bài tập này sẽ phản ánh những yêu cầu cơ bản của chương trình hóa học hữu cơ.

Giáo trình này được dùng làm tài liệu học tập cho sinh viên; ngoài ra có thể dùng làm tài liệu tham khảo cho giáo viên phổ thông trung học và học sinh các lớp năng khiếu về hóa học.

Nhà xuất bản rất mong nhận được những ý kiến đóng góp về nội dung và hình thức của cuốn sách này.

Nhà xuất bản ĐHQG Hà Nội

ĐỀ THI THỬ

ĐỀ THI THỬ THPT QUỐC GIA NĂM 2020
Môn: Toán
Thời gian làm bài: 150 phút

ĐỀ THI THỬ THPT QUỐC GIA NĂM 2020
Môn: Toán
Thời gian làm bài: 150 phút

ĐỀ THI THỬ THPT QUỐC GIA NĂM 2020
Môn: Toán
Thời gian làm bài: 150 phút

ĐỀ THI THỬ THPT QUỐC GIA NĂM 2020
Môn: Toán
Thời gian làm bài: 150 phút

ĐỀ THI THỬ THPT QUỐC GIA NĂM 2020

Chương 1

ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA HỌC HỮU CƠ

1.1 MỞ ĐẦU

1.1.1 Hợp chất hữu cơ và hóa học hữu cơ

1. Khái niệm về hợp chất hữu cơ và hóa học hữu cơ

Cacbon là một nguyên tố hóa học rất đặc biệt: các nguyên tử cacbon có thể kết hợp với nhau và với nguyên tử của nguyên tố khác tạo nên khoảng mười triệu hợp chất khác nhau, ấy là những hợp chất của cacbon. Trong khi đó, các nguyên tố hóa học còn lại trong bảng hệ thống tuần hoàn chỉ có thể tạo nên chừng gần một triệu hợp chất không chứa cacbon.

Những hợp chất của cacbon (trừ CO, CO₂, các muối cacbonat...) được gọi là hợp chất hữu cơ.

Ngành hóa học chuyên nghiên cứu các hợp chất hữu cơ, tức là các hợp chất của cacbon, được gọi là hóa học hữu cơ.

2. Lược sử phát triển của hóa học hữu cơ

Loài người biết điều chế và sử dụng các sản phẩm hữu cơ ở dạng không tinh khiết hoặc hỗn hợp đã từ rất lâu (đường mía, giấm, phẩm nhuộm, tinh dầu, v.v...), song mãi tới giữa thế kỉ XVIII mới tách được từ thực vật và động vật một số chất hữu cơ tương đối tinh khiết (axit xitric, axit tataric, ure, v.v...).

Đầu thế kỉ XIX hóa học hữu cơ tách ra từ hóa học nói chung, và trở thành một ngành khoa học độc lập. Người ta gọi là *hóa học hữu cơ* (Beczeliiuyt, 1806) vì hồi đó chỉ biết có các chất hữu cơ thiên nhiên tồn tại

trong cơ thể động vật và thực vật. Vì thế, thời bấy giờ đã xuất hiện một quan niệm duy tâm gọi là “thuyết lực sống”, theo đó các chất hữu cơ chỉ có thể sinh ra trong cơ thể sống nhờ có một lực huyền bí nào đó. Quan niệm này chỉ tồn tại được vài chục năm, và đã bị bác bỏ bởi các công trình tổng hợp hàng loạt hợp chất hữu cơ xuất phát từ các chất hữu cơ khác hoặc từ các chất vô cơ, như tổng hợp axit oxalic (1824), ure (1828), chất béo (1854), v.v... Cùng với những thành tựu về tổng hợp hữu cơ, từ giữa thế kỉ XIX đã hình thành thuyết cấu tạo hóa học (1861) và quan niệm đầu tiên về hóa học lập thể (1874).

Bước sang thế kỉ XX, trong hóa học hữu cơ đã hình thành thuyết electron về cấu trúc phân tử và khởi đầu thời kì phát triển mạnh mẽ công nghiệp hữu cơ (nhiên liệu, dược phẩm, phẩm nhuộm, polime, v.v...).

Sau đại chiến thế giới lần thứ hai, cùng với sự phát triển vũ bão của hóa học lập thể, của thuyết electron về cấu trúc phân tử và cơ chế phản ứng, là sự thâm nhập của toán học, cơ học, vật lí học... vào hóa học hữu cơ và sự thâm nhập sâu rộng của hóa học hữu cơ vào các ngành sinh học, y dược, nông nghiệp, v.v... và đặc biệt là sự phát triển các phương pháp vật lí nghiên cứu chất hữu cơ cùng các phép phân tích và tổng hợp hữu cơ hiện đại.

Hiện nay hóa học hữu cơ đang ở thời kì phát triển mạnh mẽ nhất và có vai trò rất quan trọng trong mọi ngành kinh tế quốc dân. Các chất hữu cơ có mặt khắp nơi, ngoài cơ thể sống ta gặp chất hữu cơ trong thực phẩm, dược phẩm, phẩm nhuộm, chất dẻo, tơ sợi, cao su, mĩ phẩm, bột giặt, chất phòng trừ dịch hại, chất kích thích tăng trưởng, thuốc nổ, nhiên liệu, v.v... Trong thế giới quanh ta, đâu đâu cũng có bóng dáng hợp chất hữu cơ.

Nhờ có hóa học hữu cơ người ta mới hiểu được sâu sắc các chất tạo nên cơ thể sống và bản chất các quá trình diễn ra trong cơ thể sống. Vì vậy hóa học hữu cơ là cơ sở của các ngành trung gian như hoá sinh học, hoá dược học, v.v... Hoá học hữu cơ không còn là một môn học mô tả thuần túy như trước đây, mà từ lâu đã trở thành một môn học có suy luận, vừa lí thuyết vừa thực nghiệm.

3. Phân loại hợp chất hữu cơ

Có thể phân loại các hợp chất hữu cơ theo hai cách chính sau đây:

a) Phân loại thành hidrocarbon và dẫn xuất của hidrocarbon

Hidrocarbon là những hợp chất hữu cơ được cấu tạo chỉ bởi hai nguyên tố C và H.

Các dẫn xuất của hidrocarbon chứa trong phân tử không những C và H, mà cả những nguyên tố khác như N, O, S, v.v... Đó là những *hợp chất có nhóm chức*.

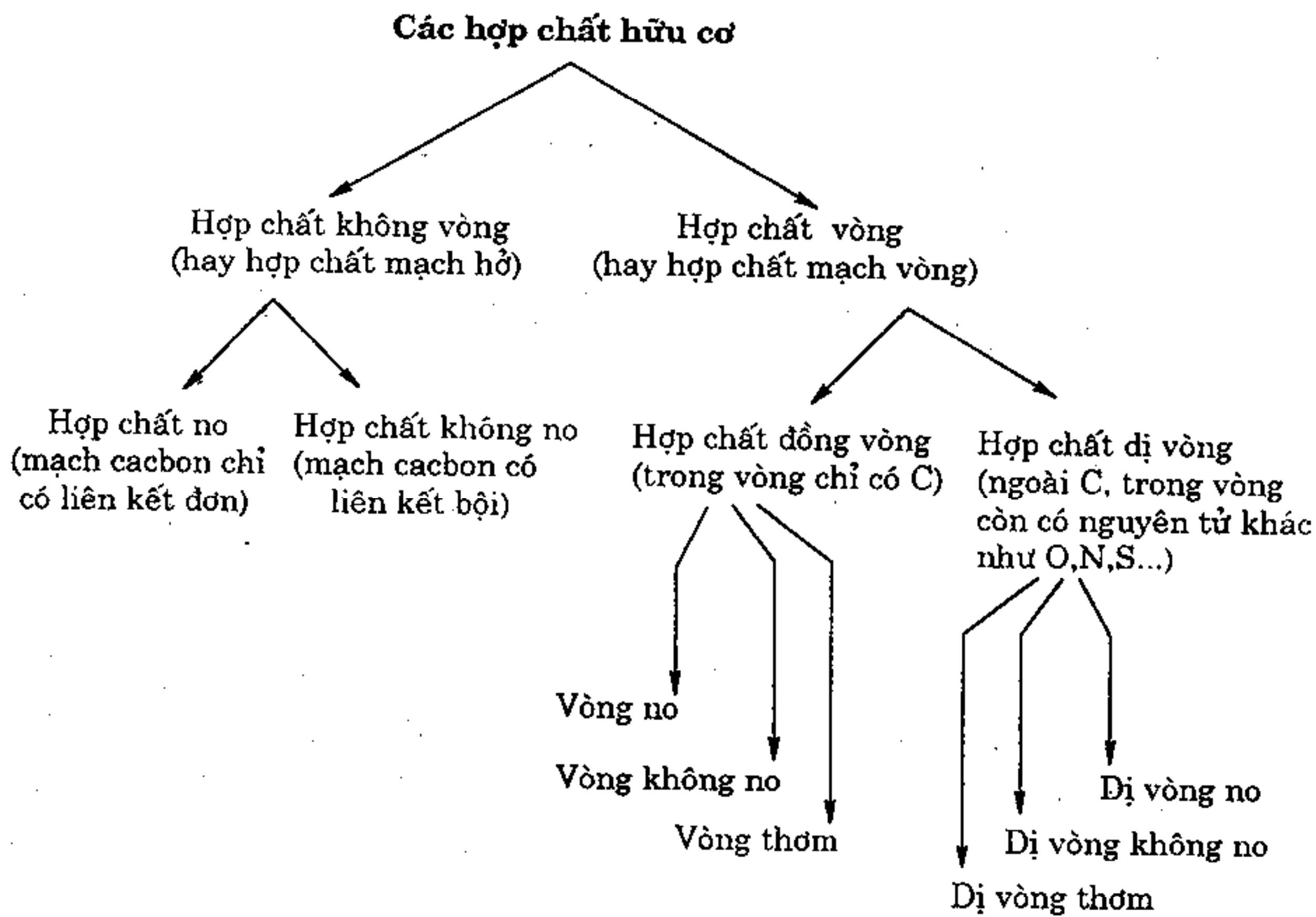
Nhóm chức là nhóm nguyên tử (hoặc nguyên tử) quyết định tính chất hóa học đặc trưng của cả dãy hợp chất có cùng một loại nhóm chức trong phân tử (gọi là *chức hóa học*). Thí dụ $-OH$ là nhóm chức ancol, $-COOH$ là nhóm chức axit, $-NH_2$ là nhóm chức amin.

Khi phân tử chỉ có một nhóm chức duy nhất ta có *hợp chất đơn chức* (thí dụ: CH_3CH_2OH , CH_3COOH ...). Nếu có hai hay nhiều nhóm chức đồng nhất trong phân tử, ta có *hợp chất đa chức* (thí dụ: $HOCH_2CHOHCH_2OH$, $HOOC-CH_2-COOH$,...). Trong trường hợp có hai hay nhiều nhóm chức khác nhau trong phân tử, ta có *hợp chất tạp chức* (thí dụ: H_2NCH_2COOH , $HOCH_2CHOHCH=O$,...).

b) Phân loại theo mạch cacbon

Hidrocarbon và dẫn xuất của hidrocarbon đều có thể được phân loại theo mạch cacbon (mạch hở và mạch vòng, mạch no

và mạch không no,...).



4. Nguồn hợp chất hữu cơ

a) *Trong thiên nhiên* có nhiều nguồn hợp chất hữu cơ rất phong phú. Đó là: dầu mỏ và các khí thiên nhiên (chứa chủ yếu là các hiđrocacbon), than đá (cung cấp nhựa than đá chứa hiđrocacbon thơm, phenol, v.v...), các sản phẩm động-thực vật (cung cấp gluxit, lipit, protein, tecpen, ancaloit và rất nhiều sản phẩm khác)...

b) *Trong phòng thí nghiệm và trong công nghiệp* người ta có thể tổng hợp hàng triệu hợp chất hữu cơ khác nhau, xuất phát từ các chất hữu cơ và vô cơ, trong đó có nhiều sản phẩm

công nghiệp được sản xuất trên cơ sở các nguồn nguyên liệu thiên nhiên nêu ở trên.

1.1.2 Phương pháp tách biệt và tinh chế chất hữu cơ

Hầu hết các hoá chất có trong thiên nhiên hay mới điều chế trong phòng thí nghiệm đều ở trạng thái hỗn hợp với thành phần khác nhau. Để khảo sát cấu trúc và tính chất của một chất hữu cơ bằng thực nghiệm và để sử dụng trong thực tiễn người ta thường phải tách chất đó ra khỏi hỗn hợp, nhằm tinh chế nó thành một *chất tinh khiết* hay là *chất nguyên chất*.

1. Các phương pháp thông thường

a) Chiết

Người ta dùng một dung môi thích hợp (ete, benzen, nước,...) có khả năng hoà tan tốt chất hữu cơ cần tách từ một hỗn hợp lỏng hoặc rắn với các chất khác sang dung dịch trong dung môi đó. Sau khi đuổi dung môi ra khỏi dung dịch sẽ thu được chất cần tách.

Thí dụ: khi điều chế anilin bằng phương pháp khử nitrobenzen có một phần nhỏ anilin tan trong nước; để tách anilin đó ra khỏi nước, người ta lắc kĩ dung dịch với ete, anilin dễ tan trong ete hơn trong nước sẽ chuyển sang dung dịch ete. Tách dung dịch ete ra và chưng đuổi ete đi sẽ thu được anilin.

Hiện nay, có những dụng cụ cho phép chiết liên tục.

b) Kết tinh

Phương pháp này dựa vào sự khác nhau về độ tan của các

chất (chủ yếu là các chất rắn) trong một dung môi thích hợp, và sự khác nhau về độ tan của một chất trong một dung môi ở nhiệt độ khác nhau.

Người ta hoà tan một hỗn hợp rắn trong một dung môi thích hợp bằng cách đun nóng và lọc, sau đó lọc nóng để loại bỏ tạp chất không tan rồi làm lạnh. Khi ấy chất ít tan hơn sẽ tách ra trước ở dạng tinh thể sạch và được lấy ra bằng cách lọc. Thí dụ axit benzoic C_6H_5COOH là một chất rắn tan nhiều trong nước nóng và rất ít tan trong nước nguội. Để tinh chế người ta đun axit này trong nước để được dung dịch bão hoà nóng; đem lọc nóng nếu cần, rồi để nguội các tinh thể axit tinh khiết hơn sẽ tách ra.

c) Chứng cất

Phương pháp này dựa trên sự khác nhau về nhiệt độ sôi của các chất khác nhau ở một áp suất nhất định. Người ta dùng nhiệt (đun nóng) để chuyển hỗn hợp chất lỏng sang pha hơi và thu chất lỏng ở khoảng nhiệt độ thích hợp bằng cách cho hơi ngưng tụ. Ba kiểu chưng cất thông dụng là:

– Chưng cất thường

Khi tách một chất lỏng có nhiệt độ sôi không cao ra khỏi các chất khác có nhiệt độ sôi khác xa ta có thể chưng cất bằng cách đơn giản nhất gọi là chưng cất thường. Thí dụ: đun sôi nước sinh hoạt trong bình, nước sẽ bốc thành hơi, dẫn hơi nước qua bộ phận làm lạnh để hơi nước ngưng đọng thành nước tinh khiết hơn, còn lại trong bình là các chất khó bay hơi.

– Chưng cất phân đoạn

Phương pháp này dùng để tách hỗn hợp lỏng gồm các chất có nhiệt độ sôi cách nhau không nhiều lắm, nhờ một dụng cụ gọi là *cột cất phân đoạn* gắn liền hoặc lắp thêm vào bình cất. Chất nào có nhiệt độ sôi thấp hơn sẽ bay hơi trước rồi ngưng tụ và được lấy riêng ra, tiếp theo đến chất nào có nhiệt độ sôi cao hơn. Thí dụ: đun hỗn hợp gồm benzen và toluen trong bình có lắp cột cất phân đoạn, benzen sẽ bay hơi và thoát ra trước, sau đó đến toluen.

Đối với những chất có nhiệt độ sôi cao và dễ phân huỷ ở nhiệt độ sôi của nó, người ta *chưng cất dưới áp suất thấp* để hạ nhiệt độ sôi và tránh sự phân huỷ.

– **Chưng cất bằng cách cho lôi cuốn theo hơi nước**

Có những chất hữu cơ sôi ở nhiệt độ sôi rất cao và rất ít tan trong nước, song có thể được chưng cất ở dạng hỗn hợp với hơi nước ở nhiệt độ sôi của nước.

Cách tiến hành: cho một dòng hơi nước nóng đi vào hỗn hợp các chất cần tách ra, hơi nước sẽ làm cho một vài thành phần của hỗn hợp bay hơi theo hơi nước. Thí dụ chưng cất anilin, tinh dầu thực vật, v.v...

2. Phương pháp sắc kí

Nguyên tắc: Hỗn hợp các chất cần tách và dung môi được dùng làm *pha động* ở thể lỏng hoặc khí. Pha động thường xuyên tiếp xúc với pha tĩnh là một chất rắn có diện tích bề mặt rất lớn, hoặc một chất lỏng tráng lên bề mặt chất rắn, khiến cho các thành phần của hỗn hợp có tốc độ chuyển dịch khác nhau sẽ tách ra khỏi nhau.

Phân loại: Ta phân biệt hai loại chính là sắc kí hấp phụ và sắc kí phân bố.

– **Sắc kí hấp phụ** dựa theo sự khác nhau về hệ số hấp phụ của các chất. Pha tĩnh là một chất rắn, pha động là chất lỏng hoặc chất khí. Sắc kí hấp phụ có thể có các dạng: sắc kí cột, sắc kí lớp mỏng, sắc kí khí.

– **Sắc kí phân bố**: pha tĩnh là chất lỏng, pha động là chất lỏng hoặc chất khí. Sắc kí phân bố có thể là sắc kí cột, sắc kí lớp mỏng, sắc kí giấy, sắc kí khí.

Sắc kí cột thường gặp là loại mà pha tĩnh là một chất rắn như nhôm (Al_2O_3), silicagel ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) được đặt trong một ống thẳng đứng (cột); pha động là dung dịch chứa hỗn hợp cần tách trong dung môi thích hợp.

Sắc kí giấy: thường pha tĩnh là nước định vị trên giấy.

Sắc kí lớp mỏng: pha tĩnh là lớp mỏng chất hấp phụ như silicagel tráng trên mặt bản thuỷ tinh hoặc bản nhôm; pha động là dung dịch chứa hỗn hợp

cần tách được đưa vào bằng cách nhúng hoặc nhỏ giọt, chất lỏng di chuyển nhờ tác dụng mao dẫn.

Sắc kí khí: pha động là một chất khí, còn pha tĩnh có thể là chất rắn hoặc chất lỏng.

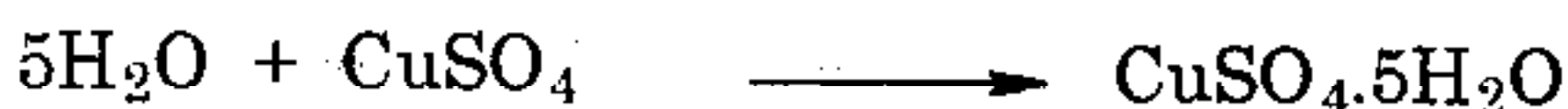
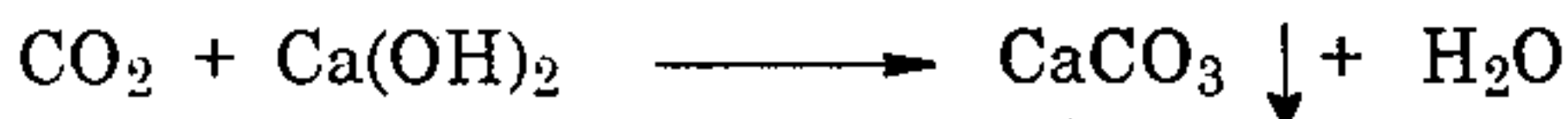
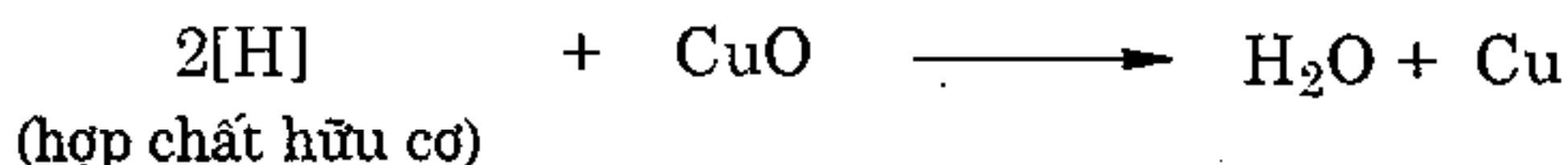
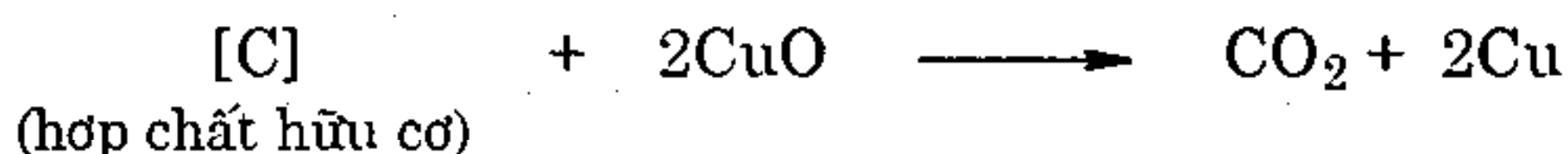
1.1.3 Phân tích nguyên tố và thiết lập công thức phân tử

1. Phân tích định tính nguyên tố

Phân tích định tính nguyên tố nhằm xác định các loại nguyên tố có mặt trong hợp chất hữu cơ. Nguyên tắc chung là chuyển các nguyên tố trong hợp chất cần khảo sát thành các chất vô cơ đơn giản rồi nhận ra các sản phẩm này dựa vào những tính chất đặc trưng của chúng.

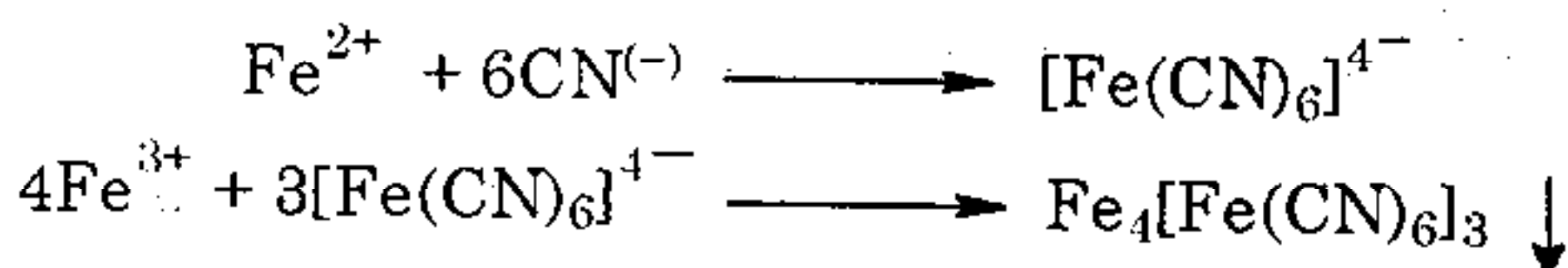
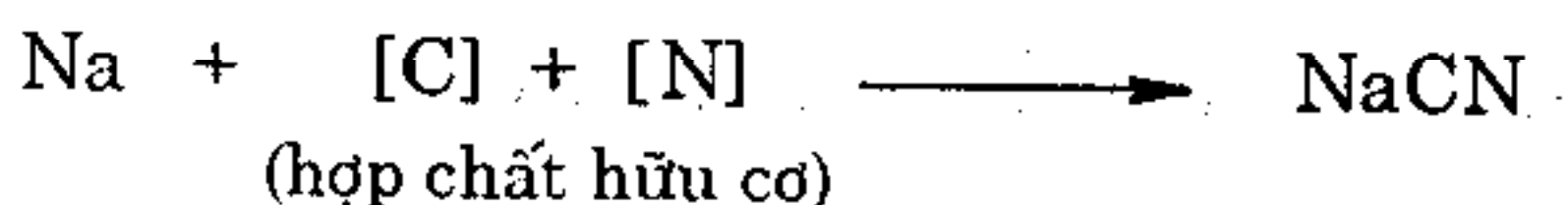
a) Xác định cacbon và hiđro

Đun nóng chất hữu cơ với CuO (chất oxi hoá) để chuyển cacbon thành CO₂ và hiđro thành H₂O rồi nhận ra CO₂ bằng nước vôi trong (tạo thành kết tủa trắng CaCO₃) và nhận ra H₂O bằng CuSO₄ khan (bột CuSO₄ màu trắng chuyển thành CuSO₄.5H₂O màu xanh).



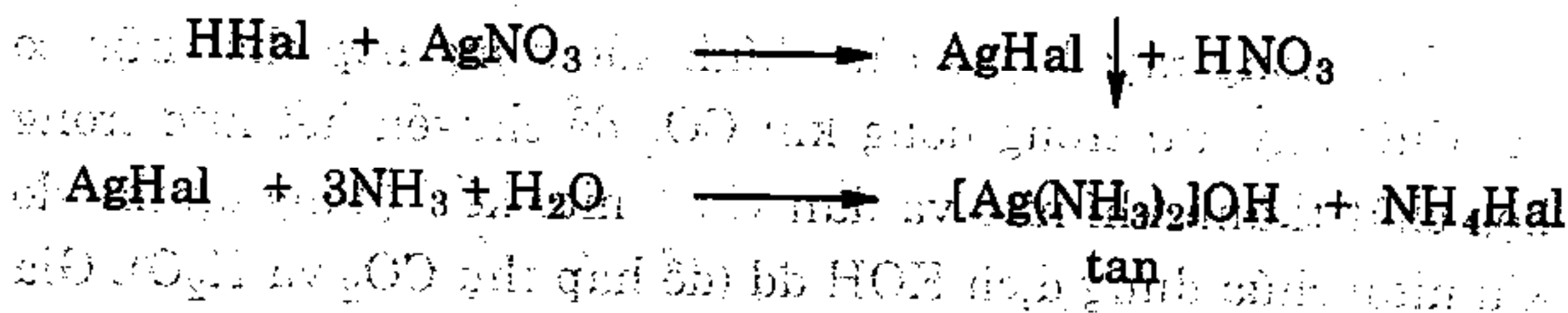
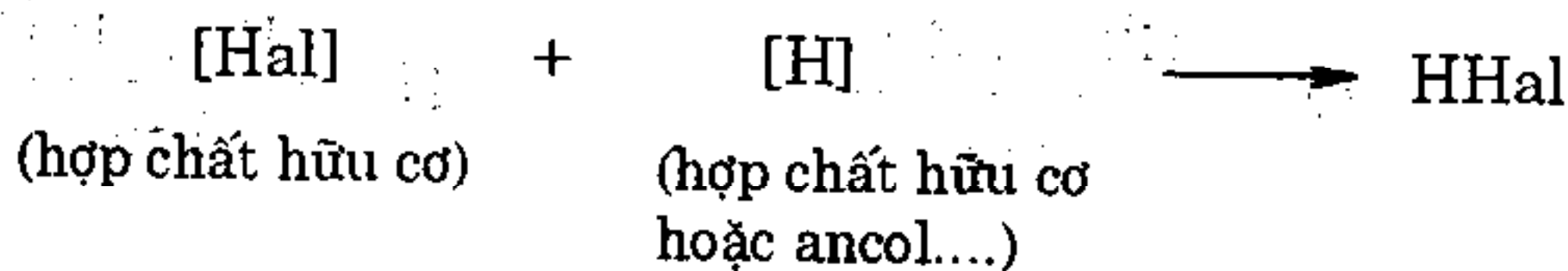
b) Xác định nitơ

Đun nóng hợp chất hữu cơ với Na sẽ sinh ra NaCN. Để nhận ra ion CN^- (chứa nitơ) ta cho thêm Fe^{2+} và Fe^{3+} rồi axit hoá nhẹ, nếu có CN^- sẽ sinh ra kết tủa màu xanh đậm rất đặc trưng của $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$:



c) Xác định halogen

Đốt một băng giấy lọc tẩm chất hữu cơ chứa halogen và ancol etylic (nhiên liệu) sẽ sinh ra hidro halogenua. Ta nhận ra hidro halogenua bằng dung dịch AgNO_3 (sinh ra kết tủa AgHal) sau đó xác nhận AgHal bằng dung dịch amoniac (hoà tan kết tủa):



2. Phân tích định lượng nguyên tố

Phân tích định lượng nhằm xác định thành phần % về khối lượng của các nguyên tố trong hợp chất hữu cơ. Nguyên tắc chung là chuyển hoàn toàn các nguyên tố trong một lượng cân nhất định của chất hữu cơ thành các chất vô cơ đơn giản, sau đó xác định khối lượng (hoặc thể tích đối với chất khí) của các sản phẩm đó, rồi tính thành phần % các nguyên tố.

a) Định lượng cacbon và hiđro

Nung nóng một lượng cân chính xác a mg hợp chất hữu cơ với CuO (lấy dư) trong dòng khí oxi. Khí CO_2 và hơi nước sinh ra được hấp thụ hoàn toàn và riêng rẽ bởi những bình chứa các chất hấp thụ thích hợp được cân trước và sau khi thí nghiệm [thí dụ dùng $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ hoặc H_2SO_4 đđ...để hấp thụ H_2O , dùng NaOH ...để hấp thụ CO_2]. Giả sử trong thí nghiệm sinh ra m mg CO_2 và m' mg H_2O , ta tính:

$$m_{\text{C}} = \frac{12m_{\text{CO}_2}}{44}$$

$$\% \text{C} = \frac{12m_{\text{CO}_2} \cdot 100}{44a}$$

$$m_{\text{H}} = \frac{2m'_{\text{H}_2\text{O}}}{18}$$

$$\% \text{H} = \frac{2m'_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 100}{18a}$$

b) Định lượng nitơ

Đun nóng một lượng cân chính xác a mg hợp chất hữu cơ với CuO (lấy dư) trong dòng khí CO_2 để chuyển hết nitơ trong hợp chất thành khí nitơ và dẫn vào “nitơ kế” (dụng cụ thu đo khí nitơ) chứa dung dịch KOH đđ (để hấp thụ CO_2 và H_2O). Giả

sử thu được V ml khí nitơ, đo ở nhiệt độ t , áp suất khí quyển p , áp suất hơi nước bão hoà f , ta tính được:

$$m_{N_2} = \frac{28}{22400} \cdot V \cdot \frac{p-f}{760} \cdot \frac{1}{1 + \frac{t}{273}}$$

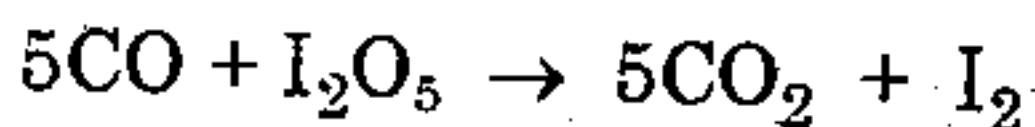
$$\%N = \frac{m_{N_2} \cdot 100}{a}$$

c) Định lượng halogen

Sau khi phân huỷ mẫu chất hữu cơ bằng oxi hay axit nitric bốc khói, các halogen được chuyển thành $AgHal$ để định lượng.

d) Định lượng oxi

Thông thường hàm lượng oxi trong một hợp chất hữu cơ được xác định gián tiếp bằng cách lấy 100% trừ đi tổng số % của các nguyên tố khác có trong hợp chất. Tuy vậy, khi cần thiết cũng có thể xác định trực tiếp bằng cách chuyển oxi trong mẫu chất thành CO rồi định lượng CO dựa theo phản ứng:



3. Xác định phân tử khối

a) Các phương pháp thông thường

– Đối với các *chất khí* hoặc *chất lỏng dễ bay hơi*, ta có thể xác định tỉ khối hơi d của chất đó so với một khí đơn giản nào đó (thí dụ hiđro, oxi, không khí...) rồi tính M theo biểu thức:

$$d = \frac{m \text{ (g) chất hữu cơ}}{m' \text{ (g) không khí}} = \frac{M \text{ (g)}}{29 \text{ (g)}} \longrightarrow M = 29d$$

m và m' lần lượt là khối lượng của cùng một thể tích khí hoặc hơi (V) chất hữu cơ và không khí trong điều kiện như nhau; khối lượng của 1 lít không khí ở đktc là 1,293 gam.

Tương tự như vậy ta có các biểu thức:

$$d = \frac{M}{M_{H_2}} \longrightarrow M = 2d \quad \text{và}$$

$$d = \frac{M}{M_{O_2}} \longrightarrow M = 32d$$

- Đối với *chất rắn* hoặc *chất lỏng không bay hơi* người ta có thể đo độ giảm nhiệt độ đông đặc Δt (phép nghiệm lạnh) hoặc độ tăng nhiệt độ sôi Δt (phép nghiệm sôi) của dung dịch (chứa m gam chất hữu cơ trong p gam dung môi) so với dung môi nguyên chất, rồi tính M theo biểu thức:

$$M = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{p \cdot \Delta t}$$

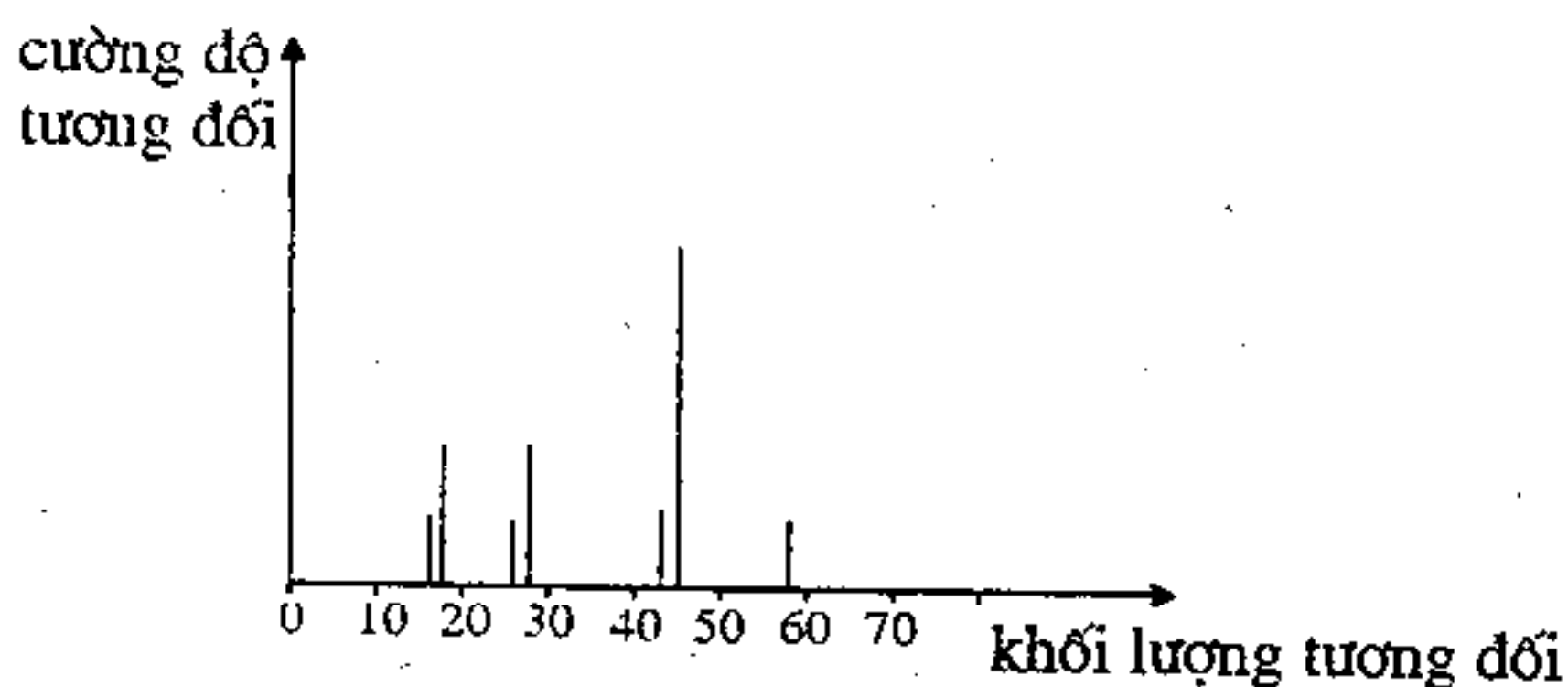
K là hằng số nghiệm lạnh (trong phép nghiệm lạnh) hoặc hằng số nghiệm sôi (trong phép nghiệm sôi). K chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi.

Phép nghiệm lạnh được dùng rộng rãi hơn phép nghiệm sôi.

b) Phương pháp phổ khối lượng (khối phổ)

Khi cho các phân tử hữu cơ đi qua máy khối phổ, chúng bị phá vỡ thành

từng mảnh (thường là các ion dương) do bị va đập mạnh bởi một dòng electron với tốc độ lớn. Chỉ rất ít phân tử đi qua được một cách nguyên vẹn. Trên khối phổ đồ của một chất có rất nhiều pic ứng với các mảnh khác nhau, với khối lượng mol khác nhau và hàm lượng khác nhau (thể hiện ở vị trí và cường độ của pic). Pic ứng với khối lượng mol cao nhất (cường độ thường rất thấp) cho biết khối lượng mol của chất hữu cơ được khảo sát. Thí dụ khối phổ của axeton (kí hiệu X) có dạng như sau:



Hình 1.1 Phổ khối lượng của axeton.

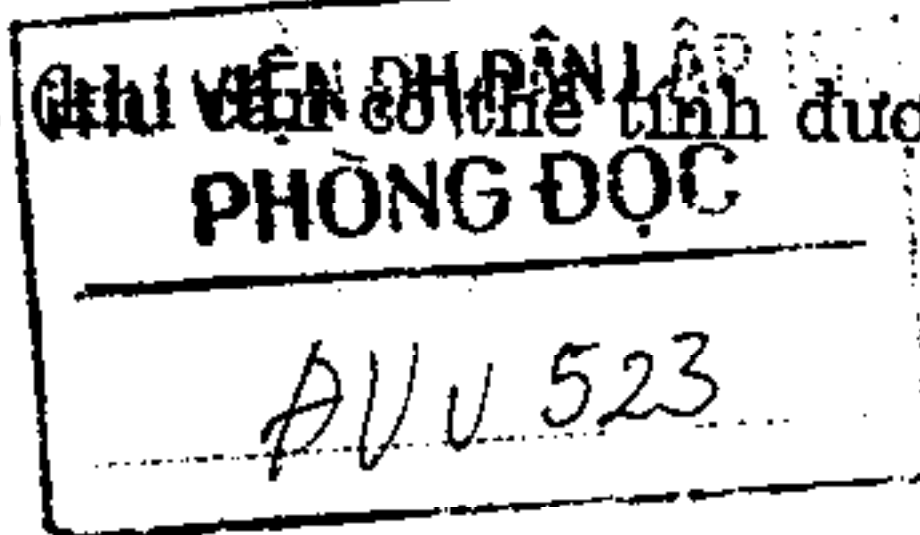
Tiểu phân lớn nhất tương ứng với một phân tử nguyên vẹn chỉ bớt đi một electron là $X^{(+)}$ có khối lượng mol là 58 gam. Ta suy ra $M = 58$.

4. Thiết lập công thức phân tử

Sau khi đã phân tích nguyên tố và xác định phân tử khối của hợp chất hữu cơ ta có thể thiết lập công thức phân tử của nó theo một trong ba cách phổ biến sau đây:

a) Lập công thức đơn giản nhất rồi đến công thức phân tử

Giả sử có hợp chất chỉ chứa C, H và O. Khi đốt cháy α gam chất này sinh ra m_{CO_2} và m_{H_2O} . Theo các biểu thức tính đã nêu ở trên ta tính được m_C , m_H và m_O . Khi cần có thể tính được %C,



%H và %O). Đem chia các đại lượng này cho khối lượng mol nguyên tử tương ứng, rồi chia cho ước số chung lớn nhất ta sẽ được tỉ lệ về số lượng nguyên tử của các nguyên tố trong phân tử, do đó lập được công thức đơn giản nhất. Từ công thức này và phân tử khối ta dễ dàng tìm ra công thức phân tử.

Thí dụ: Đốt cháy hoàn toàn 0,090 gam hợp chất chứa C, H, O cho 0,130 gam CO_2 và 0,054 gam H_2O . Tỉ khối hơi của chất này so với hiđro bằng 30. Hãy thiết lập công thức phân tử.

Giải: $m_{\text{C}} = 12 \cdot 0,130 : 44 = 0,036 \text{ (g)}$

$$m_{\text{H}} = 2 \cdot 0,054 : 18 = 0,006 \text{ (g)}$$

$$m_{\text{O}} = 0,090 - (0,036 + 0,006) = 0,048 \text{ (g)}$$

Tỉ lệ về số nguyên tử trong phân tử:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{0,036}{12} : \frac{0,006}{1} : \frac{0,048}{16} = 1 : 2 : 1$$

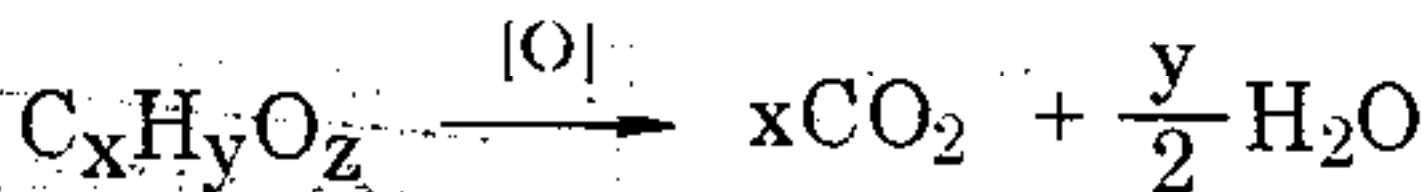
Công thức đơn giản nhất là CH_2O .

$$M = 2 \cdot 30 = 60 \quad (\text{CH}_2\text{O})_n = 60 \rightarrow n = 2$$

Vậy có công thức phân tử $(\text{CH}_2\text{O})_2$ hay là $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

b) Dựa vào khối lượng các sản phẩm đốt cháy và M mà không qua công thức đơn giản nhất

Đặt công thức của hợp chất là $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. Theo sơ đồ:



$$\text{ta có: } \frac{44x}{m_{\text{CO}_2}} = \frac{9y}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{M}{a}$$

$$\text{Từ đó ta có: } x = \frac{M \cdot m_{\text{CO}_2}}{44a} \text{ và } y = \frac{M \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{9a}$$

z được suy ra từ x, y và M.

Áp dụng phương pháp giải này vào thí dụ trên ta cũng tìm được $x = 2$, $y = 4$, $z = 2$ và công thức phân tử $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

c) Dựa vào thành phần % các nguyên tố và M, không qua công thức đơn giản nhất

Thành phần % các nguyên tố (tính được theo các biểu thức đã học) tỉ lệ với khối lượng mỗi nguyên tố trong phân tử. Ta có:

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{12x + y + 16z}{100} = \frac{M}{100}$$

$$\text{Suy ra: } x = \frac{M \cdot \%C}{12 \times 100}; \quad y = \frac{M \cdot \%H}{100}; \quad z = \frac{M \cdot \%O}{16 \times 100};$$

Áp dụng phương pháp giải này vào thí dụ ở trên ta cũng tìm ra công thức phân tử $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

Bài tập:

1.1 a) Hãy nêu định nghĩa: chất hữu cơ, hoá học hữu cơ, hidrocarbon, gốc hidrocarbon, gốc tự do, dẫn xuất của hidrocarbon.

b) Cho các công thức hóa học sau đây: CH_3Cl (A); COCl_2 (B); CaC_2 (C); C_2H_6 (D); B_2H_6 (E); CH_3COOH (F); $\text{CH}_3^+\text{CHCH}_3$ (G); $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (H);

CH_3CH_2^* (I); $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (K). Hãy chỉ rõ: hợp chất hữu cơ, hidrocarbon, nhóm chức.

1.2 a) Nguyên tắc chung của phép phân tích hóa học các nguyên tố trong hợp chất hữu cơ là gì? Minh họa bằng 2 thí dụ cụ thể.

b) Adrenalin là một hormon. Trộn đều 18,3mg adrenalin với bột CuO (lấy dư) rồi nung nóng thì được 1,27ml khí nitơ (đo ở 27°C và 750mmHg). Nếu đốt cháy hoàn toàn cùng lượng adrenalin như vậy trong oxi thì thu được 39,6mg CO_2 và 11,7mg H_2O . Tính thành phần % các nguyên tố.

1.3 a) Có một chất hữu cơ không tinh khiết lấy từ nguồn thiên nhiên. Hãy nêu các bước thực nghiệm và tính toán để thiết lập công thức phân tử của hợp chất đó.

b) Phân tích định lượng 10,5mg hợp chất A (chỉ chứa C, H, O) thu được 30,8mg CO_2 và 4,5mg H_2O . Hoà tan 1,03 gam A trong 50 gam benzen rồi xác định nhiệt độ sôi của dung dịch thì thấy $t_s = 80,356^\circ\text{C}$, trong khi benzen nguyên chất có $t_s = 80,1^\circ\text{C}$. Xác định công thức phân tử của A, biết hằng số nghiệm sôi trong trường hợp này là 2,61.

1.4 Nêu nguyên tắc của một vài phương pháp tinh chế hợp chất hữu cơ:

a) Chất rắn;

b) Chất lỏng.

1.2 CẤU TRÚC PHÂN TỬ HỢP CHẤT HỮU CƠ

1.2.1 Cấu trúc electron. Liên kết cộng hoá trị và liên kết yếu

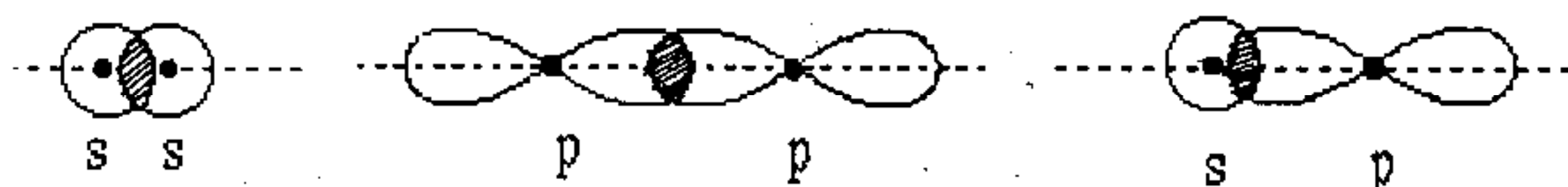
1. Liên kết σ và liên kết π

Liên kết hóa học quan trọng và phổ biến nhất trong hợp chất hữu cơ là *liên kết cộng hoá trị*. Liên kết này được hình

thành bằng sự xen phủ các obitan nguyên tử (AO) tạo nên obitan phân tử (MO) chung cho cả hai nguyên tử tham gia liên kết. Có hai kiểu xen phủ chính:

a) Xen phủ trực

MO có trục đối xứng trùng với trục nối hai hạt nhân nguyên tử liên kết:



Hình 1.2 Obitan σ

Đó là những MO bền vững, được gọi là MO σ . Liên kết cộng hoá trị được hình thành bằng sự xen phủ trực như trên được gọi là **liên kết σ** . Liên kết σ tương đối bền. Hai nguyên tử nối với nhau chỉ bằng liên kết σ thôi thì có khả năng quay quanh trục liên kết mà không làm mất sự xen phủ (thí dụ H-H, H₃C-CH₃) do đó có khả năng xuất hiện vấn đề *cấu dạng* ở hợp chất hữu cơ (xem 1.2.2).

b) Xen phủ bên

Vùng xen phủ nằm ở hai bên trục nối hai hạt nhân nguyên tử liên kết nên MO tương đối kém bền. Đó là MO π , và liên kết tương ứng là **liên kết π** . So với liên kết σ thì liên kết π kém bền. Hai nguyên tử nối với nhau bằng một liên kết π (và một liên kết σ) không thể quay tự do quanh trục nối hai hạt nhân được vì như thế sẽ vi phạm sự xen phủ cực đại của hai AO, do đó có khả năng xuất hiện *đồng phân hình học* ở các hợp chất có nối đôi C=C, C=N,... (xem 1.2.2).

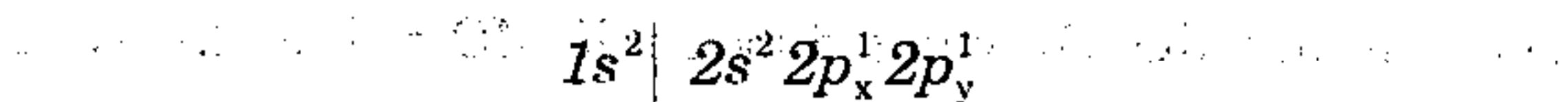
phân bố electron ở O, thì electron ở đây cũng phân bố đồng đều
 ở hai phía của nguyên tử oxy. Vì vậy, electron ở đây cũng phân bố
 đồng đều ở hai phía của nguyên tử oxy.

Ở đây, electron ở đây phân bố đồng đều ở hai phía của nguyên tử oxy.
 Ở đây, electron ở đây phân bố đồng đều ở hai phía của nguyên tử oxy.

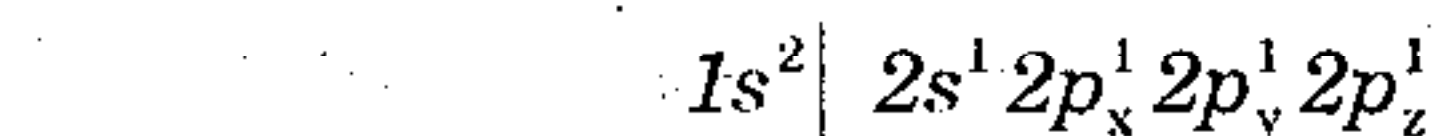
Hình 1.3 Obitan- π

2. Sự lai hoá obitan và các liên kết đơn, đôi, ba

Ở trạng thái cơ bản nguyên tử cacbon có cấu hình electron:

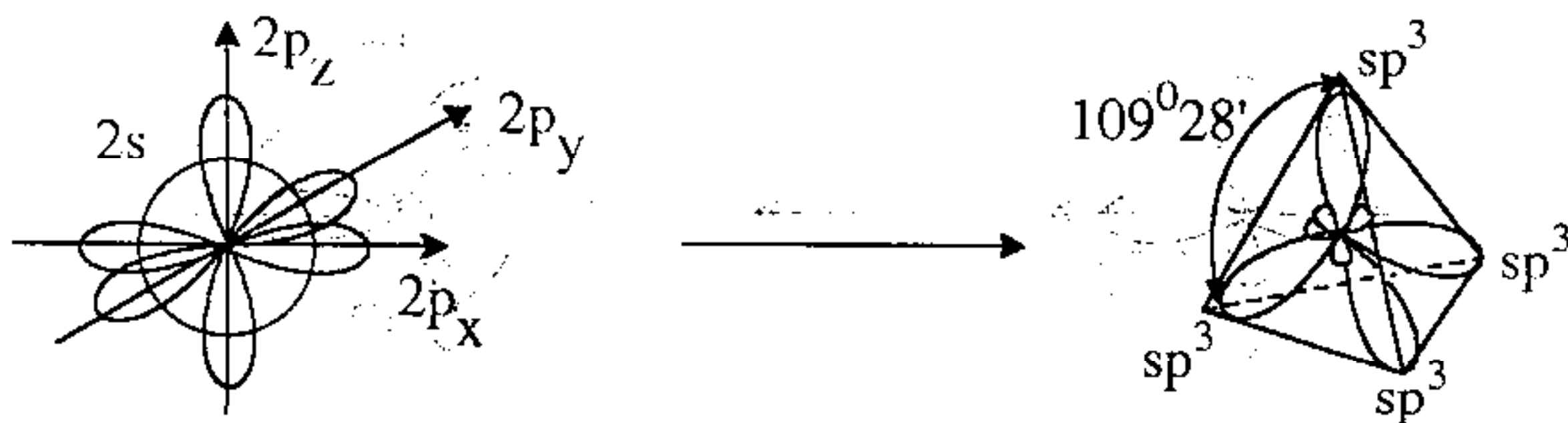


Ở trạng thái liên kết năng lượng cao, một electron 2s chuyển chỗ sang obitan còn trống $2p_z$, do đó cacbon có cấu hình electron như sau:



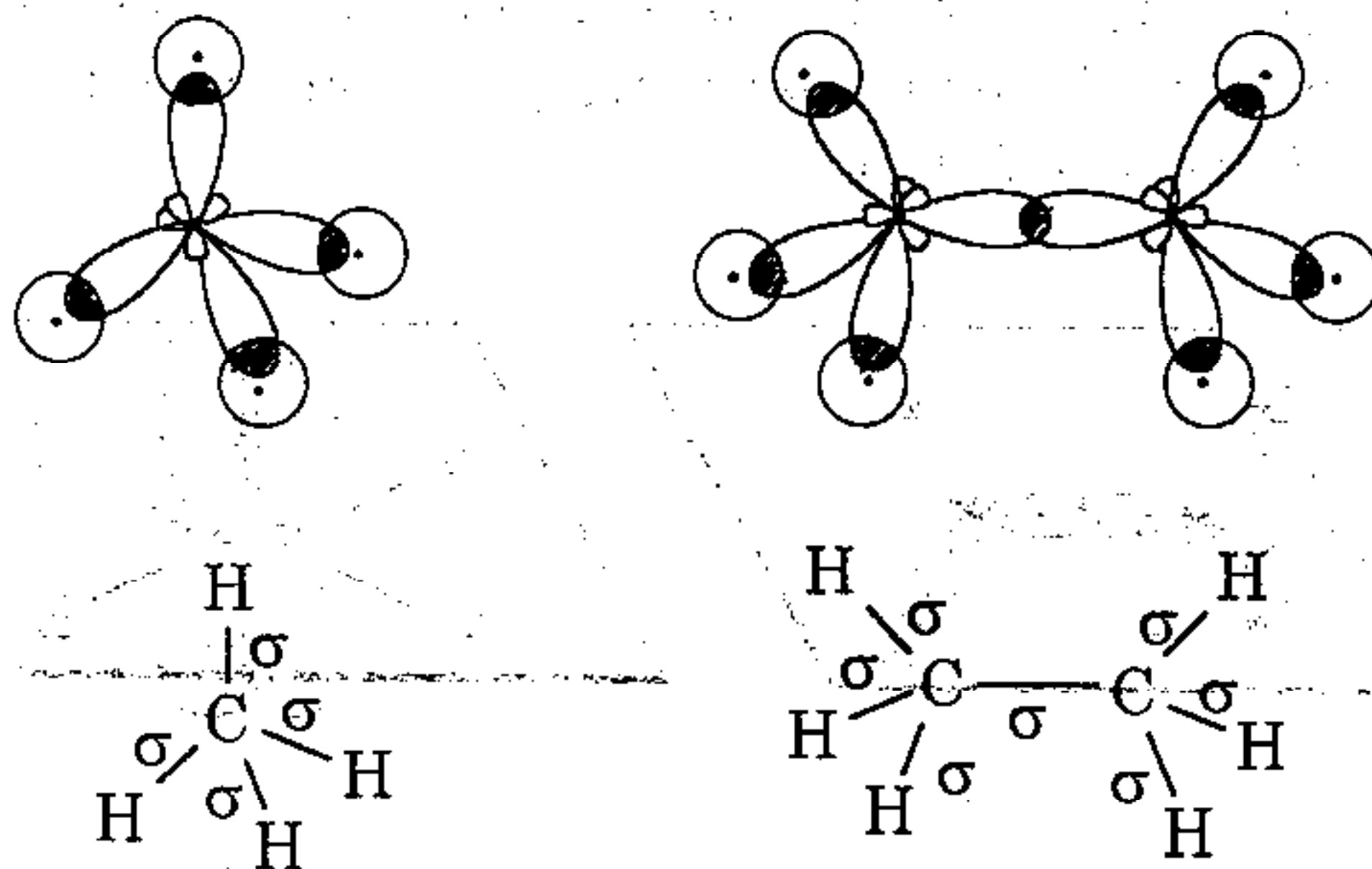
Khi ấy có sự tổ hợp giữa obitan 2s với một số obitan 2p, gọi là *sự lai hoá obitan*. Các obitan mới hình thành được gọi là *obitan lai hoá*. Cacbon có ba kiểu lai hoá:

a) Lai hoá sp^3 hay là lai hoá tứ diện: Một obitan 2s tổ hợp với ba obitan 2p tạo thành bốn obitan lai hoá sp^3 đồng nhất (hình 1.4). Trục của các obitan lai hoá sp^3 tạo nên những góc $\sim 109^\circ 28'$ và hướng về bốn đỉnh của một hình tứ diện đều mà trọng tâm là hạt nhân nguyên tử C :



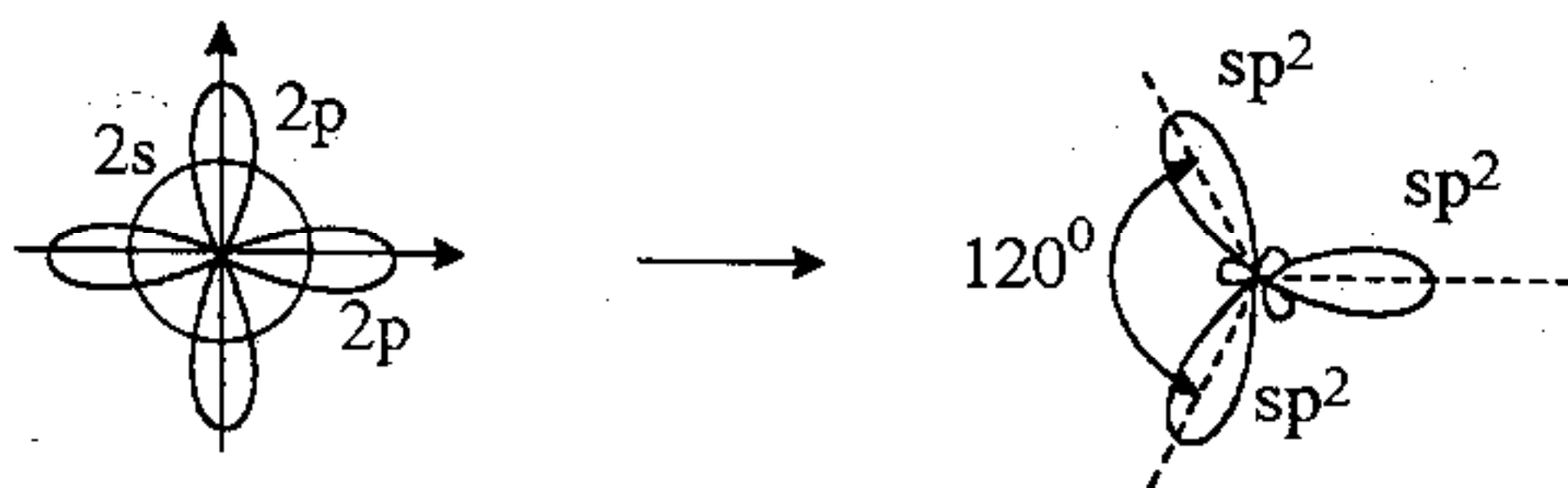
Hình 1.4 Sự lai hoá sp^3 .

Các obitan sp^3 sẽ xen phủ trực với AO của các nguyên tử khác tạo thành những liên kết σ . Thí dụ:



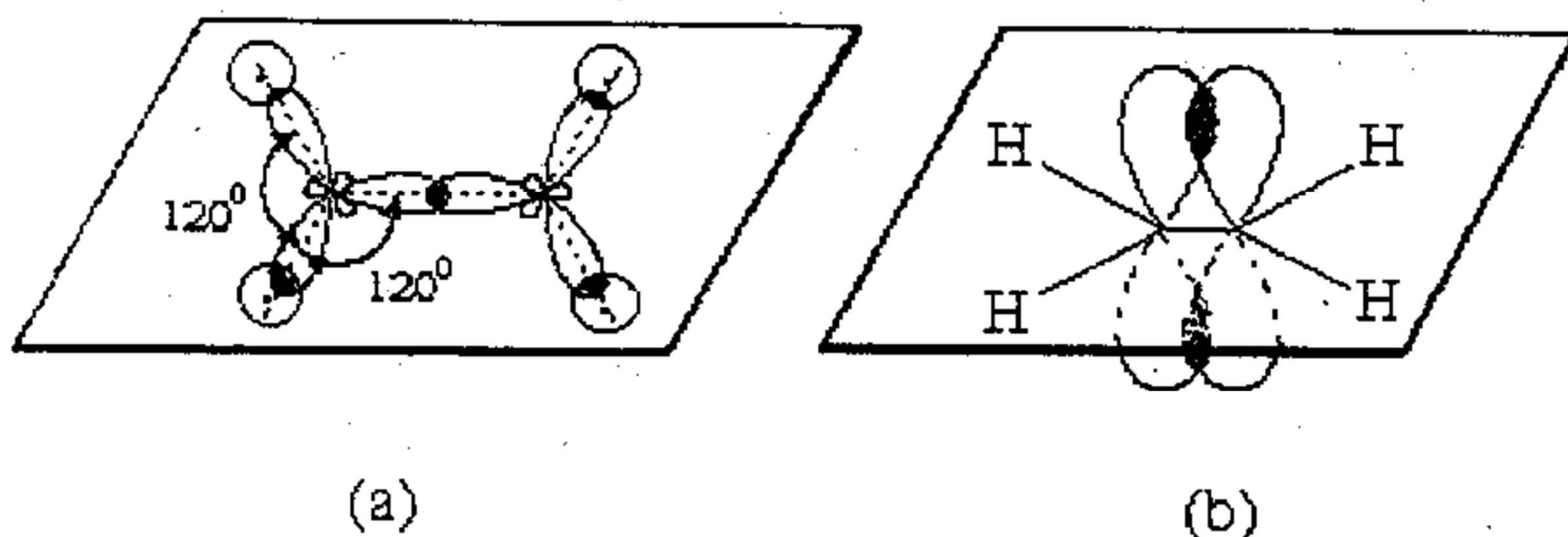
Hình 1.5 Các obitan σ trong phân tử CH_4 và C_2H_6 .

b) Lai hoá sp^2 hay là lai hoá tam giác: Một obitan $2s$ tổ hợp với hai obitan $2p$ tạo thành ba obitan lai hoá sp^2 đồng nhất, có trục nằm trên một mặt phẳng tạo nên những góc $\sim 120^\circ$ và hướng về ba đỉnh của một tam giác (hình 1.6):



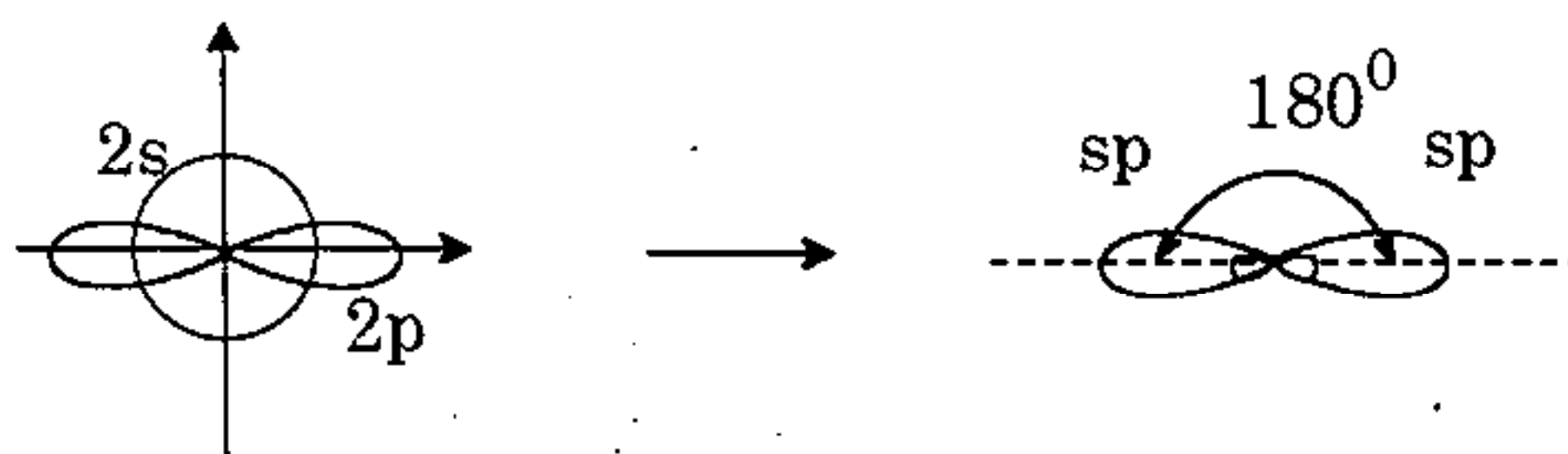
Hình 1.6 Sự lai hoá sp^2 .

Các obitan sp^2 sẽ xen phủ trực với obitan của các nguyên tử khác tạo thành các liên kết σ . Còn lại một obitan $2p$ chưa lai hoá có trục thẳng góc với mặt phẳng chứa ba obitan sp^2 sẽ dùng để xen phủ bên với obitan $2p$ của nguyên tử khác tạo thành liên kết π (x. thí dụ ở hình 1.7).



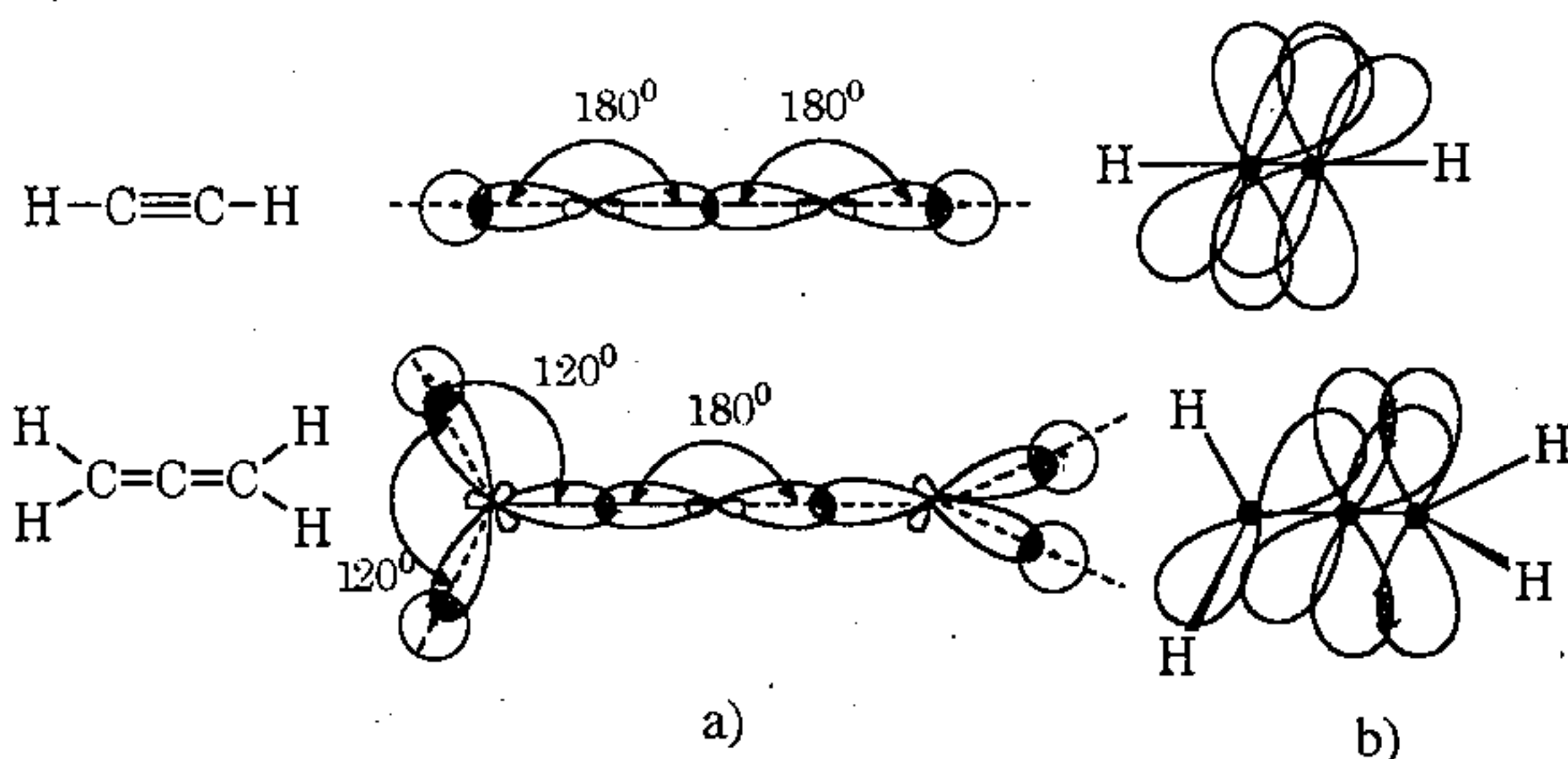
Hình 1.7 Sự hình thành liên kết σ (a) và liên kết π (b) trong phân tử etilen.

c) **Lai hoá sp** hay là **lai hoá đường thẳng**: Một obitan $2s$ tổ hợp với một obitan $2p$ tạo thành hai obitan lai hoá sp đồng nhất có trục đối xứng cùng nằm trên một đường thẳng (hình 1.8):



Hình 1.8 Sự lai hoá sp .

Các obitan sp sẽ xen phủ trực với obitan của hai nguyên tử khác tạo thành hai liên kết σ . Còn lại hai obitan chưa lai hoá $2p$ có trục đối xứng thẳng góc với nhau và cùng thẳng góc với trục đối xứng chung của hai obitan lai hoá sp , sẽ dùng để xen phủ bên với obitan chưa lai hoá của nguyên tử khác tạo nên những liên kết π (x. thí dụ ở hình 1.9).

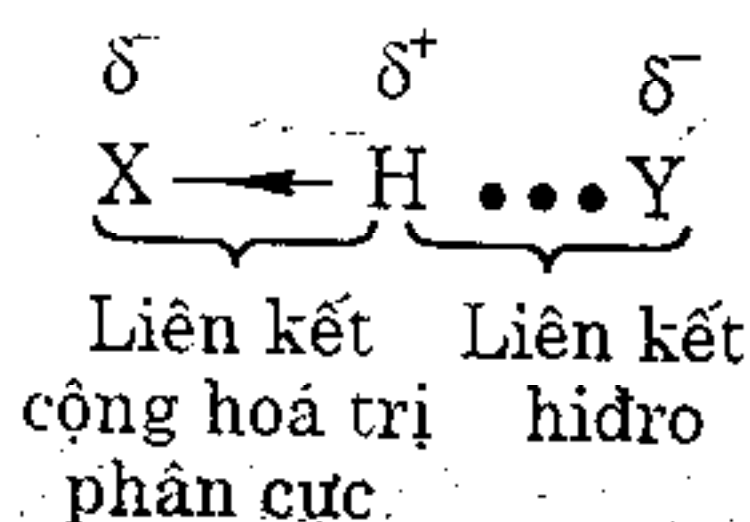


Hình 1.9 Sự hình thành liên kết σ (a) và liên kết π (b) trong các phân tử $CH\equiv CH$ (axetilen) và $CH_2=C=CH_2$ (anlen).

3. Liên kết hiđro

a) **Liên kết hiđro** được hình thành giữa nhóm $X^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$ phân cực và nguyên tử $Y^{\delta-}$ mang cặp electron tự do nhờ tương

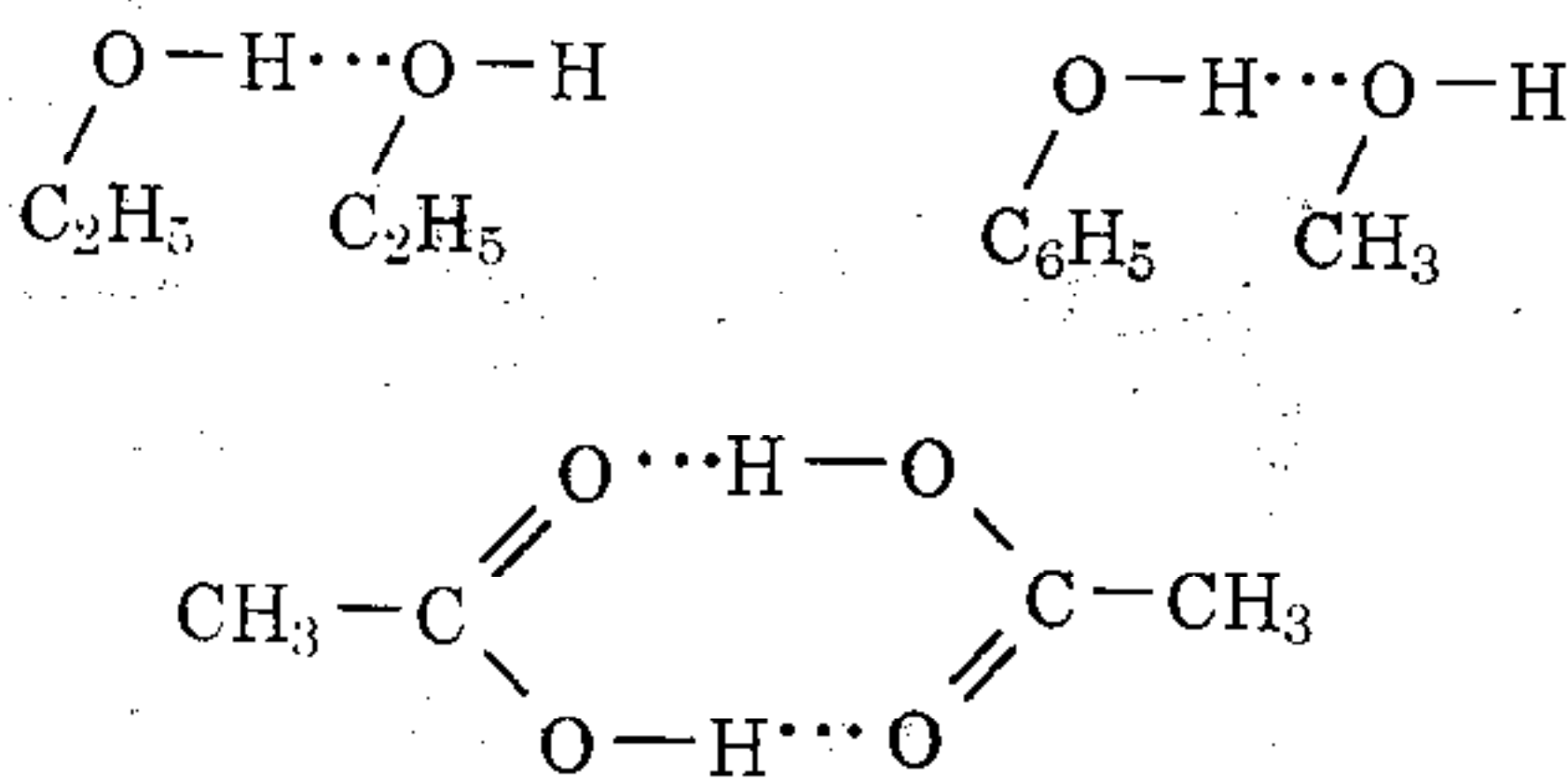
tác tính điện yếu (20-25kJ/mol):



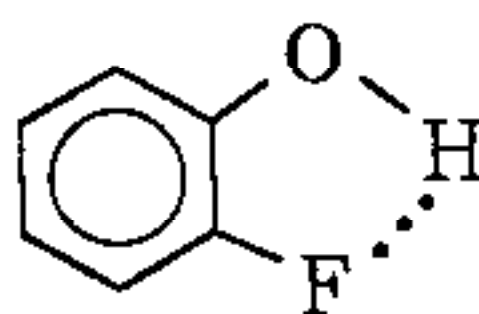
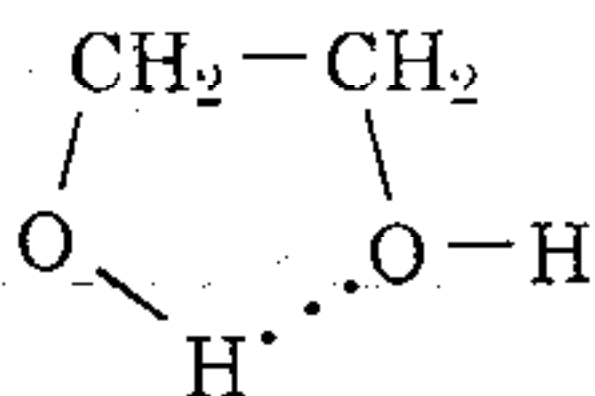
ở đây X cũng như Y thường là oxi, nitơ, flo. Liên kết X-H càng phân cực và khả năng nhường electron của Y càng lớn thì liên kết hiđro càng bền vững.

b) Người ta phân biệt hai loại liên kết hiđro:

Liên kết hiđro liên phân tử: Đó là liên kết giữa X-H và Y thuộc về hai phân tử riêng rẽ (giống nhau hoặc khác nhau). Thí dụ:



Liên kết hiđro nội phân tử: Đó là liên kết giữa X-H và Y của một phân tử. Thí dụ:



c) Sự có mặt của liên kết hidro gây ảnh hưởng đôi khi rất quan trọng đến tính chất của hợp chất hữu cơ:

– Liên kết hidro liên phân tử làm tăng mạnh nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy so với những chất có phân tử khối tương đương mà không có liên kết hidro hoặc chỉ có liên kết hidro nội phân tử. Thí dụ:

Hợp chất	M(g/mol)	t_s (°C)	t_{nc} (°C)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$	46	78	–
$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	46	-24	–
$\text{CH}_3\text{-SH}$	48	6	–
$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$	139	–	114
$o\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$	139	–	44

– Sự hình thành liên kết hidro giữa chất tan và dung môi làm tăng mạnh độ tan trong dung môi đó. Nhóm chức có khả năng tạo liên kết hidro với dung môi càng tăng thì độ tan của chất càng lớn, trái lại gốc hidrocacbon càng lớn độ tan của chất càng nhỏ. Thí dụ:

Hợp chất	M (g/mol)	Độ tan (g/100g H ₂ O)
C ₂ H ₅ -OH	46	∞
n-C ₄ H ₉ -OH	74	7,4
n-C ₆ H ₁₃ -OH	102	0,6
C ₆ H ₁₂ O ₆ (glucozơ)	180	83,0
n-C ₆ H ₁₄	86	0,01
CH ₃ COOH	60	∞
HCOOCH ₃	60	30

Chú ý rằng ngoài liên kết hiđro ra, giữa các phân tử hợp chất hữu cơ còn có thể có các lực liên kết yếu khác như lực hút lưỡng cực giữa các phân tử phân cực, lực hút Van de Van, v.v...

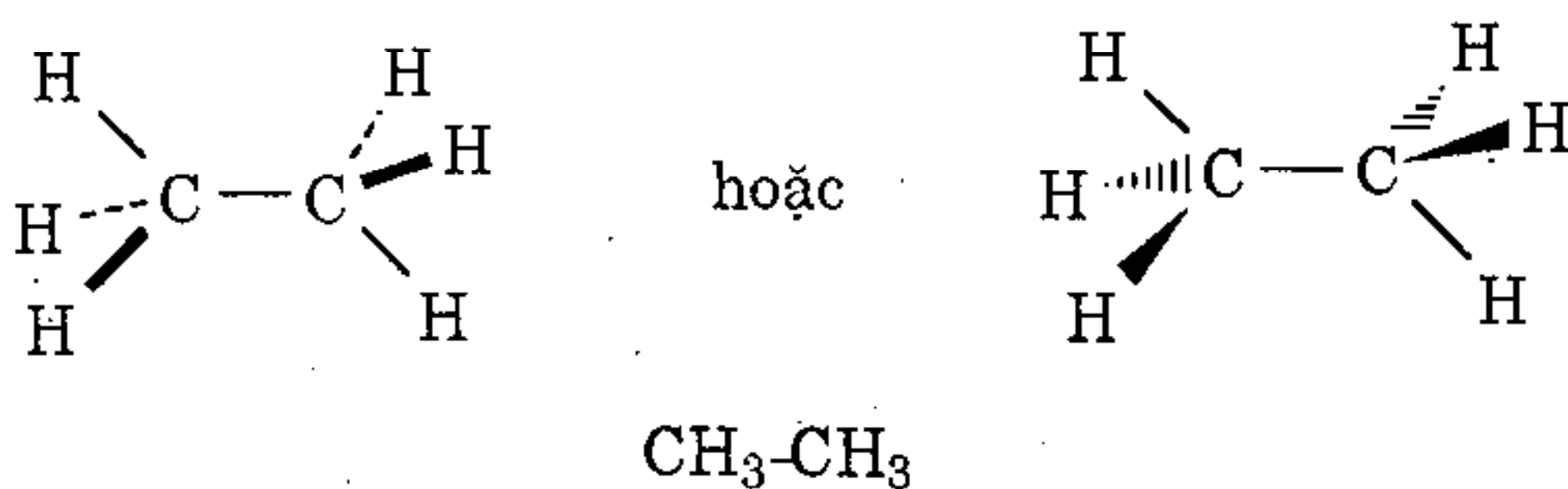
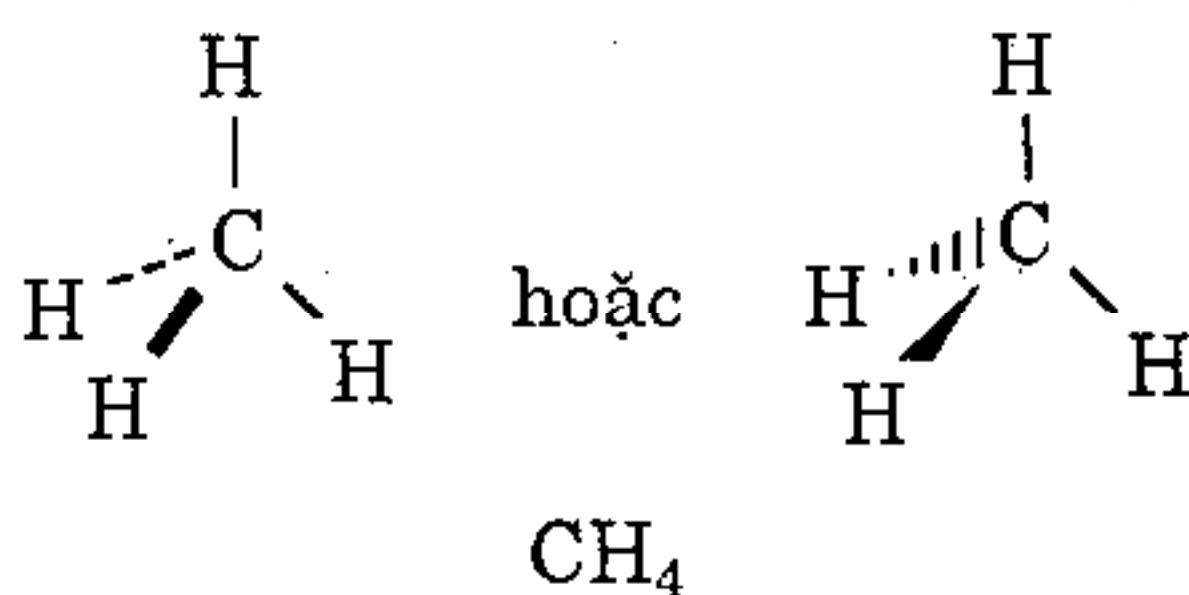
1.2.2 Cấu trúc không gian. Đồng phân lập thể

1. Khái niệm về cấu trúc không gian và các công thức mô tả cấu trúc không gian

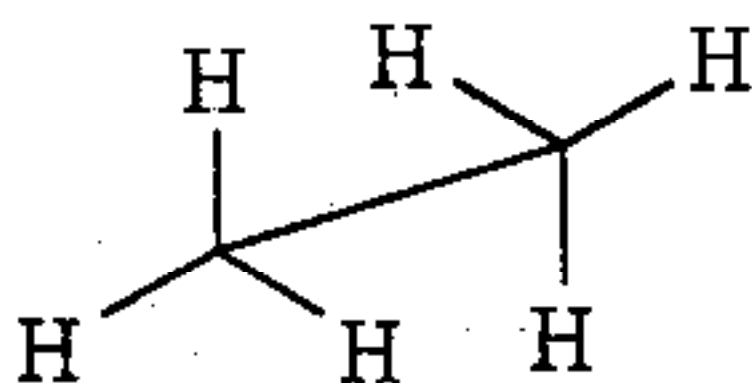
a) Ngay từ năm 1874, Lơ-Ben và Van-Hop đã đề ra giả thiết cho rằng trong phân tử hợp chất hữu cơ bốn hoá trị của nguyên tử cacbon no hướng về bốn đỉnh của một *tứ diện*, tức là trong không gian ba chiều, chứ không nằm trên một mặt phẳng. Giả thiết đó đã được xác nhận và giải thích nhờ hoá lượng tử và các thực nghiệm lí-hóa học. Để mô tả cấu trúc không gian của phân tử trên mặt phẳng giấy ta có thể dùng các công thức thích hợp như phối cảnh, Niumen, Fisor...

b) Trong *công thức phối cảnh* phân tử được mô tả trong

không gian ba chiều: các nét gạch liền bình thường (—) biểu diễn liên kết cộng hoá trị nằm trên mặt phẳng giấy; các nét gạch gián đoạn (----- hoặc \cdots) mô tả liên kết hướng về phía sau tờ giấy, tức là xa dần người quan sát; trái lại các nét gạch đậm (— hoặc \blacksquare) chỉ rõ những liên kết hướng về phía trước tờ giấy hay là tiến tới gần người quan sát. Thí dụ:

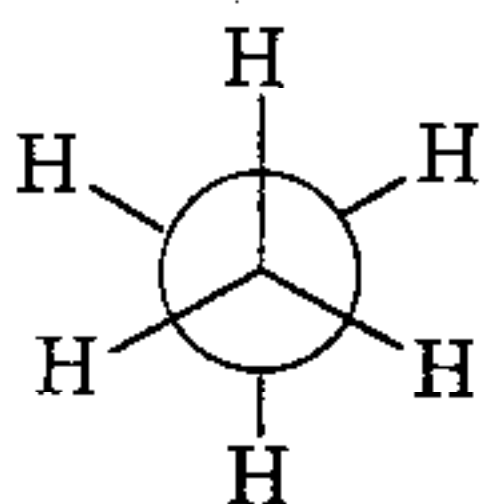


Có một dạng nữa của công thức phối cảnh thường chỉ dùng cho các phân tử có liên kết C-C là trung tâm. Theo cách biểu diễn này, phân tử được quan sát từ C bên trái nơi gần người quan sát; nguyên tử C được hình dung ở giao điểm của các liên kết; còn chính liên kết C-C được mô tả bằng một đường chéo từ trái sang phải và xa dần người quan sát. Thí dụ etan:

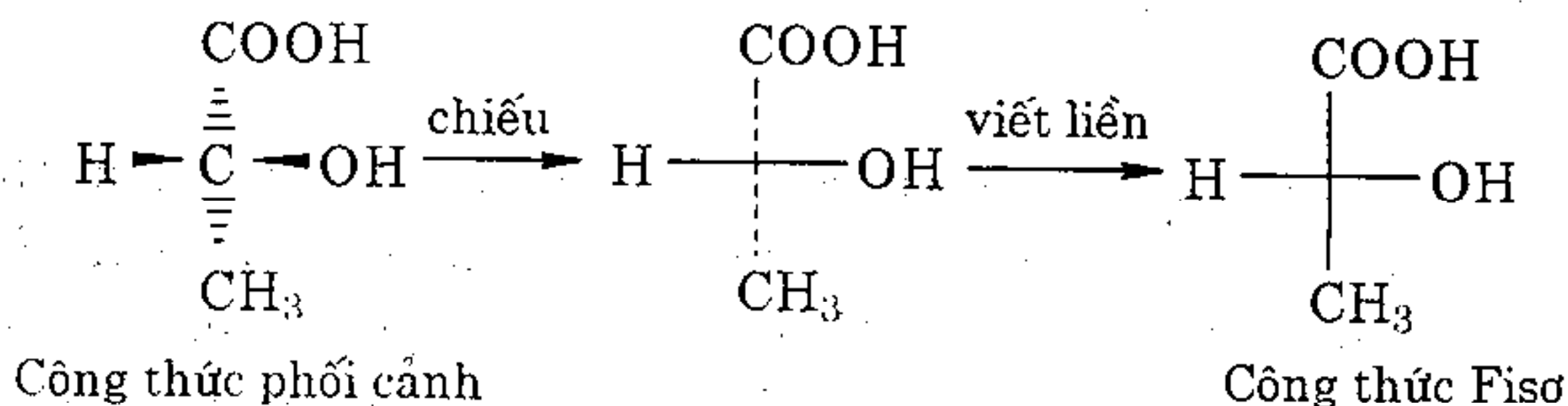


(Tại mỗi nguyên tử cacbon, H ở bên phải là gần người quan sát, H ở bên trái là xa, còn H ở trên đường thẳng đứng là ở giữa cùng với C).

c) Để biểu diễn bằng *công thức Niumen*, phân tử được nhìn theo dọc trục liên kết giữa hai nguyên tử C trung tâm; dùng một vòng tròn để biểu thị các nguyên tử đó đang che khuất nhau. Nguyên tử C thứ nhất ở gần người quan sát có ba liên kết gặp nhau ở tâm của vòng tròn và tạo nên những góc 120° . Nguyên tử C thứ hai bị che khuất nên ba liên kết xuất phát từ tâm của vòng tròn chỉ ló ra từ chu vi của vòng tròn đó. Thí dụ etan:

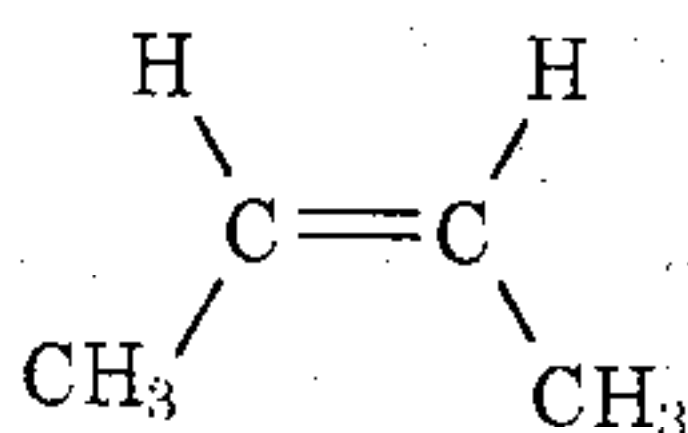


d) Khi lập *công thức chiếu Fiso*, người ta đặt phân tử sao cho các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử nối với C mà ở bên phải và bên trái người quan sát đều hướng về phía người quan sát; sau đó chiếu phân tử lên mặt phẳng giấy. Công thức mới thu được chính là công thức Fiso. Trong công thức này, bốn liên kết của nguyên tử C trung tâm được mô tả bằng hai nét gạch bình thường và thẳng góc với nhau (nguyên tử C nằm ở giao điểm) dù rằng các liên kết biểu thị bằng đường nằm ngang đều hướng về phía trước tờ giấy (lẽ ra được biểu thị bằng —) còn các liên kết biểu thị bằng đường thẳng đứng hướng về phía sau tờ giấy (lẽ ra được biểu thị bằng ---). Thí dụ $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$:



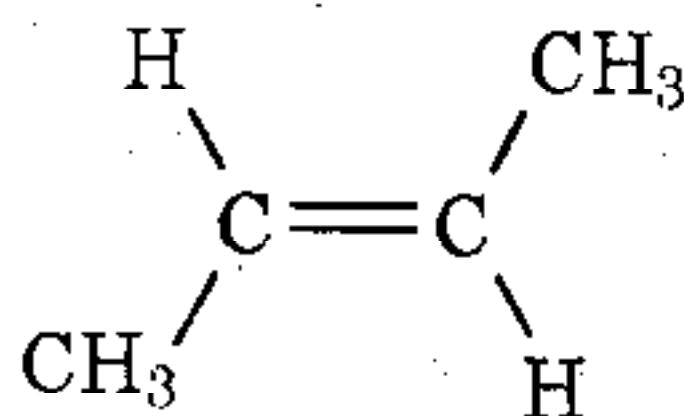
2. Đồng phân hình học

Đồng phân hình học là loại đồng phân không gian (hay đồng phân lập thể) gây nên bởi sự phân bố khác nhau của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử ở hai bên một bộ phận “cứng nhắc” như nối đôi, vòng no, v.v...Thí dụ:

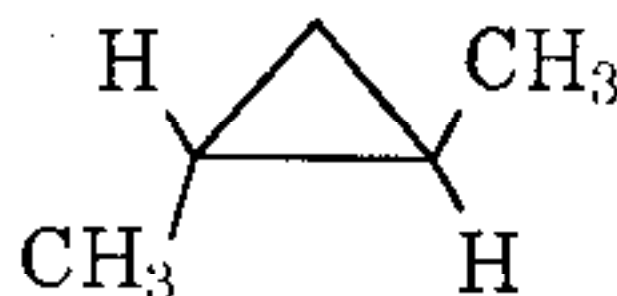
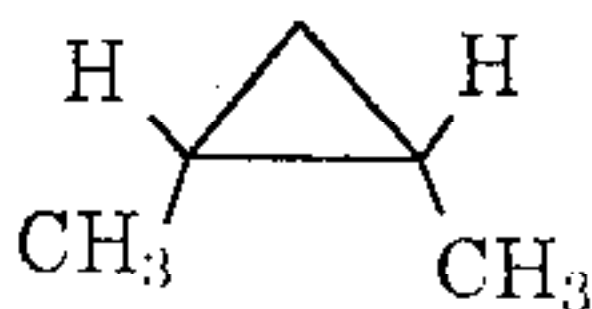


cis-Buten-2

và



trans-Buten-2



cis- và *trans*-1,2-Đimetylxiclopropan

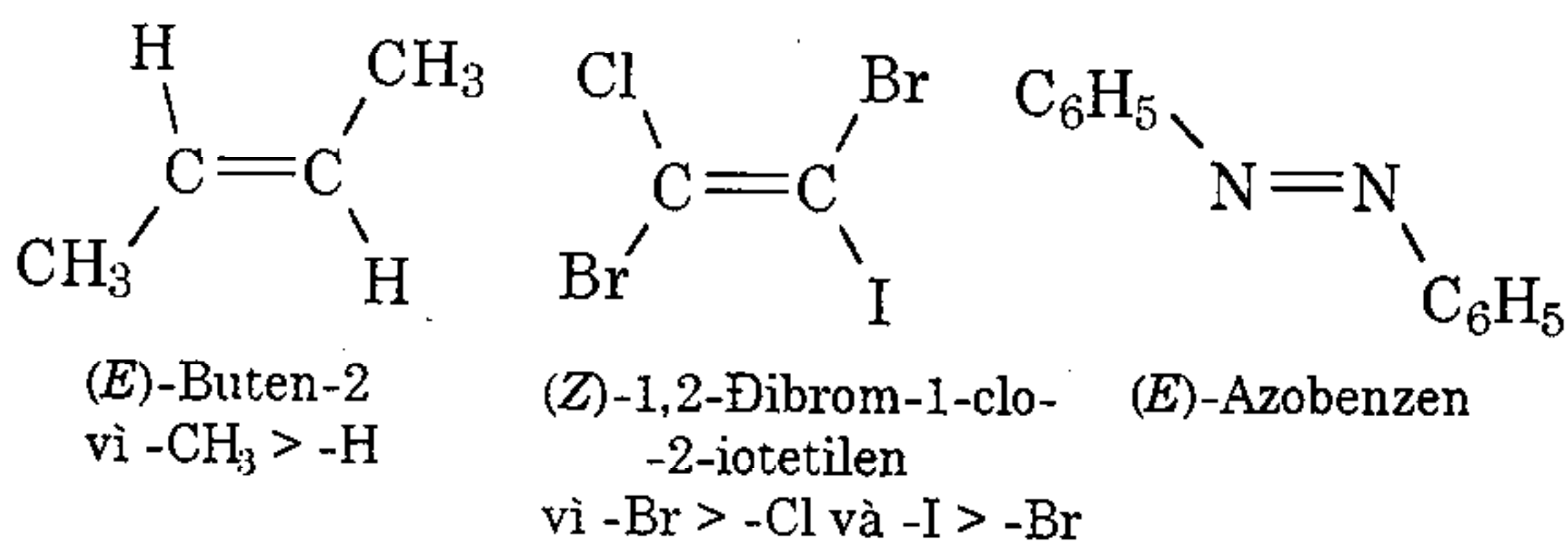
Điều kiện cần và đủ để xuất hiện đồng phân hình học là:

- Phân tử phải có liên kết đôi (một hay nhiều liên kết đôi) hoặc vòng no (như xiclopropan, xiclobutan...) coi đó là bộ phận “cứng nhắc” cản trở sự quay tự do của hai nguyên tử ở bộ phận đó.

– Ở mỗi nguyên tử cacbon của liên kết đôi và ở ít nhất hai nguyên tử cacbon của vòng no phải có hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau.

Nếu mỗi nguyên tử cacbon nói trên chỉ có một nhóm thế (xem hai thí dụ nêu ở trên) ta dễ dàng áp dụng *danh pháp cis-trans*: hai nhóm thế (thí dụ CH_3) ở cùng một phía là đồng phân *cis*; ngược lại khi chúng ở hai phía khác nhau ta có đồng phân *trans*.

Trong trường hợp mỗi nguyên tử cacbon nói trên có hai nhóm thế, khó áp dụng *danh pháp cis-trans*, ta phải dùng *danh pháp Z-E*. Theo *danh pháp* này, trước hết ta chọn cho mỗi nguyên tử cacbon một nguyên tử hay nhóm nguyên tử tương đối hơn cấp, dựa theo sự cao hơn về số thứ tự Z của nguyên tố (thí dụ $-\text{CH}_3 > -\text{H}$; $-\text{Br} > -\text{Cl}$; $-\text{OH} > -\text{NH}_2$...*xem thêm trang 35*), sau đó xem xét vị trí không gian của hai nhóm thế hơn cấp ở hai nguyên tử cacbon: nếu chúng ở cùng một phía ta có đồng phân *Z* (từ tiếng Đức *Zusammen* có nghĩa là “cùng”), trái lại nếu chúng ở khác phía nhau ta có đồng phân *E* (chữ cái đầu của *Entgegen* có nghĩa là “đối”). Thí dụ:



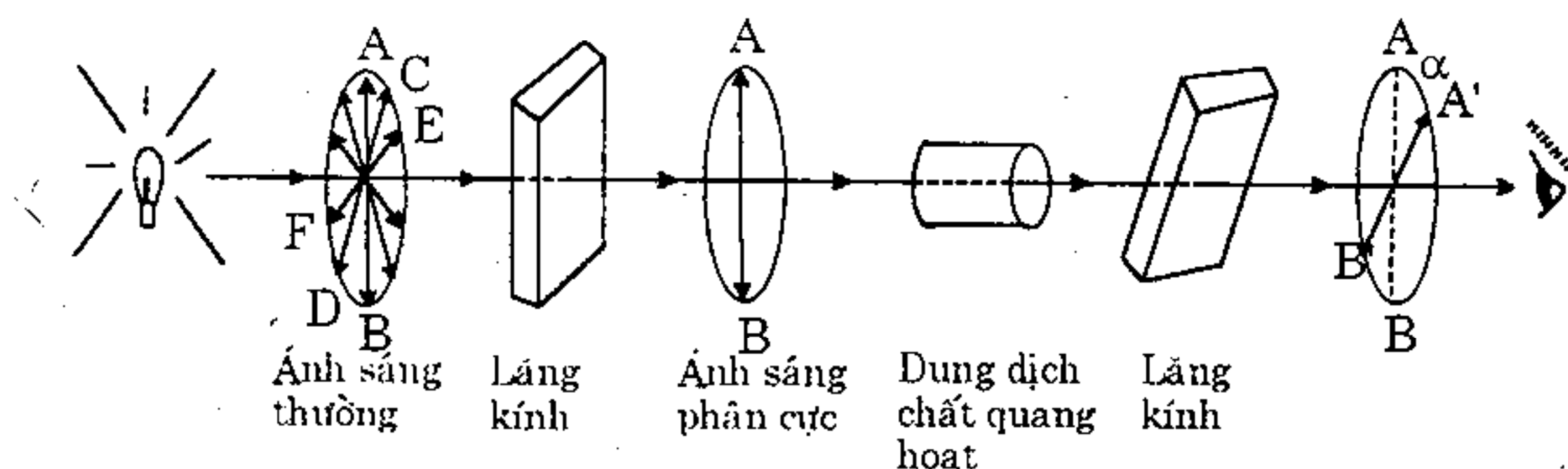
Hai chất đồng phân hình học của nhau có nhiều tính chất khác nhau, dựa theo đó ta có thể nhận dạng đồng phân. Thông thường đồng phân *trans* bền hơn đồng phân *cis*, và có nhiệt độ

nóng chảy cao hơn nhưng lại sôi ở nhiệt độ thấp hơn. Thí dụ *trans/cis*-buten-2 có $t_{nc}(^{\circ}\text{C})$ là -106/-139 và $t_s(^{\circ}\text{C})$ là 0,9/3,7.

3. Đồng phân quang học

Có những chất hữu cơ có khả năng làm quay mặt phẳng của ánh sáng phân cực một góc α nào đó. Đó là những **chất quang hoạt** và tính chất đó được gọi là **tính quang hoạt**.

Ánh sáng phân cực là ánh sáng chỉ có dao động trên một mặt phẳng nhất định, nó khác với ánh sáng thường có dao động trên mọi mặt phẳng thẳng góc với phương truyền (x. hình 1.10).



Hình 1.10 Ánh sáng phân cực và sơ đồ phân cực kế.

Tính quang hoạt được xác định bằng **độ quay cực riêng** $[\alpha]$ theo biểu thức:

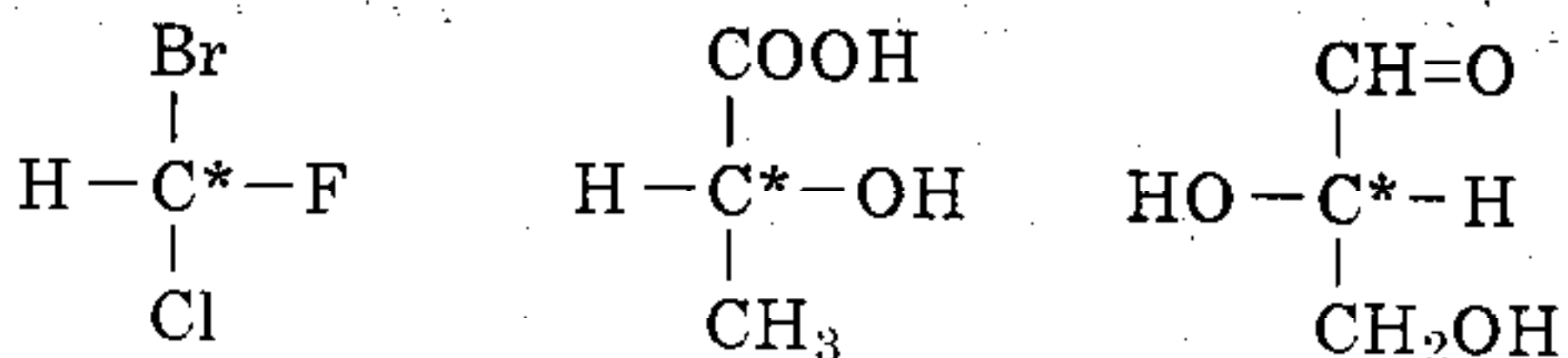
$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha \cdot V}{l \cdot a}$$

trong đó α là góc quay đo được trên máy (gọi là **phân cực kế**) đối với dung dịch chất quang hoạt có bề dày để ánh sáng phân cực đi qua là l dm chứa a gam chất quang hoạt trong V ml dung dịch. Phép đo α được thực hiện ở nhiệt độ t với ánh sáng có bước sóng λ (thường người ta dùng ánh sáng D của đèn hơi natri có $\lambda = 589,3\text{nm}$).

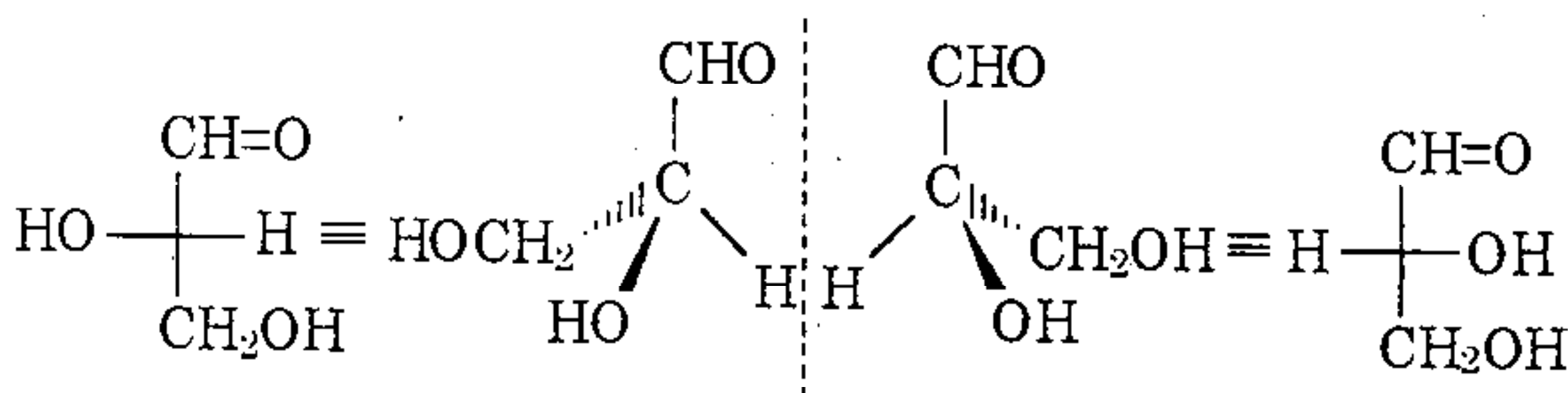
Điều kiện xuất hiện tính quang hoạt là phân tử có **yếu tố không trùng vật - ảnh (chirality)**. Khi có yếu tố này một phân tử và ảnh gương của nó không thể lồng khít vào nhau bằng các

phép tịnh tiến và quay, tương tự như quan hệ giữa hai bàn tay của một người bình thường.

Yếu tố không trùng vật-ảnh quan trọng và phổ biến nhất là *nguyên tử cacbon bất đối*, kí hiệu C^* . Đó là nguyên tử cacbon nối với bốn nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác nhau C^*abcd ($a \neq b \neq c \neq d$). Thí dụ:



Khi trong phân tử có một nguyên tử C^* , phân tử có thể tồn tại ở hai dạng đối xứng nhau qua mặt phẳng gương và không thể lồng chập vào nhau được: một dạng làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực sang bên phải một góc $+\alpha^\circ$, còn dạng kia làm quay sang bên trái $-\alpha^\circ$. Đó là hai *chất đối quang* hay *enantiome*. Hai chất đối quang là trường hợp điển hình của đồng phân quang học; chúng có các tính chất lí-hoá thông thường giống nhau, chỉ khác nhau ở dấu của $[\alpha]$ và hoạt tính sinh học. Thí dụ:



(-)- Glixerandehit

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -8,70^\circ$$

(+)- Glixerandehit

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +8,70^\circ$$

Tập hợp hai chất đối quang với số mol như nhau được gọi là *biến thể raxemic*. Do sự bù trừ về $[\alpha]$, biến thể raxemic không có

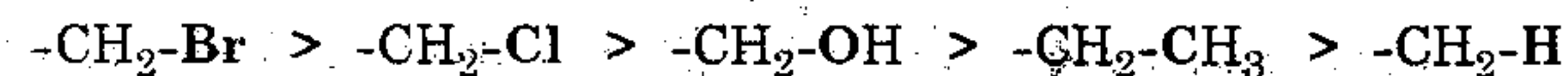
tính quang hoạt. Thí dụ:

50%(+)- Glixerandehit + 50%(-)- Glixerandehit = (\pm)- Glixerandehit

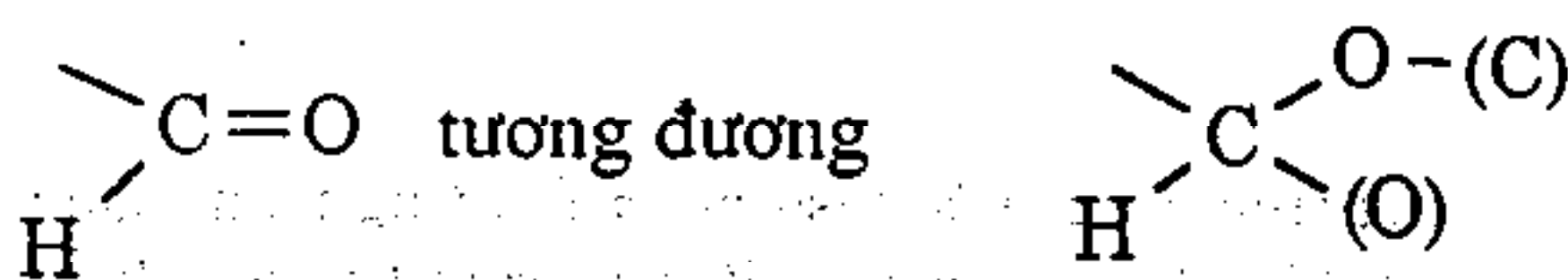
$$[\alpha]_D^{25} = +8,70^\circ \quad [\alpha]_D^{25} = -8,70^\circ \quad [\alpha]_D^{25} = 0^\circ$$

Để phân biệt hai chất đối quang ta có thể dùng các dấu (+) và (-) như trên (dựa theo dấu của góc quay α), hoặc đã có thời dùng các kí hiệu *d* (xuất phát từ *dextrum* nghĩa là bên phải) và *l* (xuất phát từ *laevum* nghĩa là bên trái) và hiện nay dùng rất phổ biến trong hóa học glucit các kí hiệu *D* (ám chỉ nhóm OH ở nguyên tử C* cuối cùng hướng về bên phải trong công thức phẳng ở trên) và *L* (khi nhóm OH đó hướng về bên trái). Ngoài ra người ta rất hay dùng các kí hiệu *R* và *S* như sẽ nêu dưới đây.

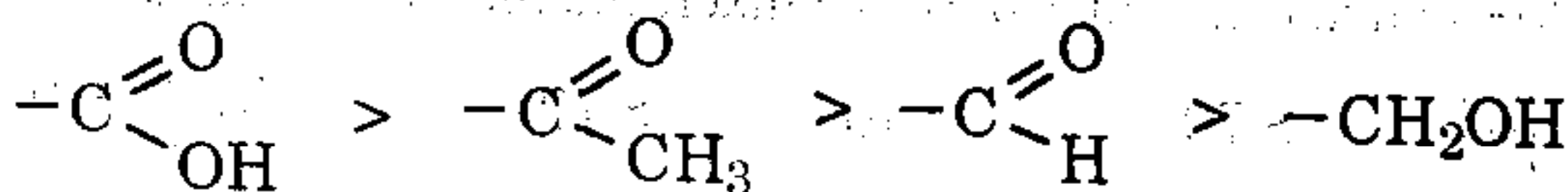
Để gọi tên cấu hình của một đồng phân quang học theo hệ danh pháp *R,S* trước hết người ta sắp xếp bốn nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử ở C* theo trình tự giảm dần độ hơn cấp $a > b > c > d$ dựa theo sự giảm số thứ tự Z của nguyên tử trực tiếp nối với C* (gọi là nguyên tử ở vòng I) như ở đồng phân hình học. Nếu nguyên tử ở vòng I giống nhau (thí dụ cùng là C) thì xét đến số thứ tự của nguyên tử ở vòng II. Thí dụ:



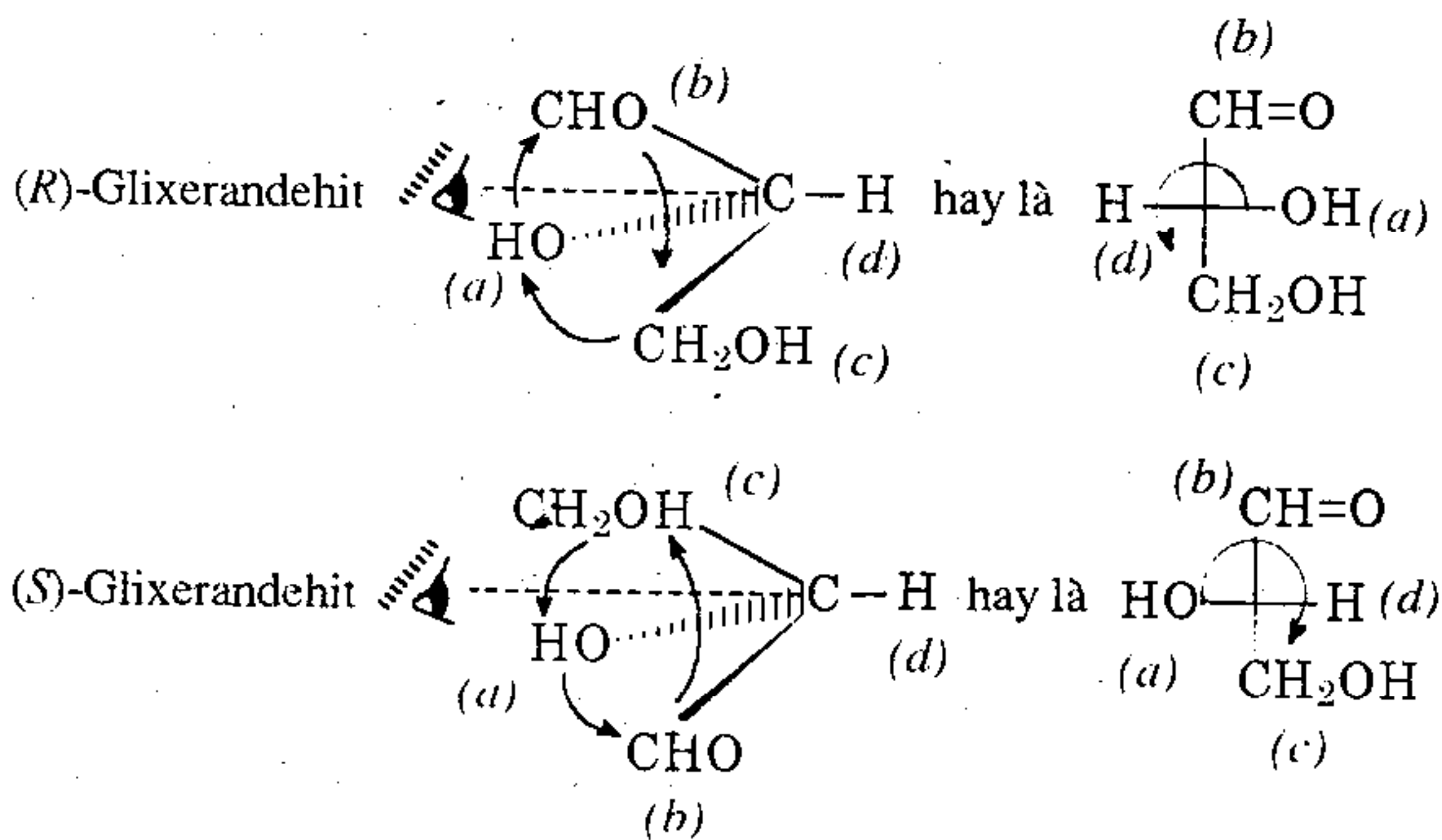
Khi ấy những nguyên tử mang nối đôi hoặc nối ba được coi như tương đương hai hoặc ba nguyên tử mang nối đơn. Thí dụ:



Vì vậy ta có thứ tự:



Sau khi đã so sánh độ hơn cấp thấy $a > b > c > d$ ta nhìn phân tử theo dọc hướng $\text{C}^* - d$, nếu thấy thứ tự $a > b > c$ đi theo chiều kim đồng hồ ta nói rằng phân tử có *cấu hình R* (từ Latin *Rectus* nghĩa là “phải”), trái lại nếu trình tự đó ngược với chiều kim đồng hồ phân tử có *cấu hình S* (từ Latin *Sinister* nghĩa là “trái”). Thí dụ $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}=\text{O}$ có $-\text{OH}(a) > -\text{CH}=\text{O}(b) > -\text{CH}_2\text{OH}(c) > -\text{H}(d)$



Chú ý rằng trên công thức Fischer mà d ở đường nằm ngang thì trình tự $a > b > c$ trái chiều kim đồng hồ mới là *R*, còn trình tự theo chiều kim đồng hồ lại là *S*.

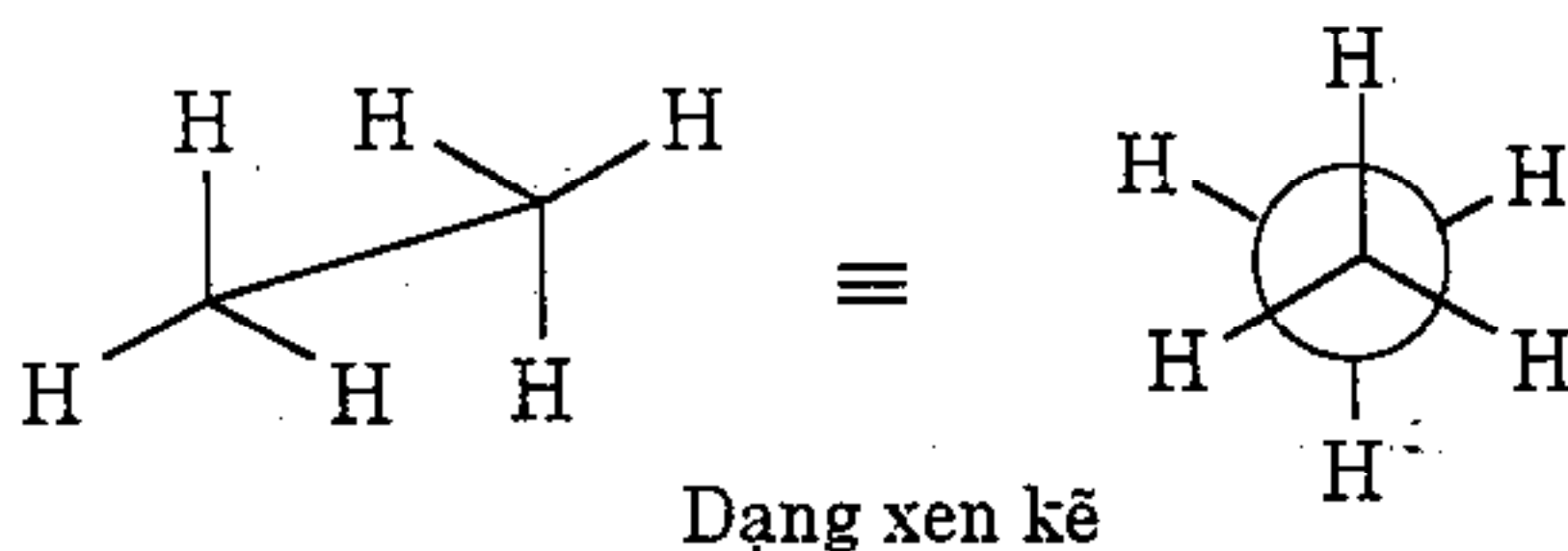
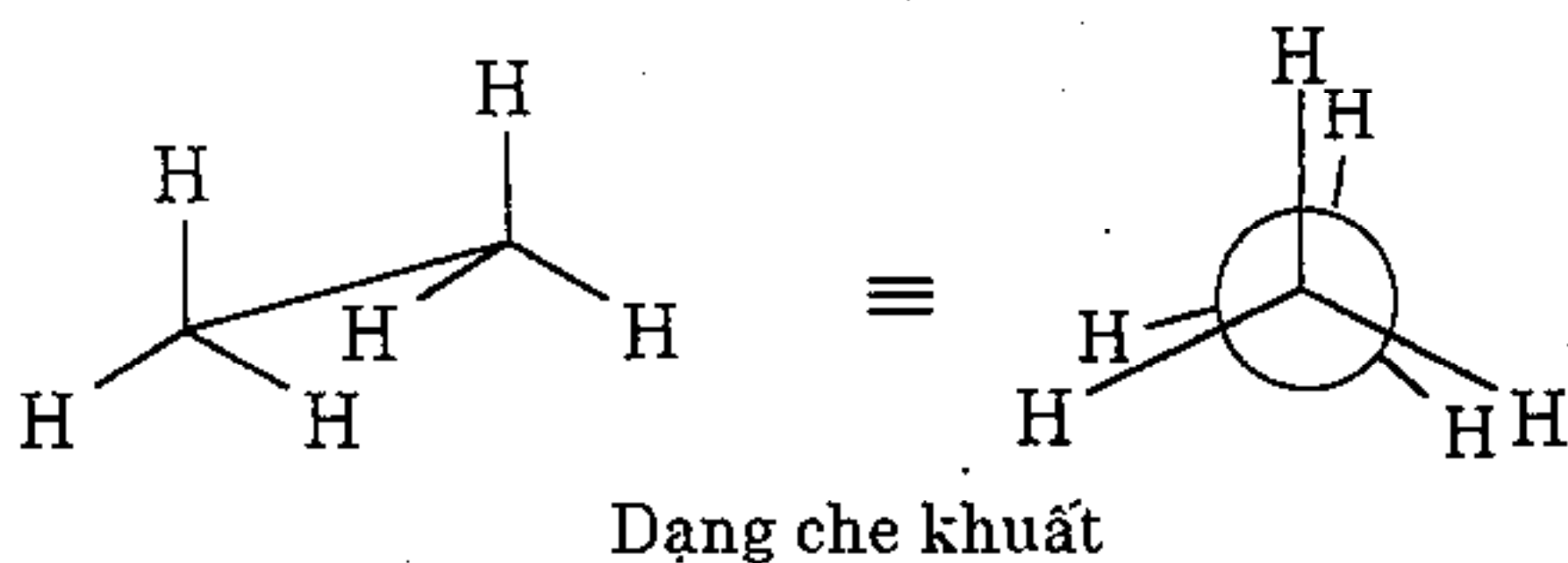
Số lượng đồng phân quang học phụ thuộc vào số nguyên tử C^* trong phân tử. Nếu có n nguyên tử C^* khác nhau sẽ có 2^n đồng phân quang học.

4. Cấu dạng

Xét phân tử CH_3-CH_3 ta thấy rằng liên kết C-C được hình thành do sự xen phủ trục các obitan sp^3 , do đó mỗi nhóm CH_3 có thể xoay xung quanh trục liên kết đó tạo nên vô vàn dạng hình học khác nhau với thế năng khác nhau. Những dạng không gian đó được gọi là những *cấu dạng* của etan, trong số đó có hai cấu dạng đặc trưng nhất:

Một là *dạng che khuất*, dạng này *rất không bền* vì các nguyên tử hydro thuộc hai cacbon khác nhau ở rất gần nhau và đẩy nhau.

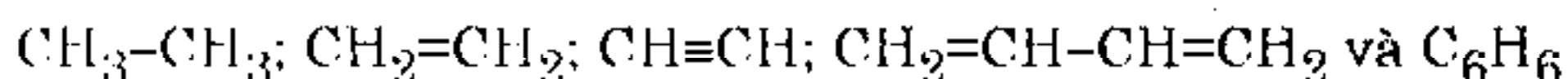
Hai là *dạng xen kẽ*, dạng này *bền nhất* vì các nguyên tử hydro ở xa nhau.



Số cấu dạng xen kẽ (bên) và số cấu dạng che khuất (không bên) của một chất có thể nhiều hơn. Thí dụ, nếu nhìn phân tử $^1\text{CH}_3 - ^2\text{CH}_2 - ^3\text{CH}_2 - ^4\text{CH}_3$ dọc theo trục liên kết $^2\text{C} - ^3\text{C}$ ta thấy có hai cấu dạng xen kẽ điển hình và hai cấu dạng che khuất (x. 2.1.1). Cấu dạng của các hợp chất vòng no khá phức tạp (x. 2.1.1).

Bài tập

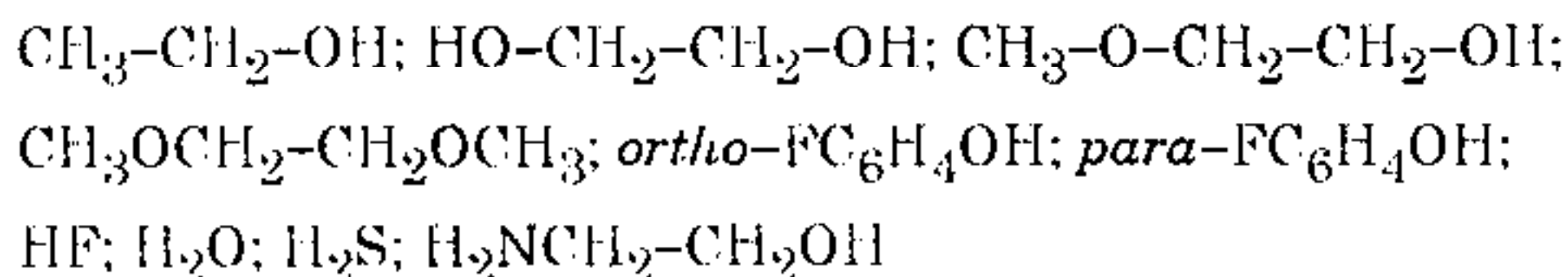
1.5 Bản chất của liên kết cộng hoá trị là gì? Hãy trình bày bằng hình vẽ theo quan niệm hiện đại sự hình thành các liên kết cộng hoá trị trong mỗi phân tử sau đây:



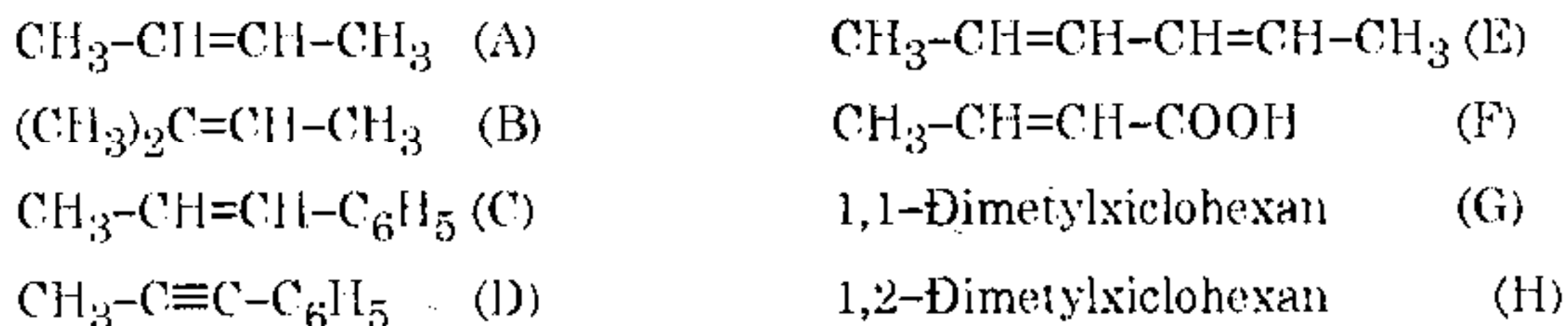
1.6 a) Bản chất của liên kết hiđro là gì? Nêu thí dụ minh hoạ.

b) Trình bày bằng công thức cấu tạo liên kết hiđro giữa các phân tử trong trường hợp: metanol; axit axetic; dung dịch phenol trong etanol.

1.7 Trình bày liên kết hiđro (nếu có) trong mỗi chất sau đây:



1.8 a) Viết công thức cấu trúc các đồng phân hình học (nếu có) trong mỗi trường hợp sau:



b) Khái quát hoá điều kiện cần và đủ để xuất hiện đồng phân hình học.

1.9 a) Nguyên tử cacbon bất đối xứng là gì? Điều kiện xuất hiện đồng phân

quang học là gì? Nêu thí dụ minh hoạ.

b) Chất nào dưới đây có thể có đồng phân quang học? Số lượng đồng phân là bao nhiêu?

- | | |
|--|---|
| $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$ (A) | $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ (E) |
| $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$ (B) | $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)COOH}$ (F) |
| $\text{CH}_3\text{CHBr-CHBrCH}_3$ (C) | $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$ (G) |
| $\text{CH}_3\text{CHBr-CHBrCH}_2\text{CH}_3$ (D) | $\text{HOCH}_2\text{-(CHOH)}_4\text{CH=O}$ (H) |

1.10 Cấu dạng là gì? Viết công thức cấu dạng bền của các phân tử etan; propan; butan; isopentan; 1,2-đicloetan.

1.3 KHÁI NIỆM VỀ MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHỔ KHẢO SÁT CẤU TRÚC PHÂN TỬ

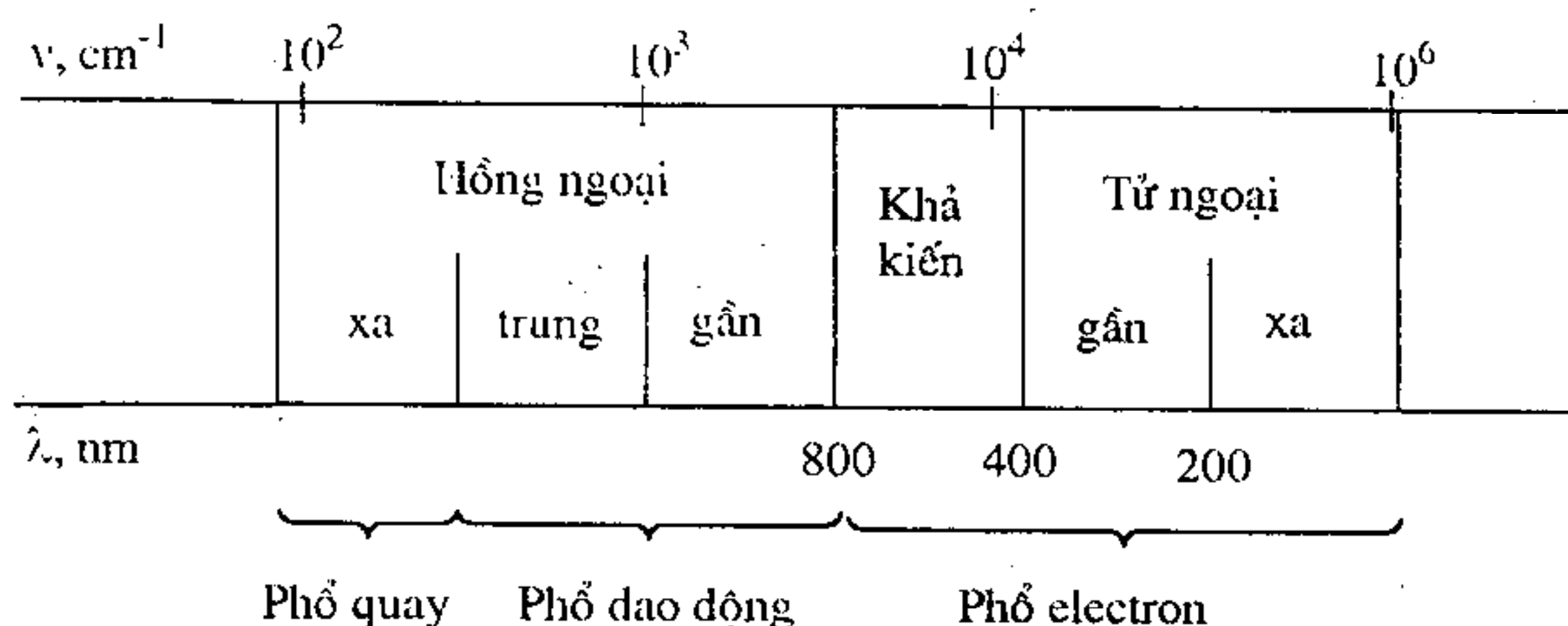
Hóa học hữu cơ hiện nay đang sử dụng ngày càng rộng rãi các phương pháp vật lý để phân tích và khảo sát cấu trúc chất hữu cơ. Những phương pháp này có nhiều ưu điểm:

- Có khả năng cung cấp những thông tin phong phú và chính xác về cấu trúc phân tử;
- Có thể phân tích định tính và cả định lượng trong nhiều trường hợp;
- Chỉ tốn lượng rất nhỏ chất mẫu và nhiều khi còn thu hồi được chất mẫu;
- Cho kết quả rất mau lẹ;
- Có thể ghi được kết quả nhờ các thiết bị tự động hoá, v.v...

Ngoài những phương pháp xác định các hằng số vật lý thông thường, như nhiệt độ nóng chảy (t_{nc}), nhiệt độ sôi (t_s), chiết suất (n), độ quay cực (α), momen lưỡng cực (μ), ... và những phương pháp mà thiết bị chưa được phổ biến rộng rãi ở ta như phân tích tia X, khối phổ.... người ta hay sử dụng tổ hợp các phương pháp phổ electron, phổ dao động và phổ cộng hưởng từ hạt nhân.

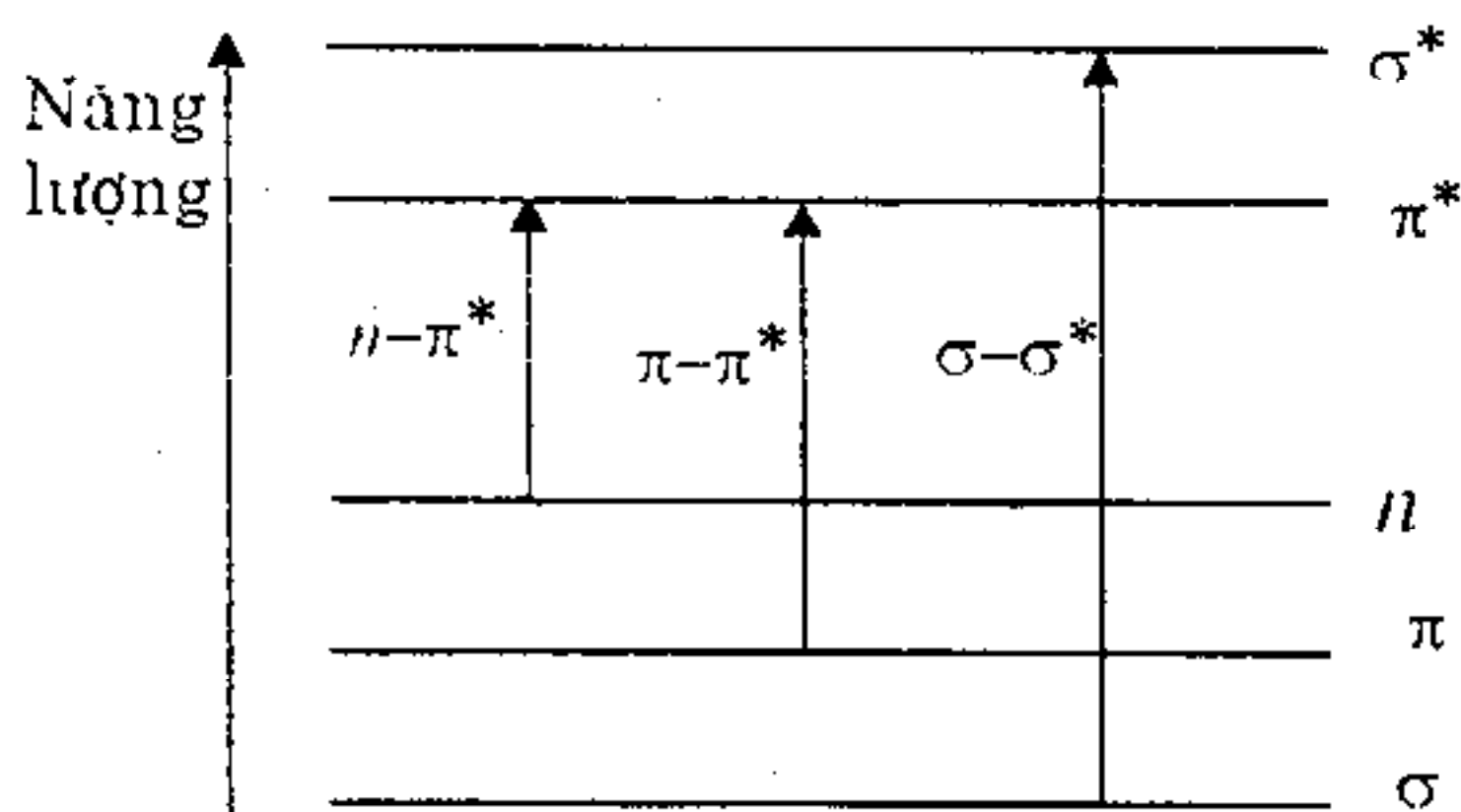
1.3.1 Khái niệm về quang phổ điện từ

Khi cho các bức xạ điện từ (các tia hồng ngoại, tử ngoại và khả kiến...) đi qua chất hữu cơ sẽ xảy ra sự hấp thụ một phần hay toàn phần các tia đó, tùy theo năng lượng bức xạ và cấu trúc hợp chất hữu cơ. Năng lượng được hấp thụ có thể kích thích sự chuyển năng lượng electron từ mức thấp lên mức cao (phổ electron) và cũng có thể gây nên sự dao động (phổ dao động) và sự quay (phổ quay) của các nguyên tử và nhóm nguyên tử. Sau đây là một số vùng phổ với bước sóng λ (nm) và số sóng ν (cm^{-1}) tương ứng:

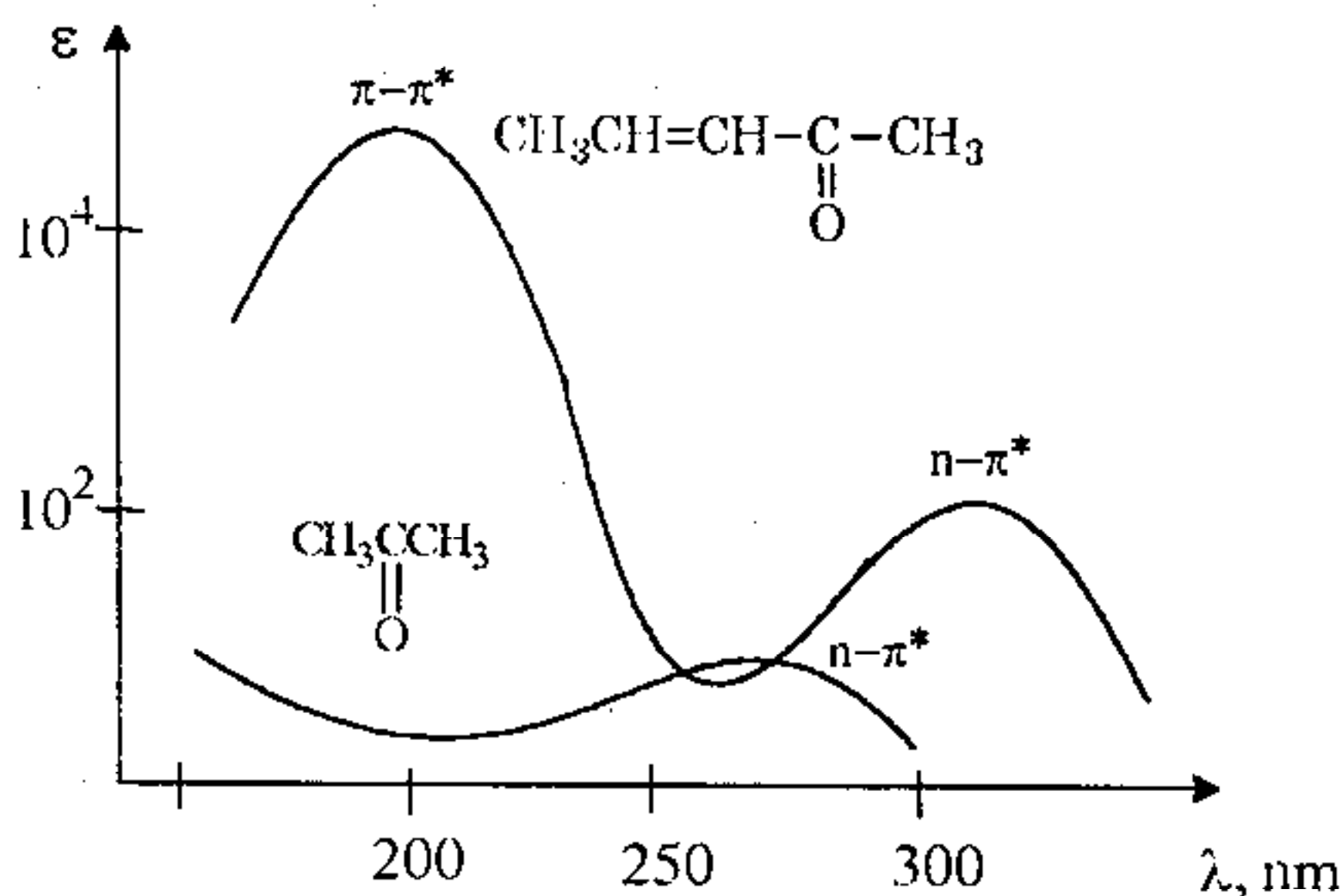


1.3.2 Phương pháp phổ electron

Phổ electron (tử ngoại và khả kiến) có nguồn gốc là sự chuyển mức năng lượng electron từ trạng thái liên kết lên trạng thái phản liên kết hay là trạng thái kích thích (trạng thái này được kí hiệu bằng dấu * ghi ở góc trên của kí hiệu electron):



Phổ electron được đặc trưng bằng hai đại lượng chính: vị trí của cực đại hấp thụ (λ_{max} , nm) và cường độ hấp thụ (ϵ); những đặc trưng này thường được thể hiện trên một đường cong hấp thụ (x. hình 1.11).



Hình 1.11 Đường cong hấp thụ của axeton và 3-pentenon-2.

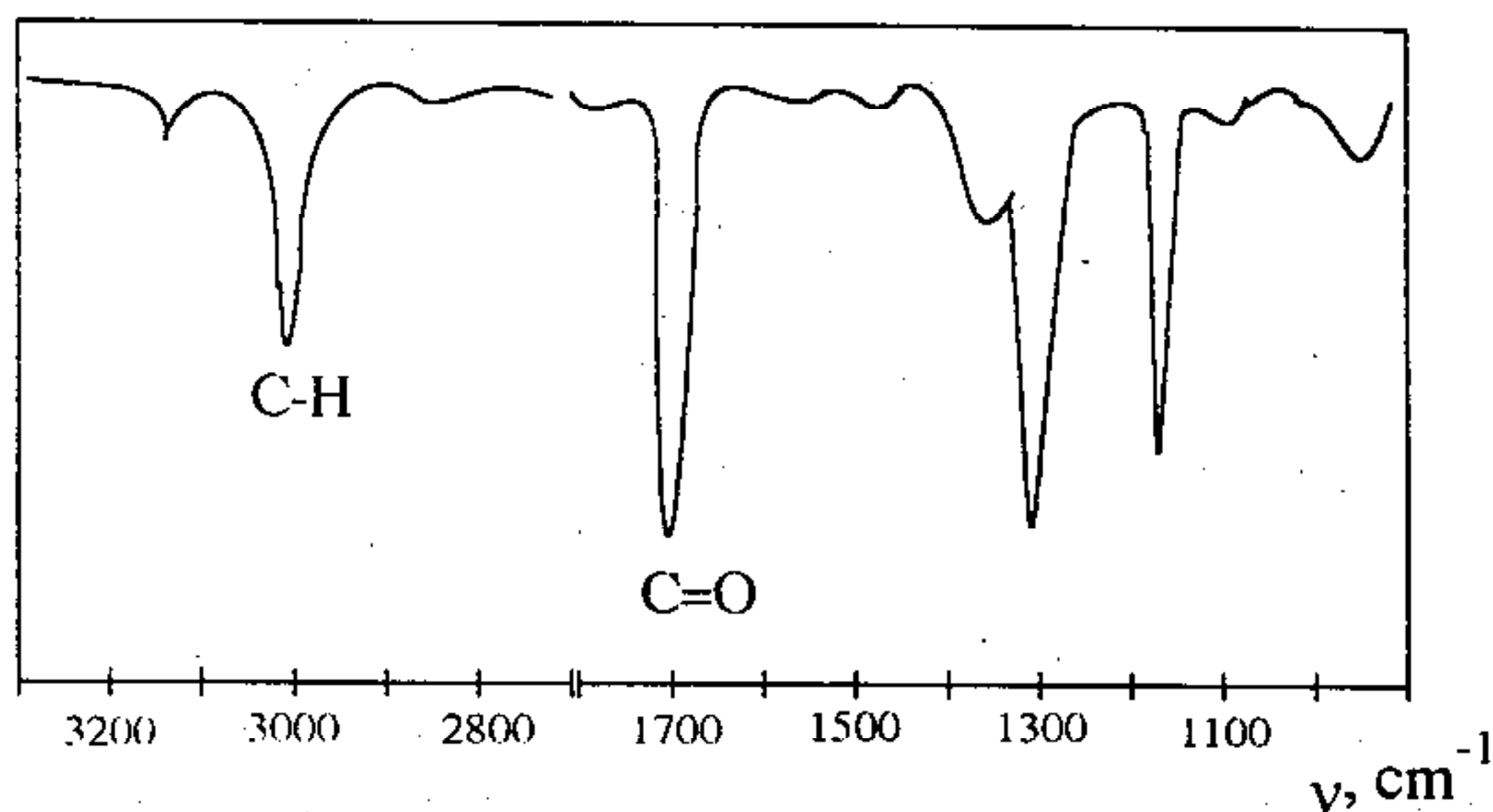
Sự kích thích các electron σ rất khó khăn, đòi hỏi năng lượng cao nên chỉ xuất hiện cực đại ở vùng tử ngoại xa với λ_{max} rất nhỏ ($< 200\text{nm}$) với xác suất rất thấp (ϵ rất nhỏ). Trong khi đó các electron π dễ kích thích hơn nhiều nên thường biểu hiện ở vùng tử ngoại gần ($200\text{--}400\text{nm}$) hoặc vùng khả kiến ($400\text{--}750\text{nm}$) với ϵ rất lớn. Còn các

chuyển mức $n-\pi$ tuy có λ_{\max} không nhỏ, song ϵ lại rất nhỏ. Những hệ liên hợp với nhiều nối đôi đều có λ_{\max} lớn và ϵ cũng lớn. Thí dụ $\lambda_{\max}(\text{nm})(\epsilon)$ của một số hidrocarbon không no: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 180nm (10.000); $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 217nm (21.000); $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 258nm (35.000).

1.3.3 Phương pháp phổ hồng ngoại

Vùng hồng ngoại được khảo sát bằng các máy thông thường có số sóng từ 500 cm^{-1} đến 5000 cm^{-1} .

Phổ hồng ngoại của một hợp chất được ghi một cách tự động dưới dạng một giản đồ, tại đó có các cực đại hấp thụ (các cực đại) ứng với những dao động đặc trưng của một nhóm nguyên tử hay một liên kết nhất định (x. hình 1.12).



Hình 1.12 Phổ hồng ngoại của axeton CH_3COCH_3 .

Sau đây là giá trị dao động đặc trưng của một số liên kết:

C-H	ankan	2960–2850 cm^{-1}	C=O	and-xet.	1740–1700 cm^{-1}
C-H	anken	3050–3020	C=O	xet.không no	1685–1665
C-H	aren	3100–3000	O-H	ancol	
C-H	ankin	~3300	không liên kết hiđro		3650–3590
C≡C	ankin	2260–2220	có liên kết hiđro		3590–3200 (rộng)
C=C	anken	1680–1620	O-H	axit	3000–2500 (rộng)
C=C	aren	1600–1450			

Căn cứ vào phổ đồ hồng ngoại (do máy tự động ghi) đối chiếu với các dao động đặc trưng của các liên kết, ta có thể nhận ra sự có mặt các liên kết trong phân tử.

1.3.4 Phương pháp phổ cộng hưởng từ proton

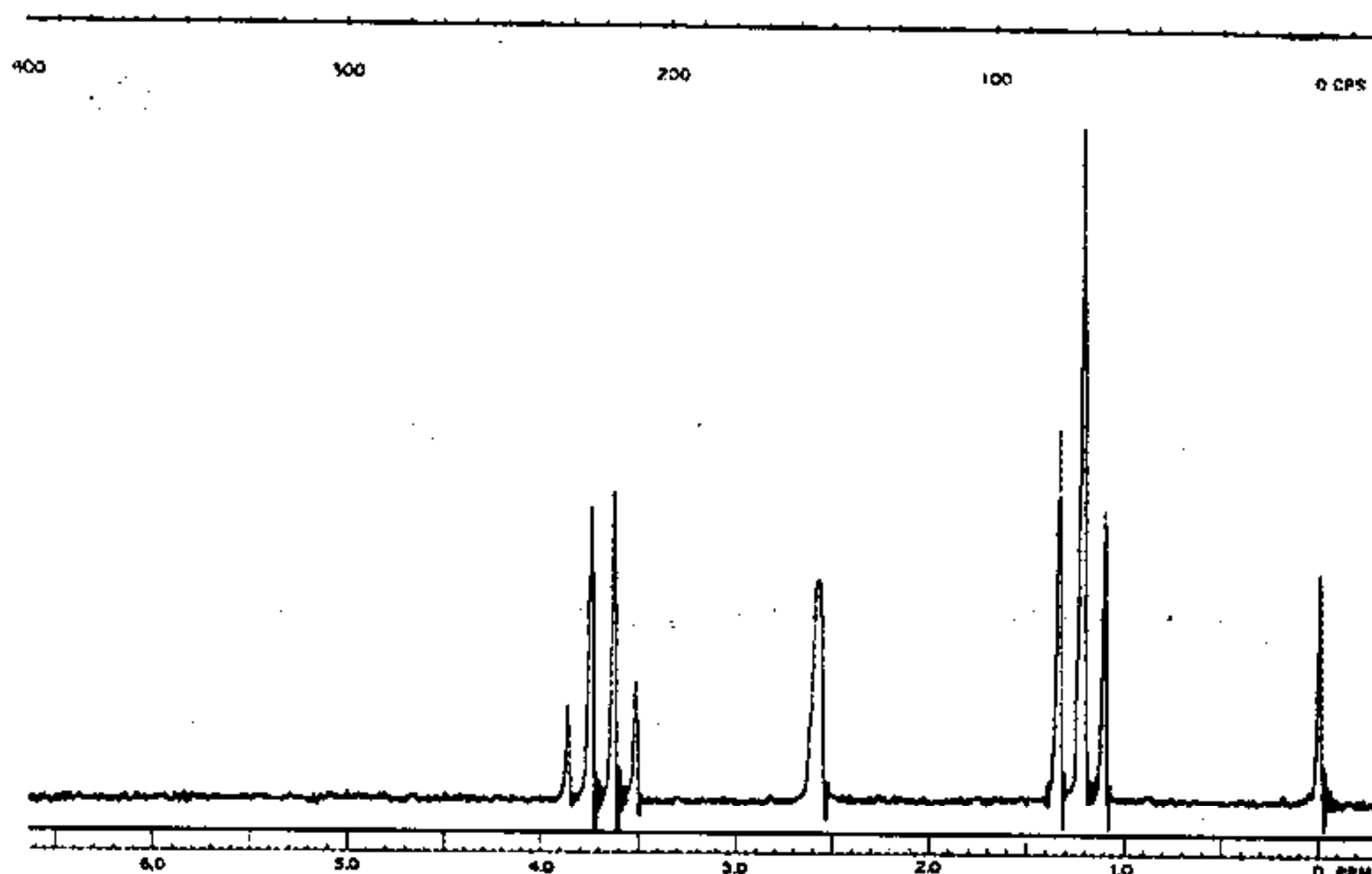
Hạt nhân của nguyên tử ^1H và một số nguyên tử khác như ^{13}C , ^{19}F ,...có momen từ. Nếu đặt proton chẳng hạn trong từ trường không đổi thì momen từ của nó có thể định hướng cùng chiều hay ngược chiều với từ trường. Đó là vì spin hạt nhân có tính chất lượng tử với các số lượng tử $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$.

Để chuyển proton từ trạng thái năng lượng thấp lên trạng thái năng lượng cao cần cung cấp cho proton năng lượng $\Delta E = \gamma h H / 2\pi$, trong đó γ và h là những hằng số, H là cường độ từ trường.

Trong phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân cũng như các phương pháp phổ khác dựa trên sự hấp thụ các tia điện từ ta có biểu thức $\Delta E = h\nu$, từ đó suy ra $\nu = \gamma H / 2\pi$.

Để nhận được tín hiệu hấp thụ cộng hưởng từ hạt nhân phải giữ cho ν không đổi và cho H biến thiên, nhờ đó nhận được đường cong hấp thụ, từ đó thu được những đại lượng cơ bản của phổ cộng hưởng

từ hạt nhân là *độ chuyển dịch hóa học δ* (ppm trong tiếng Anh hay pt trong tiếng Việt nghĩa là phần triệu) và *hằng số tương tác spin-spin J* (Hz). Trên hình 1.13 ghi phổ cộng hưởng từ hạt nhân của etanol.



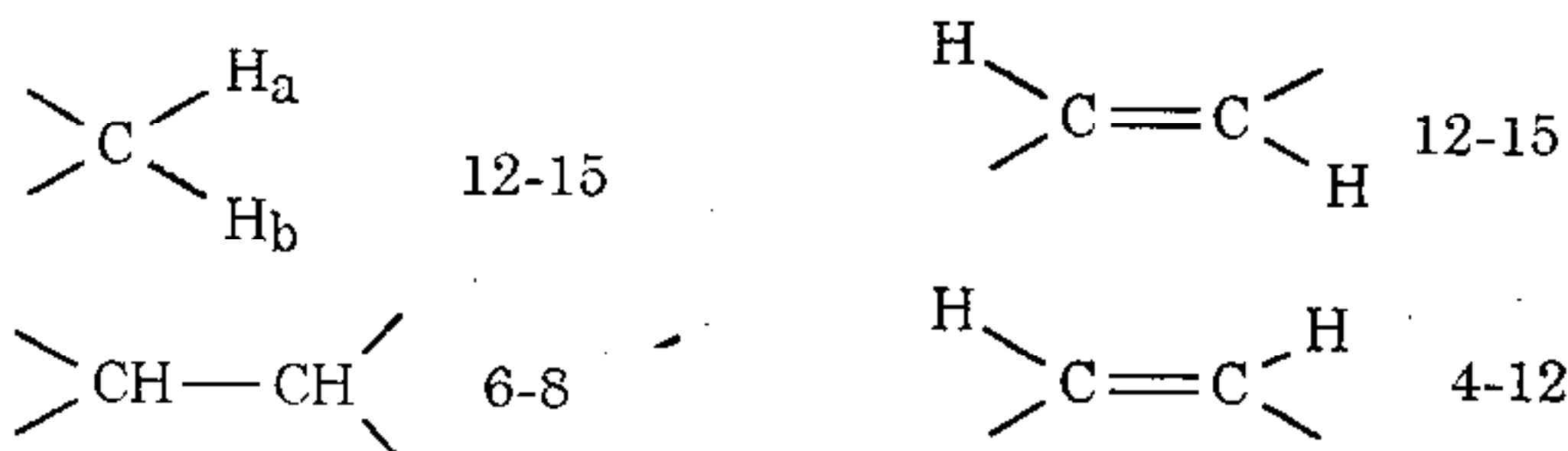
Hình 1.13 Phổ cộng hưởng từ proton của etanol.

Độ chuyển dịch hóa học δ được xác định bằng quãng cách giữa tín hiệu của nhóm những hạt nhân được khảo sát và tín hiệu của chất làm chuẩn (thường dùng là $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ tetrametylsilan, viết tắt TMS), δ là đại lượng có tính đặc trưng. Thí dụ δ (ppm hay pt) của proton trong một số nhóm của phân tử hữu cơ như sau:

$\text{R}-\text{CH}_3$	0,9	ArH	7,3
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$	1,3	ROH	5
R_3CH	1,5-2	ArOH	7
$\text{RC}\equiv\text{CH}$	2,5	RCH=O	9,7
$\text{R}_2\text{C=CH}_2$	5	RCOOH	11

Dựa vào δ ta biết được loại proton nào có mặt trong chất được khảo sát.

Hằng số tương tác spin-spin J được xác định bằng quãng cách giữa các vạch kề nhau của một tập hợp, nó đặc trưng cho tương tác giữa những hạt nhân của dạng proton hoặc hạt nhân khác nhau. Thí dụ $J(\text{Hz})$ của một số đôi proton:



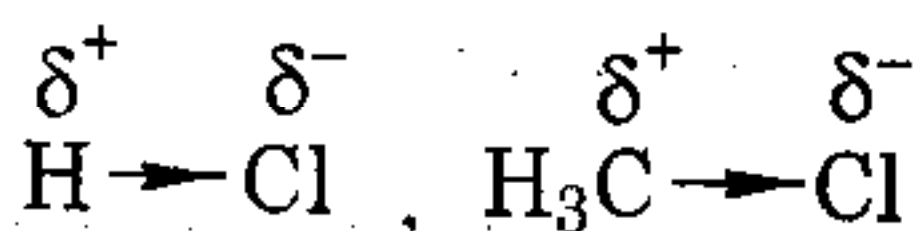
Từ trị số J thu được ta có thể rút ra kết luận về vị trí tương đối của các hạt nhân có tương tác với nhau.

1.4 HIỆU ỨNG CẤU TRÚC

1.4.1 Sự phân cực liên kết σ . Hiệu ứng cảm ứng

1. Sự phân cực liên kết σ

Khi hai nguyên tử hoàn toàn đồng nhất liên kết với nhau, liên kết đó không phân cực. Thí dụ: $\text{H}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$, CH_3-CH_3 . Trái lại nếu hai nguyên tử đó không đồng nhất và có độ âm điện khác nhau thì liên kết giữa chúng sẽ phân cực về phía nguyên tử của nguyên tố nào có độ âm điện lớn hơn làm xuất hiện một đầu âm (δ^-) và một đầu dương (δ^+). Thí dụ :



Mức độ phân cực được đánh giá một cách định lượng bằng momen lưỡng cực điện μ với thứ nguyên là Debai (kí hiệu D). μ của liên kết càng lớn chứng tỏ sự phân cực càng mạnh. Thí dụ:

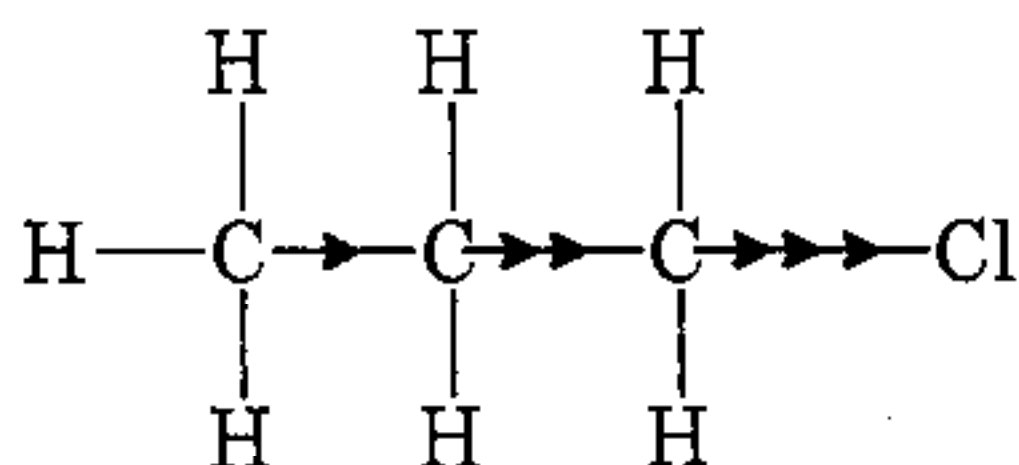
H-H	0,00D	CH ₃ -H	0,00D
H-Cl	1,08D	CH ₃ -Cl	1,86D
H-Br	0,78D	CH ₃ -Br	1,78D

Thực ra μ không chỉ phụ thuộc điện tích q ở lưỡng cực (gây ra bởi sự phân cực) mà còn phụ thuộc quãng cách l giữa hai trọng tâm điện: $\mu=ql$.

Sự phân cực của các liên kết σ là nguyên nhân chủ yếu của một loại ảnh hưởng qua lại giữa các nguyên tử và nhóm nguyên tử trong phân tử gọi là hiệu ứng cảm ứng.

2. Hiệu ứng cảm ứng

Khi thay thế một nguyên tử H trong phân tử CH₃-CH₂-CH₃ ($\mu = 0$) bằng nguyên tử clo ta được ³CH₃-²CH₂-¹CH₂Cl ($\mu = 1,8D$). Liên kết C-Cl bị phân cực về phía Cl làm xuất hiện δ^- ở Cl và δ^+ ở ¹C; do mang điện tích δ^+ nên ¹C làm cho liên kết ²C - ¹C bị phân cực theo (tuy ở mức độ yếu hơn), và đến lượt ²C lại làm cho liên kết ³C - ²C cũng phân cực (tuy ở mức độ còn yếu hơn nữa):

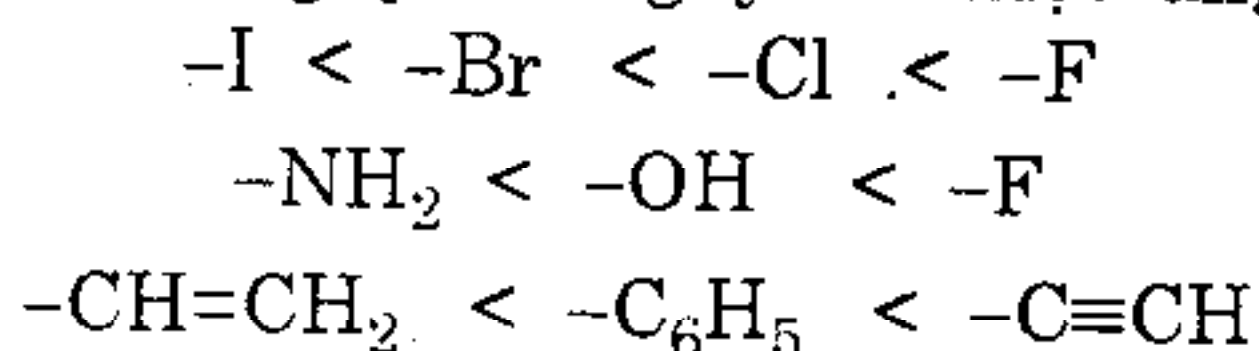


Sự phân cực lan truyền theo dọc trục các liên kết σ như vậy được gọi là sự phân cực cảm ứng hay là **hiệu ứng cảm ứng**, kí hiệu bằng chữ *I* (từ *Inductive Effect*).

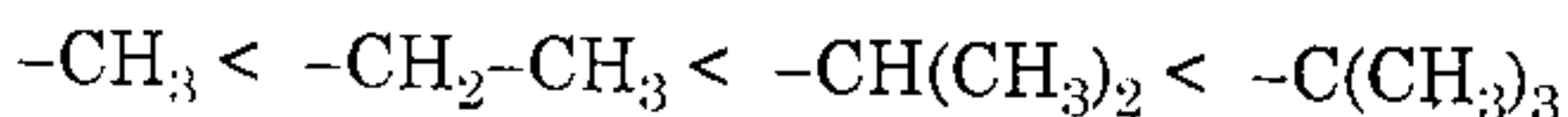
Nguyên tử clo gây nên hiệu ứng cảm ứng bằng cách kéo

electron hay hút electron về phía nó, ta nói rằng clo đã gây *hiệu ứng cảm ứng âm* (kí hiệu $-I$) và clo là một *nhóm hút electron*.

Hiệu ứng cảm ứng âm có độ mạnh tăng theo độ âm điện của nguyên tử hay nhóm nguyên tử gây nên hiệu ứng đó. Thí dụ:



Ngoài hiệu ứng $-I$ còn có hiệu ứng $+I$ gọi là *hiệu ứng cảm ứng dương*. Đó là hiệu ứng của các nhóm đẩy electron (so với H). Thí dụ các gốc hidrocacbon no, chúng có hiệu ứng cảm ứng dương tăng theo bậc của gốc:



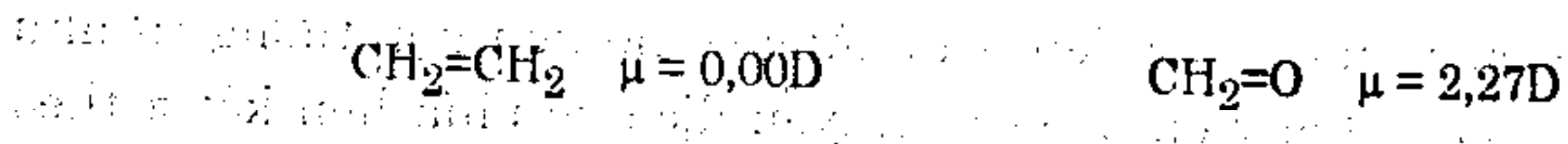
Hiệu ứng cảm ứng có đặc điểm là giảm rất nhanh khi mạch cacbon kéo dài. Thí dụ có ${}^{\gamma}\text{CH}_3{}^{\beta}\text{CH}_2{}^{\alpha}\text{CH}_2\text{COOH}$, nếu đưa một nguyên tử clo vào vị trí α sẽ làm cho tính axit tăng 92 lần, nếu đưa clo vào vị trí β thì chỉ làm tăng 6 lần, còn ở vị trí γ chỉ tăng gấp đôi.

1.4.2 Sự phân cực của liên kết π . Hiệu ứng liên hợp

1. Sự phân cực của liên kết π

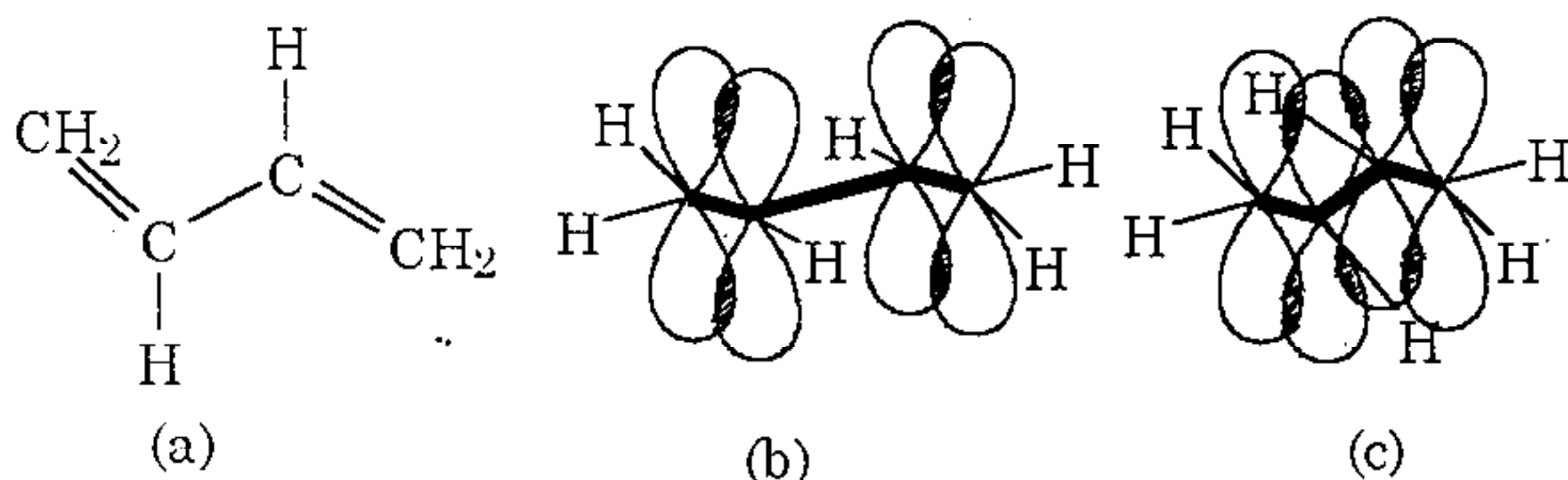
Liên kết π giữa hai nguyên tử đồng nhất thí dụ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ thường không phân cực. Trái lại, liên kết π giữa hai nguyên tử có độ âm điện khác nhau lại luôn luôn phân cực về phía nguyên tử của nguyên tố nào có độ âm điện lớn hơn. Thí dụ ${}^{\delta+}\text{CH}_2=\text{O}^{\delta-}$.

Sự phân cực của liên kết π được mô tả bằng mũi tên cong và cũng được đánh giá một cách định lượng bằng momen lưỡng cực. Thí dụ:



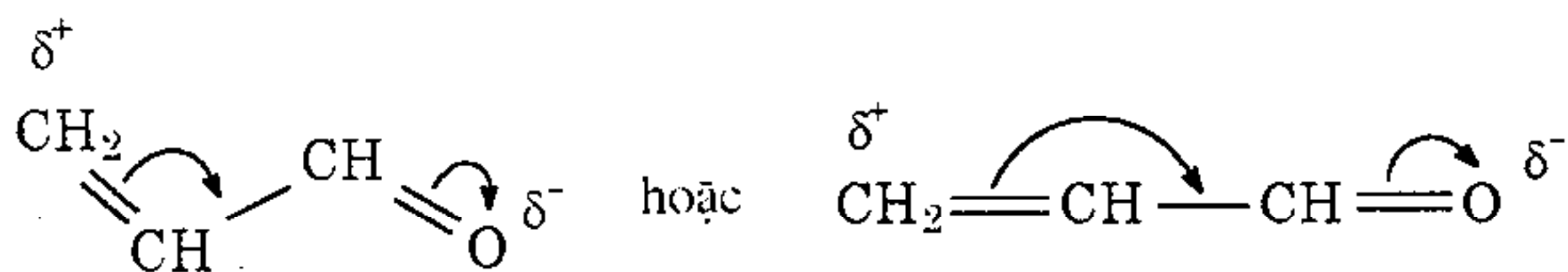
2. Hệ liên hợp và hiệu ứng liên hợp

Khi trong phân tử có hai (hoặc nhiều) liên kết π ở cách nhau bằng một liên kết đơn σ thì các obitan p có thể xen phủ nhau không những tạo thành hai MO π riêng rẽ mà còn tạo thành một MO chung cho cả phân tử. Ta gọi đó là sự liên hợp (x. hình 1.11).



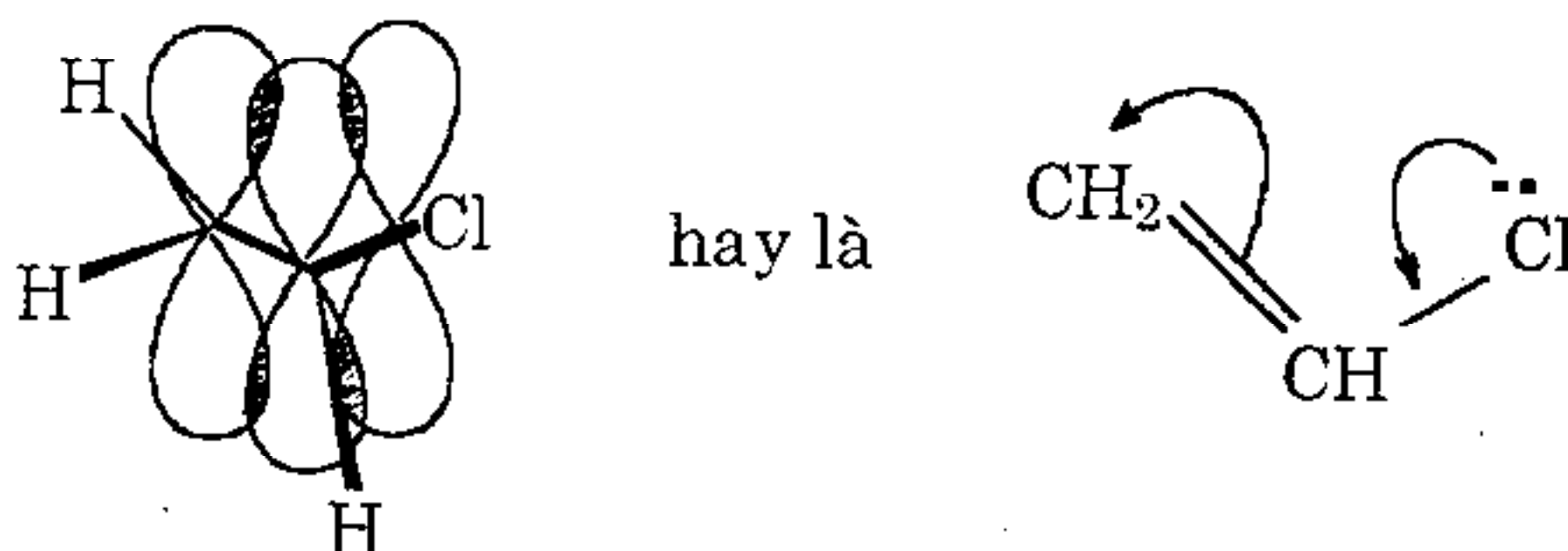
Hình 1.14 Công thức cấu tạo (a), sự hình thành hai MO π riêng rẽ (b) và MO π chung cho toàn phân tử butadien (c).

Hệ các liên kết π xen kẽ với các liên kết σ để tạo thành MO π chung cho cả phân tử được gọi là **hệ liên hợp**. Nếu thay thế một nhóm $=CH_2$ trong phân tử trên bằng $=O$ thì hệ liên hợp luôn luôn phân cực về phía $=O$ mà ta có thể biểu thị bằng các mũi tên cong:



Trong trường hợp có một nguyên tử mang cặp electron chưa liên kết hãy còn tự do (còn gọi là electron n) nối với một nguyên tử cacbon mang liên kết π ta cũng có hệ liên hợp tương tự như trên, song ở đây electron n chuyển dịch về phía liên kết π theo

chiều mũi tên cong. Thí dụ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$:



Hiện tượng phân cực trên hệ liên hợp như trên được gọi là **hiệu ứng liên hợp**, và kí hiệu bằng chữ *C* (từ *Conjugation Effect*). Nhóm $-\text{CH}=\text{O}$ gây nên hiệu ứng liên hợp bằng cách kéo electron về phía nó (hay là hút electron) được coi là nhóm gây **hiệu ứng liên hợp âm** (kí hiệu $-C$). Nguyên tử clo trong thí dụ trên gây hiệu ứng liên hợp bằng cách chuyển dịch electron về phía liên kết π thì được coi là nhóm gây **hiệu ứng liên hợp dương** (kí hiệu $+C$).

Xét theo độ mạnh của hiệu ứng $-C$ ta có:

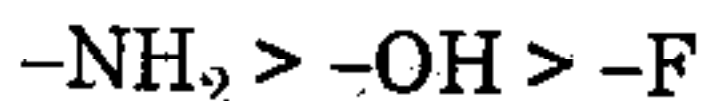


(vì trật tự độ âm điện $\text{O} > \text{N} > \text{C}$).

Xét theo độ mạnh của hiệu ứng $+C$ ta có:



(vì kích thước nguyên tử và do đó kích thước orbital n tăng từ F đến I).

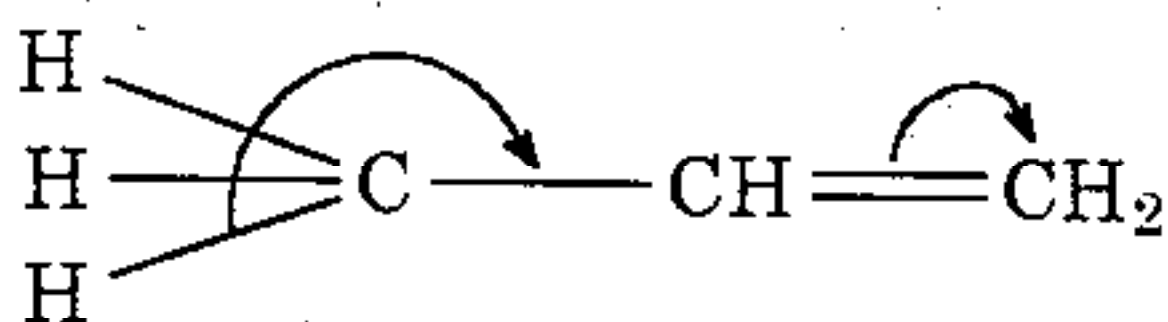


(vì độ âm điện tăng từ N đến F).

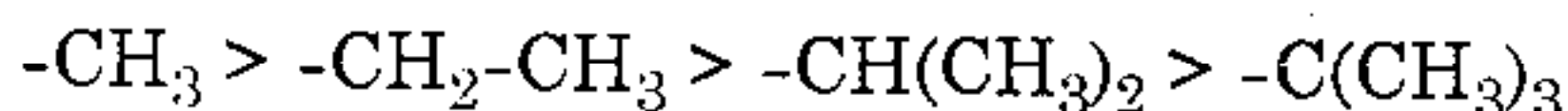
Chú ý rằng *hiệu ứng liên hợp gần như không giảm khi mạch liên hợp kéo dài.*

3. Hiệu ứng siêu liên hợp

Khi ở vị trí α đối với nguyên tử cacbon mang liên kết π có các liên kết $C_{\alpha}-H$ người ta thấy dường như có sự liên hợp giữa các $C_{\alpha}-H$ và $C=C$. Thí dụ:



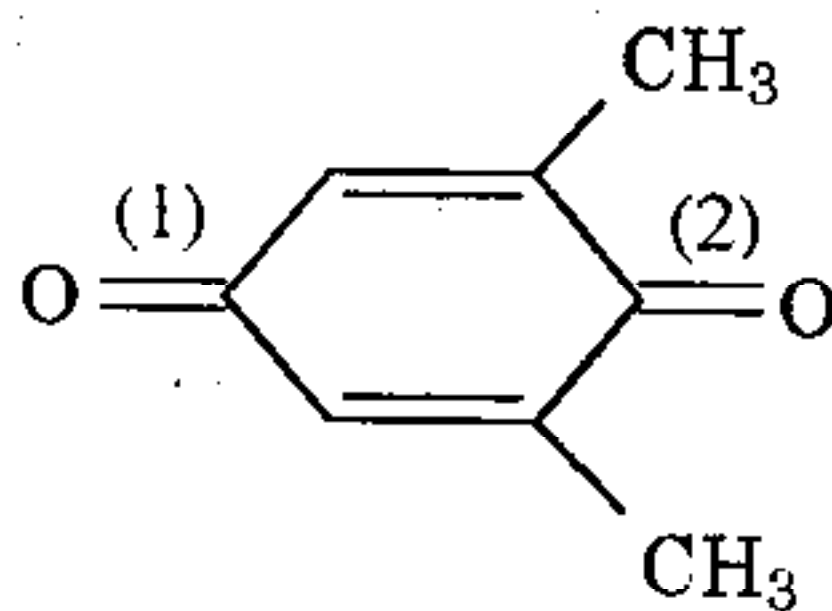
Ta nói rằng nhóm CH_3 đã gây *hiệu ứng siêu liên hợp đẩy electron* tạm kí hiệu bằng $+H$ (từ *Hyperconjugation Effect*). Hiệu ứng $+H$ sẽ yếu đi khi giảm số liên kết $C_{\alpha}-H$:



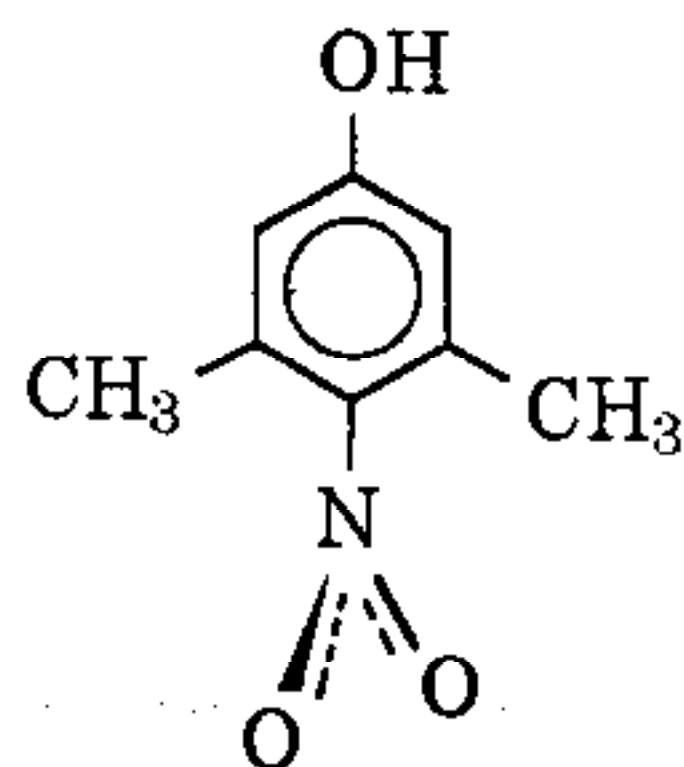
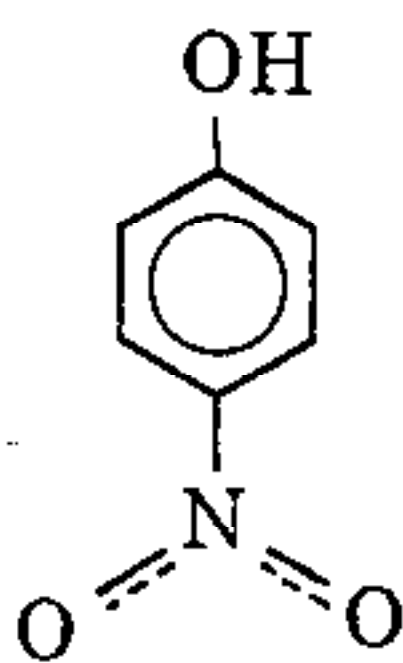
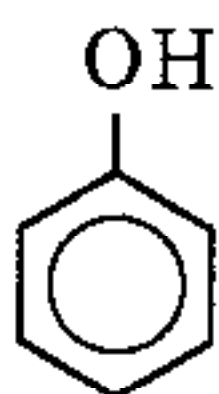
1.4.3 Hiệu ứng không gian

Đó là hiệu ứng của các nhóm có kích thước lớn ($-CH_3$, $-C_2H_5$, v.v...) làm cản trở một vị trí hay một nhóm chức nào đó tương tác với tác nhân phản ứng (x. *thí dụ 1*) hoặc làm giảm hiệu ứng liên hợp của một nhóm khác (x. *thí dụ 2*).

Thí dụ 1: Trong phân tử 2,6-đimetylquinon dưới đây có hai nhóm $C=O$ song chỉ $C=O^{(1)}$ tham gia phản ứng với NH_2OH , còn $C=O^{(2)}$ không phản ứng được, vì hai nhóm bên cạnh đã gây hiệu ứng không gian cản trở NH_2OH đến gần:



Thí dụ 2: Phenol là một axit yếu, nếu đưa nhóm $-\text{NO}_2$ vào vị trí *para* sẽ làm tăng mạnh tính axit vì nhóm này gây hiệu ứng $-C$ và $-I$. Tuy nhiên, nếu ở các vị trí *ortho* đối với nhóm $-\text{NO}_2$ có những nhóm $-\text{CH}_3$ thì tính axit chỉ tăng ít vì hai nhóm $-\text{CH}_3$ đã gây hiệu ứng không gian, làm giảm sự liên hợp do đó giảm hiệu ứng $-C$ của $-\text{NO}_2$.



pK_a 9,98

7,16

8,24

Bài tập

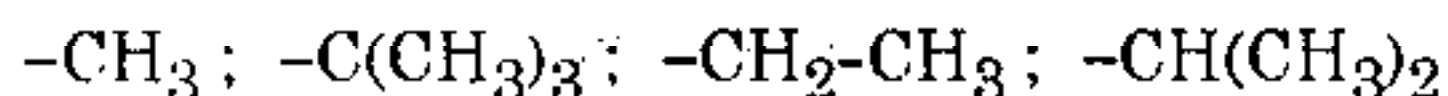
1.11 a) Hiệu ứng cảm ứng là gì? Nêu đặc điểm quan trọng nhất của hiệu ứng cảm ứng.

b) Sắp xếp các nguyên tử và nhóm nguyên tử theo chiều tăng dần của hiệu ứng cảm ứng âm trong mỗi dãy sau:

1. $-\text{F}$; $-\text{Cl}$; $-\text{Br}$; $-\text{I}$

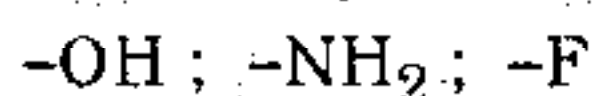
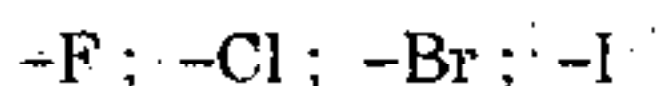
2. $-\text{OH}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{F}$

c) Sắp xếp theo chiều tăng dần của hiệu ứng cảm ứng dương:



1.12 a) Hiệu ứng liên hợp là gì? Nêu đặc điểm quan trọng nhất của hiệu ứng liên hợp.

b) Sắp xếp theo chiều tăng dần của hiệu ứng +C trong mỗi dãy sau:



c) Sắp xếp theo chiều tăng dần của hiệu ứng -C trong mỗi dãy sau:



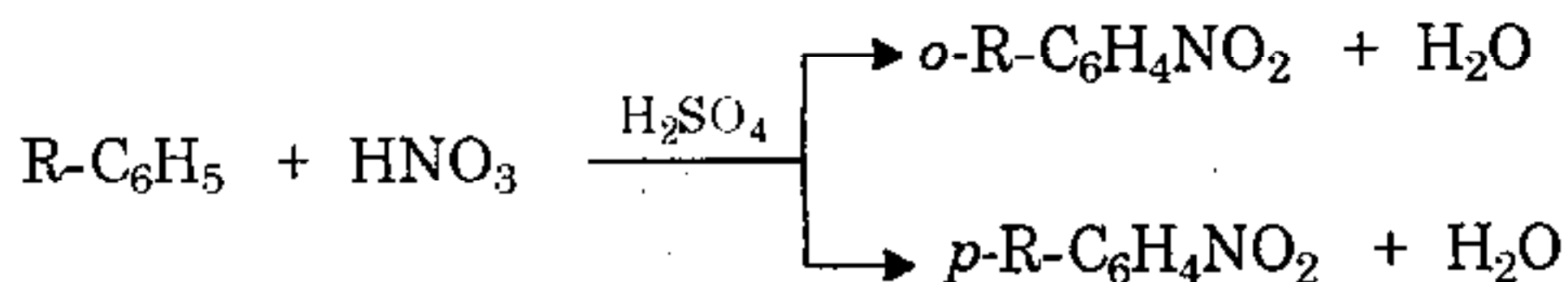
1.13 a) Cho ba hợp chất chứa oxi $\text{CH}_3\text{-OH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$; H-COOH . Hãy cho biết nguyên nhân của tính axit trong mỗi trường hợp. So sánh tính axit của ba chất đó. Giải thích.

b) Cho ba hợp chất chứa nitơ : NH_3 ; $\text{CH}_3\text{-NH}_2$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$. So sánh tính bazơ của chúng. Giải thích.

1.14 Giải thích các hiện tượng sau đây:

a) Cho HCl tác dụng với $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$ sinh ra chủ yếu là đồng phân $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.

b) Nitro hoá đồng đẳng của benzen



Nếu R là CH_3 thì tỉ lệ hai đồng phân *ortho* : *para* là 1,4 song nếu R là $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ thì tỉ lệ đó chỉ bằng 0,5.

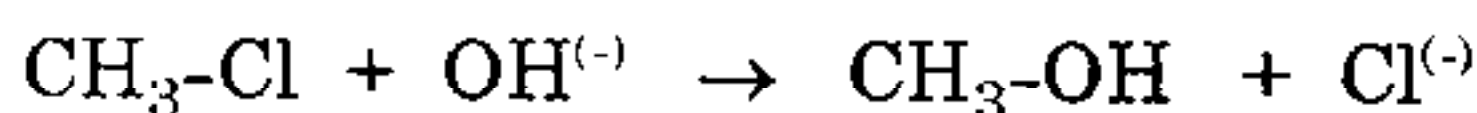
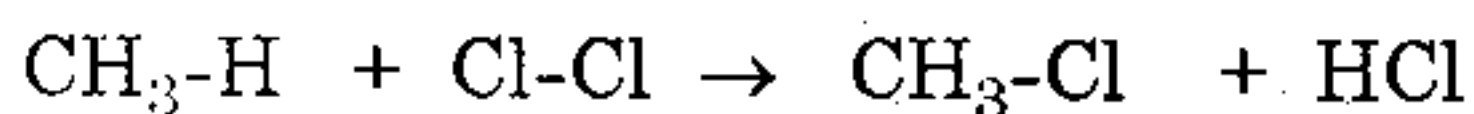
1.5 PHẢN ỨNG CỦA HỢP CHẤT HỮU CƠ

1.5.1 Phân loại phản ứng hữu cơ

Có ba loại chính:

1. Phản ứng thế

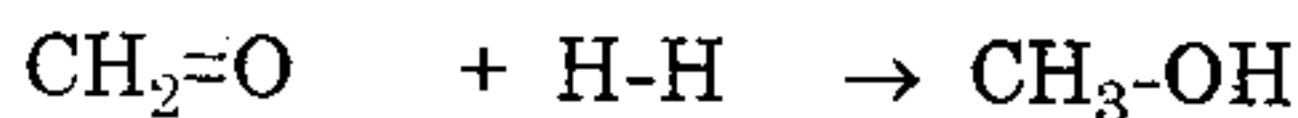
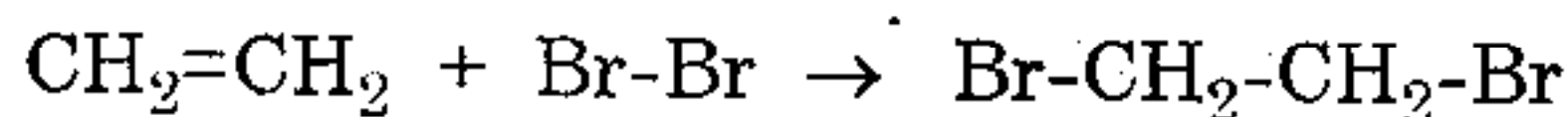
Phản ứng thế được kí hiệu bằng chữ *S* (xuất phát từ *Substitution* có nghĩa là “sự thay thế”) là phản ứng trong đó một nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong phân tử được thay thế bằng nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác. Thí dụ :



Phản ứng *trùng ngưng* thực chất là những phản ứng thế nối tiếp nhau.

2. Phản ứng cộng

Phản ứng cộng được kí hiệu bằng chữ *A* (xuất phát từ *Addition* có nghĩa là “sự cộng hợp”) là phản ứng trong đó hai phân tử kết hợp với nhau tạo thành một phân tử mới. Thí dụ:

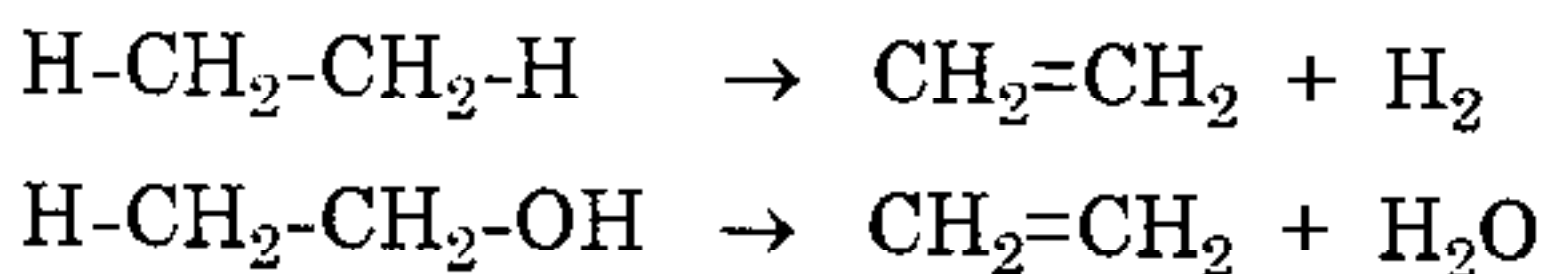


Phản ứng *trùng hợp* có bản chất là phản ứng cộng nhiều lần.

3. Phản ứng tách

Phản ứng tách được kí hiệu bằng chữ *E* (xuất phát từ

Elimination có nghĩa là “sự tách bỏ”) là phản ứng làm cho hai nguyên tử hay nhóm nguyên tử bị tách ra khỏi một phân tử mà không có nguyên tử hay nhóm nguyên tử nào thay thế vào. Thí dụ:

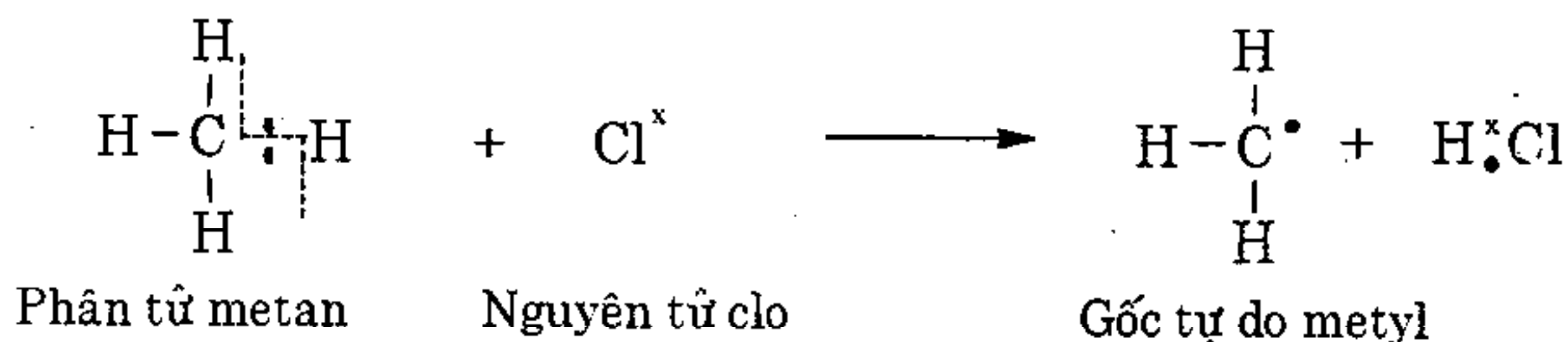


Crackinh thực chất là một loại phản ứng tách.

1.5.2 Các kiểu phân cắt liên kết cộng hoá trị và các tiểu phân trung gian kém bền của phản ứng

1. Sự phân cắt đồng ly. Gốc cacbo tự do

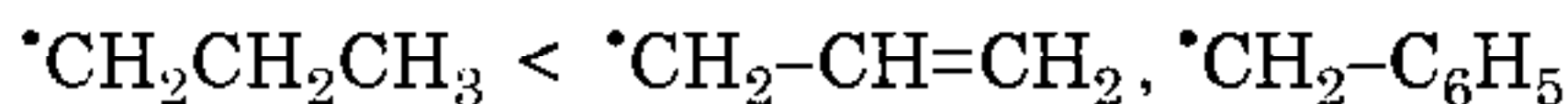
Trong phản ứng hữu cơ, liên kết cộng hoá trị C-X (X có thể là H, Cl, I, v.v...) có thể bị phân cắt sao cho mỗi nguyên tử liên kết sau khi bị đứt ra vẫn còn giữ được một electron. Ta gọi đó là *sự phân cắt đồng ly*. Thí dụ :



$^\bullet\text{CH}_3$ có chứa một electron độc thân tự do nên được gọi là *gốc tự do metyl*. Ngoài $^\bullet\text{CH}_3$ ta còn biết nhiều *gốc cacbo tự do* khác nữa như $\text{CH}_3-^\bullet\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_2^\bullet\text{CH}$, $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet\text{CH}_2$, v.v...mà ta có thể kí hiệu chung là R^\bullet .

Các gốc tự do thường rất không bền và chỉ tồn tại trong khoảng thời gian rất ngắn (chẳng hạn $^\bullet\text{CH}_3$ chỉ tồn tại trong vài

phần nghìn giây). Tuy vậy độ bền tương đối của các gốc tự do phụ thuộc vào các nhóm nguyên tử nối với nguyên tử cacbon mang điện tử tự do: các nhóm gây hiệu ứng liên hợp hoặc siêu liên hợp làm tăng độ bền của gốc tự do, vì chúng làm giải tỏa bớt mật độ electron tự do. Thí dụ:



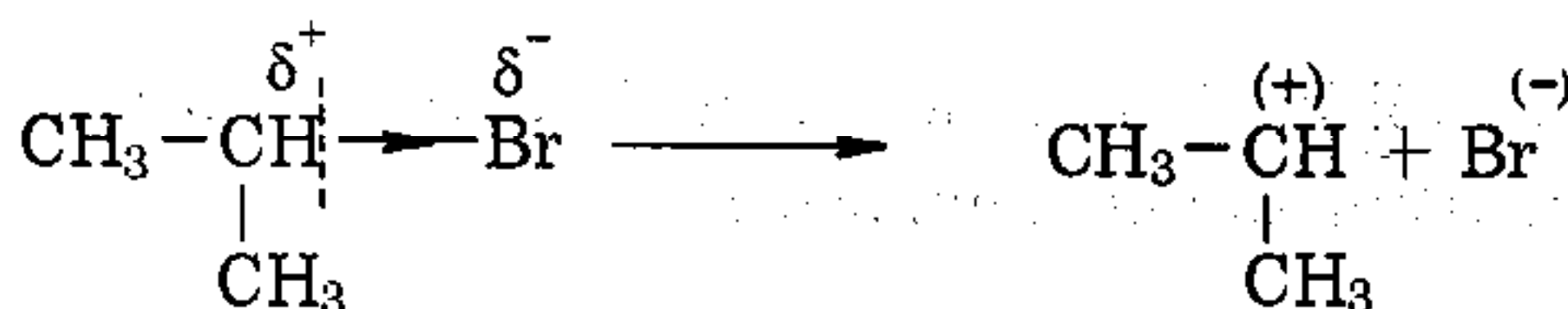
Các gốc tự do R^\bullet thường có *cấu trúc phẳng*, tức là ba liên kết xuất phát từ C^\bullet đều nằm trên một mặt phẳng.

Tất cả những phản ứng xảy ra với sự phân cắt đồng ly liên kết đều được gọi là *phản ứng đồng ly*.

2. Sự phân cắt dị ly. Cacbocation và cacbanion

Khi xảy ra phản ứng hữu cơ, liên kết C-X có thể bị phân cắt về một phía nào đó sao cho cặp electron liên kết thuộc hẳn về một trong hai nguyên tử vốn liên kết với nhau (C hoặc X). Đó là những *kiểu phân cắt dị ly*.

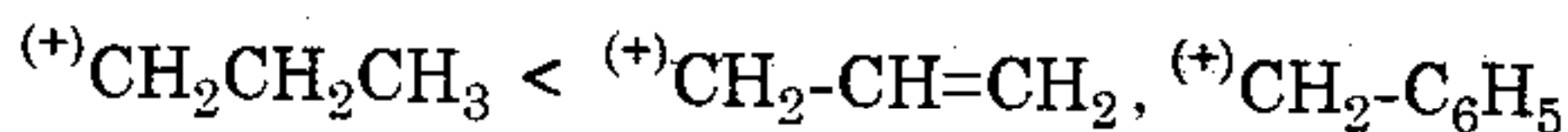
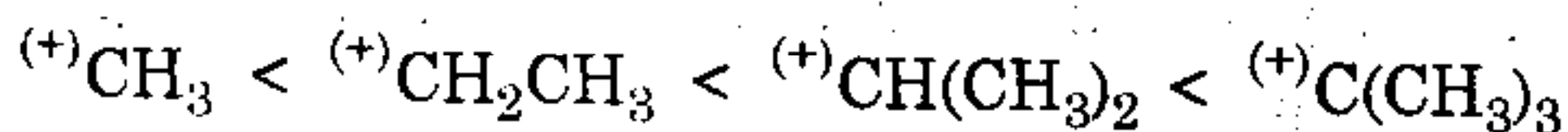
a) Sự phân cắt dị ly ở phía nguyên tử C sẽ sinh ra một cation mà điện tích dương chủ yếu ở nguyên tử cacbon, nên ta gọi là *cacbocation*, kí hiệu bằng $\text{R}^{(+)}$. Thí dụ:



Isopropyl bromua

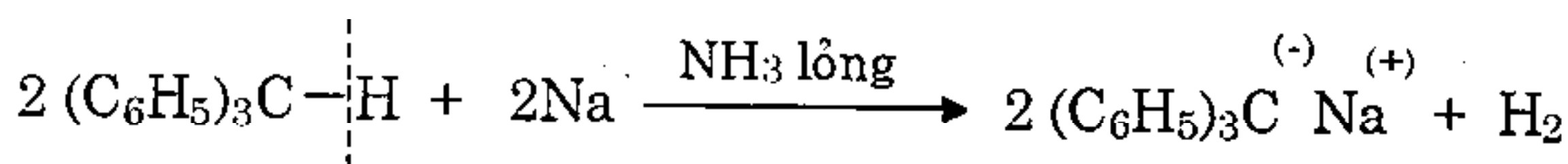
Cation isopropyl

Tương tự gốc tự do, cacbocation cũng không bền, song độ bền tương đối của cacbocation sẽ tăng lên khi có mặt các nhóm thế đẩy electron làm giải toả bớt điện tích dương:

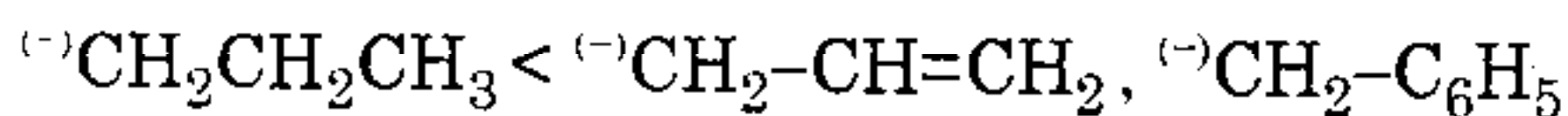
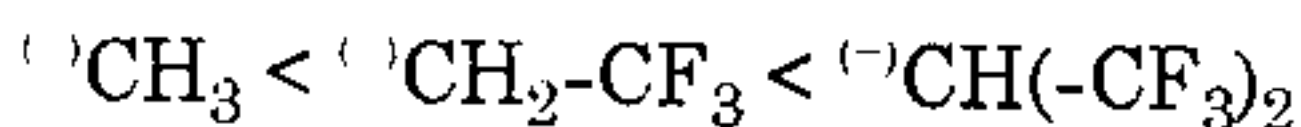


Cacbocation cũng có *cấu trúc phẳng*, tức là ba liên kết xuất phát từ $\text{C}^{(+)}$ đều nằm trên một mặt phẳng.

b) Sự phân cắt dị ly ở phía nguyên tử X sẽ tạo thành một anion mà điện tích âm chủ yếu ở nguyên tử cacbon, nên ta gọi là *cacbanion*, kí hiệu bằng $\text{R}^{(-)}$. Thí dụ:



Cacbanion cũng không bền. Độ bền tương đối của cacbanion sẽ tăng lên, nếu có nhóm thế hút electron có tác dụng phân tán điện tích âm:



Khác với R^{\bullet} và $\text{R}^{(+)}$, cacbanion có *cấu trúc hình tháp*, chừng mực nào tương tự như amin bậc ba.

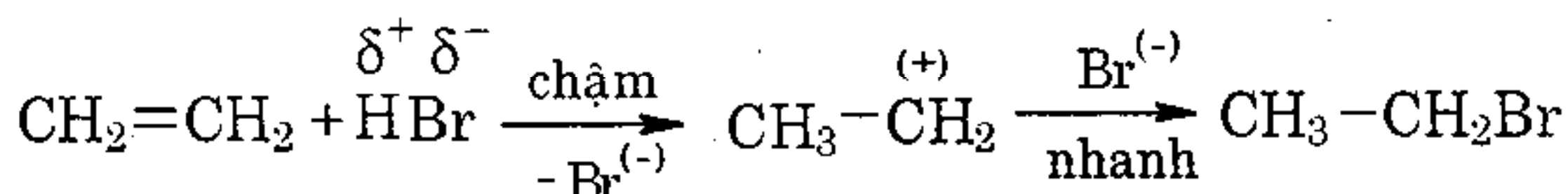
Tất cả những phản ứng xảy ra với sự phân cắt dị ly liên kết đều được gọi là *phản ứng dị ly*.

1.5.3 Phản ứng electrophin và phản ứng nucleophin

Trong một phản ứng dị ly, các tiểu phân hoá học tương tác với nhau nhờ ái lực của chúng đối với electron hoặc đối với hạt nhân nguyên tử.

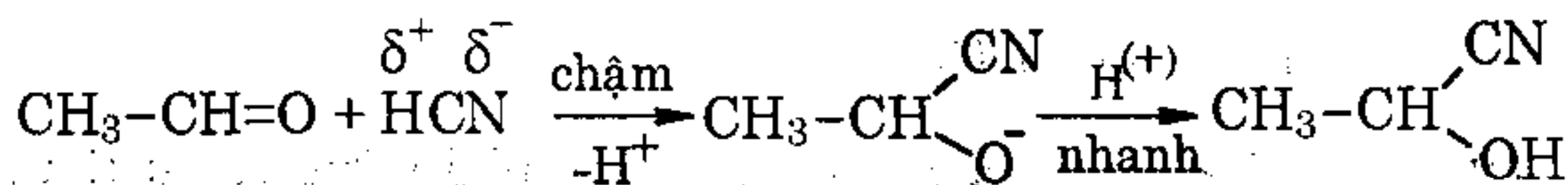
1. Loại tiểu phân có ái lực đối với electron được gọi là *chất electrophin*. Đó là những ion dương như $R^{(+)}$, $H_3O^{(+)}$, $^{(+)}NO_2$, $Br^{(+)}$, hoặc những phân tử có chứa nguyên tử thiếu hụt electron do sự phân cực mạnh của các liên kết như SO_3 , ICl ,

Những phản ứng xảy ra giữa phân tử chất hữu cơ với chất electrophin ở giai đoạn chậm được gọi là *phản ứng electrophin*. Thí dụ:



2. Loại tiểu phân có ái lực đối với hạt nhân nguyên tử được gọi là *chất nucleophin*. Đó là những anion như $R^{(-)}$, $HO^{(-)}$, $C_2H_5O^{(-)}$, $I^{(-)}$, hoặc những phân tử có cặp electron chưa liên kết dễ nhường đi như $\ddot{N}H_3$, $H_2\ddot{O}$, $C_2H_5\ddot{O}H$, v.v...

Những phản ứng xảy ra giữa phân tử chất hữu cơ với chất nucleophin ở giai đoạn chậm được gọi là *phản ứng nucleophin*. Thí dụ:



1.5.4 Khái niệm về cơ chế phản ứng

Trong một phương trình phản ứng hóa học thông thường chỉ trình bày các chất đầu và các chất cuối của phản ứng mà không nêu rõ quá trình đó diễn ra như thế nào, qua những bước trung gian ra sao, tức là không cho biết cơ chế phản ứng. Thí dụ:



chỉ là một phương trình phản ứng, còn cơ chế của nó đã trình bày ở mục 1.5.3.

Có thể nói *cơ chế phản ứng hóa học là con đường chi tiết mà hệ các chất phải đi qua để tạo ra sản phẩm*. Con đường đó phản ánh các bước cơ bản của phản ứng, cách phân cắt liên kết và cách hình thành liên kết mới,... cùng những dữ kiện khác về phản ứng.

Cơ chế các phản ứng hữu cơ rất đa dạng và thường phức tạp. Có ba loại cơ chế chính:

1. Cơ chế gốc tự do: Trong các phản ứng theo cơ chế gốc tự do thường có sự tham gia của các gốc tự do. Để kí hiệu cho những phản ứng theo cơ chế này người ta ghi chữ *R* (xuất phát từ *Radical* nghĩa là “gốc”) vào góc dưới bên phải của kí hiệu phản ứng. Thí dụ:

S_R là phản ứng thế theo cơ chế gốc. Chẳng hạn, clo hoá CH_4 trong điều kiện chiếu sáng.

A_R là phản ứng cộng theo cơ chế gốc. Chẳng hạn, cộng HBr vào $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ có mặt H_2O_2 .

2. Cơ chế electrophin: Đó là những phản ứng có sự tham gia của tác nhân electrophin. Để kí hiệu cho những phản ứng

này người ta ghi chữ E bên cạnh kí hiệu của phản ứng. Thí dụ:

A_E là phản ứng cộng theo cơ chế electrophin. Chẳng hạn, cộng HBr (khi không có oxi hoặc peoxit) vào $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (x. 1.5.3).

S_E là phản ứng thế theo cơ chế electrophin. Chẳng hạn, brom hoá benzen nhờ chất xúc tác FeBr_3 sinh ra từ Fe và Br_2 . Trong phản ứng này tác nhân phản ứng là $\text{Br}^{(+)}$ hoặc $\text{Br}^{\delta+} \dots \text{Br}^{\delta-} \cdot \text{FeBr}_3$.

3. Cơ chế nucleophin: Tác nhân phản ứng là những chất nucleophin như H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, v.v....Người ta dùng thêm kí hiệu N để phân biệt với các cơ chế khác. Thí dụ:

A_N là phản ứng cộng theo cơ chế nucleophin. Chẳng hạn, cộng HCN vào $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ (x. 1.5.3).

S_N là phản ứng thế theo cơ chế nucleophin bao gồm các phản ứng: thế nucleophin một giai đoạn-lưỡng phân tử S_N2 (thí dụ CH_3Br tác dụng với NaOH đậm đặc trong nước); thế nucleophin hai giai đoạn-đơn phân tử S_N1 (thí dụ *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ tác dụng với dung dịch kiềm loãng trong nước); thế nucleophin theo kiểu cộng rồi tách ở axit cacboxylic và dẫn xuất $S_N2[\text{CO}]$ (thí dụ este hoá và thủy phân este).

$E1$ và $E2$ là những phản ứng tách nucleophin đơn phân tử và lưỡng phân tử (thí dụ $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$ tác dụng với dung dịch KOH trong rượu) song rất hiếm có phản ứng tách theo cơ chế gốc tự do hoặc cơ chế electrophin, nên người ta đã đơn giản hoá

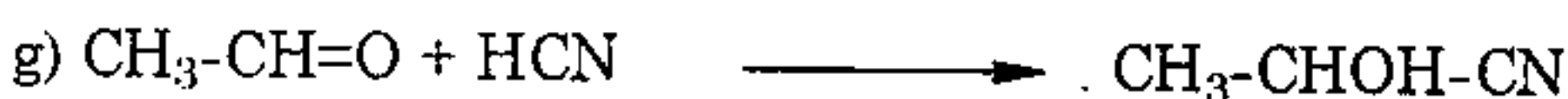
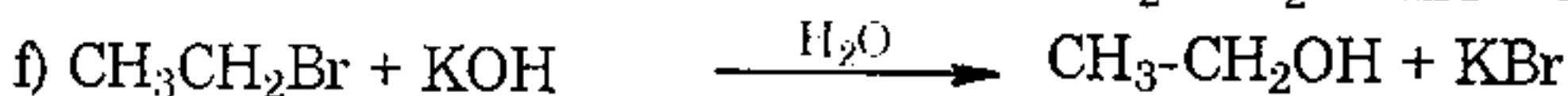
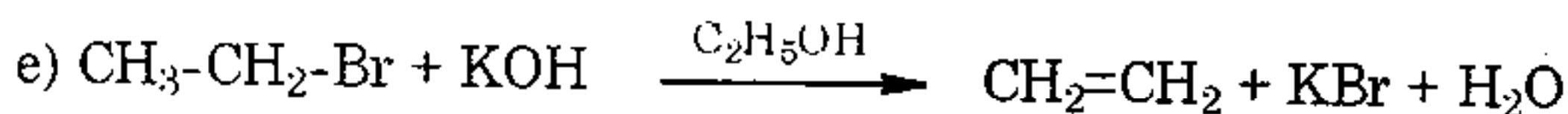
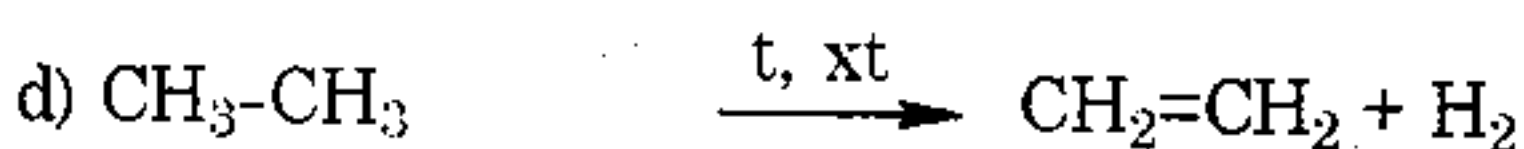
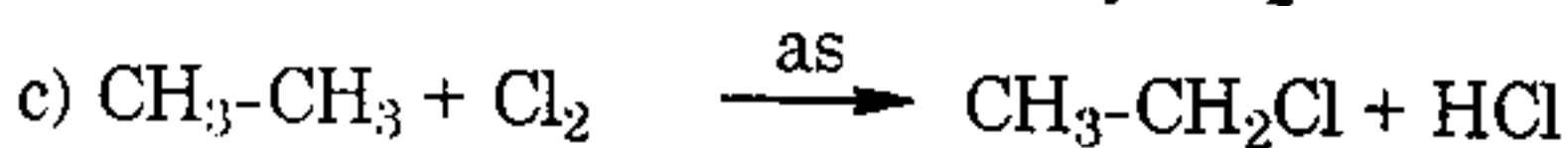
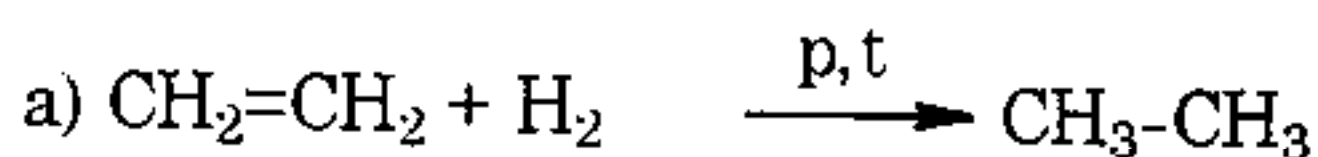
không ghi thêm chữ N.

Những cơ chế cụ thể và tiêu biểu ở trên sẽ được trình bày trong các chương II và III.

Bài tập

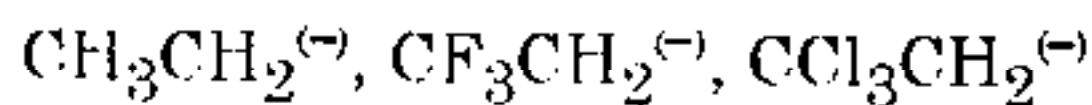
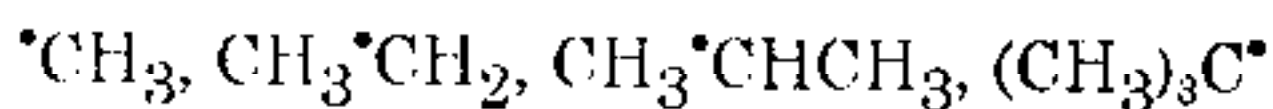
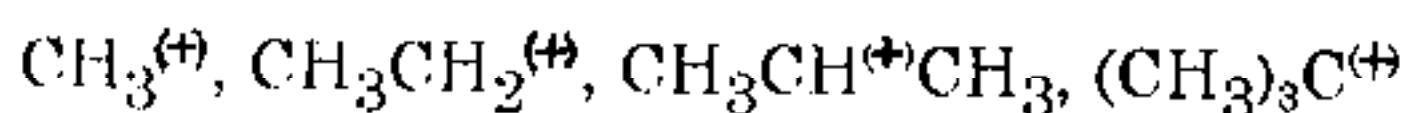
1.15 Nêu định nghĩa và cho thí dụ minh hoạ về phản ứng thế, phản ứng tách, phản ứng cộng, phản ứng oxi hoá-khử, phản ứng đồng ly và phản ứng dị ly.

1.16 Hãy sắp xếp mỗi phản ứng sau đây vào một loại thích hợp kể ở trên:

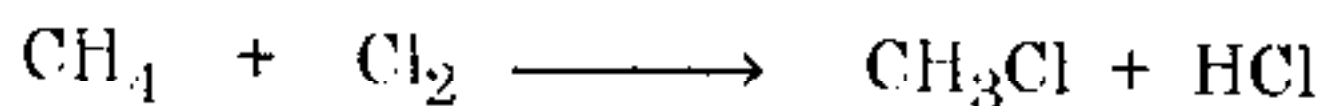


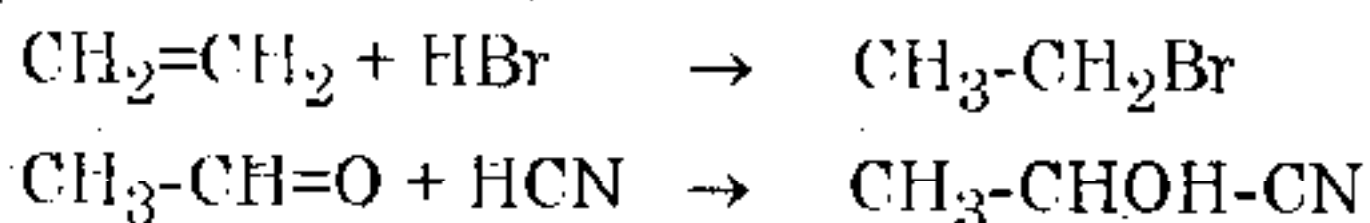
1.17 a) Hãy định nghĩa: cacbocation, cacbanion, gốc cacbo tự do.

b) So sánh độ bền trong mỗi dãy sau:



1.18 Cơ chế phản ứng là gì? Hãy minh hoạ bằng cơ chế các phản ứng sau:





1.6 DANH PHÁP HỢP CHẤT HỮU CƠ

Trước kia, khi mới tìm ra một số lượng ít ỏi chất hữu cơ người ta đặt cho mỗi chất một tên thường theo nguồn gốc tìm ra chất đó hoặc một tính chất vật lí nào đó của chất, mà không theo một hệ thống nào cả. Đó là *tên thường*. Sau này, khi đã tìm ra rất nhiều chất hữu cơ khác nhau, người ta tìm cách gọi tên các chất hữu cơ theo những hệ thống nhất định. Đó là các *tên hệ thống*. Giữa hai loại đó có loại danh pháp trung gian gọi là *tên nửa hệ thống* chỉ dùng một vài yếu tố hệ thống.

Hiện nay, người ta ưa dùng cách gọi tên hệ thống do IUPAC⁽¹⁾ đề ra gọi là *danh pháp thay thế*. Một số hệ danh pháp ít dùng hơn (danh pháp gốc-chức, danh pháp cộng, v.v... cũng được đưa vào các quy tắc danh pháp IUPAC.

1.6.1 Danh pháp hidrocacbon và gốc hidrocacbon

1. Hidrocacbon no mạch hở và gốc hoá trị một

a) Hidrocacbon no mạch hở không có nhánh

Bốn chất đầu có tên nửa hệ thống và đều tận cùng bằng đuôi - *an*. Tên các đồng đẳng cao hơn đều gồm một “phần nền” để chỉ số lượng nguyên tử cacbon (n), như *pent-* (C₅), *hex-* (C₆), *hept-* (C₇).... và phần đuôi là - *an*. Tên chung: *ankan*.

⁽¹⁾ IUPAC xuất phát từ *International Union of Pure and Applied Chemistry* có nghĩa là Hiệp hội quốc tế hoá học cơ bản và ứng dụng.

n	Tên	n	Tên	n	Tên
1	Metan	8	Octan	15	Pentadecan
2	Etan	9	Nonan	16	Hexadecan
3	Propan	10	Decan	17	Heptadecan
4	Butan	11	Undecan	18	Octadecan
5	Pentan	12	Dodecan	19	Nonadecan
6	Hexan	13	Tridecan	20	Icosan
7	Heptan	14	Tetradecan	30	Triacontan

Khi tách một H ở đầu mạch của ankan ta được gốc no hoá trị một có tên xuất phát từ tên ankan tương ứng, chỉ đổi đuôi *-an* thành đuôi *-yl*, và gọi chung là ankyl. Thí dụ: CH_3 - metyl, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - pentyl.

b) Hidrocacbon no mạch nhánh

Theo danh pháp thay thế của IUPAC cách gọi tên ankan có mạch nhánh như sau:

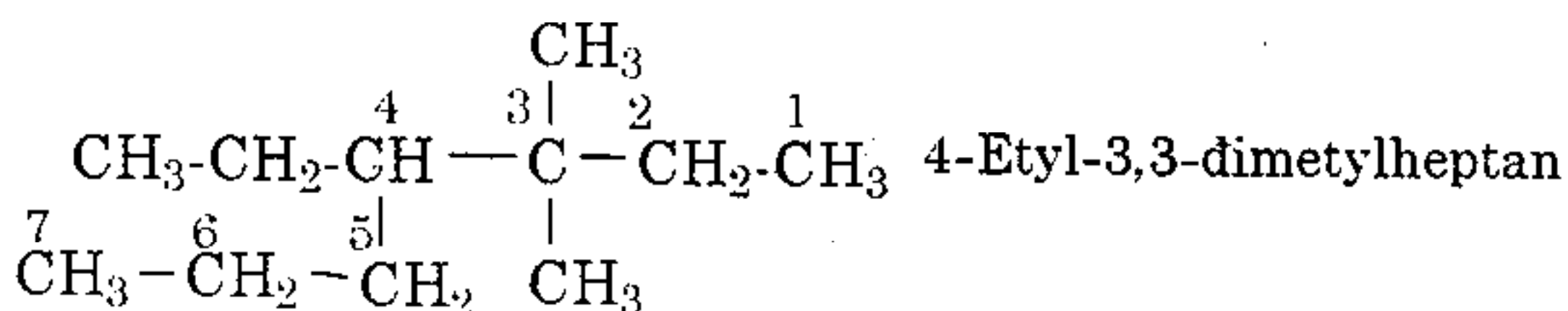
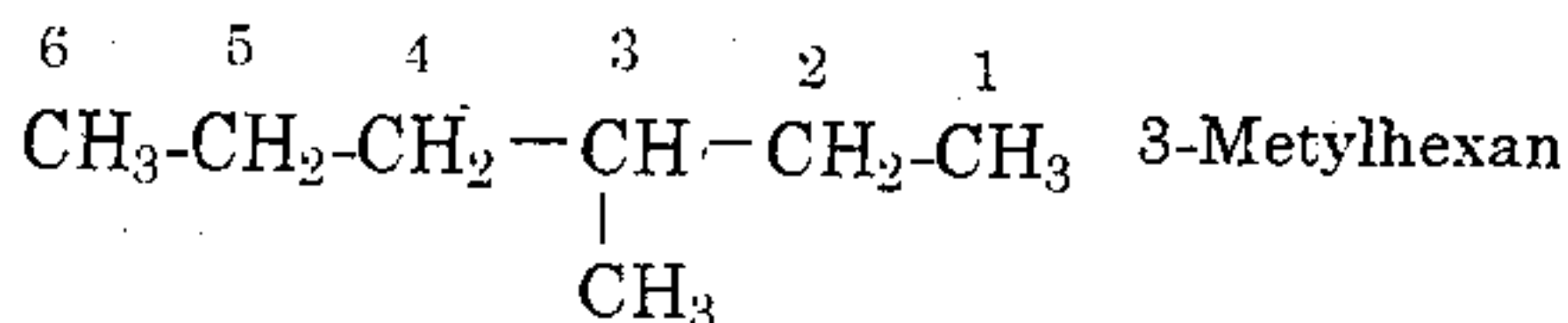
- Xác định mạch chính, đó là mạch cacbon dài nhất và có nhiều nhánh hơn (khi phải lựa chọn giữa hai mạch dài bằng nhau).

- Đánh số các nguyên tử cacbon trên mạch chính xuất phát từ đầu nào gần nhánh và cho số chỉ vị trí nhánh là nhỏ nhất.

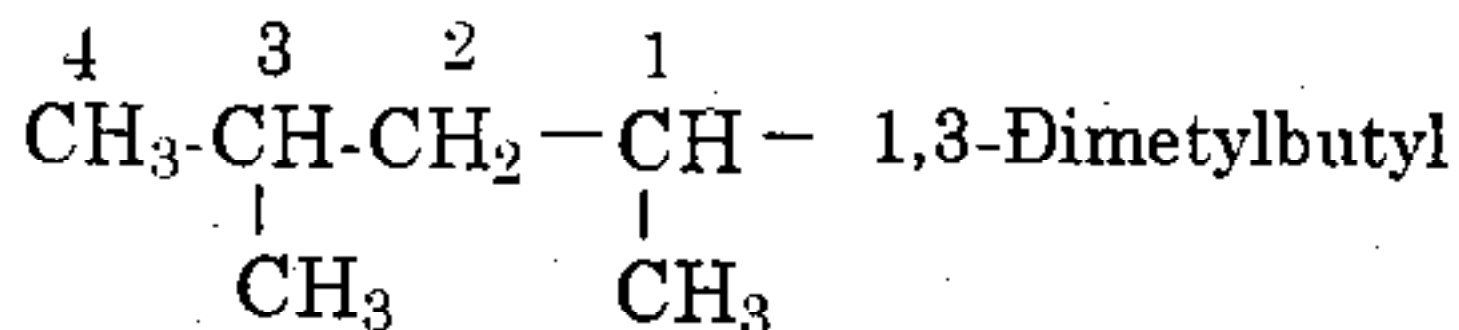
- Gọi tên các nhánh (được coi như những nhóm thế) cùng với các số chỉ vị trí của nhánh (đặt trước tên mỗi nhánh) rồi đến tên mạch chính tận cùng bằng *-an*.

Nếu có từ hai mạch nhánh trở lên thì gọi tên chúng theo

thứ tự bằng chữ cái. Trong trường hợp có hai, ba, bốn... mạch nhánh đồng nhất thì dùng các tiếp đầu ngữ *di-*, *tri-*, *tetra-*,.....
Thí dụ:



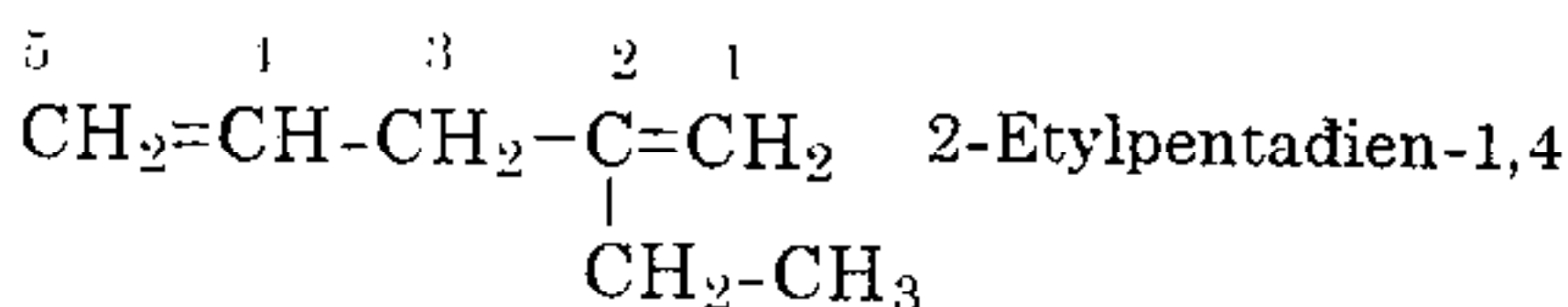
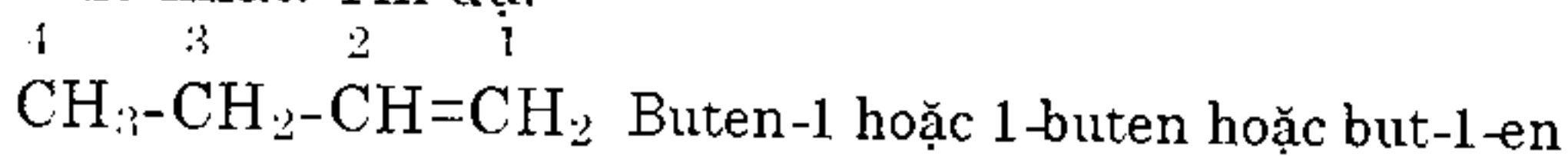
Muốn gọi tên các gốc ankyl hoá trị một có mạch nhánh, người ta chọn mạch dài nhất có chứa hoá trị tự do làm mạch chính rồi đánh số từ nguyên tử cacbon mang hoá trị tự do rồi gọi tên theo trình tự đã gặp ở ankan mạch nhánh. Thí dụ:



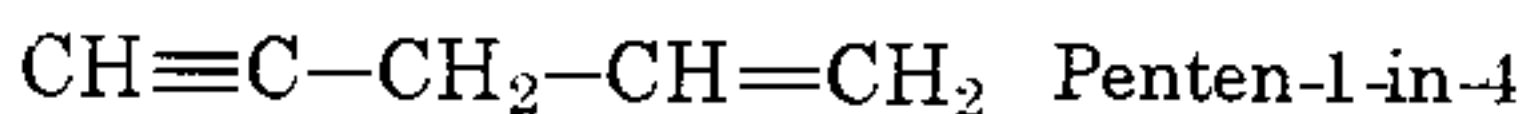
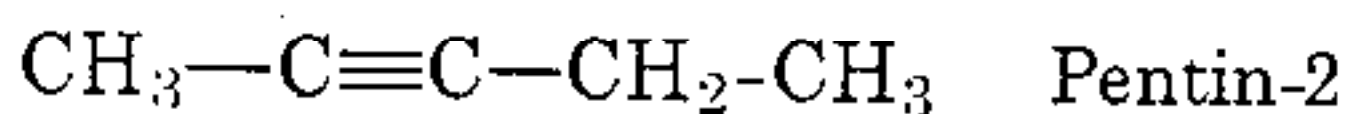
Chú ý rằng các qui tắc của IUPAC vẫn cho dùng tên thường của một số ankan có nhánh là isobutan $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$, isopentan $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, neopentan $(\text{CH}_3)_4\text{C}$, và của các gốc ankyl có nhánh là isopropyl (1-metyletyl), sec-butyl (1-metylpropyl), isobutyl (2-metyl-propyl), tert-butyl (1,1-đimetyletyl), isopentyl (3-metyl-butyl), neopentyl (2,2-đimetylpropyl), tert-pentyl (1,1-đimetyl-propyl).

2. Hidrocacbon không no mạch hở và gốc hoá trị một

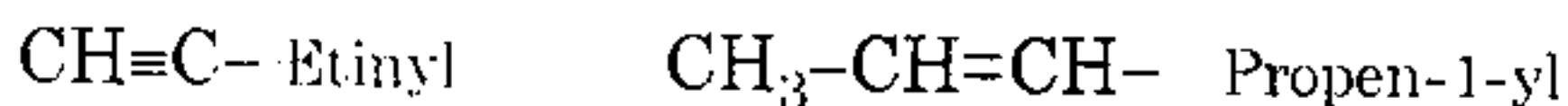
a) Tên của hidrocacbon có một, hai, ba,... nối đôi xuất phát từ tên của ankan tương ứng chỉ thay đuôi *-an* bằng *-en* (nếu có một nối đôi), *-adien* (hai nối đôi), *-atrien* (ba nối đôi),.... kèm theo số chỉ vị trí của các nối đôi đó^{*}. Mạch chính là mạch dài nhất và có chứa nhiều nối đôi nhất, được đánh số sao cho có các chỉ số nhỏ nhất. Thí dụ:



b) Tên của hidrocacbon có chứa nối ba cũng xuất phát từ tên của ankan tương ứng chỉ đổi *-an* thành *-in* (một nối ba), *-adiin* (hai nối ba), *-enin* (một nối đôi và một nối ba), v.v... Thí dụ:



c) Tên của gốc không no hoá trị một có đuôi *-enyl* (chứa nối đôi) hoặc *inyl* (chứa nối ba).... cùng với chỉ số về vị trí của liên kết kép. Thí dụ:



Chú ý rằng các quy tắc của IUPAC vẫn cho dùng các tên thường: etilen (eten), axetilen (etin), isopren (2-metylbutadien-1,3), vinyl (etenyl), anlyl (propen-2-yl),....

^{*} Theo quy định của IUPAC, cần đặt chỉ số (hay locant) ngay trước phần được chỉ định bởi chỉ số đó. Thí dụ cần viết: but-2-en; 2-etylpenta-1,4-dien, propan-1-ol.

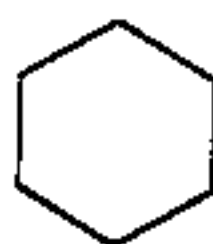
3. Hidrocarbon vòng và gốc hoá trị một

a) Tên của hidrocarbon no và không no đơn vòng được hình thành từ tên của hidrocarbon mạch hở tương ứng bằng cách thêm tiếp đầu ngữ *xiclo-*.

Qui tắc này cũng áp dụng cho các gốc hoá trị một. Thí dụ:



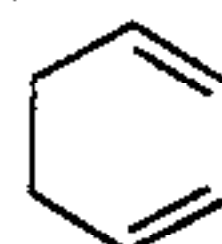
Xiclopropan



Xiclohexan



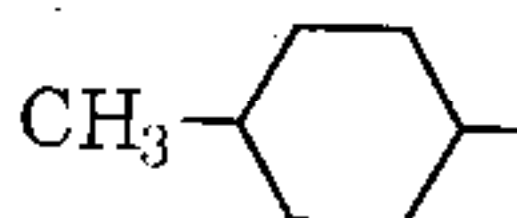
Xiclopenten



Xiclohexadien-1,3



Xiclopropyl

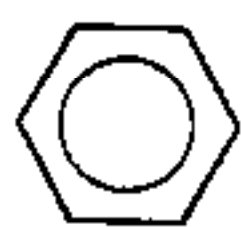


4-Metylxiclohexyl

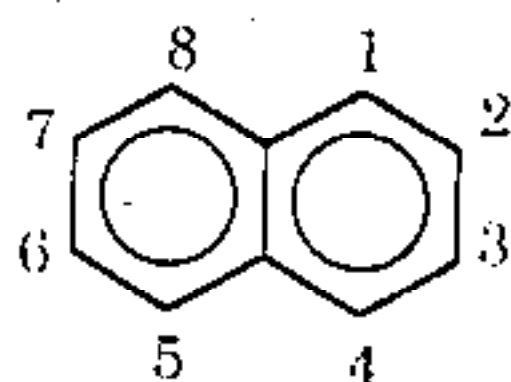


Xiclopenten-2-yl-1

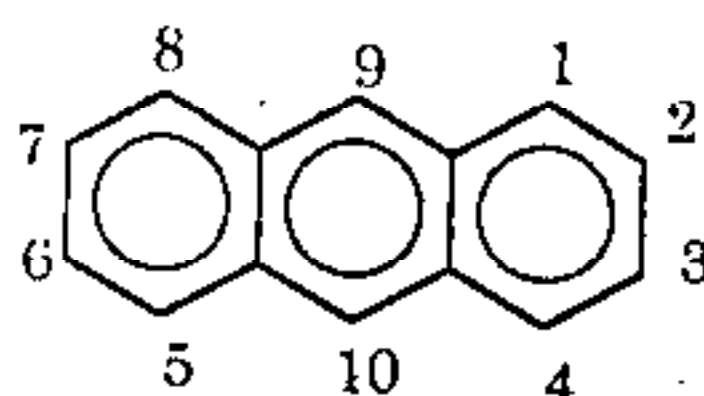
b) Tên thường của nhiều hidrocarbon thơm vẫn được dùng; các chất đồng đẳng được coi như những dẫn xuất thế. Thí dụ:



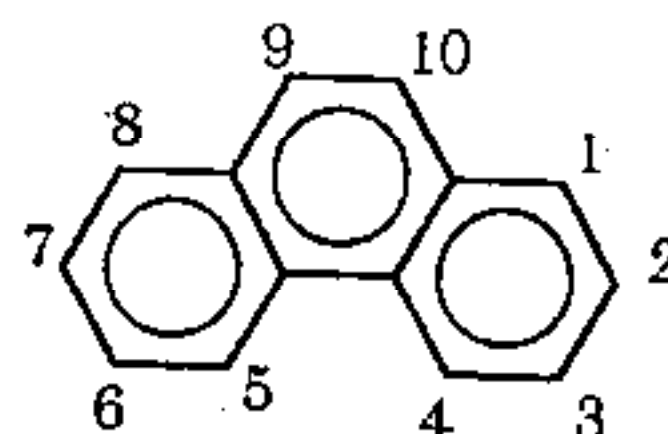
Benzen



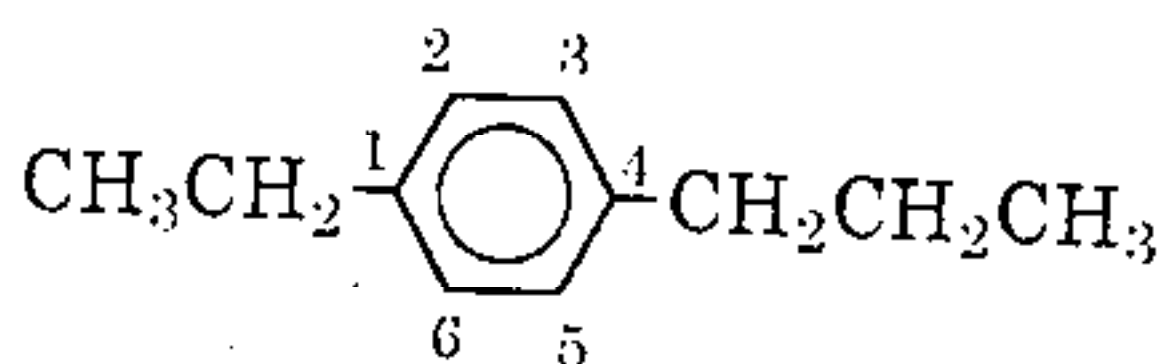
Naphtalen



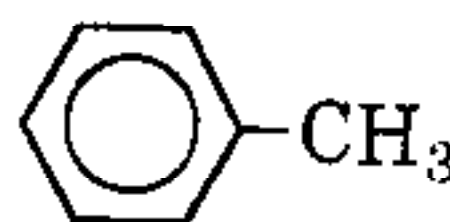
Antraxen



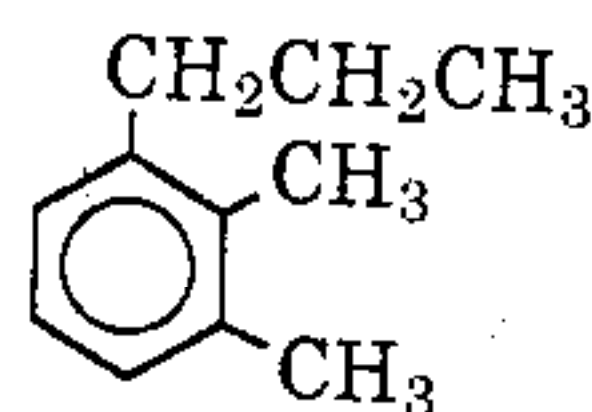
Phenantren



1-Etyl-4-propylbenzen
(*p*-Etylpropylbenzen)



Toluen
(Metylbenzen)

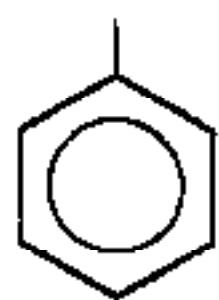


1,2-Đimetyl-3-propyl
benzen

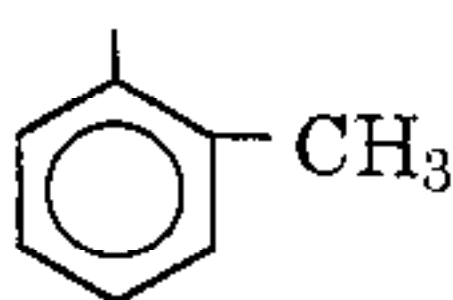
Chú ý rằng khi chỉ có hai nhóm thế ở các vị trí 1,2 hoặc 1,3

hoặc 1,4 có thể thay các chỉ số đó lần lượt bằng *o*- (*ortho*-), *m*- (*meta*-), *p*- (*para*-).

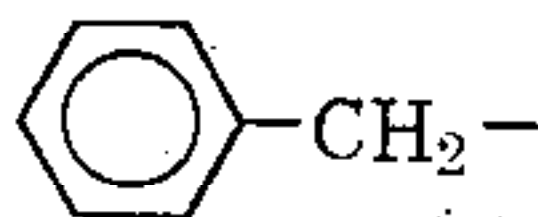
Tên thường của một số gốc thơm vẫn được dùng. Thí dụ:



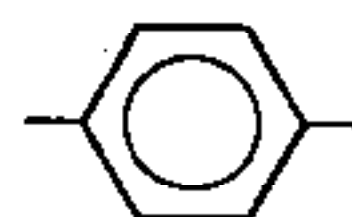
Phenyl



o-Tolyl



Benzyl



p-Phenylene

1.6.2 Danh pháp các dẫn xuất của hidrocarbon

1. Danh pháp thay thế

a) Quy tắc chung

– Xác định rõ nhóm chức trong phân tử thuộc loại chỉ được gọi tên dưới dạng tiếp đầu ngữ (các nhóm loại A) hay thuộc loại có thể gọi tên dưới dạng tiếp đầu ngữ hoặc tiếp vĩ ngữ tùy trường hợp (nhóm loại B).

– Nếu là hợp chất tạp chức thì cần xác định thêm xem nhóm nào là nhóm chức chính để gọi tên dưới dạng tiếp vĩ ngữ; các nhóm chức khác trong phân tử chỉ được gọi tên dưới dạng tiếp đầu ngữ và theo trình tự bảng chữ cái.

– Xác định mạch chính, đó là mạch dài nhất mà chứa nhóm chức. Nếu là hợp chất tạp chức thì đó là mạch chứa nhóm chức chính.

– Đánh số mạch chính từ đầu nào gần nhóm chức và nhóm chức chính.

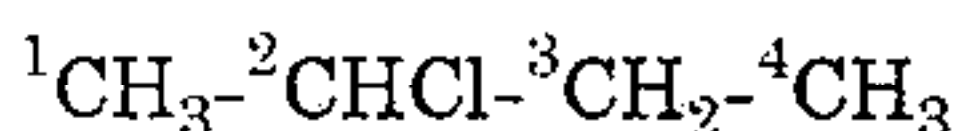
– Đối với hợp chất đơn chức hoặc đa chức chứa nhóm loại A thì gọi tên nhóm chức (dạng tiếp đầu ngữ) cùng với số chỉ vị trí trên mạch, rồi đến tên mạch chính. Nếu hợp chất chứa nhóm loại B thì gọi tên mạch chính trước rồi đến tên nhóm chức (dạng tiếp vĩ ngữ) cùng với số chỉ vị trí của nó trên mạch.

– Đối với hợp chất tạp chức, cần nêu tên trước hết là các nhóm chức ở dạng tiếp đầu ngữ theo trình tự chữ cái, cùng với các số chỉ vị trí của chúng trong mạch, rồi đến tên mạch chính, và cuối cùng là tên của nhóm chức chính ở dạng tiếp vĩ ngữ cùng với số chỉ vị trí của nó nếu cần thiết.

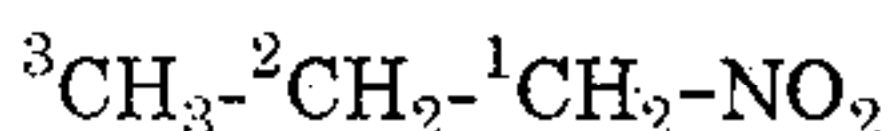
b) Các nhóm chỉ được gọi tên dưới dạng tiếp đầu ngữ (nhóm loại A)

Loại hợp chất	Nhóm	Tiếp đầu ngữ
Dẫn xuất flo	-F	Floro- (hay flo-)
Dẫn xuất clo	-Cl	Cloro- (hay clo-)
Dẫn xuất brom	-Br	Bromo- (hay brom-)
Hợp chất nitroso	-NO	Nitroso-
Hợp chất nitro	-NO ₂	Nitro-
Ete	-OR _x	R-oxi- (metoxi-, etoxi-...)

Thí dụ:



2-Clobutan



1-Nitropropan



Metoxietan

c) Các nhóm có tên ở dạng tiếp đầu ngữ và tiếp vĩ ngữ (nhóm loại B)

Loại hợp chất	Nhóm	Tiếp đầu ngữ	Tiếp vĩ ngữ
Axit cacboxylic	$-\text{COOH}$	Cacboxi-	Axit... cacboxylic
-	$-\text{COOH}$	-	Axit... oic
Este	$-\text{COOR}$	R-oxicacbonyl-	R cacboxylat
-	$-\text{COOR}$	-	R oat
Amit	$-\text{CONH}_2$	Cacbamoyl- cacboxamit
-	$-\text{CONH}_2$	- amit
Andehit	$-\text{CH=O}$	Fomyl- cacbandehit
-	$-\text{CH=O}$	Oxo- al
Xeton	$>\text{C=O}$	Oxo- on
Ancol	$-\text{OH}$	Hidroxi- ol
Amin	$-\text{NH}_2$	Amino- amin

Chú thích: Những nguyên tử C (in đậm) được tính trong tên của mạch chính, không tính trong tên của tiếp đầu ngữ hay tiếp vĩ ngữ.

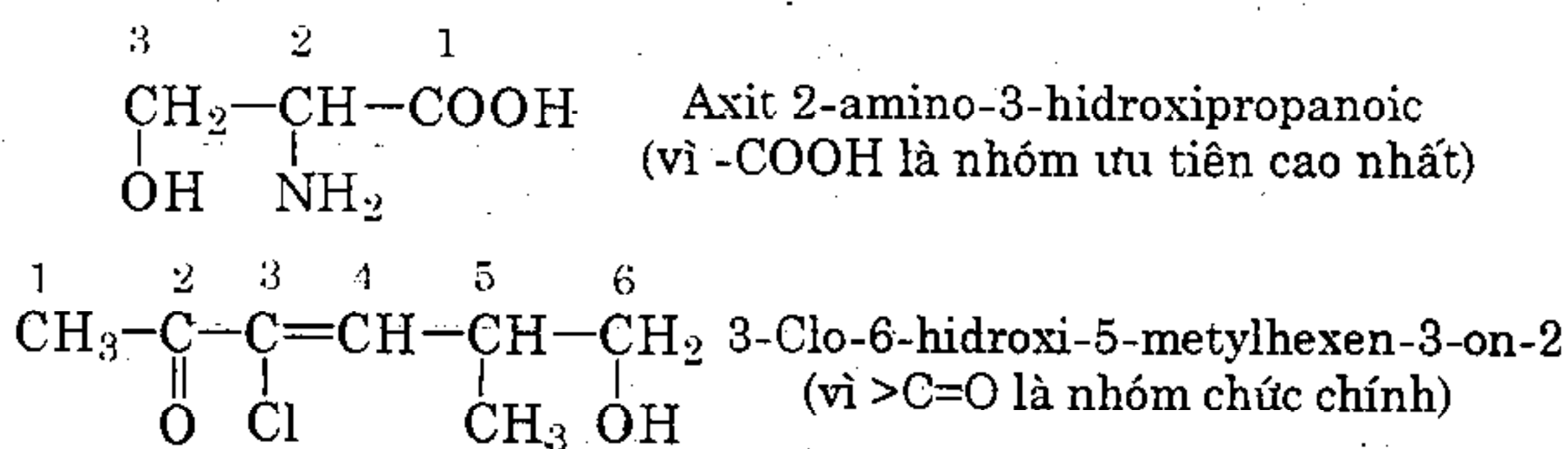
Thí dụ:

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	Propanol-1
$\text{CH}_3\text{-CHNH}_2\text{-CH}_3$	Propanamin-2
$(\text{CH}_3)_4\text{CH-CH}_2\text{CH=O}$	3-Metylbutanal
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CO-CH}_3$	3-Metylbutanon-2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Axit pentancacboxylic-1 hay axit hexanoic

d) So sánh độ ưu tiên của các nhóm chức trong tên của các hợp chất tạp chức

Theo qui tắc IUPAC, mức độ ưu tiên của các nhóm chức giảm theo thứ tự sau: $-\text{COOH} > -\text{SO}_3\text{H} > -\text{COOR} > -\text{CONH}_2 > -\text{CH}=\text{O} > >\text{C}=\text{O} > -\text{OH} > -\text{NH}_2 > -\text{OR} > -\text{R} \dots$

Trong phân tử hợp chất tạp chức, nhóm chức chính là nhóm có độ ưu tiên cao nhất. Thí dụ:



2. Danh pháp gốc chức

Loại danh pháp này thường chỉ dùng cho những hợp chất hữu cơ không phức tạp. Theo danh pháp này, tên của hợp chất hữu cơ gồm hai bộ phận chính là gốc và nhóm chức:

Hợp chất	Công thức chung	Tên chung	Thí dụ
Dẫn xuất halogen	R-Hal	Ankyl halogenua	$\text{CH}_3\text{-Br}$ metyl bromua
Ancol	R-OH	Ancol ankylic	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ ancol etylic
Ete	R-O-R	Điankyl ete	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$ dietyl ete
Xeton	R-CO-R	Điankyl xeton	$\text{CH}_3\text{-CO-C}_2\text{H}_5$ etyl metyl xeton
Halogenua axit	R-CO-Hal	Axyl halogenua	$\text{CH}_3\text{-CO-Cl}$ axetyl clorua

3. Danh pháp thường

Đối với hidrocarbon và nhiều dẫn xuất đơn chức của hidrocarbon các tên thường tương đối ít dùng, song đối với các loại hợp chất khác, nhất là hợp chất tạp chức và hợp chất dị vòng, danh pháp thường lại được dùng phổ biến hơn các loại danh pháp khác. Sau đây là một số thí dụ:

a) Axit cacboxylic và gốc axyl : Tên thường của axit cacboxylic thường có nguồn gốc lịch sử.

Axit	Tên	Gốc axyl	Tên (-ic → -yl hoặc -oyl)
HCOOH	Axit fomic	HCO-	Fomyl
CH ₃ COOH	Axit axetic	CH ₃ CO-	Axetyl
CH ₃ CH ₂ COOH	Axit propionic	CH ₃ CH ₂ CO-	Propionyl
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Axit stearic	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO-	Stearoyl
HOOC-COOH	Axit oxalic	-CO-CO-	Oxalyl
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	Axit adipic	-CO-(CH ₂) ₄ -CO-	Adipoyl

b) Andehit: Tên thường của andehit xuất phát từ tên thường của axit tương ứng bằng cách thay "axit -ic" bằng "- andehit".

H-CH=O Fomandehit CH₃CH₂CH=O Propionandehit
 CH₃CH=O Axetandehit C₆H₅CH=O Benzandehit

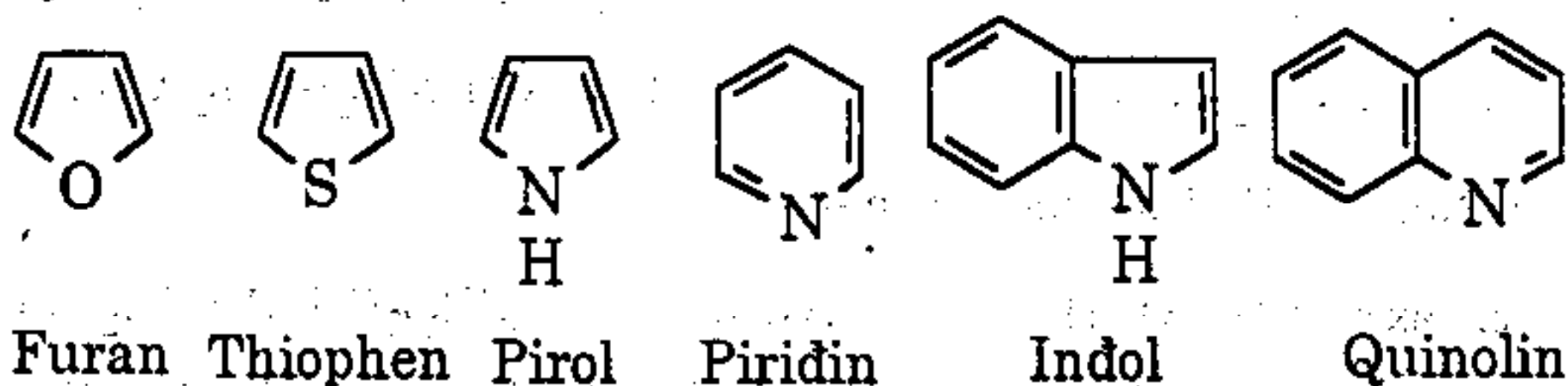
c) Hidroxi axit và gốc axyl:

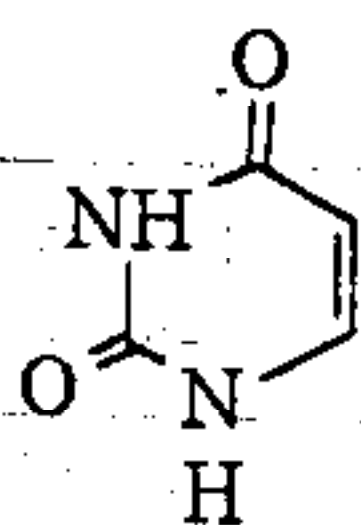
Axit	Tên	Gốc axyl	Tên (-ic → -oyl)
HOCH_2COOH	Axit glicolic	$\text{HCH}_2\text{-CO-}$	Glicoloyl
$\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$	Axit lactic	$\text{CH}_3\text{CH(OH)-CO-}$	Lactoyl
$\text{CH}_2\text{OHCH(OH)COOH}$	Axit glixeric	$\text{CH}_2\text{OHCH(OH)CO-}$	Glixeroyl
$\text{o-HOC}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	Axit salixylic	$\text{o-HOC}_6\text{H}_4\text{-CO-}$	Salixyloyl

d) Amino axit và gốc axyl:

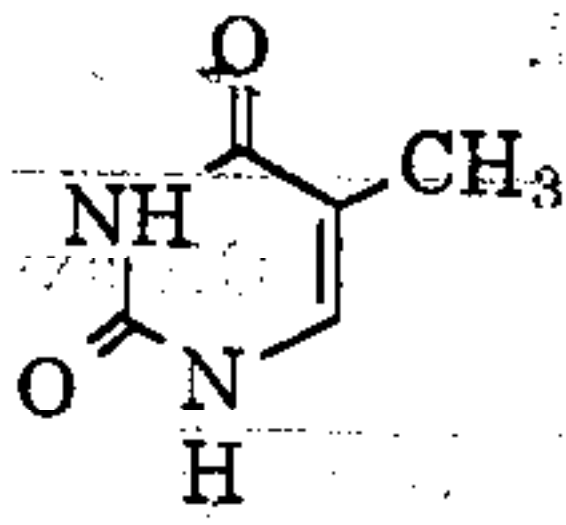
Axit	Tên	Gốc axyl	Tên (-in → -yl)
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	Glyxin	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{-CO-}$	Glyxyl
$\text{CH}_3\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$	Alanin	$\text{CH}_3\text{CH(NH}_2\text{)-CO-}$	Alanyl
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH(NH}_2\text{)COOH}$	Valin	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH(NH}_2\text{)CO-}$	Valyl
$\text{HOCH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$	Serin	$\text{HOCH}_2\text{CH(NH}_2\text{)CO-}$	Seryl

e) Hợp chất dị vòng:

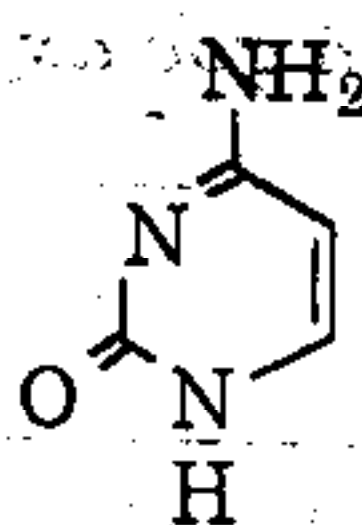




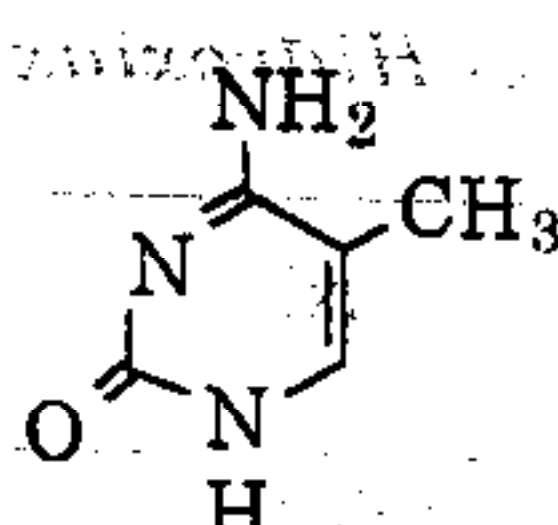
Uracin



Timin



Xitozin

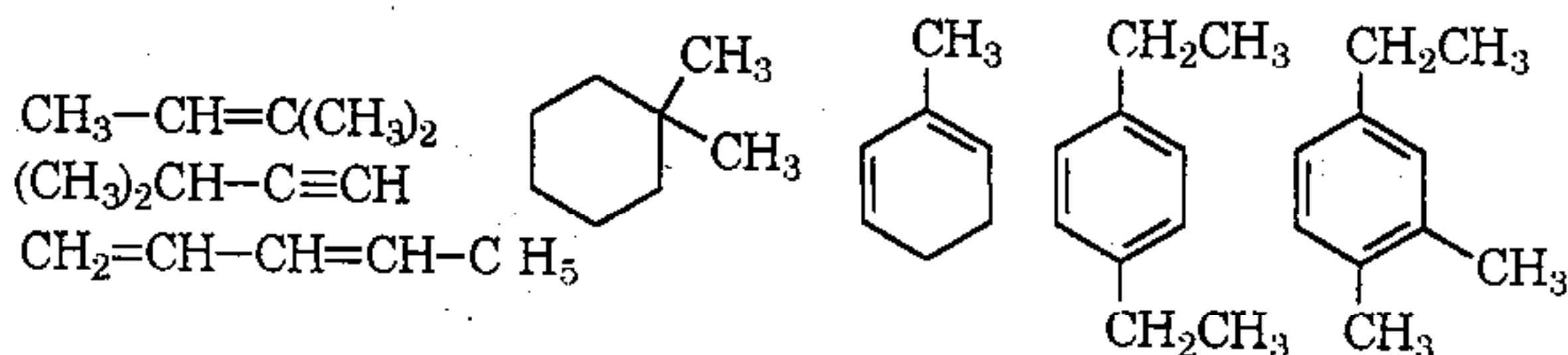


5-Metylxitozin

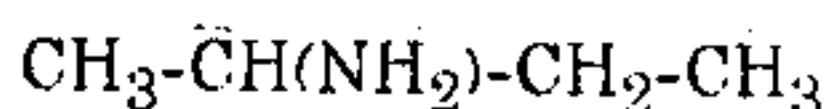
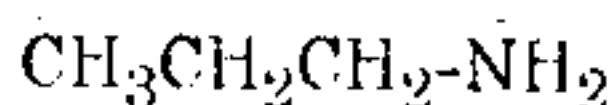
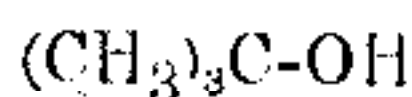
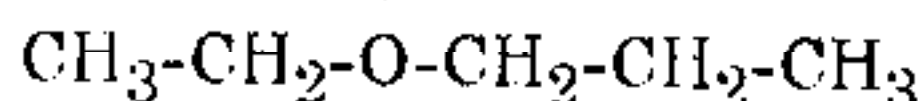
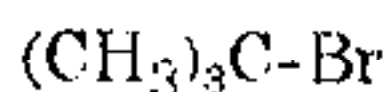
Bài tập

1.19 a) Muốn gọi tên một ankan mạch nhánh theo danh pháp thay thế của IUPAC ta phải làm gì? Nêu một thí dụ để minh họa.

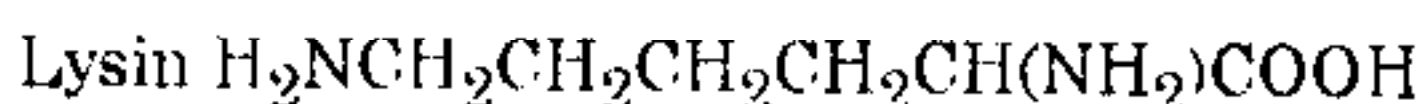
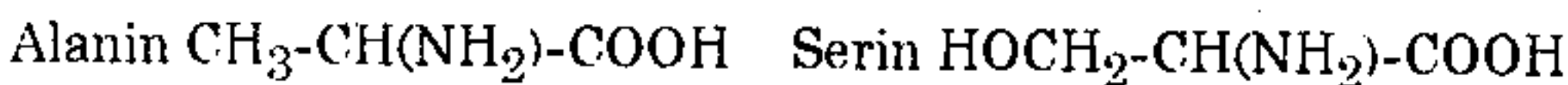
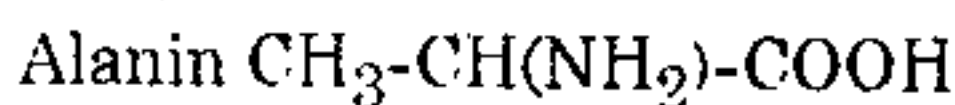
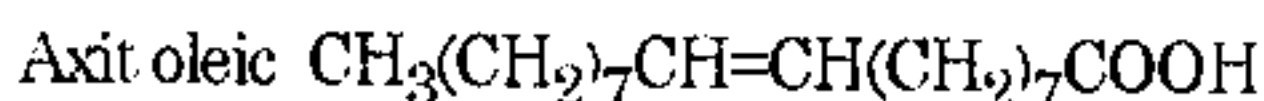
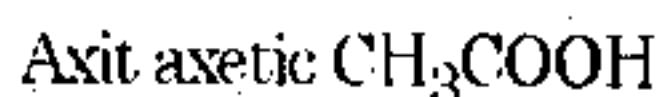
b) Nêu tên các hidrocarbon sau đây dựa theo các quy tắc của IUPAC :



1.20 Cho biết tên của các hợp chất sau đây theo danh pháp gốc-chức và danh pháp thay thế của IUPAC :



1.21 a) Nêu tên IUPAC của các chất sau:



1.22 Axit glutamic có tên hệ thống là axit 2-aminopentandioic và có ba gốc axyl tên là glutamoyl, α -glutamyl và γ -glutamyl. Viết công thức cấu tạo của axit và ba gốc nói trên.

Chương 2

HIĐROCACBON

2.1 HIĐROCACBON NO

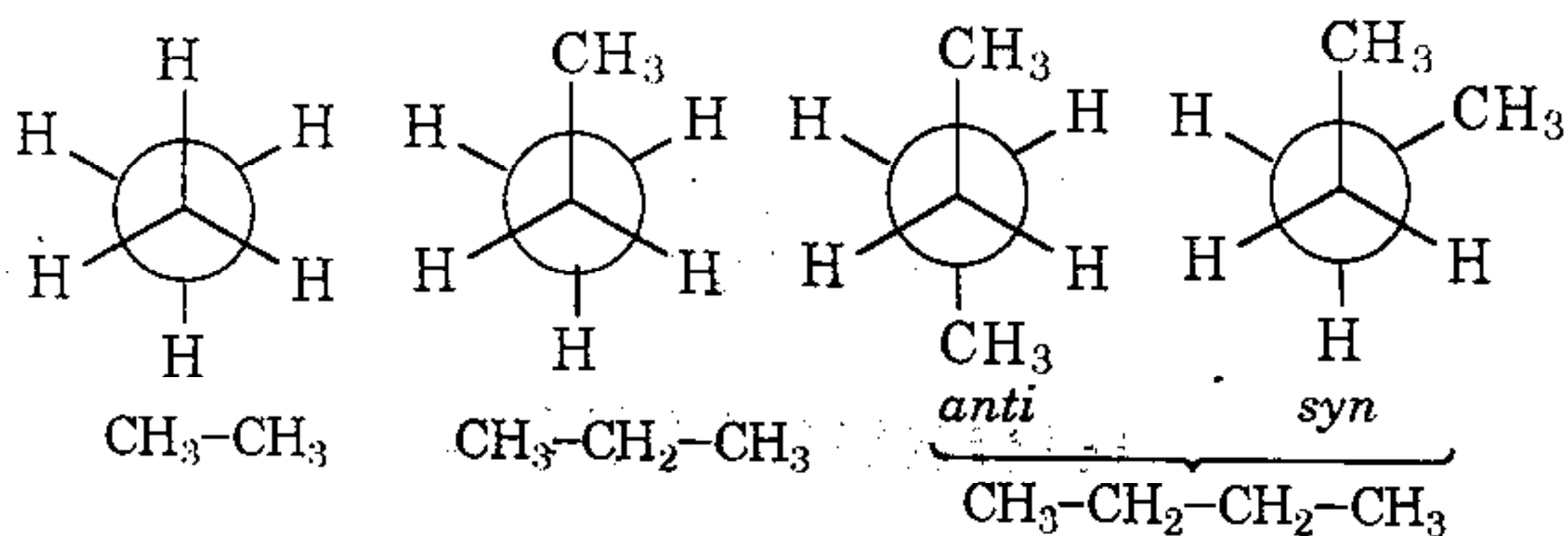
Hiđrocacbon no là những hiđrocacbon mà trong phân tử chỉ có những nguyên tử cacbon no C_{sp^3} và do đó chỉ có những liên kết đơn. Có hai loại: hiđrocacbon no mạch hở gọi là *ankan*, công thức chung C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$) và hiđrocacbon no mạch vòng gọi là *xicloankan* công thức chung C_nH_{2n} ($n \geq 3$) đối với xicloankan đơn vòng.

2.1.1 Cấu trúc phân tử

1. Ankan

Phân tử ankan chỉ có những nguyên tử C_{sp^3} với góc hoá trị $\sim 109,5^\circ$ do đó mạch cacbon thường là ziczac và tồn tại chủ yếu ở dạng xen kẽ, vì đó là những dạng bền (x. hình 2.1).

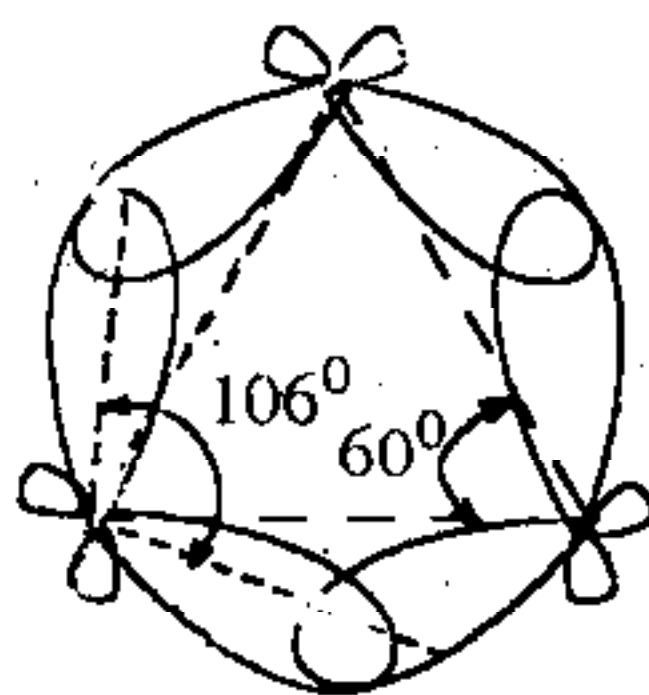
Các liên kết C–C và C–H trong ankan không phân cực hoặc chỉ phân cực rất yếu. Năng lượng của các liên kết đó thay đổi theo bậc của nguyên tử cacbon, song nói chung là lớn (khoảng 350–400kJ/mol). Vì vậy hầu hết các phản ứng của ankan thường xảy ra theo kiểu đồng ly.



Hình 2.1 Cấu dạng xen kẽ của một số ankan.

2. Xicloankan

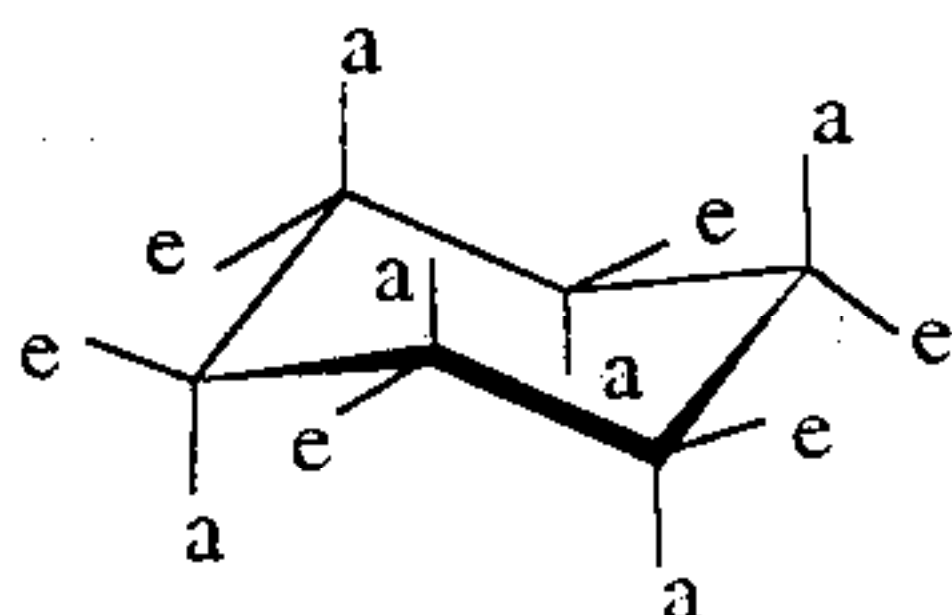
Xiclopropan và xiclobutan là những vòng kém bền. Do góc $\hat{\text{CCC}}$ bị ép nhiều so với góc bình thường ($109,5^\circ$), liên kết C-C trong phân tử xiclopropan chẳng hạn được hình thành bằng cách xen phủ ở một bên (x. hình 2.2); chính vì vậy liên kết này kém bền. Ngoài ra, nếu nhìn theo dọc liên kết C-C ta thấy các nguyên tử hydro ở vị trí che khuất nhau, yếu tố đó cũng góp phần làm cho vòng kém bền.



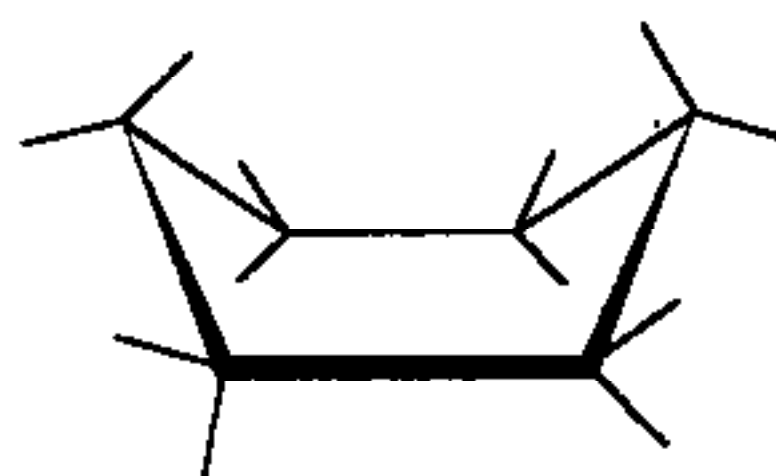
Hình 2.2 Sự hình thành liên kết cong trong xiclopropan.

Xiclopentan và xiclohexan là những vòng bền. Vòng xiclohexan có dạng ghế nên các góc liên kết tứ diện vẫn được

bảo đảm còn các nguyên tử hidro luôn luôn ở vị trí xen kẽ. *Dạng thuyền* tuy vẫn đảm bảo góc liên kết, song có một số nguyên tử hidro ở vị trí che khuất (x. *hình 2.3*) nên dạng thuyền không bền.



Dạng ghế



Dạng thuyền

Hình 2.3 Cấu dạng của xiclohexan.

2.1.2 Tính chất vật lý

1. Giữa các phân tử ankan chỉ có lực hút Van de Van nên các chất dầu dãy đồng đẳng là những chất khí (từ metan đến butan), những chất sau là lỏng (từ C_5 đến C_{19}) hoặc rắn (từ C_{20} trở lên). Nói chung, khi phân tử khối của ankan tăng lên thì nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy cũng tăng theo (x. *bảng 2.1*). Sự phân nhánh làm cho nhiệt độ sôi giảm đi (x. thí dụ về các pentan ở *bảng 2.1*).

2. Các ankan đều nhẹ hơn nước. Khối lượng riêng của ankan tăng theo mạch cacbon, song giới hạn tối đa là 0,8g/ml.

3. Các ankan đều không tan (hoặc rất ít tan) trong nước. Ngược lại chúng dễ tan trong nhiều dung môi hữu cơ, hoà tan được chất béo.

Bảng 2.1 Hằng số vật lý của một số ankan.

Công thức phân tử	Tên	$t_{nc} \text{ }^{\circ}\text{C}$	$t_s \text{ }^{\circ}\text{C}$	d
CH_4	Metan	-183	-162	0,415
C_2H_6	Etan	-183	-89	0,561
C_3H_8	Propan	-188	-42	0,585
C_4H_{10}	Butan	-138	-0,5	0,600
C_4H_{10}	2-Metylpropan (Isobutan)	-159	-10	0,603
C_5H_{12}	Pentan	-130	36	0,626
C_5H_{12}	2-Metylbutan (Isopentan)	-160	28	0,620
C_5H_{12}	2,2-Dimetylpropan (Neopentan)	-	9,5	-
C_8H_{18}	Octan	-57	126	0,703
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Decan	-30	174	0,730
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Icosan	37	343	0,778

2.1.3 Tính chất hóa học

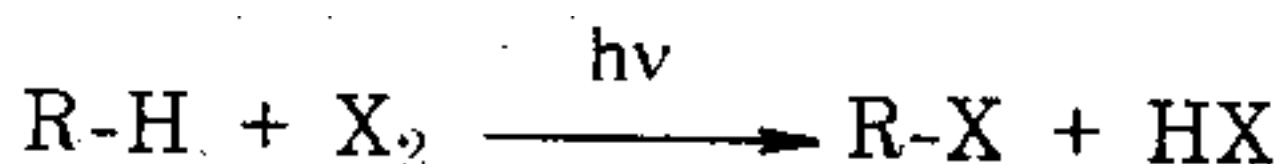
So với các loại hợp chất hữu cơ khác, ankan có khả năng phản ứng rất kém. Ở điều kiện thường, ankan không tác dụng với axit, bazơ, chất oxi hoá, kim loại hoạt động, v.v...vì thế ankan còn có tên là *parafin* (từ tiếng Latin *parum affinis* có nghĩa là ít ái lực).

Các phản ứng hóa học của ankan thường chỉ xảy ra khi đun nóng, khi chiếu sáng hoặc có mặt các chất khơi mào và xúc tác, và hầu hết theo cơ chế đồng ly.

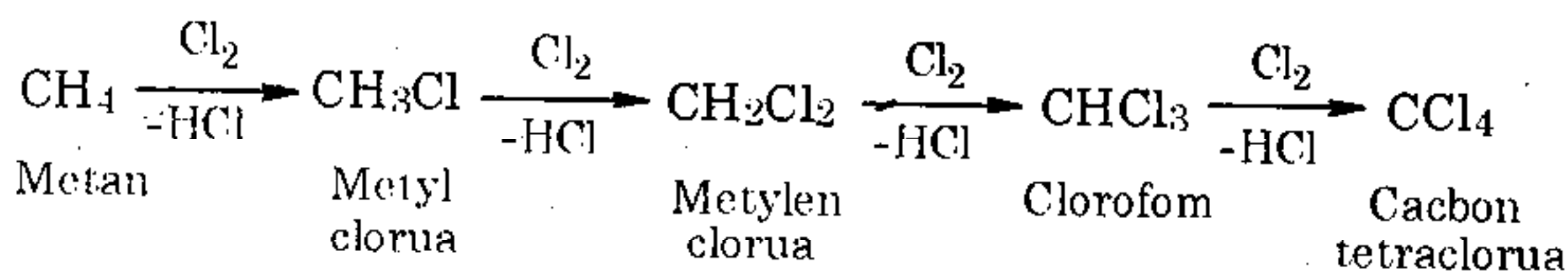
1. Phản ứng thế hidro bằng halogen

Phản ứng chỉ xảy ra với clo hoặc brom, trong điều kiện chiếu sáng. Iot không phản ứng, còn flo chỉ gây phản ứng nổ.

a) Sơ đồ phản ứng



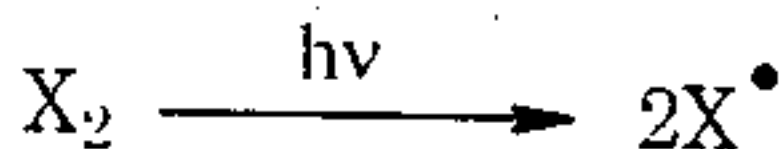
Thí dụ:



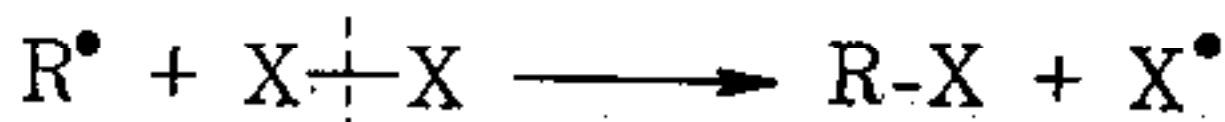
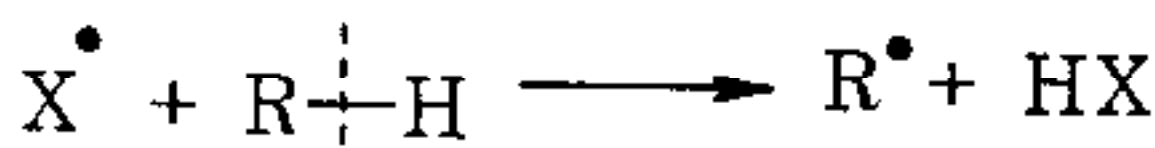
b) Cơ chế phản ứng

Cơ chế thế gốc tự do S_R :

– Khởi mào phản ứng:

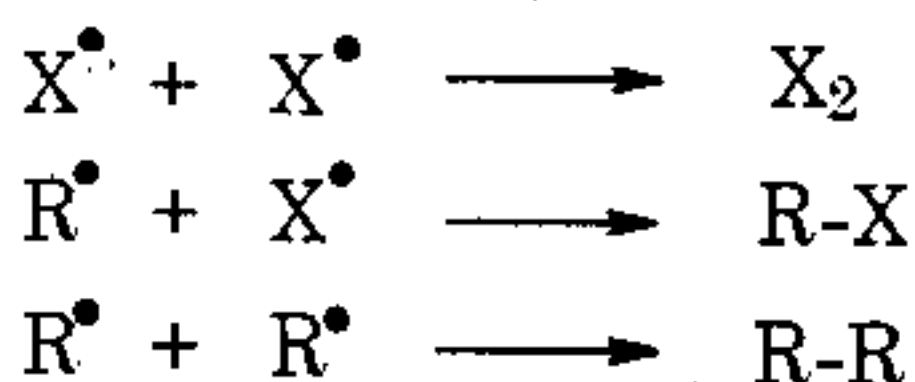


– Phát triển mạch:



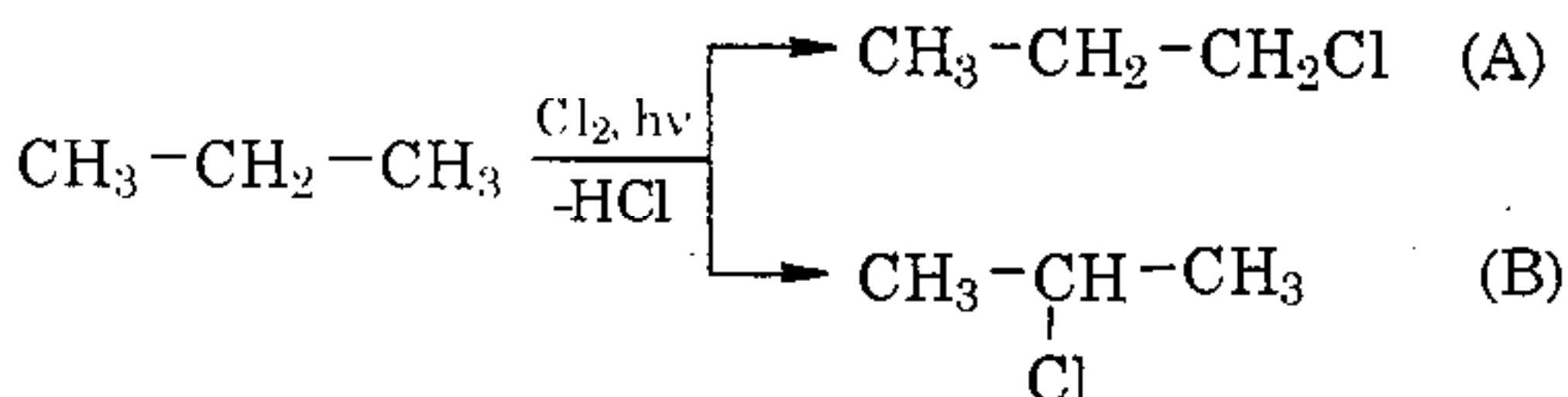
X^\bullet lại tiếp tục tác dụng với $R-H$ như trên, quá trình được lặp lại n lần (nếu RH là CH_4 $n \sim 10000$).

– Tắt mạch theo các hướng sau:



c) Khả năng phản ứng và hướng phản ứng

Khi halogen hoá các đồng đẳng của etan có thể sinh ra một hỗn hợp dẫn xuất monohalogen của nhau. Thí dụ:



Tỉ lệ % các sản phẩm đó phụ thuộc vào số lượng n_i các nguyên tử hydro cùng một loại, tức là liên kết với nguyên tử cacbon bậc i (bậc I, bậc II hay bậc III), và phụ thuộc khả năng phản ứng r_i của nguyên tử hydro ở cacbon bậc i đó. Thực nghiệm cho thấy r_i của phản ứng ở 100°C như sau:

	$\text{C}_\text{I}-\text{H}$	$\text{C}_\text{II}-\text{H}$	$\text{C}_\text{III}-\text{H}$
Clo hoá :	1	4,3	7
Brom hoá :	1	82	1600

Ta thấy bậc của cacbon càng cao thì khả năng phản ứng của H càng lớn vì cacbon bậc càng cao sẽ cho gốc tự do bậc cao bền hơn. Sự khác nhau về r_i trong phản ứng brom hoá rõ rệt hơn trong phản ứng clo hoá.

Giữa tỉ lệ phần trăm α_i của sản phẩm thế với n_i và r_i có mối quan hệ như sau:

$$a_i \% = \frac{100r_i n_i}{\sum r_i n_i}$$

Trong thí dụ về clo hoá propan ở trên $n_I = 6$; $n_{II} = 2$; $r_I = 1$; $r_{II} = 4,3$. Áp dụng biểu thức ở trên ta tính được:

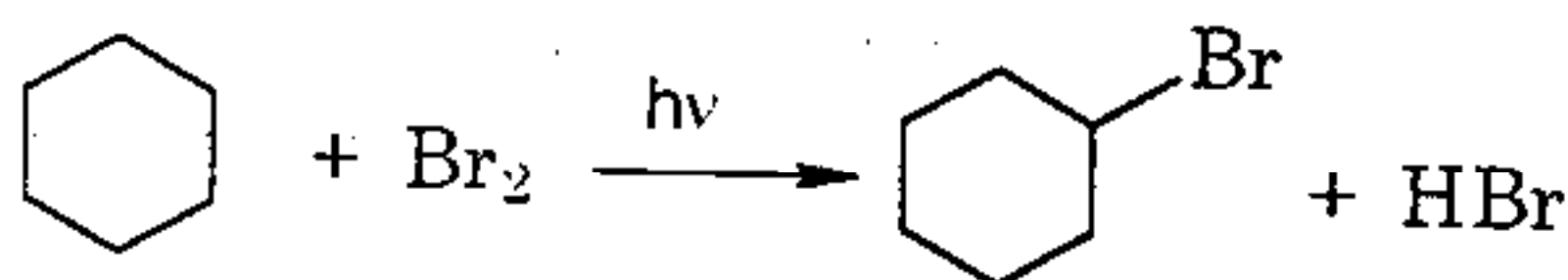
Sản phẩm A : $a_I \% \approx 41\%$

Sản phẩm B : $a_{II} \% \approx 59\%$

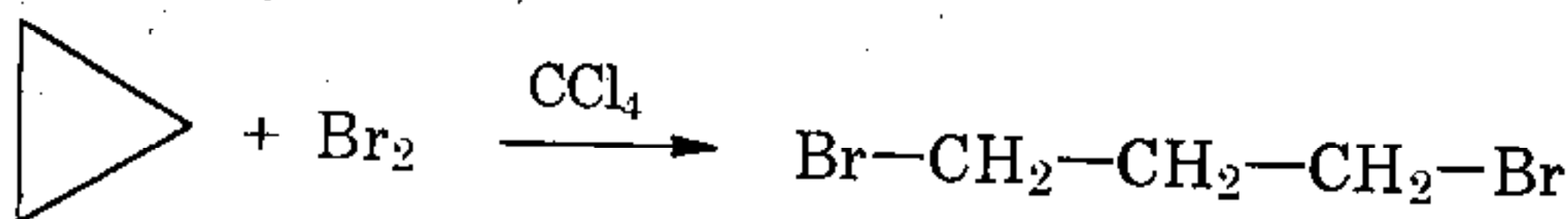
Nếu brom hoá propan, ta thu được hầu như chỉ một sản phẩm $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$.

d) Phản ứng của xicloankan với halogen

Xiclohexan, xiclopentan,... tác dụng với halogen tương tự ankan, nghĩa là cho sản phẩm thế. Thí dụ:



Tuy nhiên xiclopropan lại tham gia phản ứng cộng - mở vòng, vì vòng này kém bền. Thí dụ:



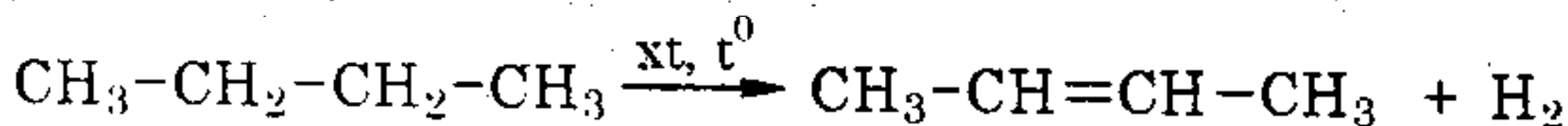
Ngoài phản ứng cộng brom, xiclopropan còn dễ dàng cộng hiđro, HBr, HCl, H_2SO_4 ,.....

2. Phản ứng tách

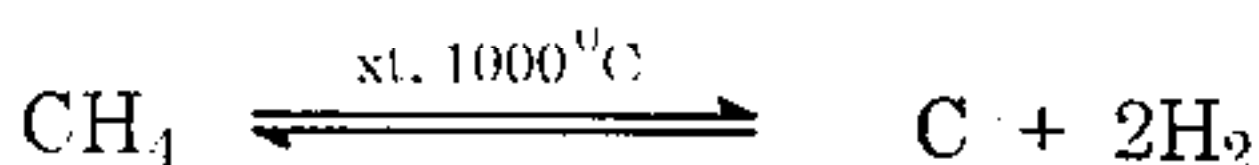
a) Dehiđro hoá hay là tách hiđro

Khi đun nóng ankan có mạch ngắn với chất xúc tác (Cr_2O_3 , Cu, Pt,...) xảy ra phản ứng tách hiđro tạo thành hidrocacbon

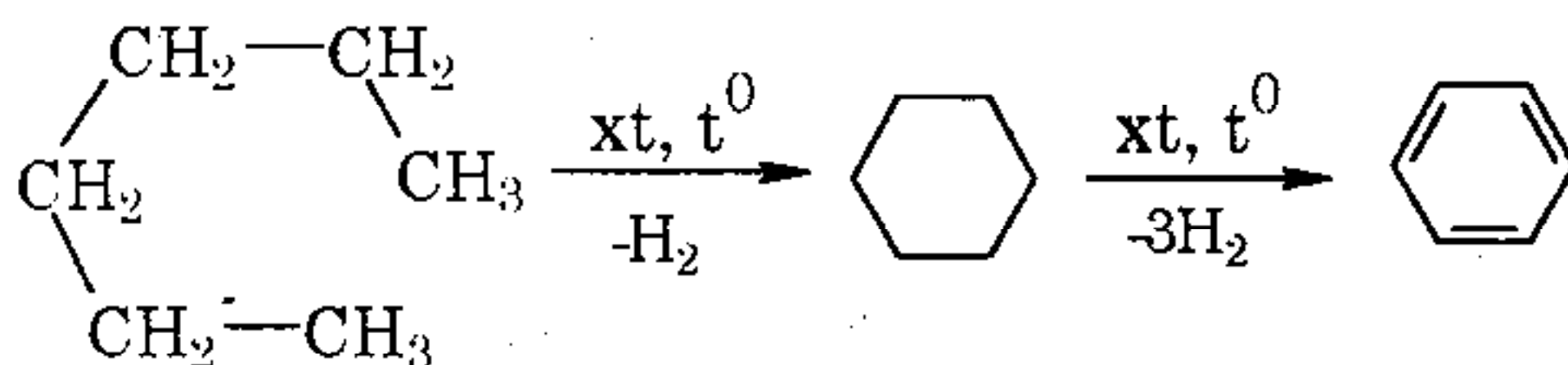
không no. Thí dụ:



Khi nhiệt phân CH_4 , tùy điều kiện phản ứng có thể thu được muội than hoặc axetilen:

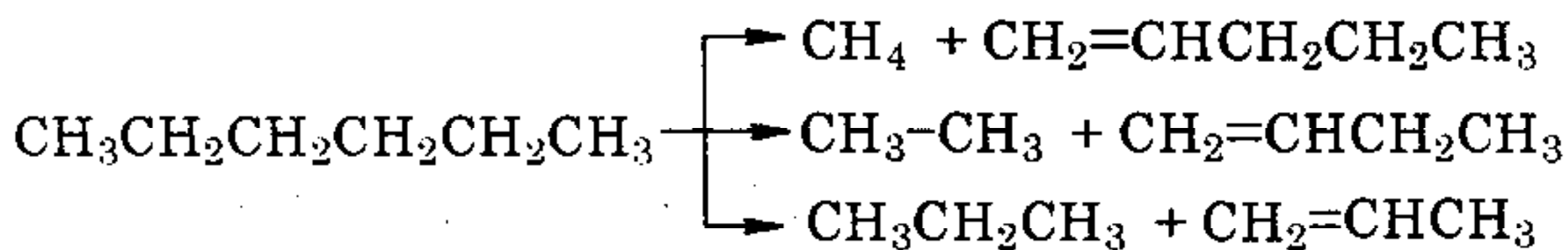


Phản ứng tách hiđro những ankan có 5–7 nguyên tử cacbon trong mạch chính có thể dẫn tới sự đóng vòng hoặc xa hơn nữa là thơm hoá. Thí dụ:



b) Crackinh

Crackinh là quá trình bẻ gãy mạch cacbon của ankan để tạo ra một hỗn hợp những anken và ankan có mạch cacbon ngắn hơn. Quá trình này xảy ra nhờ tác dụng đơn thuần của nhiệt ($500-700^\circ\text{C}$) gọi là *crackinh nhiệt*, hoặc nhờ chất xúc tác ở nhiệt độ thấp hơn ($450-500^\circ\text{C}$) gọi là *crackinh xúc tác*. Thí dụ:

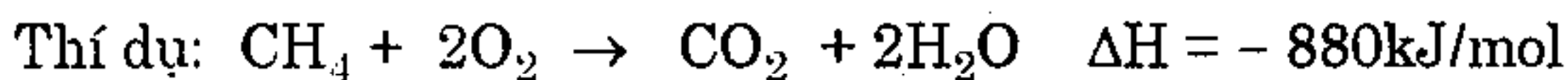
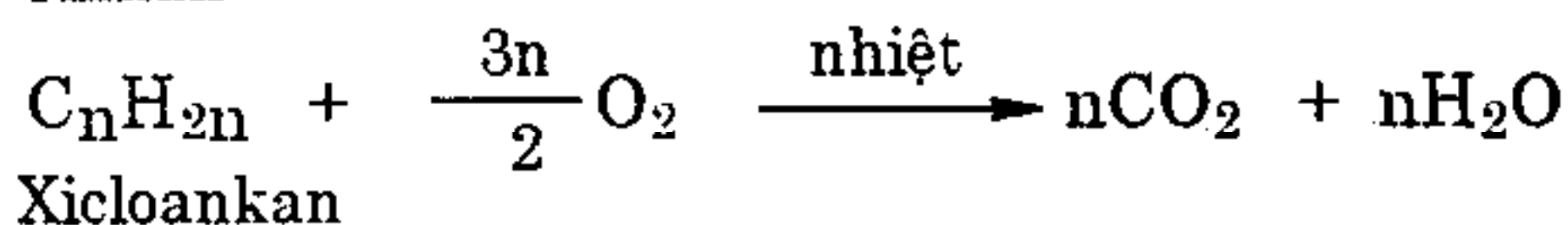
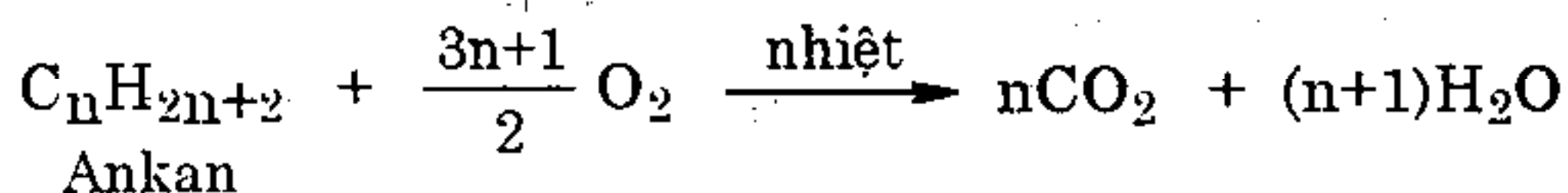


Crackinh được dùng trong công nghiệp dầu mỏ để chuyển mazut và diezen thành xăng và khí crackinh. Ngoài crackinh người ta còn thực hiện quá trình *hidrocrackinh* (crackinh dưới áp suất hidro để tăng lượng nhiên liệu lỏng), và *rifominh* (biến đổi cấu trúc hidrocarbon mạch thẳng sang mạch nhánh, mạch vòng no và thơm) để tăng chất lượng của xăng.

3. Phản ứng oxi hoá

a) Oxi hoá hoàn toàn: đốt cháy trong không khí

Khi có tia lửa đốt và đủ oxi, ankan và xicloankan có thể cháy hoàn toàn sinh ra CO_2 , H_2O và toả nhiệt mạnh:

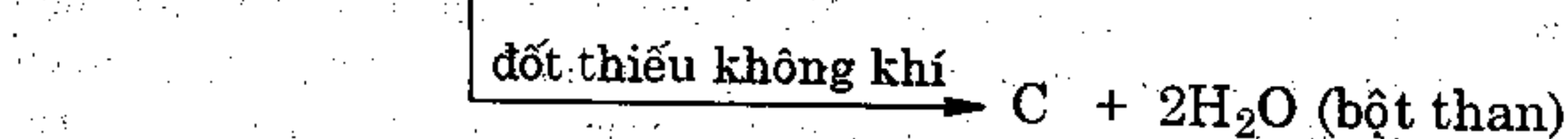
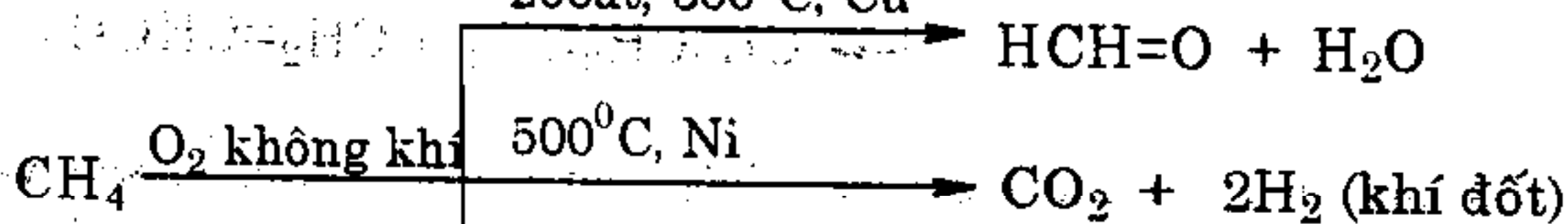
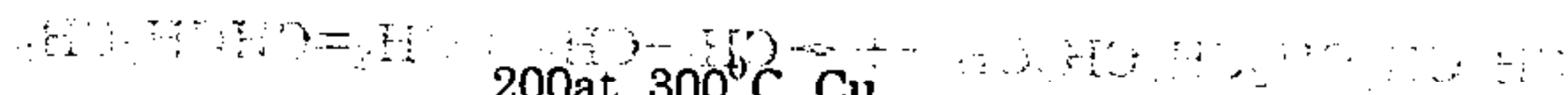


Phản ứng cháy của ankan được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp và đời sống.

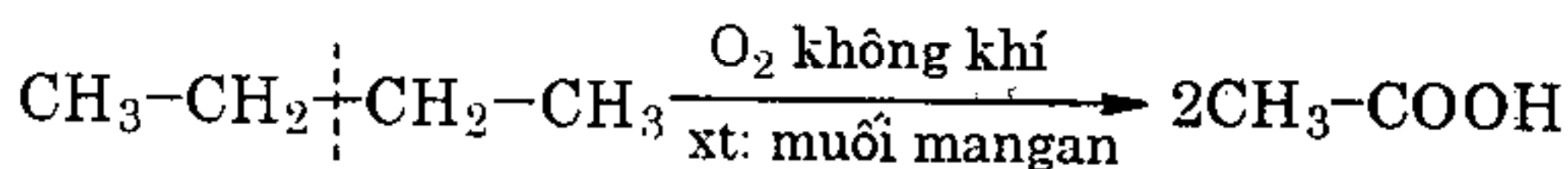
b) Oxi hoá không hoàn toàn

Tuỳ theo điều kiện phản ứng, ankan bị oxi hoá không hoàn toàn cho những sản phẩm khác nhau trong công nghiệp.

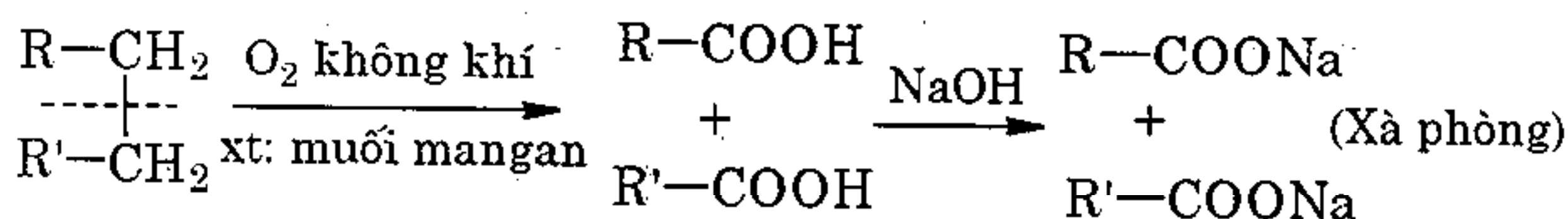
– Oxi hoá metan: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$



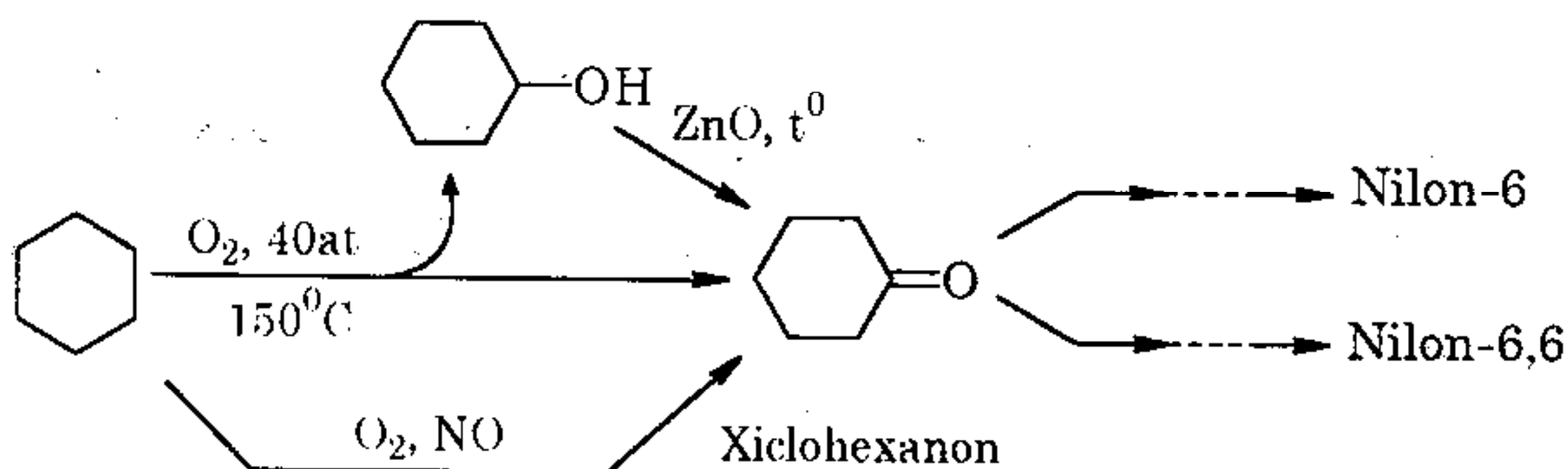
– Oxi hoá butan:



– Oxi hoá ankan cao:



– Oxi hoá xiclohexan:



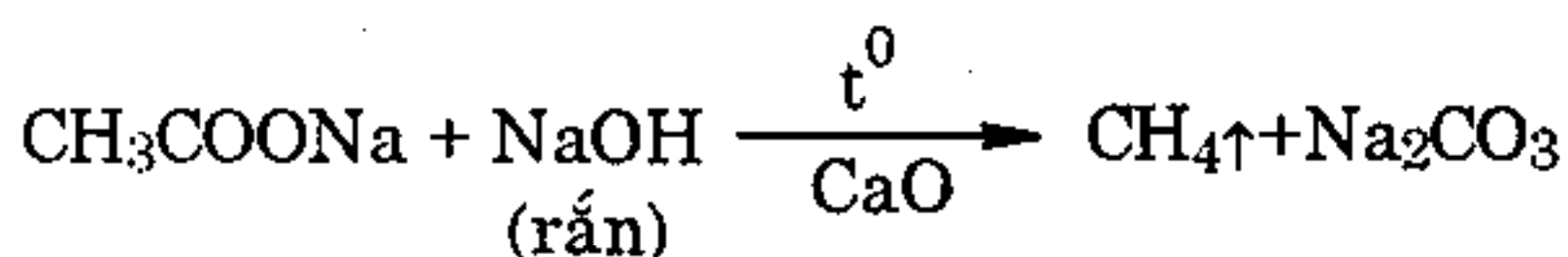
2.1.4 Điều chế và ứng dụng hidrocarbon no

1. Điều chế

a) Trong công nghiệp, metan và các đồng đẳng được lấy từ khí thiên nhiên, khí mỏ dầu (khí đồng hành) từ dầu mỏ và sản phẩm chế biến dầu mỏ.

b) Trong phòng thí nghiệm, có thể điều chế ankan từ các hidrocarbon không no tương ứng (x. 2.3), từ dẫn xuất halogen và từ xeton (x. chương 3), v.v...

Người ta còn có thể điều chế các ankan thấp bằng cách nung khan muối natri của axit cacboxylic ($C_2 \div C_4$) với NaOH (ở dạng vôi tôi xút). Thí dụ:



2. Ứng dụng

a) Nhiên liệu

Nhờ khả năng toả nhiệt rất cao khi đốt cháy, ankan được dùng rất rộng rãi làm nhiên liệu

– Các ankan khí, nhất là metan, dùng làm nhiên liệu chạy máy phát điện, nung gốm sứ, đun nấu, v.v...

– Các ankan lỏng (xăng, dầu hoả...) được dùng cho động cơ máy bay, xe máy, ô tô, máy phát điện, đun nấu, v.v...

– Hỗn hợp ankan rắn (parafin) dùng làm nến,....

b) Nguyên liệu công nghiệp hóa học

Tất cả các loại ankan (khí, lỏng, rắn) đều được dùng làm nguyên liệu trong tổng hợp hữu cơ:

Từ metan sản xuất ra CH_3Cl (dùng trong tổng hợp hữu cơ), CH_2Cl_2 , CHCl_3 và CCl_4 (dung môi), CF_2Cl_2 (chất sinh hàn), HCHO (sản xuất chất dẻo), $\text{CH}\equiv\text{CH}$ (sản xuất axit axetic...), v.v...

Từ etan sản xuất vinyl clorua (monome).

Từ butan sản xuất axit axetic.

Từ các *n*-ankan ($C_{25} \div C_{30}$) sản xuất xà phòng.

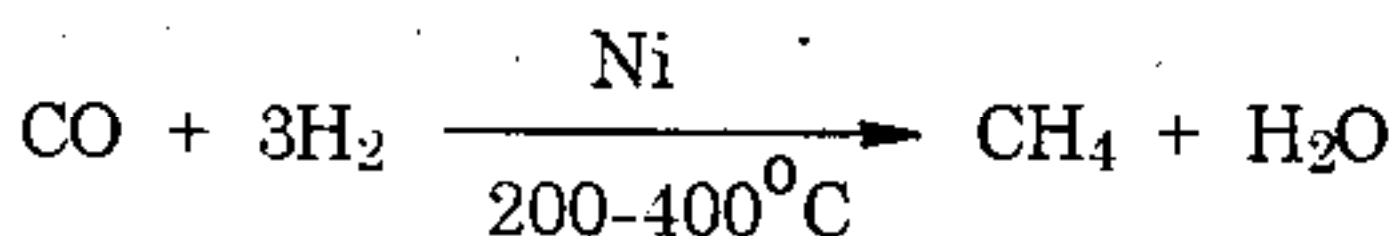
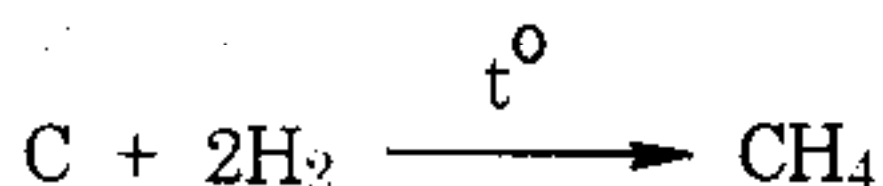
Từ xiclohexan điều chế axit adipic (để sản xuất nylon-6,6) và caprolactam (để sản xuất capron hay là peclon).

2.1.5 Giới thiệu chất tiêu biểu

1. Metan, CH_4

Metan là chất khí không màu, không mùi vị, rất ít tan trong nước. Metan là thành phần chính của khí thiên nhiên và khí đồng hành (khí mỏ dầu), mặt khác nó là thành phần quan trọng (chiếm 20-30%) của khí lò cốc.

Ngoài cách điều chế bằng cách nung khan CH_3COONa với vôi tôi $NaOH$ (xem trên) metan còn được điều chế theo các cách sau:



Metan có rất nhiều ứng dụng trong công nghiệp và trong đời sống (x. 2.1.4).

2. Xiclohexan, C_6H_{12}

Xiclohexan là chất lỏng, không màu, không tan trong nước, được điều chế bằng cách đóng vòng *n*-hexan hoặc hidro hoá benzen (ở những nước có dư benzen).

Xiclohexan là một nguyên liệu công nghiệp rất quan trọng, nhất là trong sản xuất một số loại tơ poliamit như nylon, peclon, ... (x. 2.1.3).

Bài tập

2.1 a) Viết công thức cấu tạo và gọi tên các ankan có công thức phân tử C_5H_{12} . Dùng số Lamã chỉ rõ bậc của từng nguyên tử cacbon.

b) Viết công thức cấu tạo của các xicloankan có công thức phân tử C_5H_{10} .

c) Có bao nhiêu gốc tự do ứng với công thức $C_4H_9^{\bullet}$? So sánh độ bền tương đối của các gốc tự do đó.

2.2 Cho *n*-butan phản ứng với clo theo tỉ lệ mol 1:1 có chiếu sáng ta được hỗn hợp 2 sản phẩm hữu cơ và một chất khí A.

a) Viết phương trình phản ứng và cơ chế phản ứng.

b) ^{*} So sánh khối lượng 2 sản phẩm hữu cơ, biết rằng một nguyên tử hidro ở cacbon bậc II có khả năng phản ứng cao hơn 3 lần so với một nguyên tử hidro ở cacbon bậc I.

2.3 a) Trong thí nghiệm nêu ở bài 2.2, để hấp thụ hết khí A sinh ra cần vừa đúng 1,6 lít dung dịch NaOH 1,25M. Tính khối lượng 2 sản phẩm hữu cơ.

b) Thay clo lần lượt bằng brom, iot và flo. Viết phương trình phản ứng hóa học nếu có xảy ra.

2.4 Crackinh là gì? Khi crackinh *n*-octan sinh ra một hỗn hợp sản phẩm. Hãy viết các phương trình phản ứng tạo thành những sản phẩm đó.

2.5 a) Khi oxi hoá *n*-butan bằng oxi không khí (t°, p, xt) thu được một hỗn hợp axit cacboxylic trong đó CH_3COOH là thành phần chính. Viết các phương trình phản ứng.

b) Nếu đốt cháy *n*-butan ta sẽ thu được gì? Viết phương trình phản ứng. Nêu ứng dụng của phản ứng này trong đời sống.

2.2 HIĐROCACBON KHÔNG NO

Hiđrocacbon không no là những hiđrocacbon có chứa liên kết đôi, hoặc liên kết ba, hoặc cả liên kết đôi lẫn liên kết ba trong phân tử.

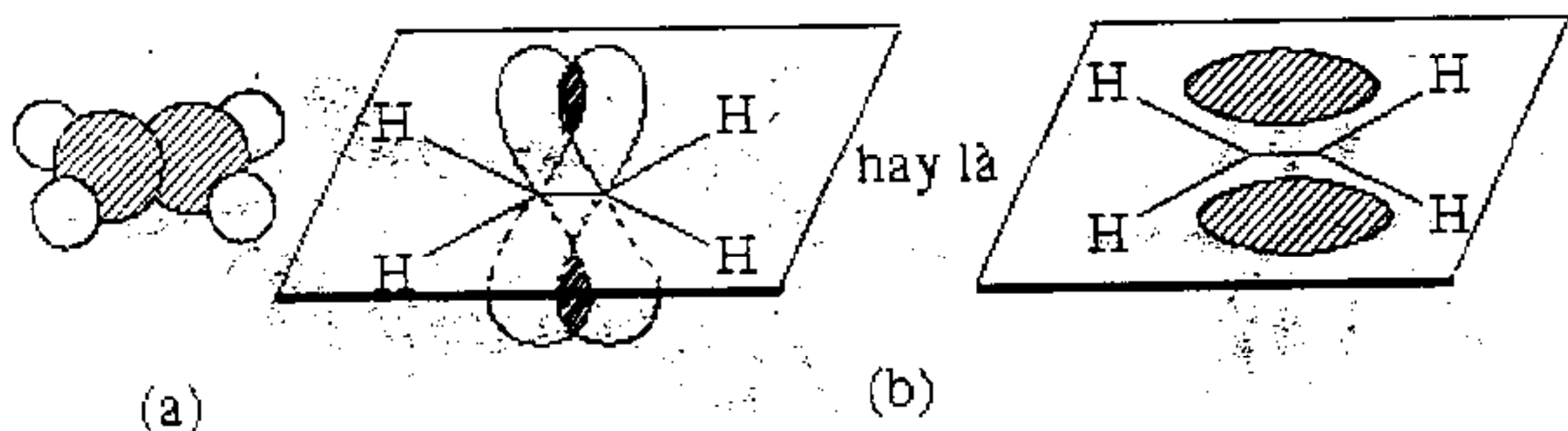
Ta phân biệt các hiđrocacbon có một nối đôi (anken, C_nH_{2n} , $n \geq 2$), nhiều nối đôi (polien), một nối ba (ankin, C_nH_{2n-2} , $n \geq 2$), nhiều nối ba (poliin), có cả nối đôi lẫn nối ba (ankenin). Ngoài ra có những hiđrocacbon không no mạch vòng, như xicloanken, xicloankin....

2.2.1 Cấu trúc phân tử

1. Anken

Phân tử anken có liên kết đôi, đó là tập hợp của một liên kết σ (do có hai obitan lai hoá sp^2 xen phủ trực với nhau tạo nên) và một liên kết π (do có hai obitan p xen phủ bên với nhau; *x. hình 2.4*). Phân tử etilen có 6 nguyên tử (2C và 4H), tất cả đều nằm trên một mặt phẳng chứa trục của 5 liên kết σ . Độ dài của liên kết cacbon-cacbon là 1,34Å (trong khi đó trong etan bằng 1,54Å). Các góc \widehat{HCC} và \widehat{HCH} bằng $\sim 120^\circ$.

Năng lượng của liên kết đôi C=C bằng 616 kJ/mol, nhỏ hơn nhiều so với năng lượng của hai liên kết đơn C-C ($2 \times 348 = 696$ kJ/mol). Điều đó chứng tỏ rằng năng lượng của liên kết π nhỏ hơn của liên kết σ , do đó liên kết π kém bền.



Hình 2.4 Mô hình phân tử etilen (a) và sự hình thành liên kết π (b).

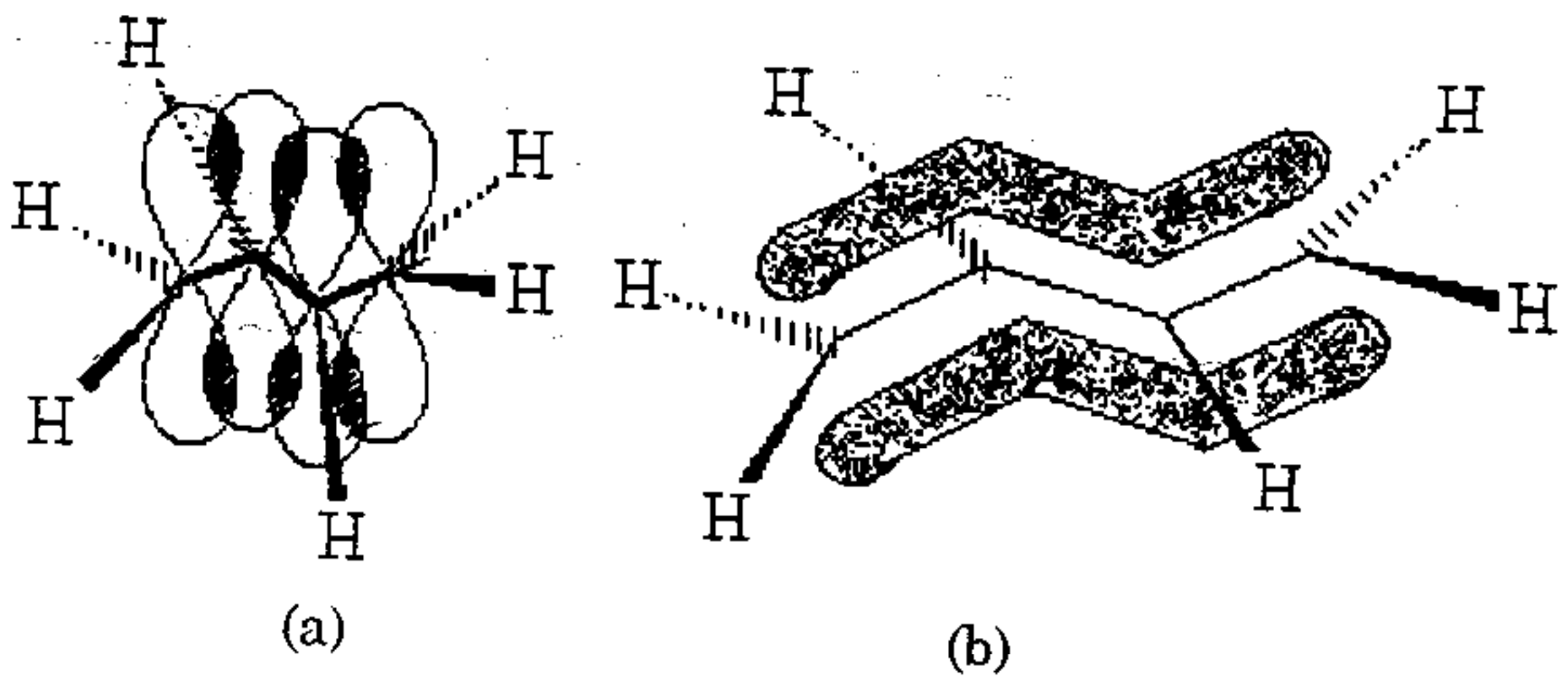
Nguyên tử C_{sp^2} có độ âm điện lớn hơn C_{sp^3} . Hai nguyên tử C_{sp^2} liên kết với nhau không thể quay tự do được, do đó có thể xuất hiện đồng phân hình học nếu mỗi nguyên tử C_{sp^2} đó nối với hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau (x. 1.3).

2. Ankadien

Hai nối đôi trong ankadien có thể liên nhau (thí dụ anlen $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$), xa nhau (thí dụ pentadien-1,4 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) hoặc liên hợp (thí dụ butadien-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$).

Trong phân tử butadien-1,3 tất cả 10 nguyên tử (4C và 6H) và 9 liên kết σ (3 C-C và 6 C-H) đều nằm trên một mặt phẳng và tạo nên những góc $\sim 120^\circ$. Các obitan p không những xen phủ bên với nhau tạo thành liên kết π giữa C_1 với C_2 và C_3 với C_4 mà còn xen phủ giữa C_2 với C_3 do đó xuất hiện obitan π bao trùm tất cả bốn nguyên tử cacbon (x. hình 2.5).

góc liên π tạo nên ở giữa giữa các



Hình 2.5 Sự xen phủ các obitan p (hình a) tạo thành obitan π chung cho toàn phân tử butadien (hình b).

Hiện tượng xen phủ obitan như trên gọi là *liên hợp*, và do đó butadien-1.3 là một *đien liên hợp*.

Ankadien liên hợp cũng có các cấu dạng khác nhau và cũng có đồng phân hình học, nếu nguyên tử C_{sp^2} đầu mạch nối với hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau (thí dụ $CH_3CH=CH-CH=CH_2$ có hai đồng phân hình học, $CH_3CH=CH-CH=CHC_2H_5$ có 4 đồng phân hình học).

3. Ankin

Phân tử ankin có một liên kết ba, đó là tập hợp của một liên kết σ (do hai obitan lai hoá sp tạo nên) và hai liên kết π (do 4 obitan p xen phủ nhau, x. hình 1.9).

Độ dài của liên kết $C\equiv C$ chỉ bằng $1,20\text{\AA}$ (ngắn hơn $C=C$). Liên kết $C_{sp}-H$ phân cực mạnh hơn $C_{sp^2}-H$ vì độ âm điện của C_{sp} lớn hơn C_{sp^2} .

Năng lượng của liên kết ba bằng 813 kJ/mol , nhỏ hơn nhiều so với năng lượng của ba liên kết đơn ($3 \times 348 = 1044\text{ kJ/mol}$); điều đó cũng chứng tỏ liên kết π linh động.

2.2.2 Tính chất vật lý

Hidrocarbon không no có nhiều tính chất vật lý như nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, tỉ khối, tính tan,... tương tự hidrocarbon no có cùng số nguyên tử cacbon và cùng bộ khung cacbon (x. bảng 2.2).

Bảng 2.2 Hằng số vật lý của một số hidrocarbon không no.

Tên	Công thức	$t_{nc}, ^\circ C$	$t_s, ^\circ C$	d
Etilen (Eten)	$CH_2=CH_2$	-169	-105	0,566
Propen	$CH_2=CHCH_3$	-185	-48	0,609
Buten-1	$CH_2=CHCH_2CH_3$	-185	-6	0,630
<i>trans</i> -Buten-2	$CH_3CH=CHCH_3$	-106	1	0,660
<i>cis</i> -Buten-2	$CH_3CH=CHCH_3$	-139	4	0,644
Penten-1	$CH_2=CHCH_2CH_2CH_3$	-165	30	0,641
Butadien-1,3	$CH_2=CH-CH=CH_2$	-109	-4,5	0,646
Isopren	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	-120	34	0,681
Pentadien-1,3	$CH_2=CH-CH=CHCH_3$	-88	42	0,683
Pentadien-1,4	$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$	-148	26	0,659
Axetilen(Etin)	$CH\equiv CH$	-82	-84	—
Propin	$CH\equiv C-CH_3$	-103	-23	—
Butin-1	$CH\equiv C-CH_2CH_3$	-122	8,6	0,650
Butin-2	$CH_3-C\equiv C-CH_3$	-24	27	0,694

Có một số quy luật về nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy:

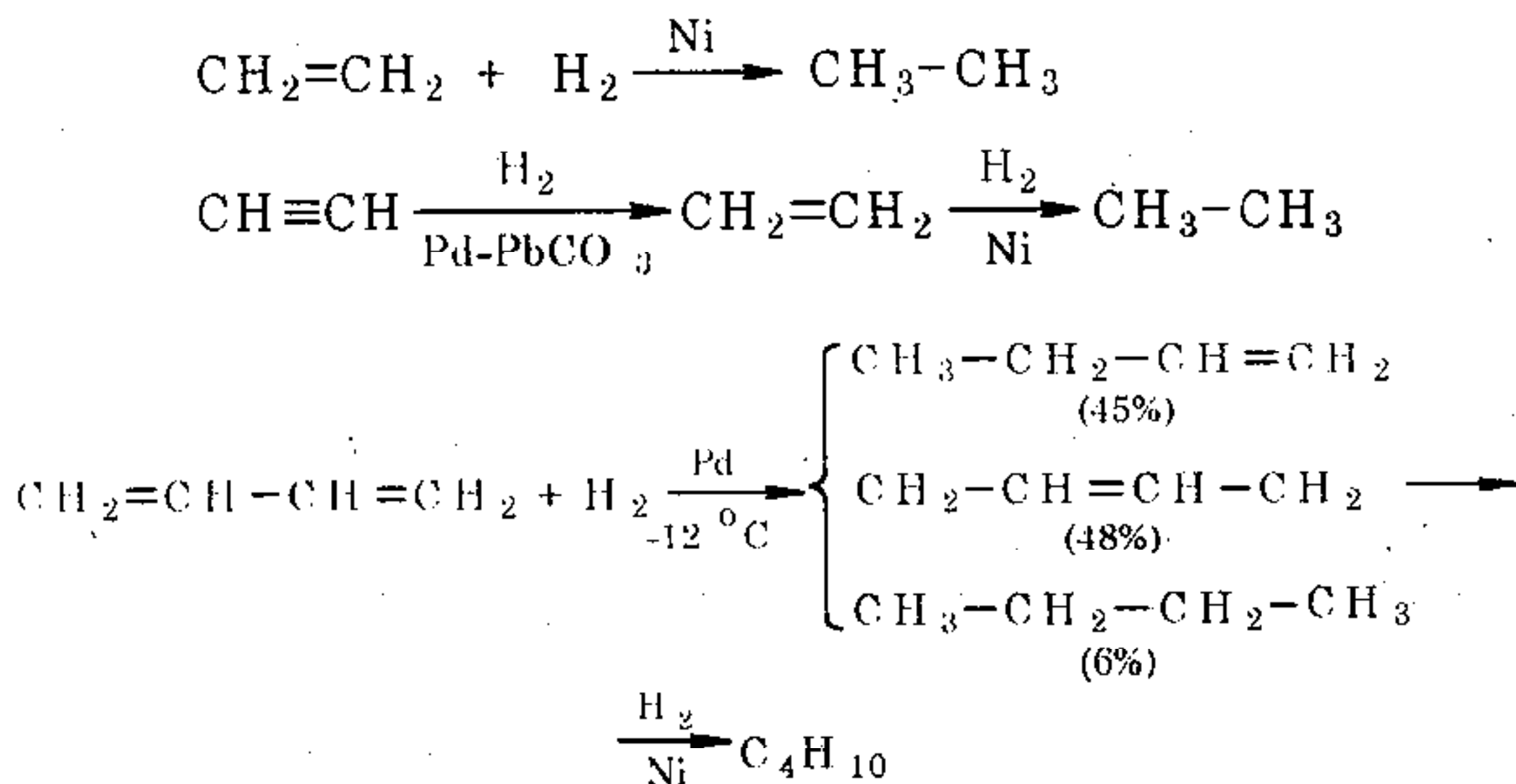
- Anken-1 và ankin-1 có nhiệt độ sôi thấp hơn ankan tương ứng.
- Sự chuyển dịch nối đôi và nối ba từ đầu mạch vào phía trong làm tăng nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy.
- Đồng phân *trans* có nhiệt độ nóng chảy cao hơn và nhiệt độ sôi thấp hơn đồng phân *cis*.
- Sự liên hợp làm tăng nhiệt độ sôi.

2.2.3 Tính chất hóa học

Sự có mặt của liên kết π trong phân tử làm cho hidrocacbon không no có khả năng phản ứng cao hơn hidrocacbon no. Chính nối đôi và nối ba là những trung tâm phản ứng được coi là những nhóm chức.

1. Phản ứng cộng hidro trên bề mặt chất xúc tác kim loại

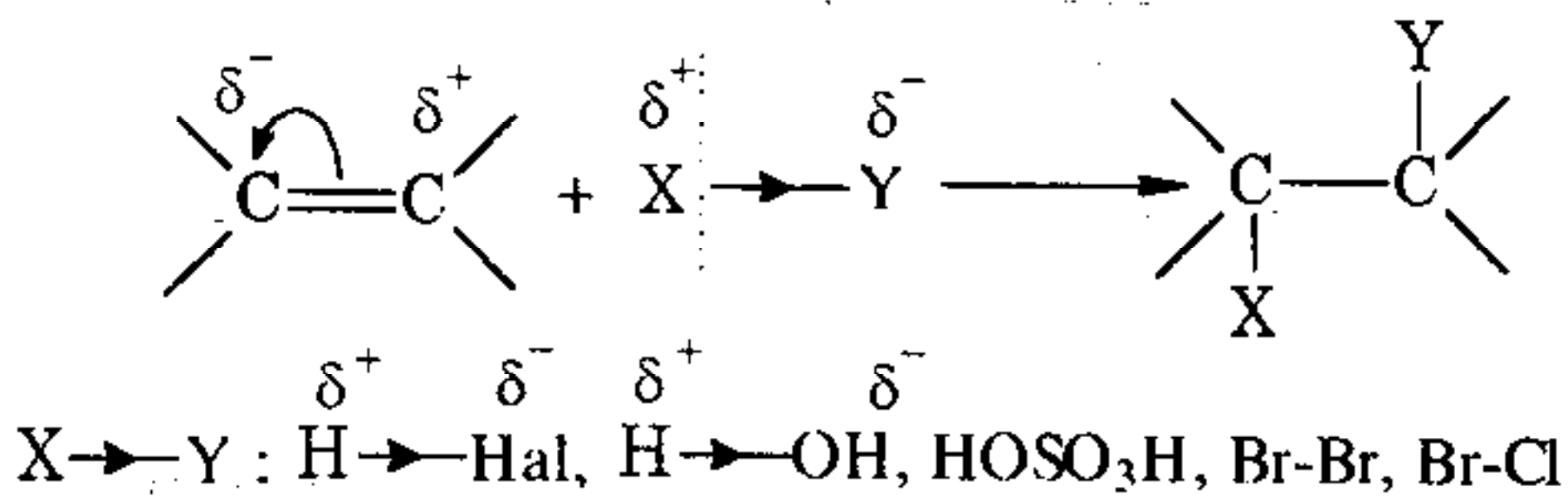
Những phản ứng này tỏa nhiệt và chỉ xảy ra khi có chất xúc tác như Ni, Pt, Pd, v.v...



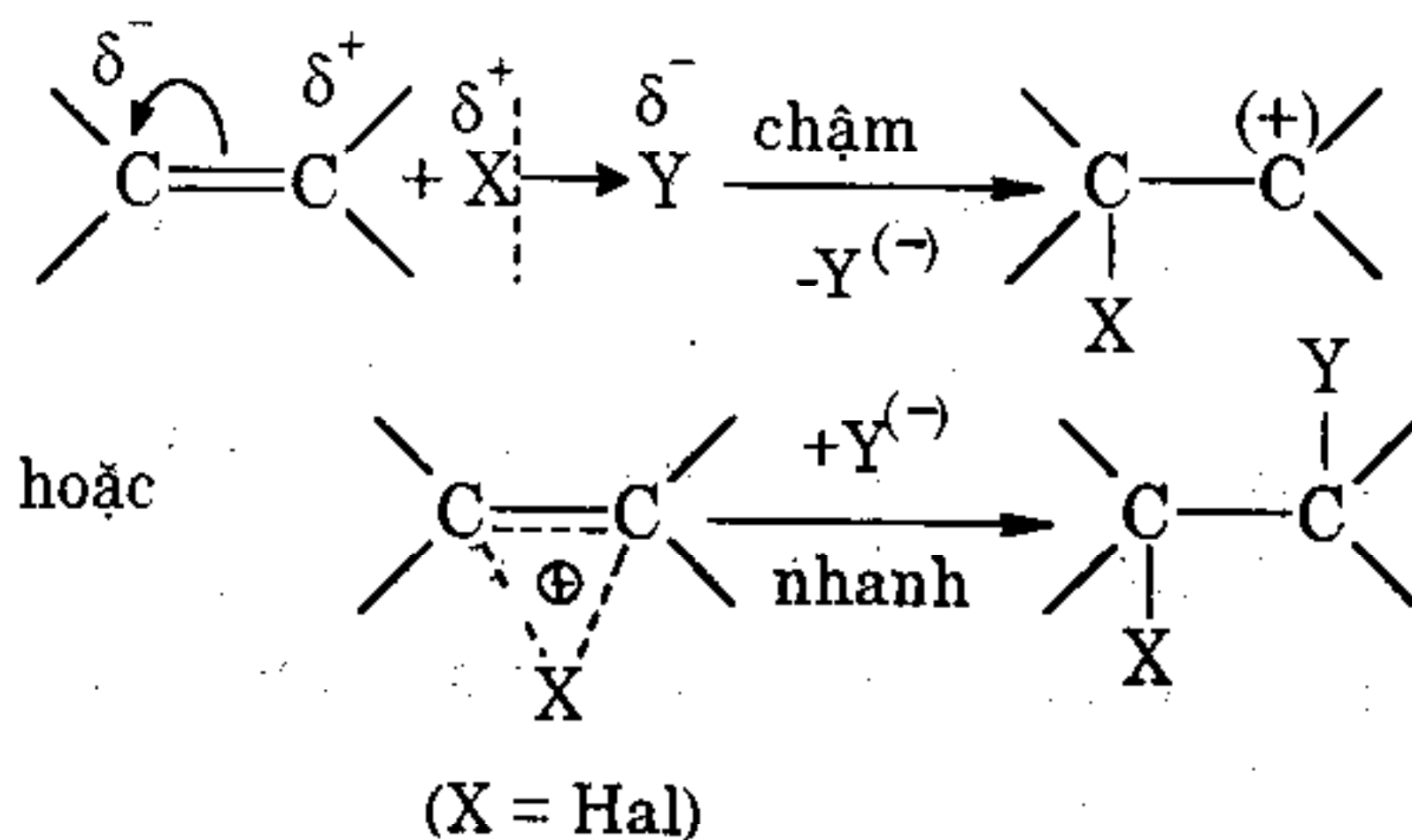
2. Phản ứng cộng electrophin

a) Anken

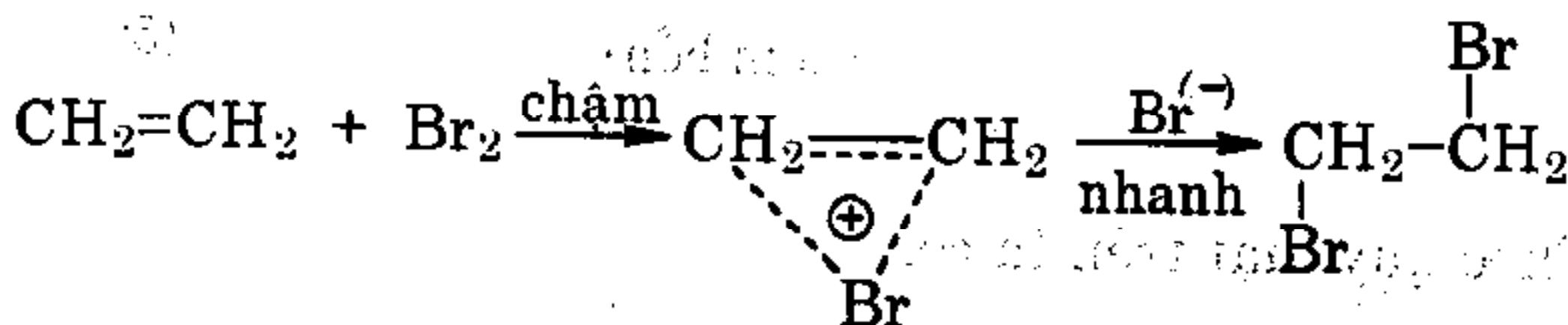
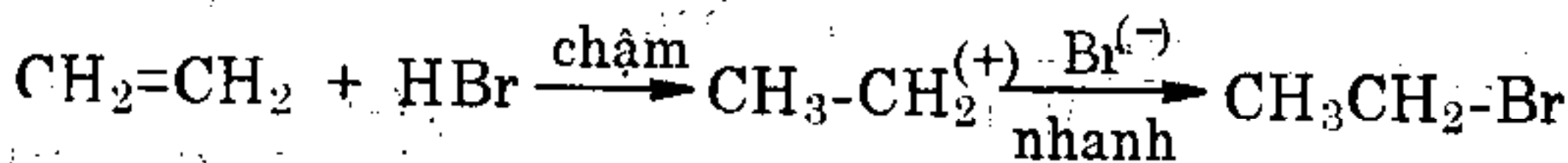
- Sơ đồ phản ứng:



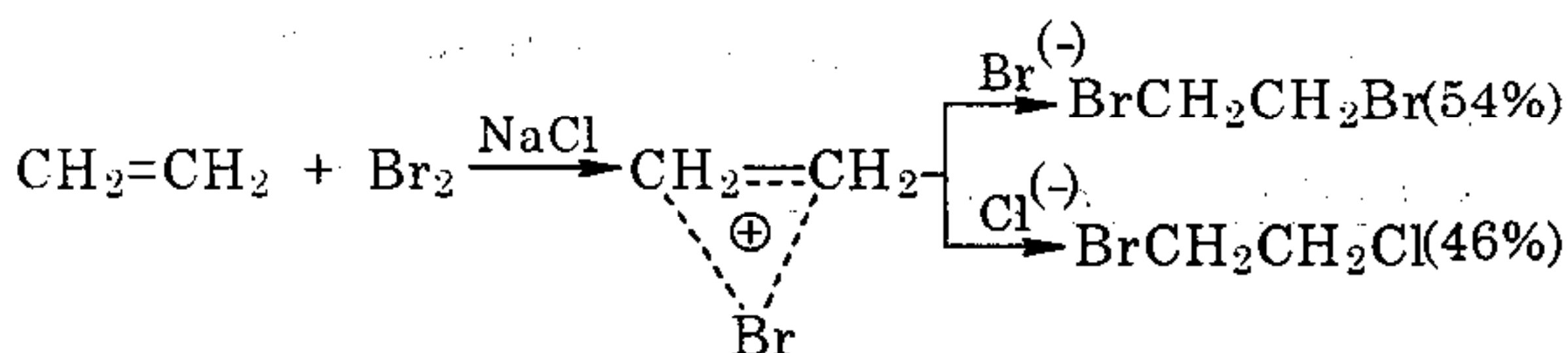
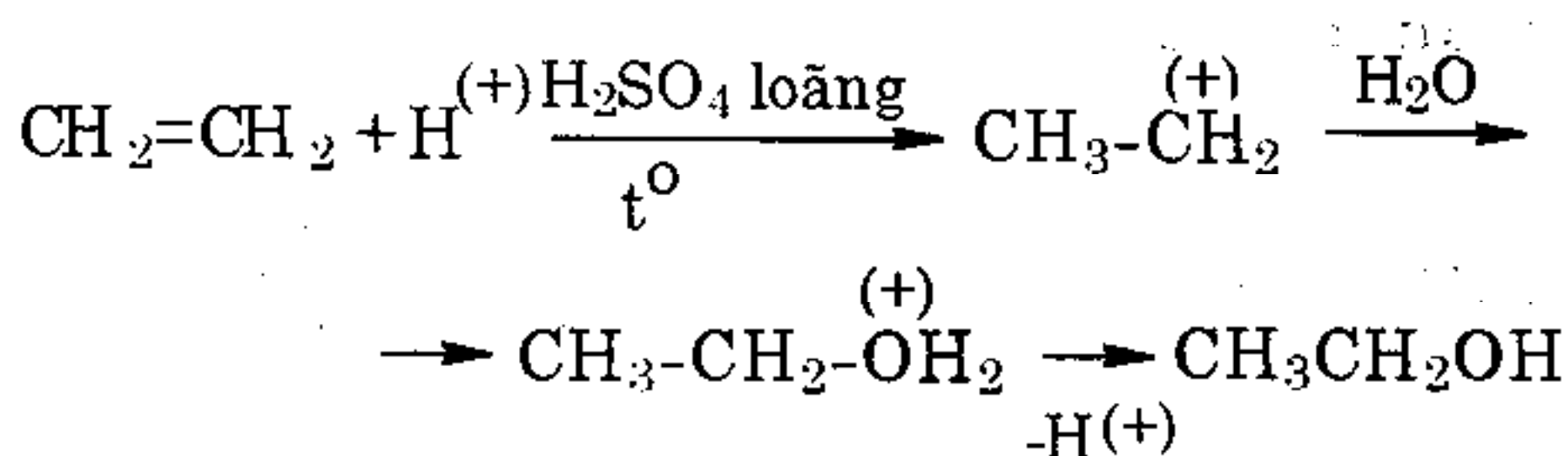
- Cơ chế phản ứng: Cơ chế A_E



Thí dụ:

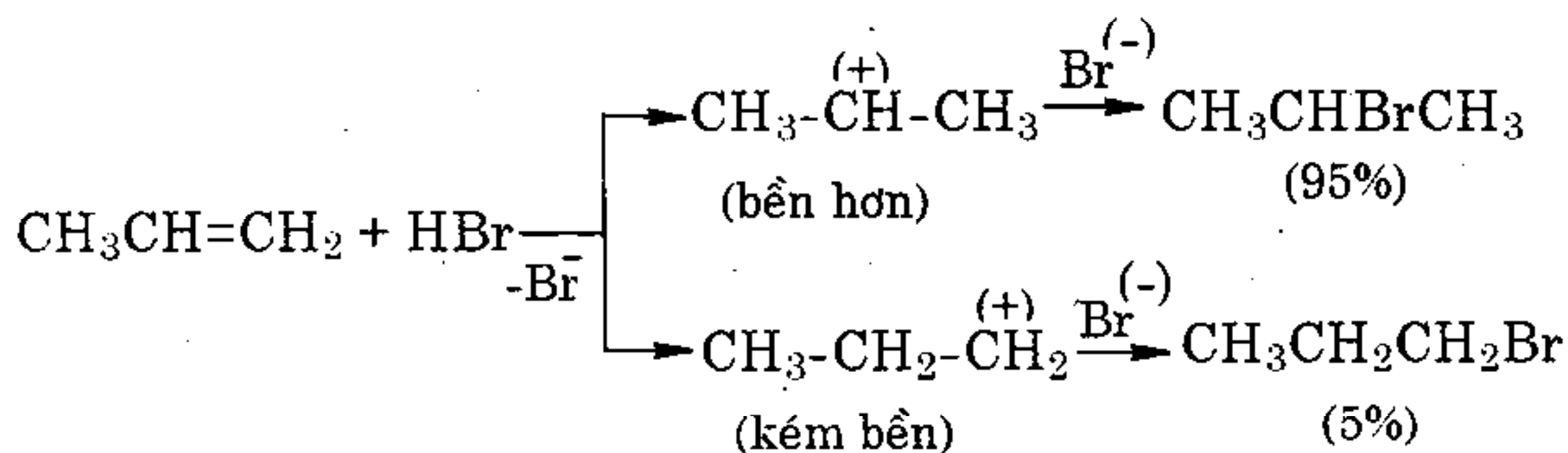


Trong các phản ứng cộng ở trên, nếu ở giai đoạn sau có mặt chất nucleophin như H_2O , $I^{(-)}$, $Cl^{(-)}$, v.v...thì sẽ sinh ra sản phẩm cộng chất nucleophin đó:

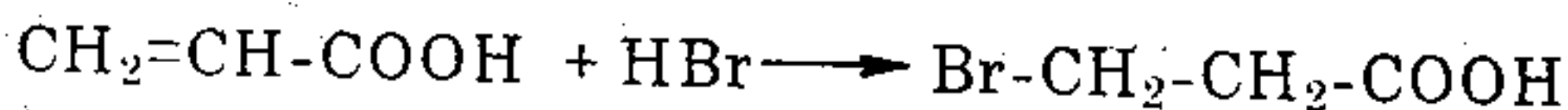
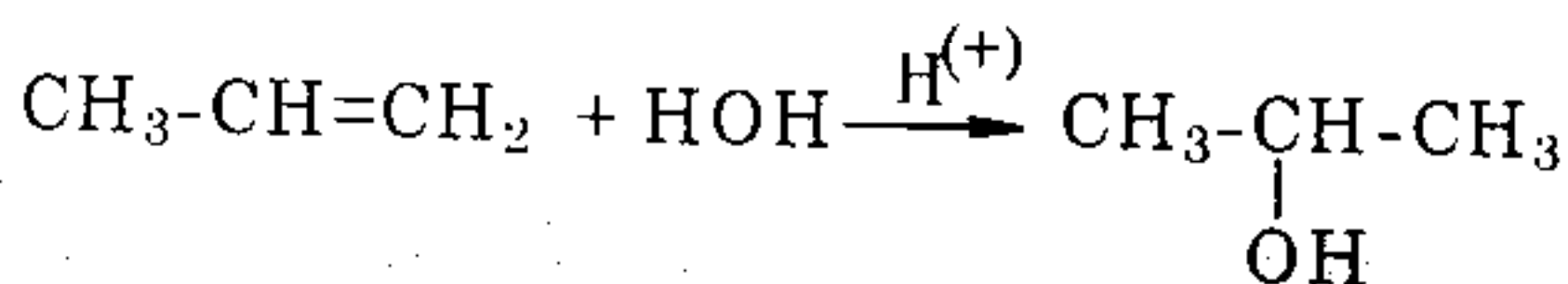


- Hướng của phản ứng:

Phản ứng cộng một tác nhân không đối xứng (như HCl , H_2SO_4 , HOH , ICl , v.v...) vào một anken không đối xứng ($CH_3CH=CH_2$, $CH_3CH=CHC_2H_5$...) sẽ ưu tiên xảy ra theo hướng tạo thành cacbocation trung gian bền hơn (Quy tắc Maccôpnhicôp). Thí dụ:

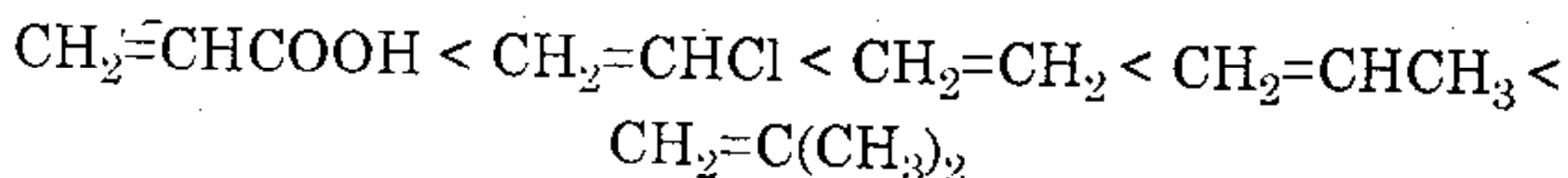


Theo quy luật trên ta có:



– **Khả năng phản ứng của anken:**

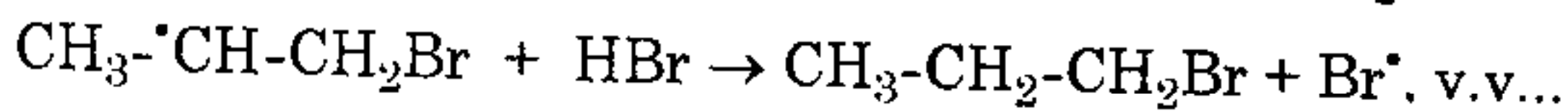
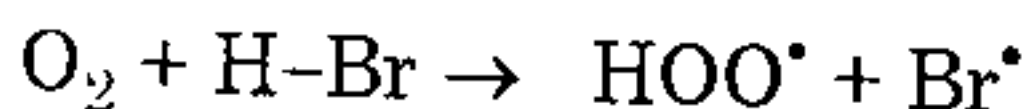
Khi thay thế nguyên tử H trong etilen bằng nhóm đẩy electron (CH_3 , C_2H_5) mật độ electron ở nối đôi sẽ tăng lên và carbocation sinh ra cũng bền hơn do đó phản ứng cộng cũng xảy ra dễ dàng hơn. Trái lại, nhóm thế hút electron sẽ làm giảm mật độ electron và carbocation sinh ra cũng kém bền, do đó phản ứng cộng xảy ra khó khăn hơn. Vì vậy ta có trình tự về khả năng phản ứng như sau:



– **Khả năng phản ứng của hidro halogenua:**

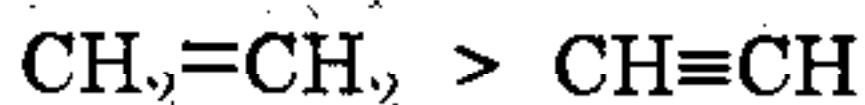
Phản ứng cộng HX vào anken sẽ dễ dàng nếu HX có tính axit mạnh và X^- có tính nucleophin cao. Vì vậy khả năng phản ứng của HX giảm theo trình tự $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} \gg \text{HF}$.

Chú ý rằng trong trường hợp cộng HBr mà có mặt O_2 , H_2O_2 ,... phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc A_R theo hướng tạo thành gốc trung gian tương đối bền hơn; cho nên hướng cộng A_R sẽ trái với hướng cộng A_E ở trên. Thí dụ:



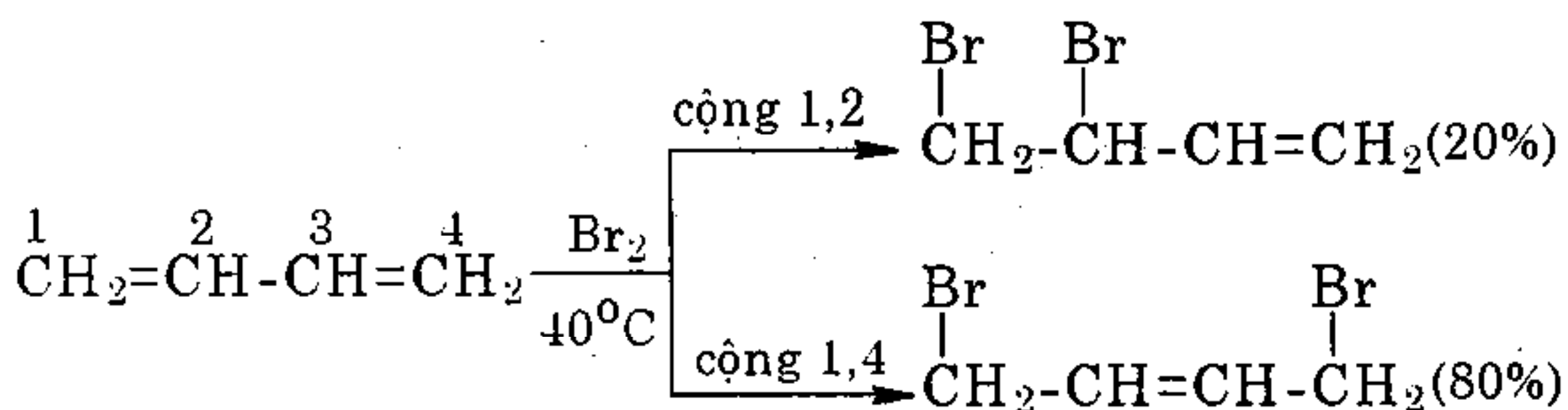
b) Ankin

Phản ứng cộng halogen và HX vào ankin cũng tương tự phản ứng của anken về cơ chế phản ứng, hướng của phản ứng và ảnh hưởng của nhóm thế đến khả năng phản ứng. So với anken, thì ankin có khả năng phản ứng thấp hơn đôi chút:



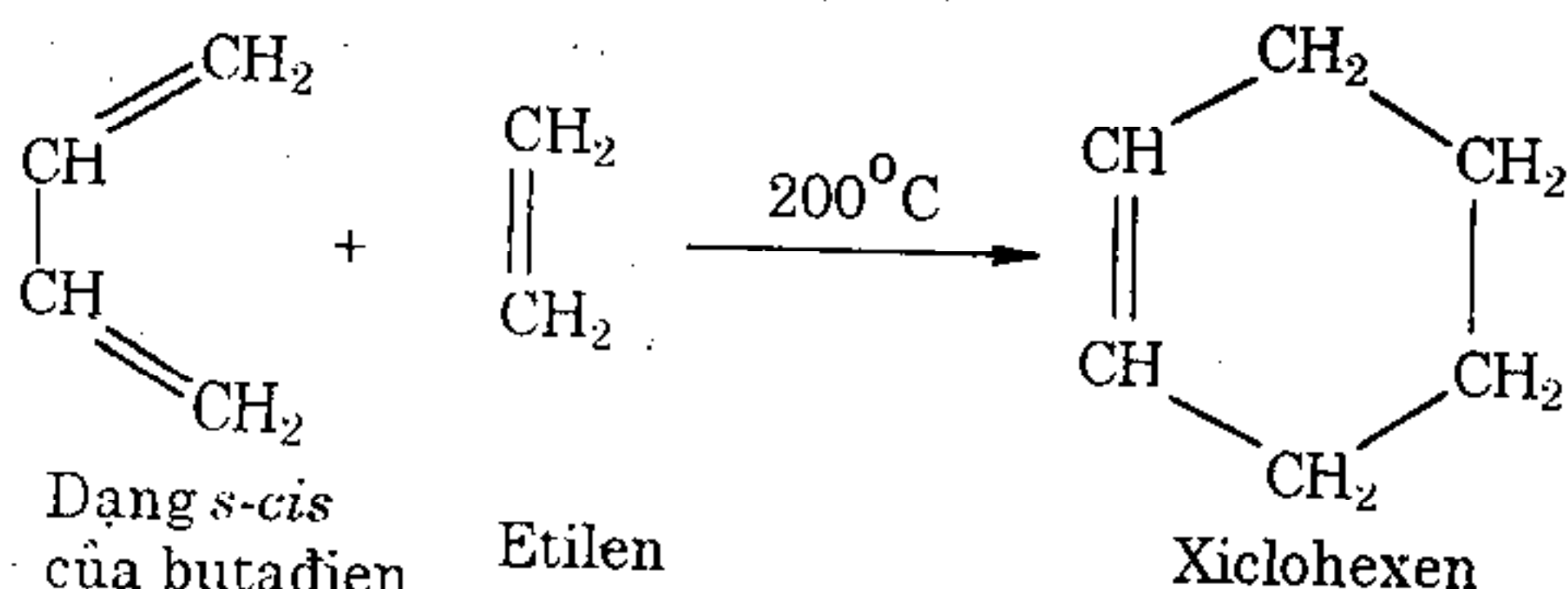
c) Ankadien

Ankadien có thể cộng halogen và hidro halogenua tạo ra hỗn hợp gồm sản phẩm cộng 1,2 và cộng 1,4. Tùy theo tác nhân phản ứng và nhiệt độ mà một sản phẩm nào đó sẽ chiếm tỉ lệ cao hơn. Thí dụ:



3. Phản ứng cộng-dóng vòng (Phản ứng Đinxơ-Andơ)

Khi đun nóng butadien-1,3 với etilen xảy ra phản ứng cộng đồng thời tạo thành vòng xiclohexen:



Phản ứng cộng-dóng vòng trên sẽ trở nên dễ dàng hơn nếu đưa vào phân tử butadien nhóm thế đẩy electron ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$,...) mà không cản trở sự chuyển dạng *s-trans* sang dạng *s-cis*, hoặc đưa vào phân tử etilen nhóm thế hút electron ($-\text{COOH}$, $-\text{CH}=\text{O}$,...).

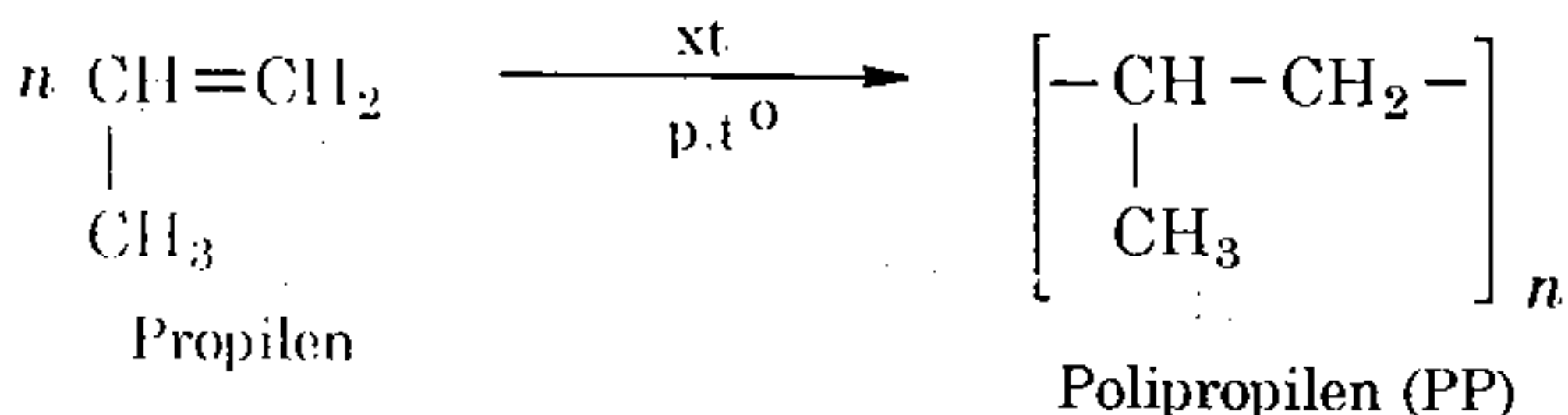
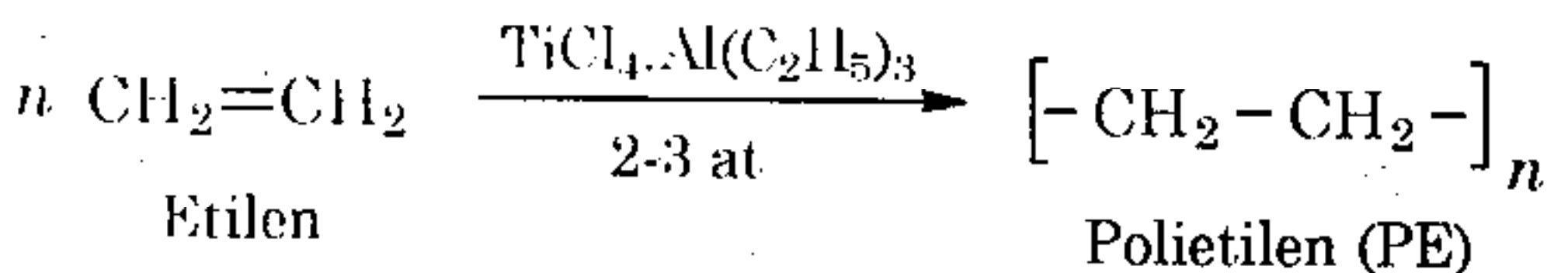
4. Phản ứng trùng hợp

Trùng hợp là quá trình cộng hợp liên tiếp nhiều phân tử nhỏ giống nhau hay tương tự nhau tạo thành phân tử có phân tử khối lớn (cao phân tử).

Chất đầu tham gia trùng hợp được gọi là *monome*, trong phân tử monome thường phải có liên kết kép. Sản phẩm thu được là *polime* chứa *n* mắt xích cơ bản sinh ra từ *n* phân tử monome. Nếu $n = 2 \div 10$ polime được gọi là *oligome* bao gồm *dime* ($n = 2$), *trime* ($n = 3$), *tetrame* ($n = 4$), v.v...; *n* là hệ số trùng hợp hay độ trùng hợp.

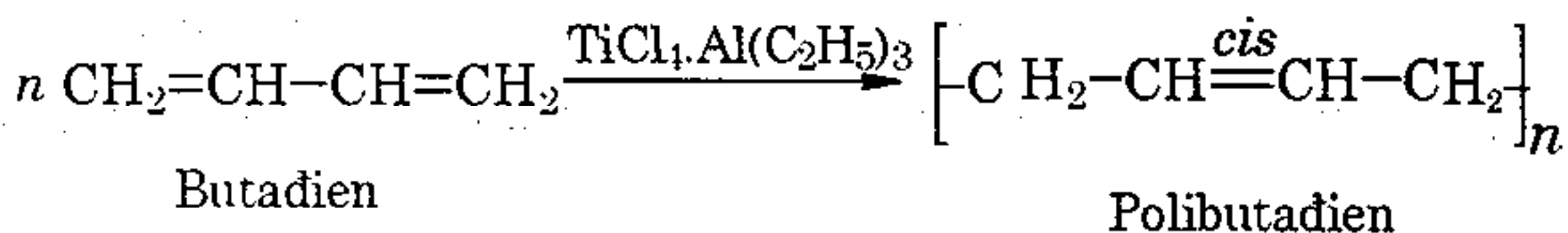
a) Anken

Các anken và dẫn xuất có công thức chung $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ tương đối dễ trùng hợp ở điều kiện nhiệt độ và áp suất nhất định có mặt chất xúc tác, sinh ra các polime tương ứng. Thí dụ:



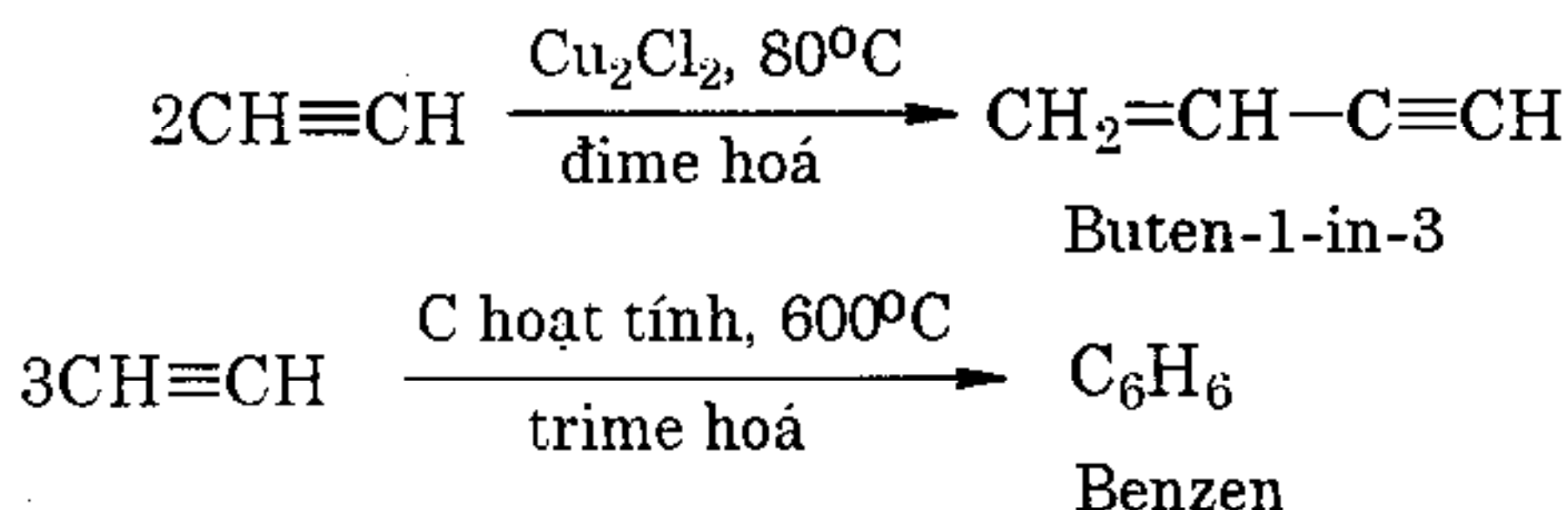
b) Ankađien

Các ankađien liên hợp và đơn giản như butađien, isopren... có thể tham gia trùng hợp tạo thành polime dùng làm cao su. Thí dụ:



c) Ankin

Axetilen tham gia phản ứng oligome hoá khác nhau tùy theo điều kiện phản ứng. Thí dụ:

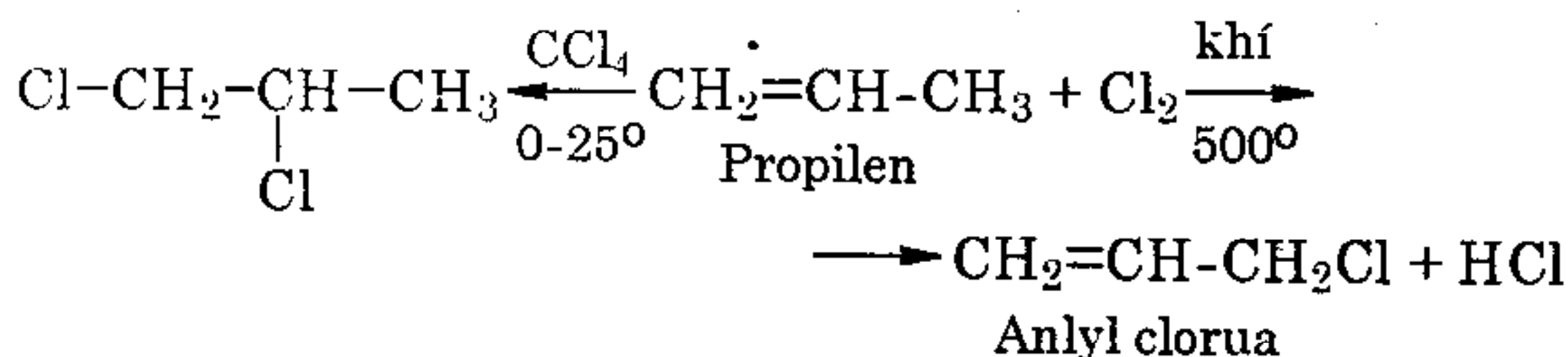
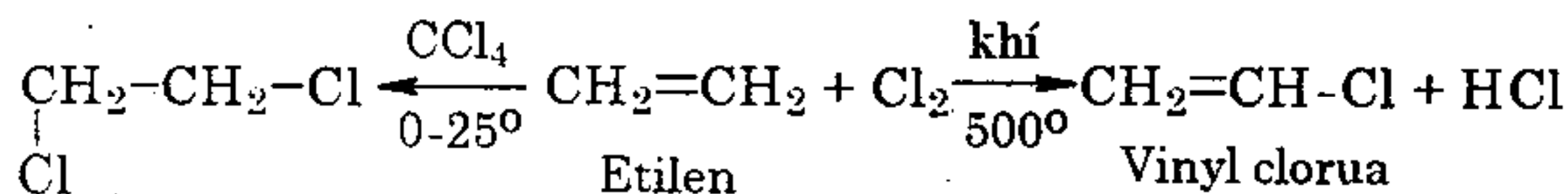


Ngoài ra, axetilen còn có thể tham gia các phản ứng tetrame hoá, pentame hoá và polime hoá.

5. Phản ứng thế

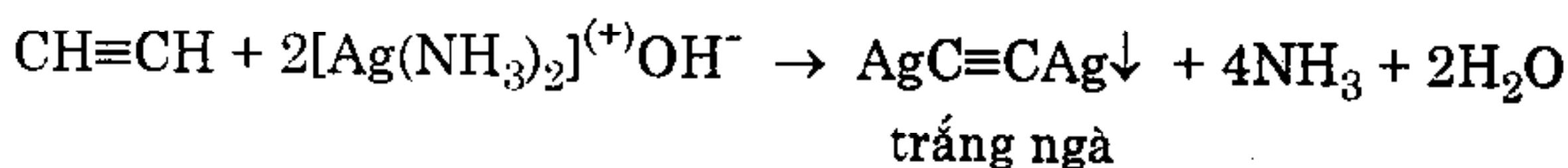
a) Anken

Ở nhiệt độ cao (500–600°C) một số anken đầu dãy đồng đẳng có thể tham gia *phản ứng thế bởi clo*. Thí dụ:



b) Ankin

Do sự phân cực của $\text{C}_{sp}-\text{H}$ các ankin-1 có hidro linh động nên có thể tham gia phản ứng thế hidro bằng kim loại. Thí dụ:



6. Phản ứng oxi hoá

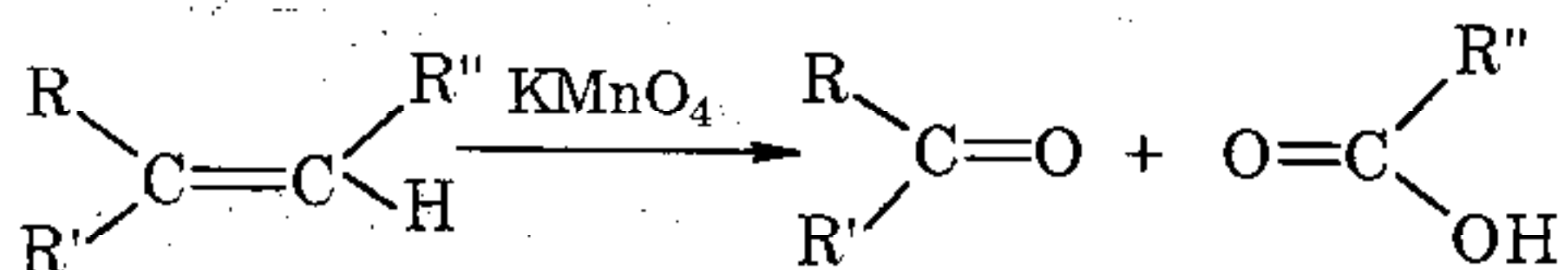
a) Oxi hoá hoàn toàn. Đốt cháy trong không khí

Cũng như hidrocarbon no, các hidrocarbon không no đều cháy trong không khí và toả nhiệt $\Delta H(\text{C}_2\text{H}_4) = -1423\text{kJ/mol}$; $\Delta H(\text{C}_2\text{H}_2) = -1320\text{kJ/mol}$.

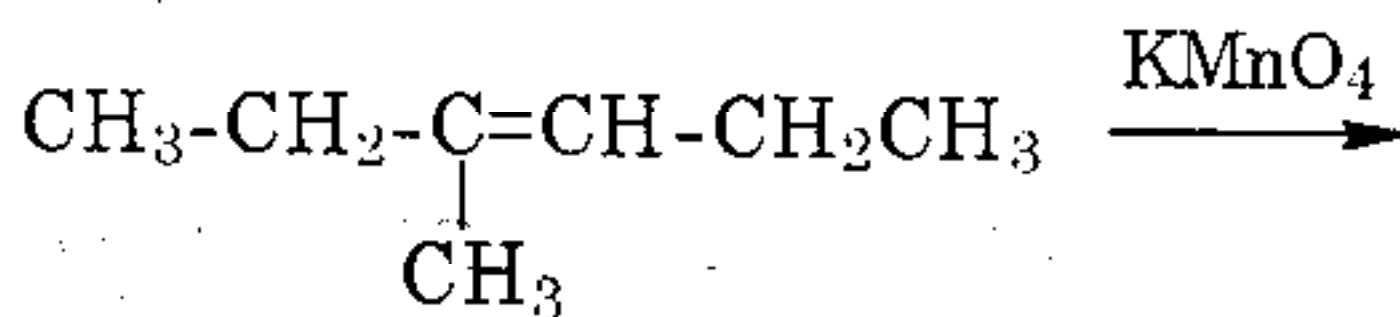
b) Oxi hoá không hoàn toàn

– Dung dịch $KMnO_4$ loãng nguội bị mất màu bởi các hidrocarbon không no, nhờ đó có thể phân biệt với hidrocarbon no.

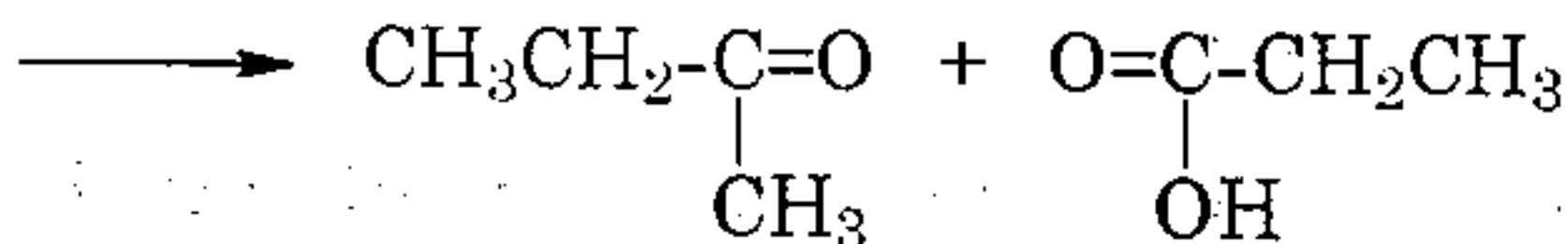
– Dung dịch $KMnO_4$ đậm đặc và nóng oxi hoá mạnh làm đứt mạch liên kết kép sinh ra hỗn hợp axit cacboxylic hoặc xeton hoặc cả hai, tùy theo mức độ thế của nguyên tử cacbon không no. Đối với anken ta có sơ đồ:



Thí dụ:



3-Metylhexen-3

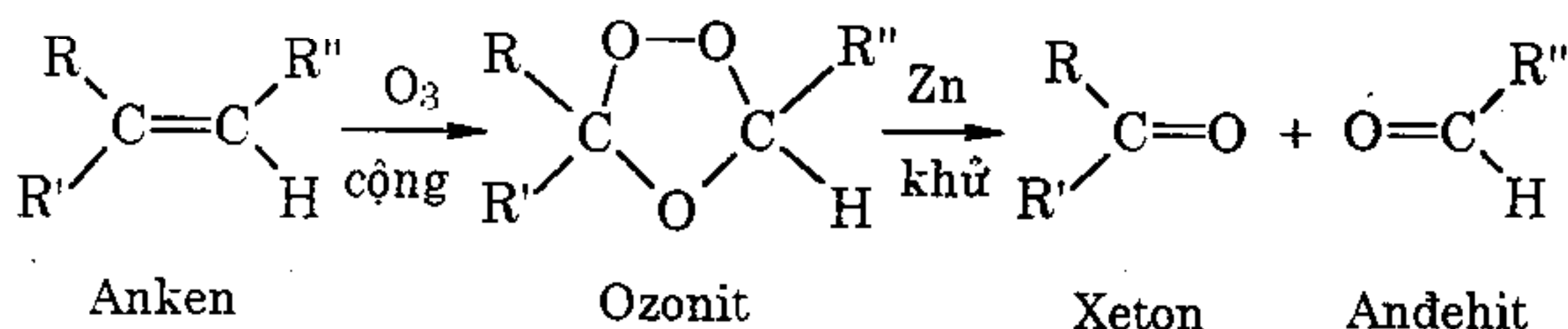


Butanon-2

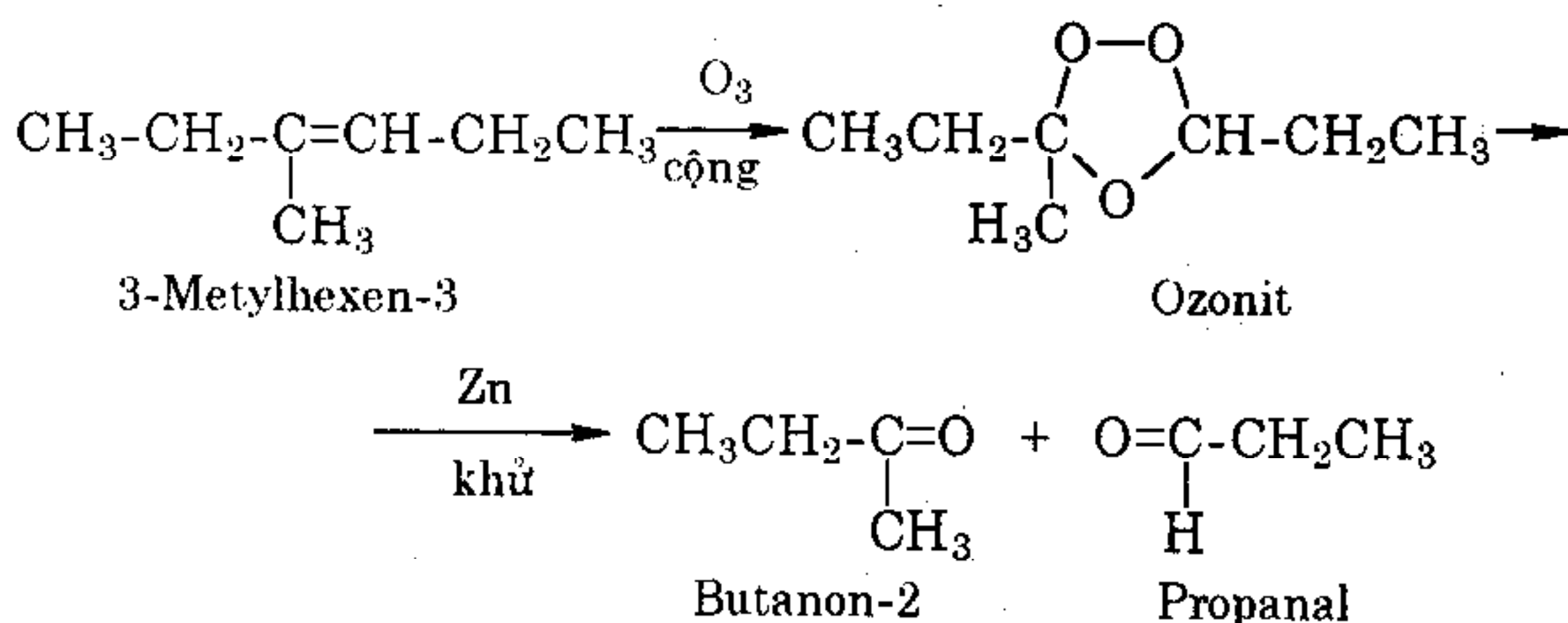
Axit propanoic

Dựa vào cấu tạo của các sản phẩm oxi hoá ta có thể suy ra cấu tạo của anken ban đầu.

- Tác dụng của *ozon*, sau đó khử bằng Zn, sơ đồ phản ứng của anken:

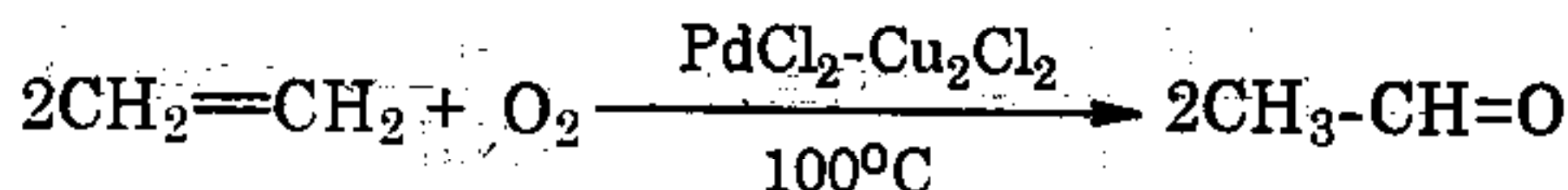


Thí dụ:



Phản ứng này thường được dùng để xác định cấu tạo của anken.

- Oxi hoá nhẹ bằng *oxi không khí* trên hệ xúc tác $\text{PdCl}_2\text{-Cu}_2\text{Cl}_2$. Phản ứng này được dùng trong công nghiệp sản xuất $\text{CH}_3\text{CH=O}$ từ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$:



2.2.4 Điều chế và ứng dụng

1. Điều chế

a) Anken

Trong công nghiệp người ta lấy etilen, propilen và các buten từ khí crackinh dầu mỏ hoặc khí lò cốc. Ngoài ra các anken $C_2 \div C_5$ còn được điều chế từ ankan tương ứng bằng phản ứng dehidro hoá.

Trong phòng thí nghiệm có thể điều chế anken bằng cách tách nước từ ancol và tách hidro halogenua từ dẫn xuất halogen (x. *chương 3*).

b) Ankadien

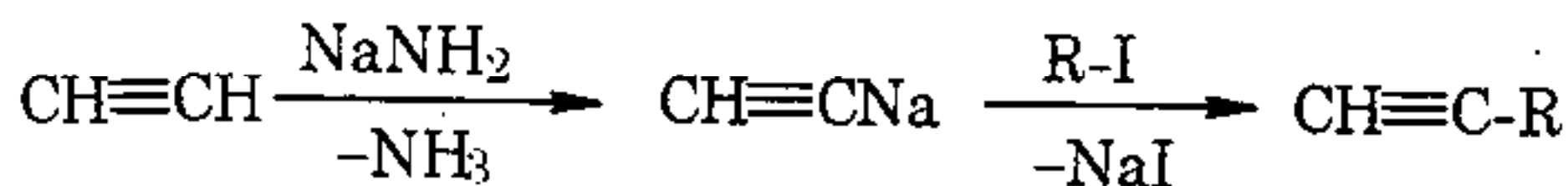
Butadien-1,3 được điều chế bằng phản ứng dehidro hoá butan và buten ở $600-650^\circ\text{C}$ có $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ làm xúc tác. Cũng có thể dehidro hoá-dehidrat hoá etanol nhờ hỗn hợp xúc tác (ZnO hoặc MgO và Al_2O_3).

Isopren cũng được điều chế bằng phản ứng dehidro hoá isopentan và anken tương ứng. Ngoài ra còn nhiều cách khác điều chế isopren.

c) Ankin

Axetilen được điều chế theo hai phương pháp chính là thủy phân CaC_2 và nung nhanh CH_4 với một lượng nhỏ oxi ở 1500°C (x. 2.1.3).

Các đồng đẳng của axetilen được điều chế từ axetilen và dẫn xuất halogen:



2. Ứng dụng

Các hidrocarbon không no dầu dãy đồng đẳng có nhiều ứng dụng quan trọng là etilen, propilen, butilen, butadien, isopren và axetilen,....

a) Tổng hợp polime

Có thể dùng trực tiếp một số anken làm monome để tổng hợp polime thông dụng như PE, PP, cao su, v.v....

Ngoài ra, một số hidrocarbon không no như etilen và axetilen được dùng làm nguyên liệu tổng hợp các monome khác như stiren $C_6H_5CH=CH_2$, vinyl clorua $CH_2=CHCl$, vinyl axetat $CH_2=CH-OCOCH_3$, vinyl xianua (hay acrilonitrin) $CH_2=CH-C\equiv N$, cloropren $CH_2=CH-CCl=CH_2$, v.v...

b) Tổng hợp hoá chất cơ bản

Từ etilen có thể tổng hợp etanol, etyl clorua, dicloetan, andehit axetic, etilen oxit,... Từ propilen có thể tổng hợp ancol isopropylic, glixerin,... Từ axetilen tổng hợp andehit axetic và nhiều hoá chất khác nữa.

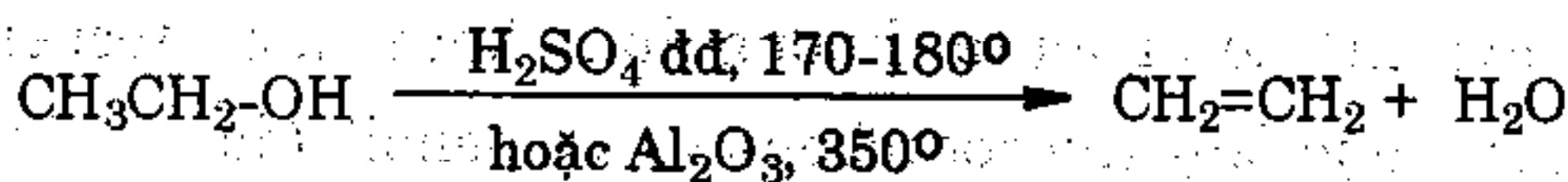
Ngoài ra, axetilen còn là nhiên liệu thấp sáng và nhiên liệu đèn xì, etilen được dùng làm chất kích thích cho quả mau chín.

2.2.5 Giới thiệu chất tiêu biểu

1. Etilen, $CH_2=CH_2$

Etilen là chất khí, không màu, không mùi, hầu như không tan trong nước (ở $0^\circ C$, 100ml nước chỉ hoà tan được 0,25ml khí etilen).

Trong phòng thí nghiệm, etilen được điều chế từ ancol etylic:



Trong công nghiệp người ta thu khí etilen từ khí crackinh dầu mỏ và từ khí lò cốc.

Etilen được ứng dụng rất rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ (x. 2.2.4).

2. Axetilen, $\text{CH}\equiv\text{CH}$

Axetilen là chất khí không màu và không mùi (nếu nguyên chất) ít tan trong nước (ở nhiệt độ phòng, 1 lit nước hoà tan được 1 lit khí axetilen), dễ tan trong dung môi hữu cơ đặc biệt là axeton (dưới áp suất thường 1 lit axeton hoà tan được 25 lit khí axetilen, dưới áp suất 12–15 at 1 lit axeton hoà tan được 300 lit khí axetilen).

Axetilen được điều chế từ CaC_2 (trong phòng thí nghiệm và trong công nghiệp) hoặc từ CH_4 (trong công nghiệp).

2.2.6 Khái niệm về tecpen

Tecpen theo nghĩa hẹp là tên gọi một nhóm hidrocacbon đa số không no, thường gặp trong giới thực vật, nhất là trong tinh dầu thảo mộc (các tinh dầu thông, sả, cam, hoa hồng, v.v...). Những hidrocacbon này có công thức chung $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ ($n \geq 2$) mà mạch cacbon, dù là mạch hở hay mạch vòng, *dường như do isopren C_5H_8 kết hợp với nhau theo kiểu “đầu nối với đuôi”*.

Các dẫn xuất chứa oxi của tecpen (ancol, andehit, xeton, este,...) được gọi là *tecpenoit*. Tecpenoit cũng rất phổ biến trong các loại tinh dầu thảo mộc và thường có tầm quan trọng lớn hơn chính các hidrocacbon–tecpen.

Trong thực tế người ta thường dùng khái niệm “tecpen” cho cả tecpen thực thụ (hidrocacbon) và tecpenoit (dẫn xuất chứa oxi của tecpen).

Tecpen được phân loại theo n như sau:

n	Loại tecpen	
2	Monotecpen	(Hợp chất C_{10})
3	Sesquitecpen	(Hợp chất C_{15})
4	Ditecpen	(Hợp chất C_{20})
6	Tritecpen	(Hợp chất C_{30})
8	Tetratecpen	(Hợp chất C_{40})

Cao su thiên nhiên được coi là politecpen cao phân tử.

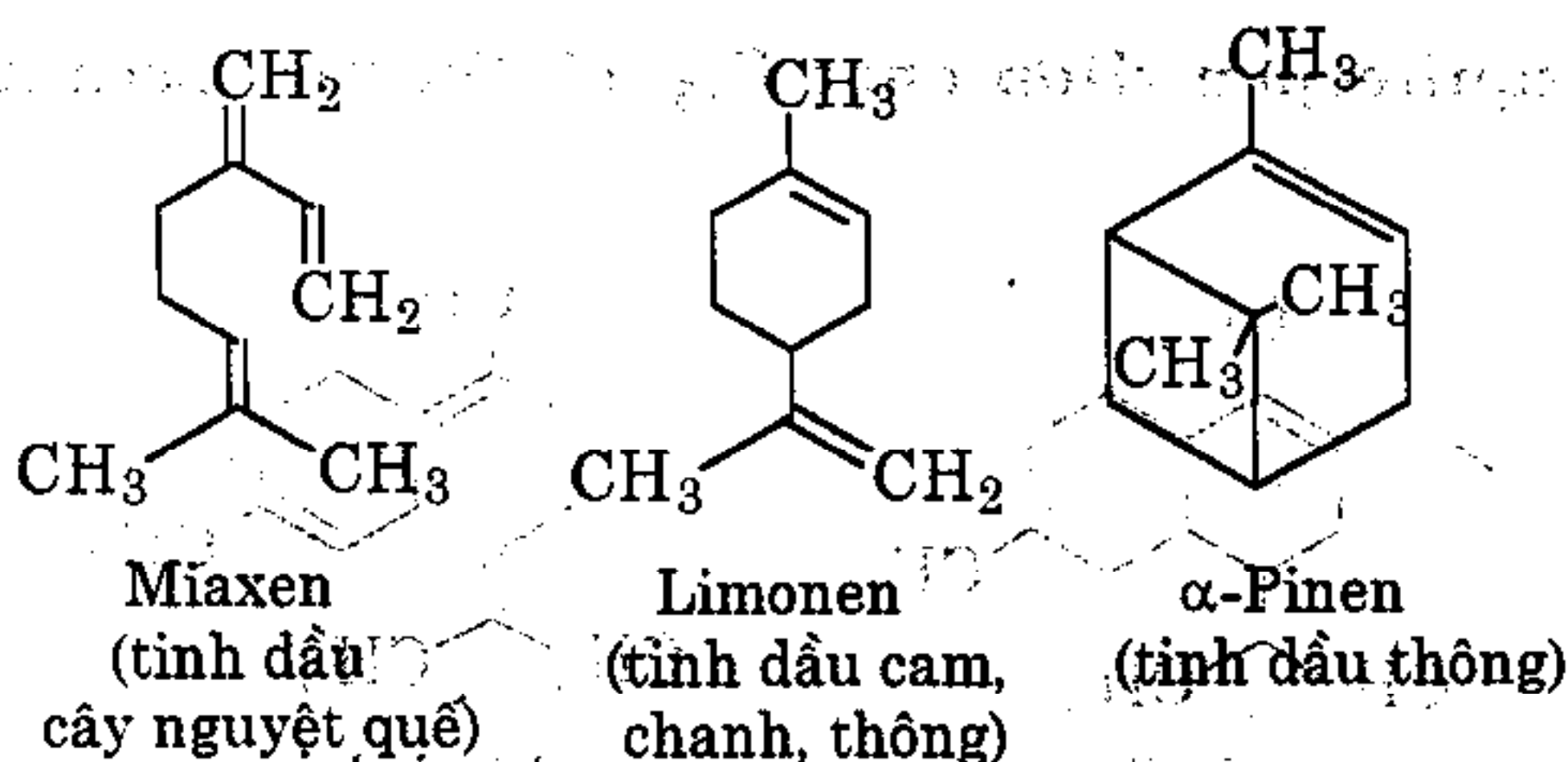
1. Monotecpen

Monotecpen có thể có cấu trúc mạch hở hoặc mạch vòng (đơn vòng hoặc đa vòng). Chúng là những chất lỏng hoặc rắn có mùi thơm đặc trưng. Monotecpen tham gia các phản ứng của nhóm chức (nếu có) và phản ứng của gốc hidrocacbon.

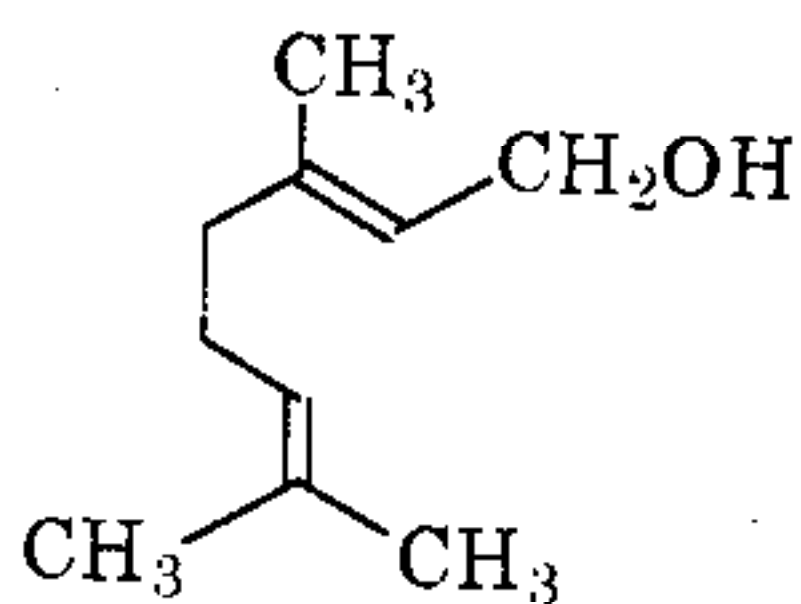
Một số tecpen được dùng làm dược phẩm, pha chế nước hoa, tổng hợp hữu cơ, v.v...

Sau đây là một số monotecpen quan trọng:

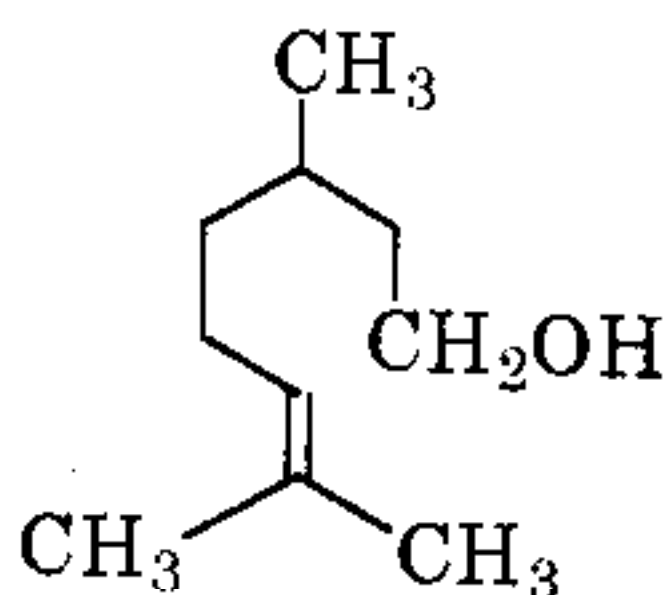
a) Hidrocacbon-tecpen



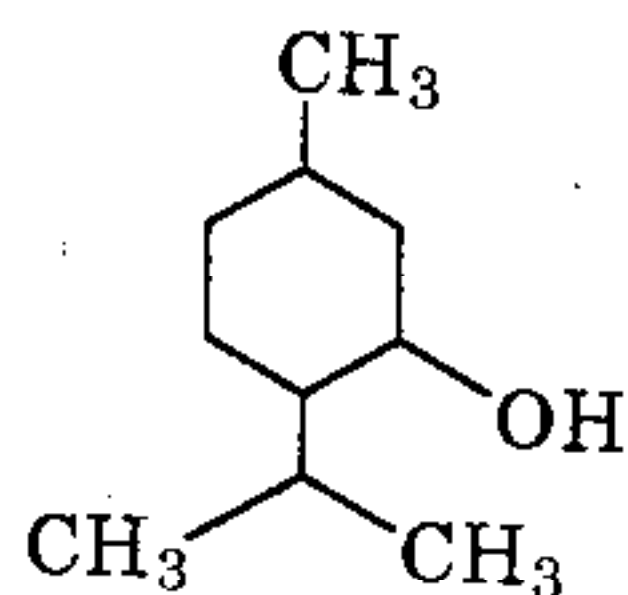
b) Ancol-tecpen



Geraniol
(tinh dầu hoa hồng, sả)

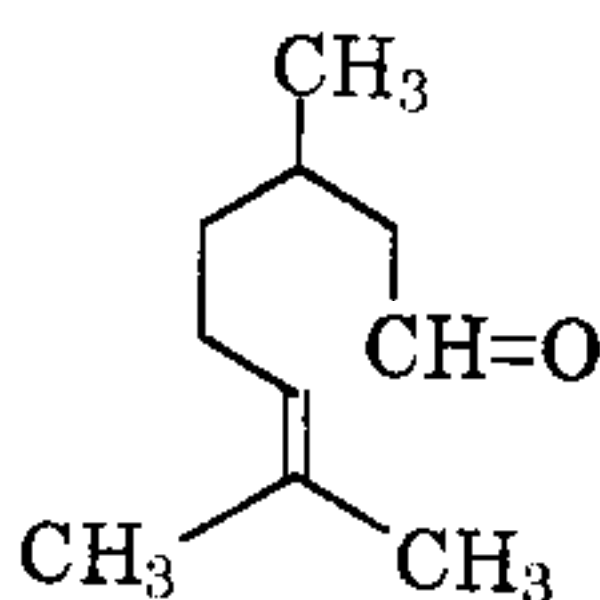


Xitronelol
(tinh dầu hoa hồng, sả)

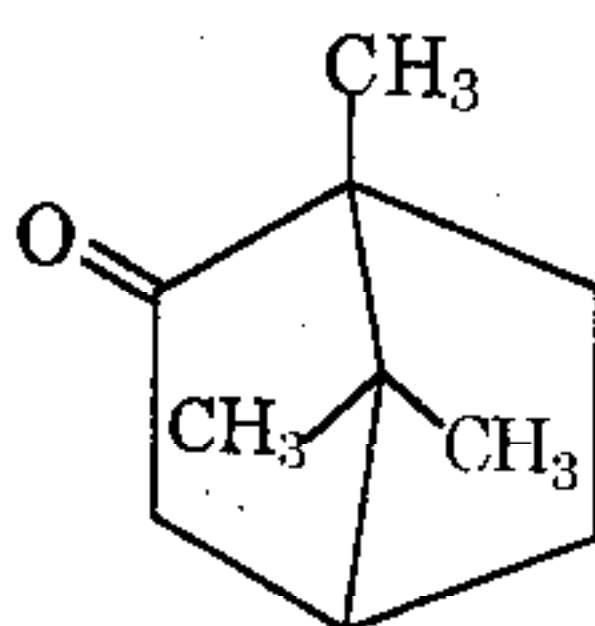


Mentol
(tinh dầu bạc hà)

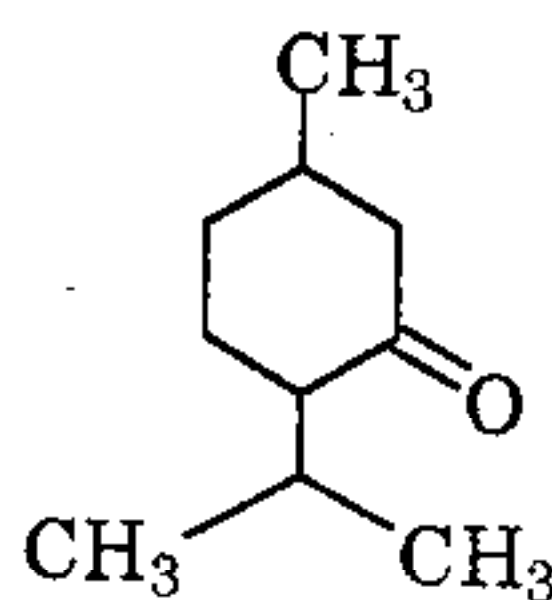
c) Andehit và xeton-tecpen



Xitronelal
(tinh dầu sả)



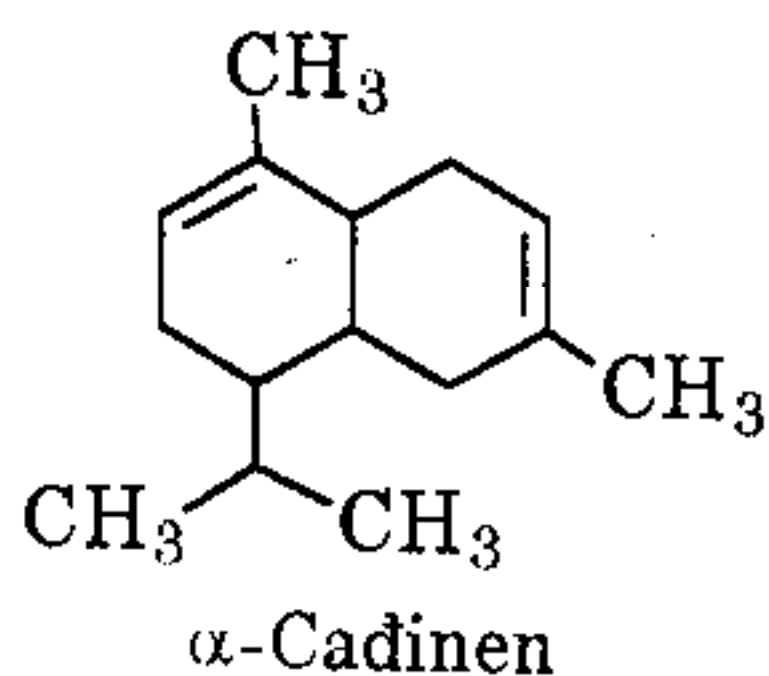
Campho
(long não)



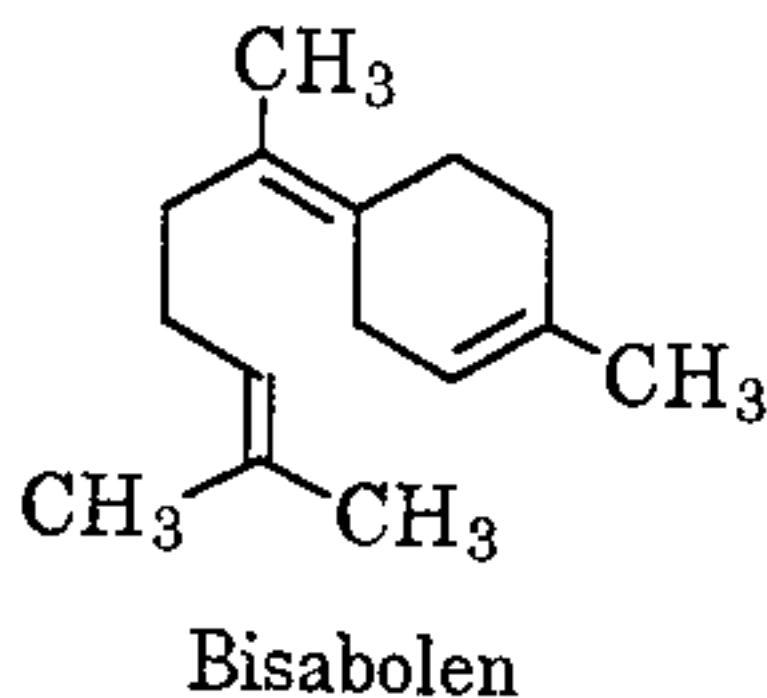
Menton
(tinh dầu bạc hà)

2. Các loại tecpen khác

a) Sesquitecpen (Hợp chất C_{15}) có cấu trúc mạch hở hoặc vòng:



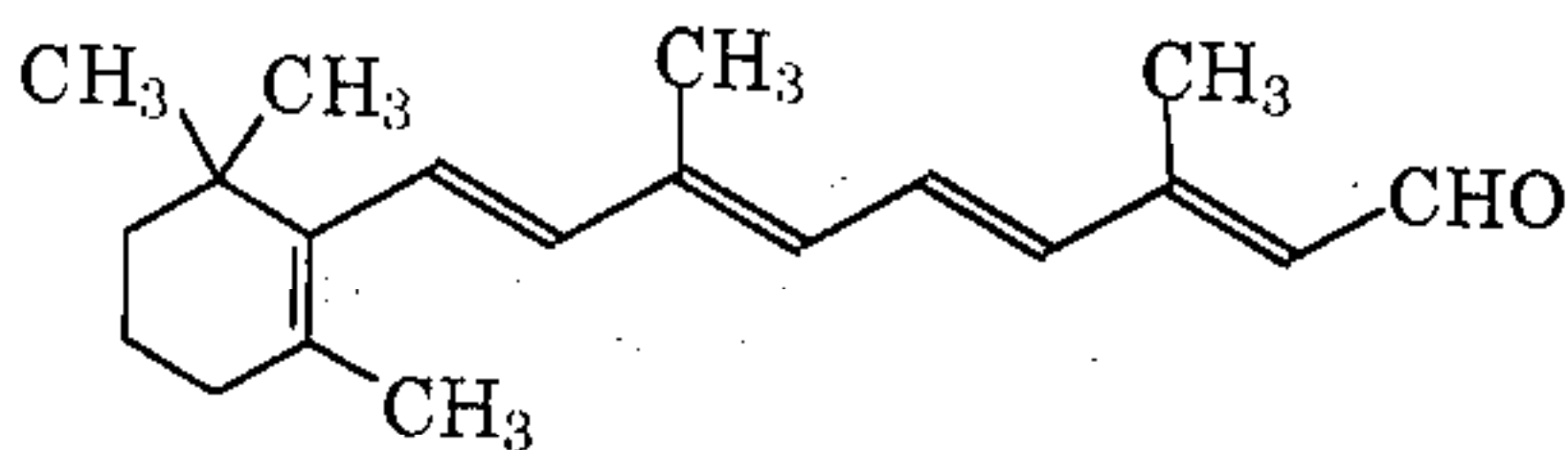
α -Cadinen



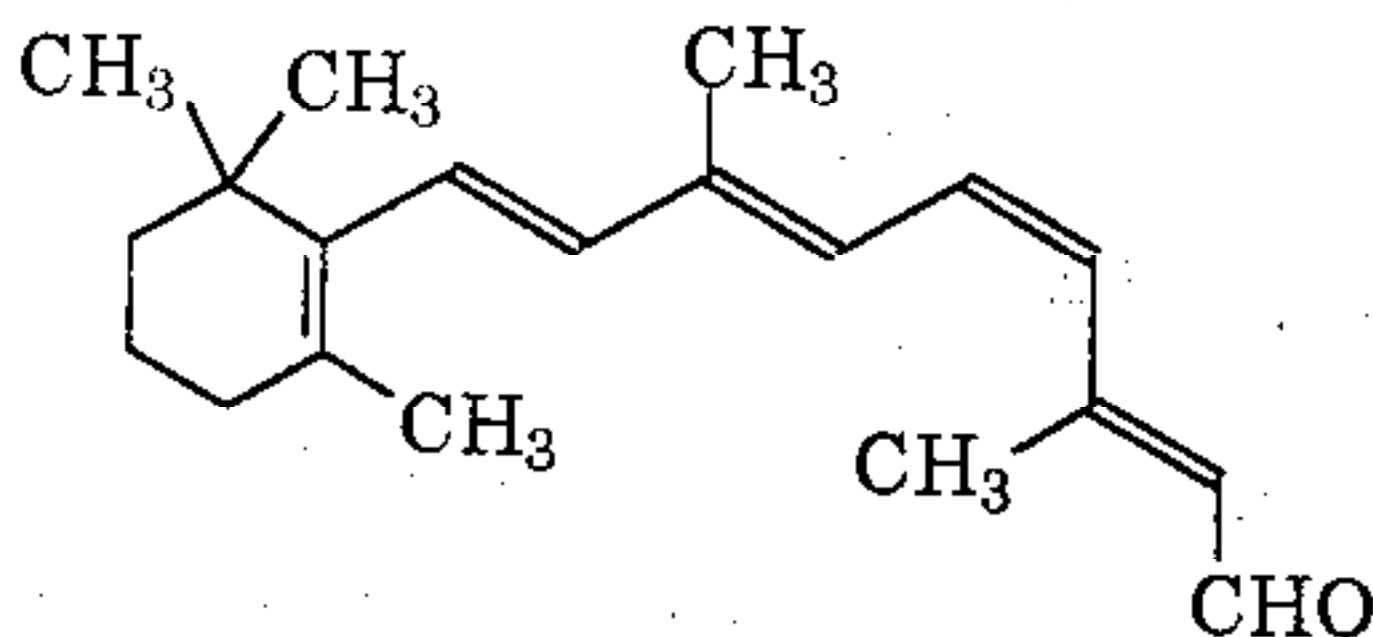
Bisabolen



105



polytrans-Retinal

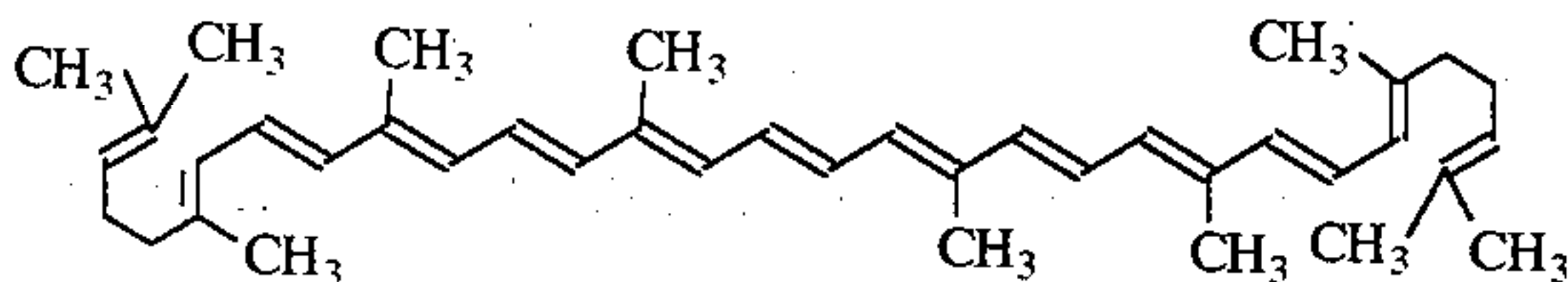


11-cis-Retinal

c) Tetratēpen (Hợp chất C_{40})

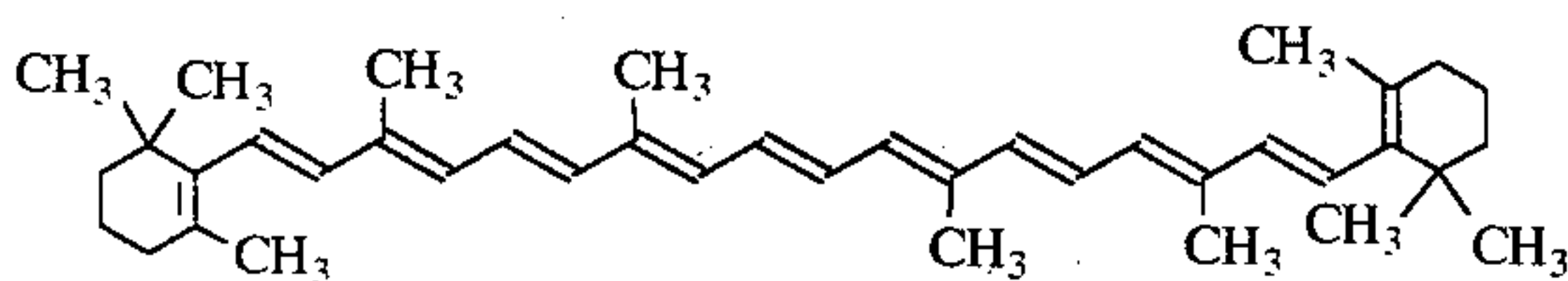
Phổ biến nhất trong số các tetratēpen là những *carotenoid*. Đó là những sắc tố có màu từ vàng đến đỏ, rất phổ biến trong giới thực vật (và cả động vật), bao gồm hơn sáu chục chất, mà quan trọng nhất là lycopene và caroten.

Lycopene $C_{40}H_{56}$ là sắc tố màu đỏ của quả cà chua:



Caroten $C_{40}H_{56}$ sắc tố màu da cam trong củ cà rốt, quả gấc...có cấu trúc gần giống lycopene, chỉ khác ở chỗ có hai vòng 6 cạnh ở hai đầu. Trong thiên nhiên có 3 dạng caroten là α -, β - và γ -; chúng khác nhau về vị trí của nối đôi trong vòng. Đồng phân

β chiếm tỉ lệ cao nhất (85%):

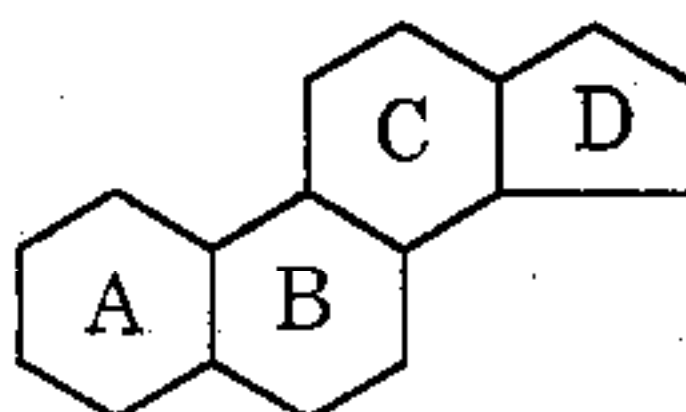


β -Caroten

Caroten còn được gọi là provitamin A vì dưới tác dụng của enzym *carotenaza* có trong gan, mỗi phân tử caroten được chuyển thành hai phân tử vitamin A.

2.2.7 Khái niệm về steroid

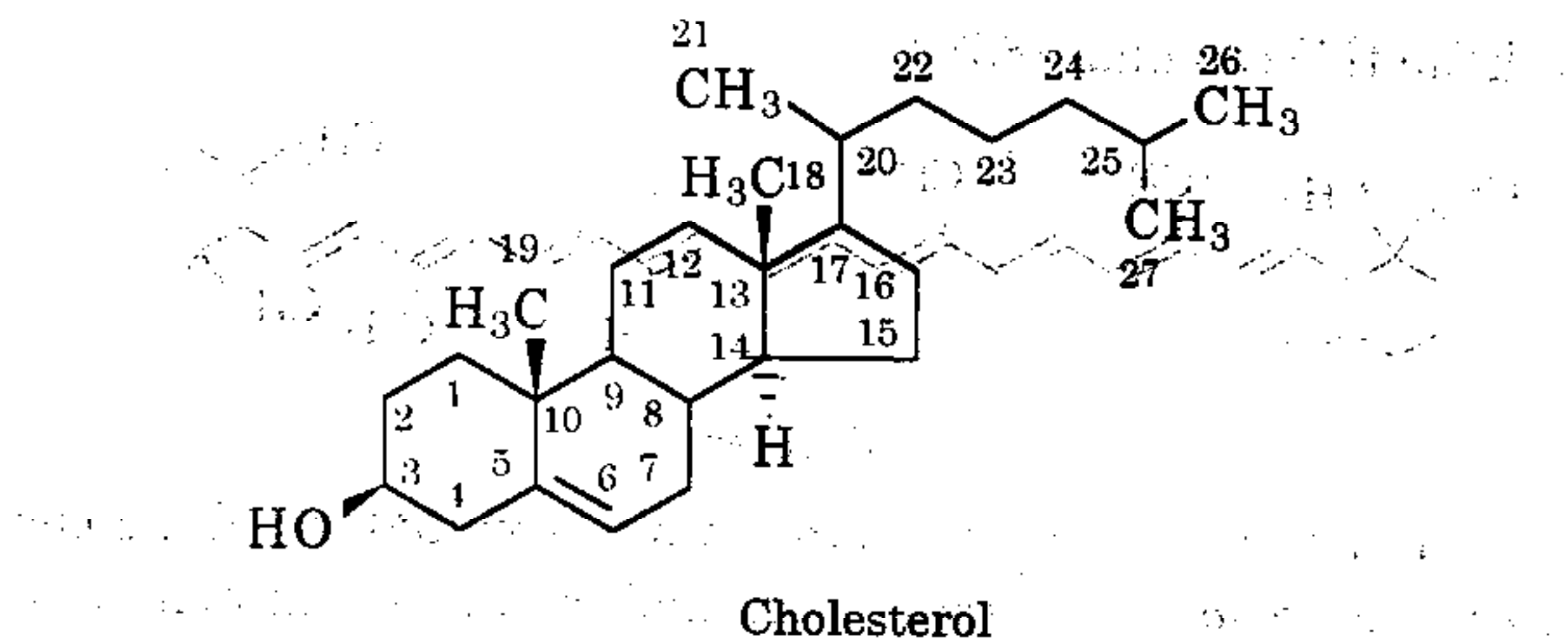
Steroid là những hợp chất thiên nhiên, trong phân tử có chứa khung pehidroxiclopentanphenantren:



Thuộc vào nhóm steroid là các sterol, axit mật, hormon sinh dục, và các chất độc động và thực vật.

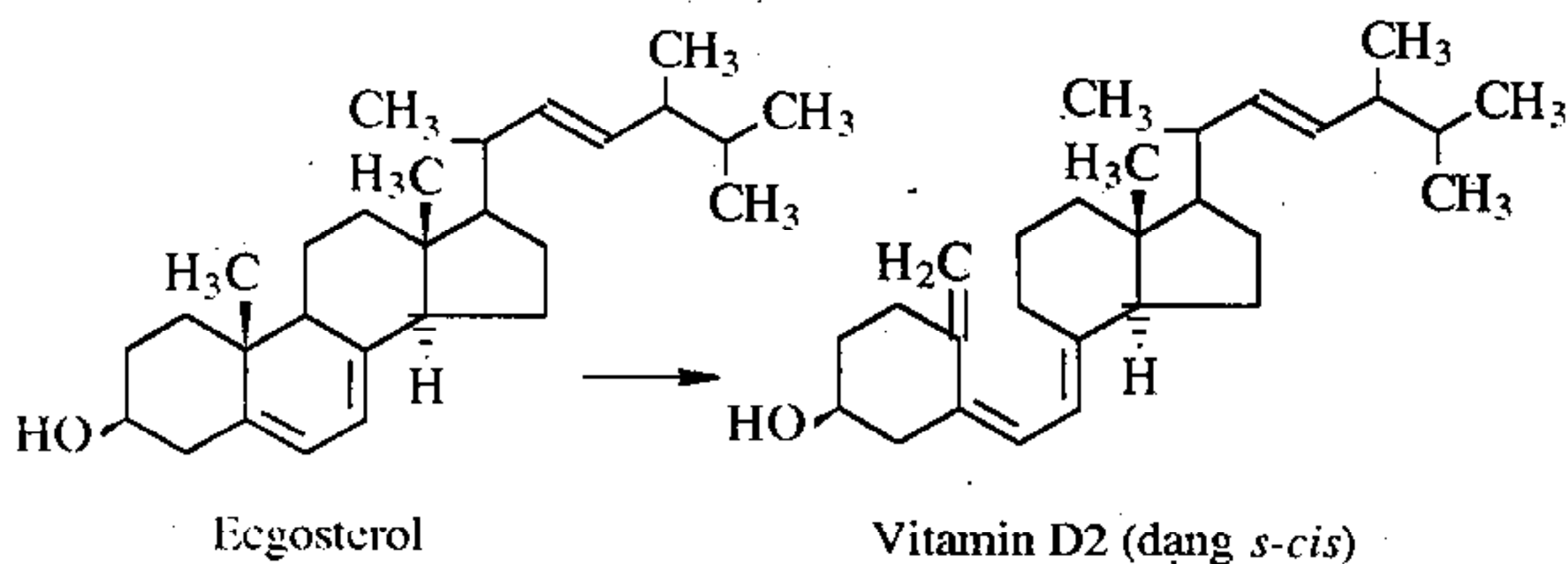
Sterol thuộc nhóm các ancol đa vòng, rất phổ biến trong cơ thể động và thực vật. Sterol động vật có chứa 27 nguyên tử cacbon trong phân tử, còn sterol thực vật có chứa 28 hay 29 nguyên tử cacbon.

Sterol quan trọng và được biết sớm nhất là *cholesterol* (cholesterin), $C_{27}H_{45}OH$. Nó có trong hầu hết các bộ phận của cơ thể động vật, nhưng đặc biệt có lượng lớn trong tủy sống và trong não:



Cholesterol được phân lập lần đầu tiên từ sỏi mật (1775) và là thành phần chính của sỏi mật. Cholesterol là một ancol bậc hai, kết tinh hình kim (t_{nc} 149°C , $[\alpha]_D^{20} = -39^{\circ}$).

Ecosterol (ecosterin), $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{OH}$ được phân lập từ nấm men. Khi chiếu sáng bằng tia tử ngoại, ecosterol đồng phân hóa thành vitamin D_2 hay canxipherol (t_{nc} 116°C). Trong phản ứng chuyển hóa này, vòng B của ecosterol bị mở ở liên kết $\text{C}_9 - \text{C}_{10}$, đồng thời tạo liên kết đôi giữa các nguyên tử C_{10} và C_{19} .

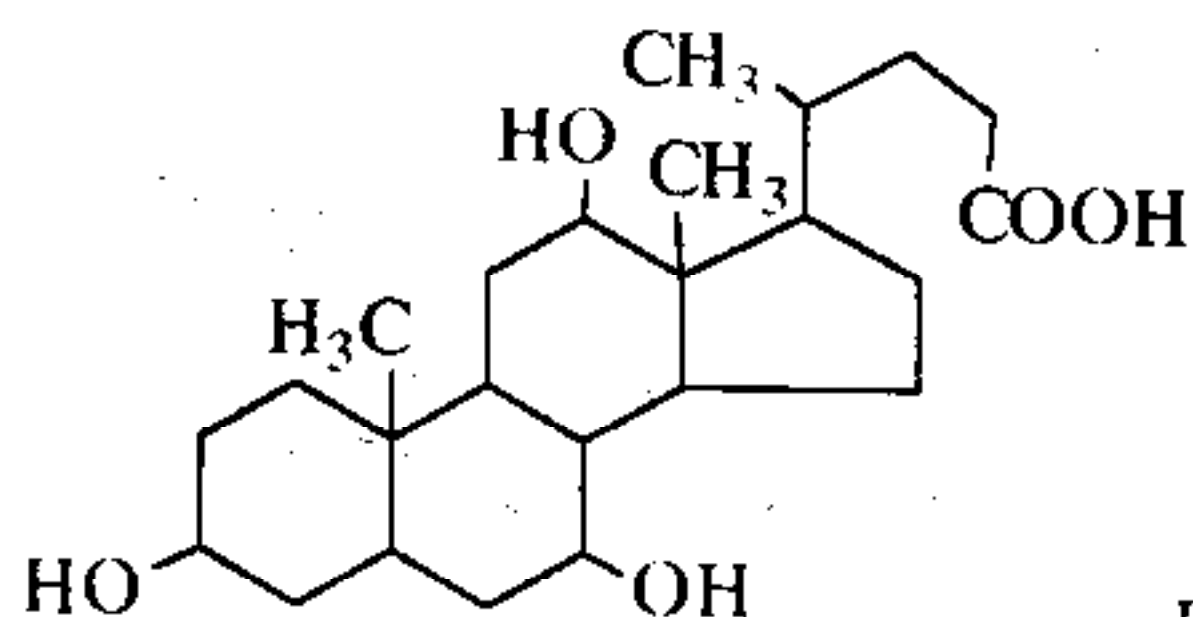


Vitamin D_2 tồn tại ưu tiên ở dạng *s-trans* (bền hơn *s-cis*).

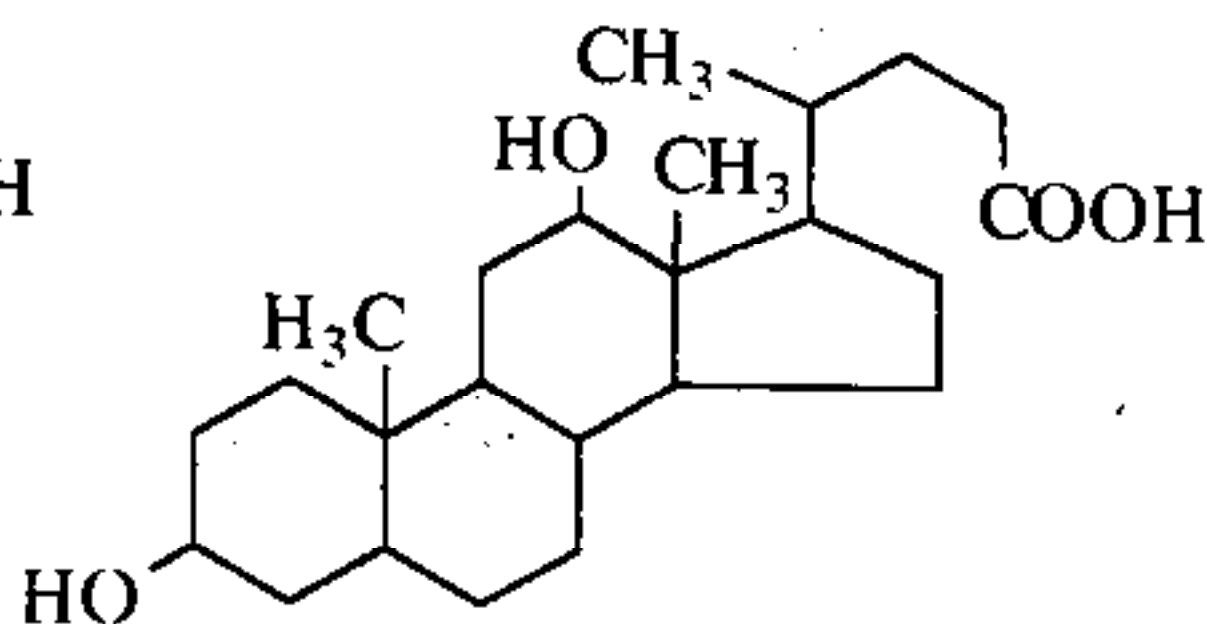
Như vậy ecosterol là provitamin D_2 . Vitamin D_3 được tạo thành từ 7-dehydrocholesterol. Vitamin D có nhiều trong dầu

gan cá thu, lòng đỏ trứng, v.v... Trong nhóm các vitamin D, vitamin D₂ và D₃ là quan trọng nhất. Vitamin D cần thiết cho mọi người. Thiếu vitamin D, ở trẻ em thường bị bệnh còi xương, ở người lớn bị nhuyễn xương.

Axit mật gồm một nhóm các axit có cấu tạo gần với sterol và được tách ra từ mật. Thí dụ các axit cholic, deoxicholic và lithocholic, v.v.. có trong mật của người và động vật có sừng. Axit mật có vai trò sinh lý quan trọng, có khả năng nhũ tương hóa và làm dễ dàng cho quá trình tiêu hóa và đồng hóa mỡ.



Axit cholic

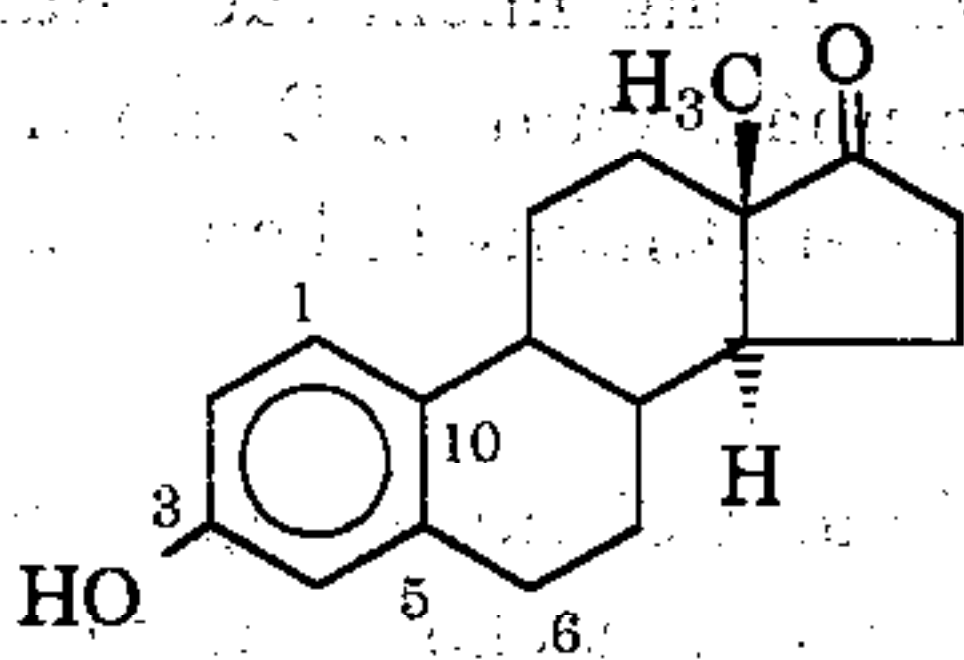


Axit deoxicholic

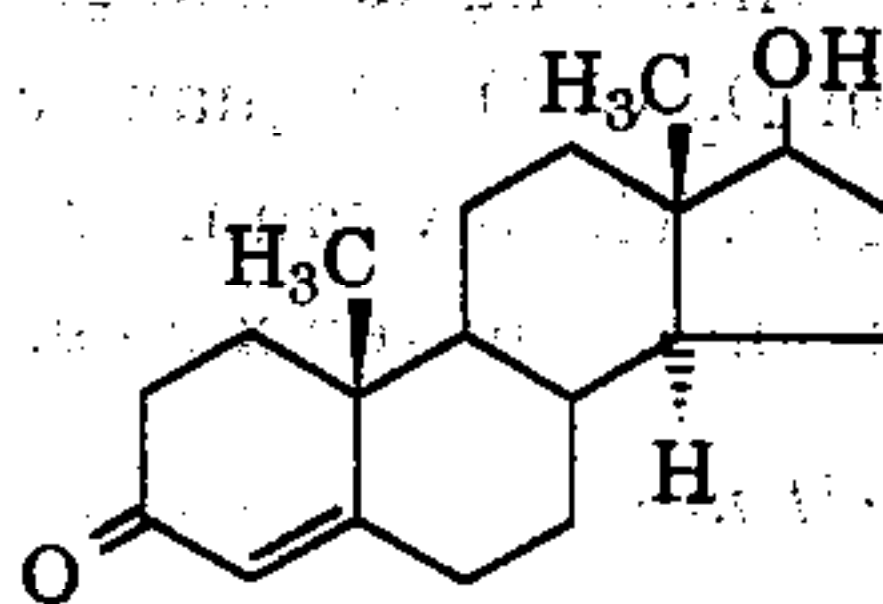
Các hormon steroid, được phân lập từ tuyến sinh dục và vỏ tuyến thượng thận: các hormon này có vai trò đặc biệt quan trọng, như điều hòa các quá trình trao đổi chất, phát triển, sinh sản và lão hóa.

Tùy thuộc vào tác dụng sinh học, người ta chia hormon steroid thành hormon sinh dục và hormon corticoid.

Homon sinh dục được phân lập từ tuyến sinh dục. Hormon sinh dục nữ *estron* được phân lập lần đầu tiên bởi Butenan (Butenand, 1929), còn hormon sinh dục nam *testosteron* được phân lập năm 1935.

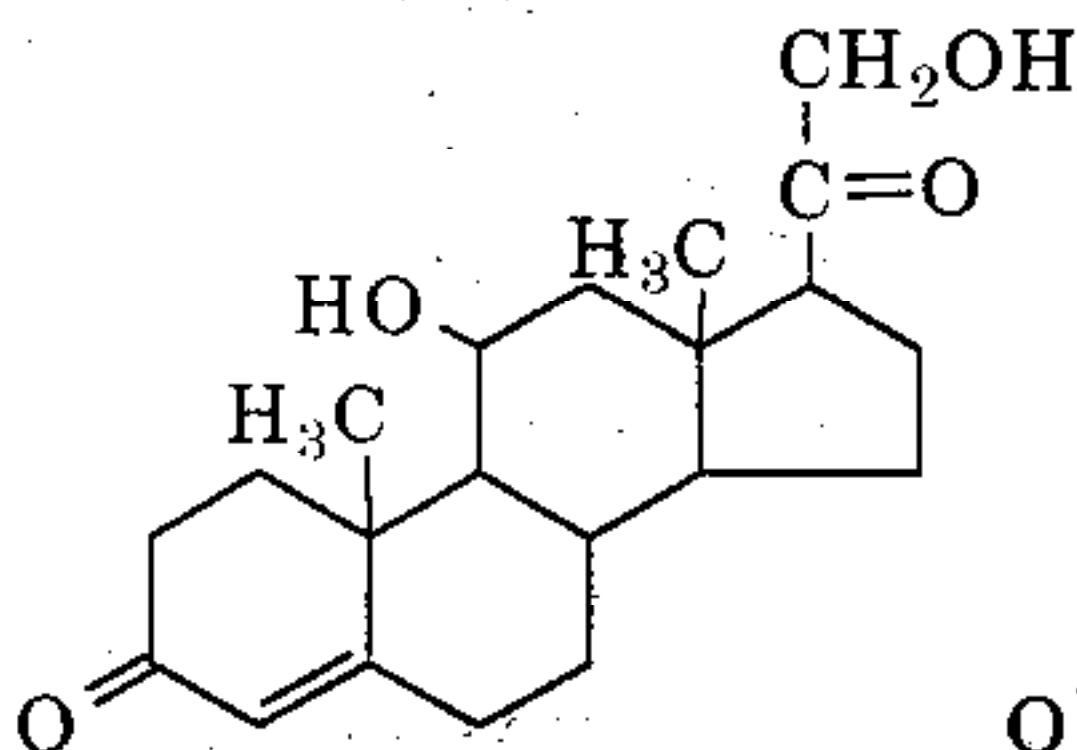


Estron

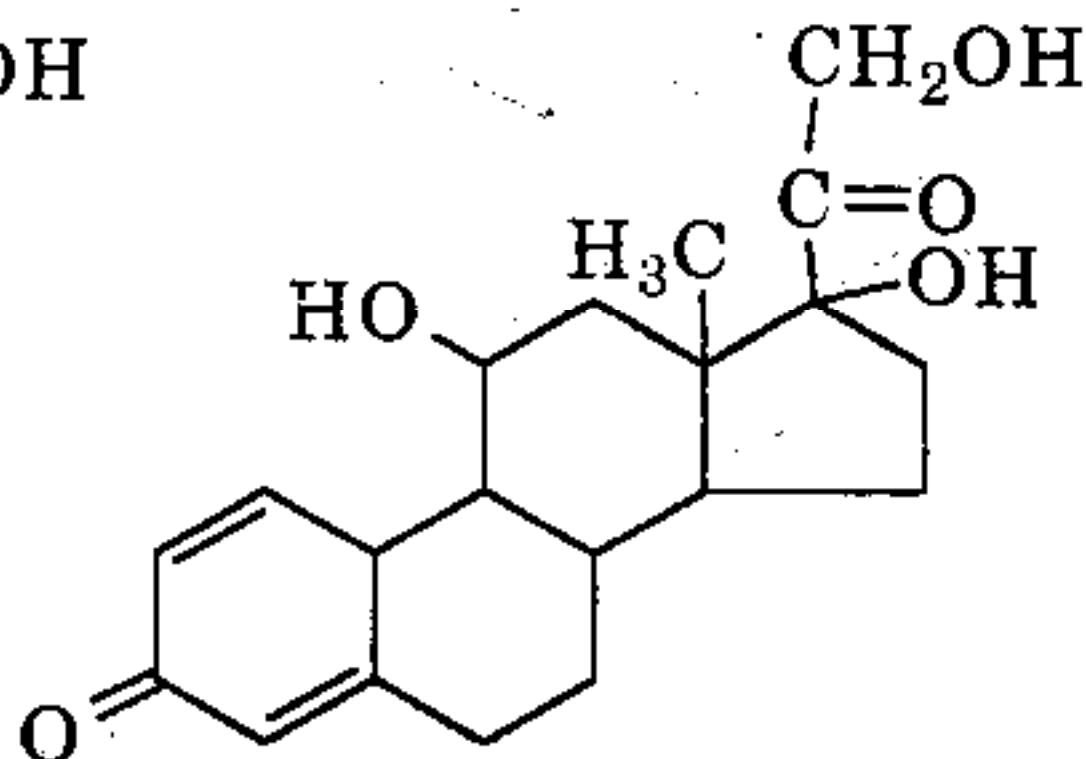


Testosteron

Homon coticoit. Từ vỏ tuyến thượng thận, người ta phân lập được 40 hormon coticoit. Quan trọng nhất trong số này là coticosteron.



Coticosteron



Pretnizolon

Việc phát triển hóa học các steroid đã dẫn tới tổng hợp ở qui mô công nghiệp các hệ steroid quan trọng nhất. Một số steroid tổng hợp, như prednisolone chẳng hạn, có hoạt tính còn mạnh hơn các hormon thiên nhiên.

Bài tập

2.6 a) Trình bày sự hình thành liên kết π từ các obitan nguyên tử trong các phân tử $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, và $\text{CH}\equiv\text{CH}$.

b) Viết công thức cấu tạo của các hidrocarbon mạch hở có công thức phân tử C_5H_8 .

2.7 Viết các phương trình phản ứng theo tỷ lệ mol 1:1 (nếu có xảy ra) giữa mỗi hidrocarbon ở bài 2.6 với từng hoá chất sau:

a) H_2/Ni hoặc Pd

c) HBr dd/nước

b) $\text{Br}_2/\text{nước}$

d) $\text{AgNO}_3/\text{amoniac}$

2.8 So sánh cấu trúc và hoá tính của ankan, anken và ankin. Nêu thí dụ để minh hoạ.

2.9 a) Cho 2-metylpropen tác dụng với HCl . Hãy viết phương trình phản ứng, cơ chế phản ứng và chỉ rõ sản phẩm chính, sản phẩm phụ. Giải thích.

b) Propen phản ứng với nước brom có hoà tan một lượng nhỏ NaI sinh ra 5 sản phẩm (trong đó có 2 sản phẩm chỉ chiếm tỷ lệ rất thấp). Viết công thức cấu tạo và giải thích sự hình thành của 5 sản phẩm đó.

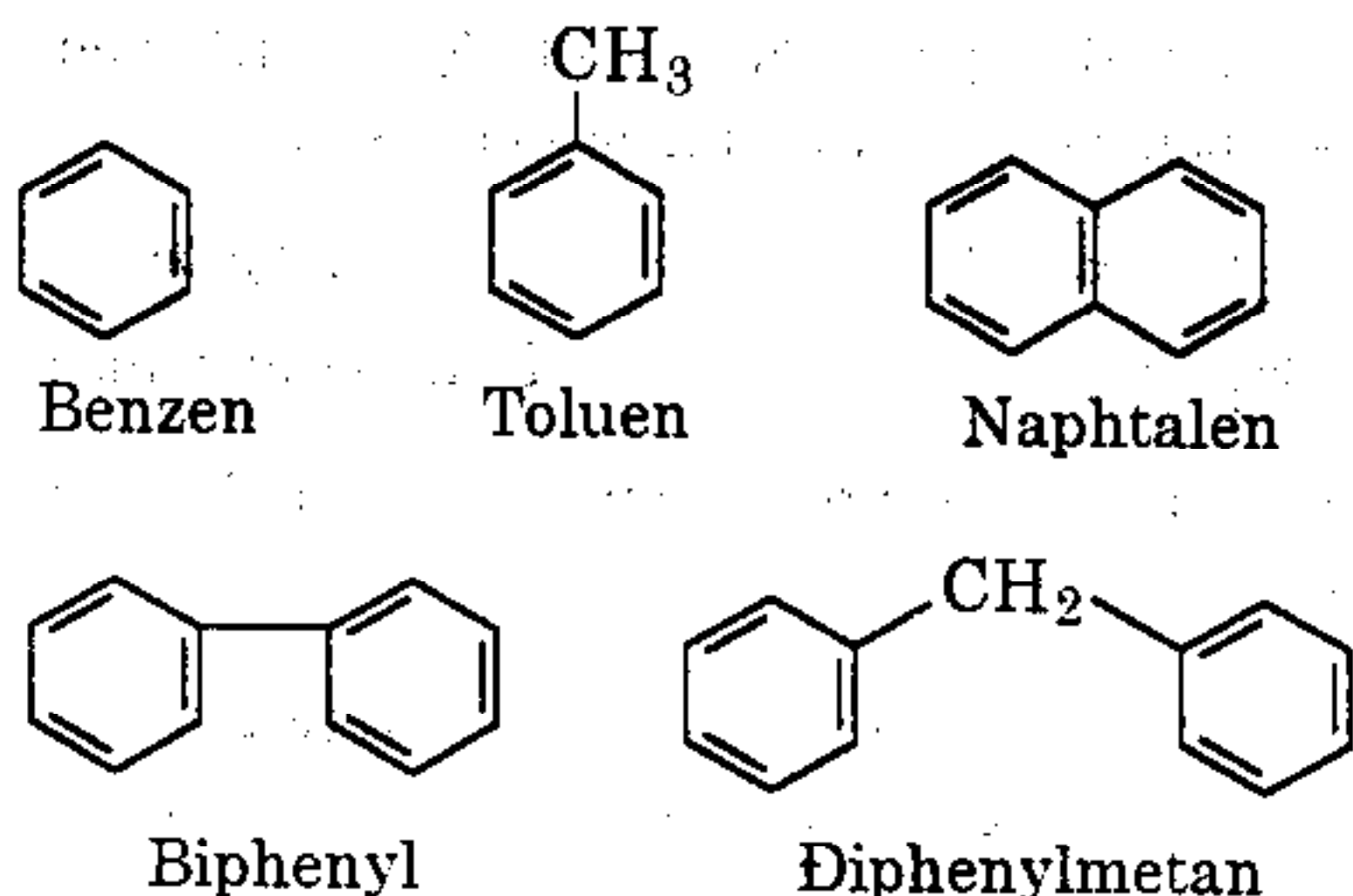
2.10 Đốt cháy hoàn toàn 6,95g hỗn hợp A gồm axetilen, propilen và etan cần vừa đúng 82,6lit không khí. Mặt khác khi trộn 20,16lit hỗn hợp A với hidro (lấy dư) trong bình kín có chất xúc tác Ni nung nóng thấy thể tích khí trong bình giảm đi 22,4lit (sau khi phản ứng đã xảy ra hoàn toàn).

Tính thành phần % theo khối lượng của hỗn hợp khí ban đầu. Các khí được đo ở điều kiện tiêu chuẩn; thể tích khí oxi chiếm 20% thể tích không khí.

2.3 HIDROCARBON THƠM

Hidrocarbon thơm là những hidrocarbon mạch vòng chưa no nhưng có tính chất rất đặc trưng không giống các hidrocarbon không no ở trên. Tính chất đó được gọi là *tính thơm*.

Benzen C_6H_6 là hidrocarbon thơm tiêu biểu và quan trọng nhất vì vòng này có mặt trong tất cả các hidrocarbon thơm có vòng bên mà ta gọi là *aren*. Thí dụ:



Ngoài ra còn có một số hợp chất thơm khác lại chứa những vòng khác với benzen.

2.3.1 Cấu trúc phân tử benzen và khái niệm về vòng thơm

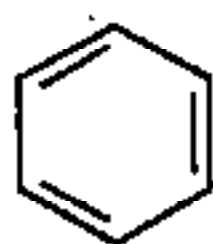
Benzen có công thức phân tử C_6H_6 ứng với công thức chung $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$. Theo công thức này thì dường như benzen là hợp chất rất không no. Thực tế, benzen là hợp chất vòng rất bền, có thể cộng hidro một cách không dễ dàng (so với etilen, hexatrien-1,3,5, v.v...) tạo thành xiclohexan; song lại thể hiện tính chất của một hợp chất no, như không tác dụng với nước brom và dung dịch KMnO_4 loãng, dễ tham gia phản ứng thế với brom, axit nitric, ... khi có mặt chất xúc tác, v.v... Đặc tính đó được gọi là *tính thơm*⁽¹⁾.

Các kết quả khảo sát cấu trúc phân tử benzen bằng phương

⁽¹⁾ Khái niệm "thơm" ở đây không có nghĩa là có mùi dễ chịu (mùi thơm). Về mặt lịch sử, có một số hợp chất có mùi dễ chịu (tìm thấy trong thực vật cách đây đã mấy thế kỉ) được xác định là có chứa vòng benzen (benzandehit, ancol benzylic, ...); do đó chúng được gọi là hợp chất thơm.

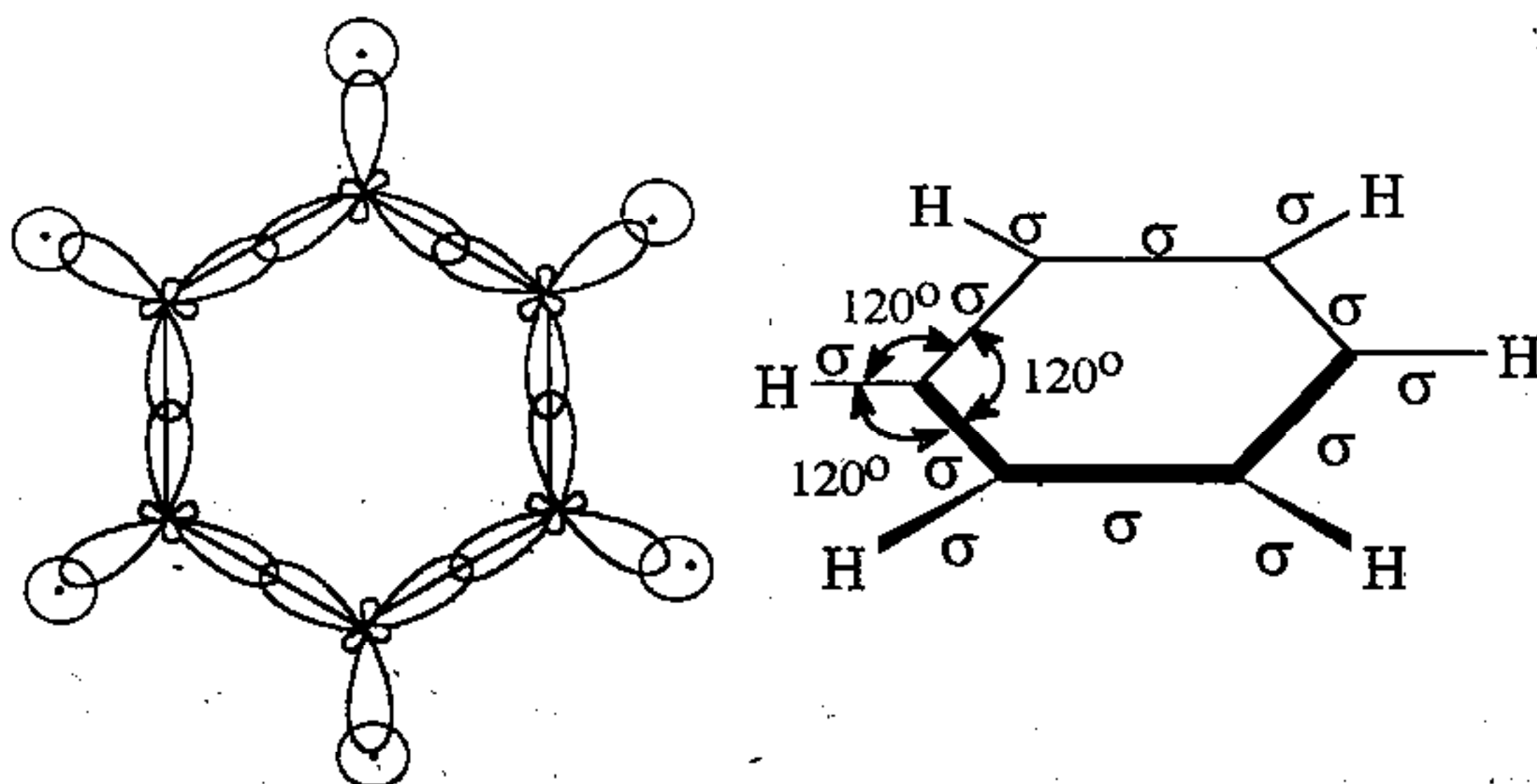
pháp hóa học và phương pháp vật lý cho thấy: benzen có vòng sáu cạnh đều và phẳng; tất cả các góc CCC đều bằng 120° ; tất cả các liên kết cacbon-cacbon đều bằng $1,39\text{\AA}$ (dài hơn liên kết $\text{C}=\text{C}$ trong etilen và ngắn hơn liên kết $\text{C}-\text{C}$ trong etan).

Theo Kekule (1865) thì benzen là một vòng sáu cạnh có ba liên kết đôi và ba liên kết đơn xen kẽ nhau. Công thức này không giải thích được tính thơm và đặc điểm hình học của benzen.



Công thức Kekule

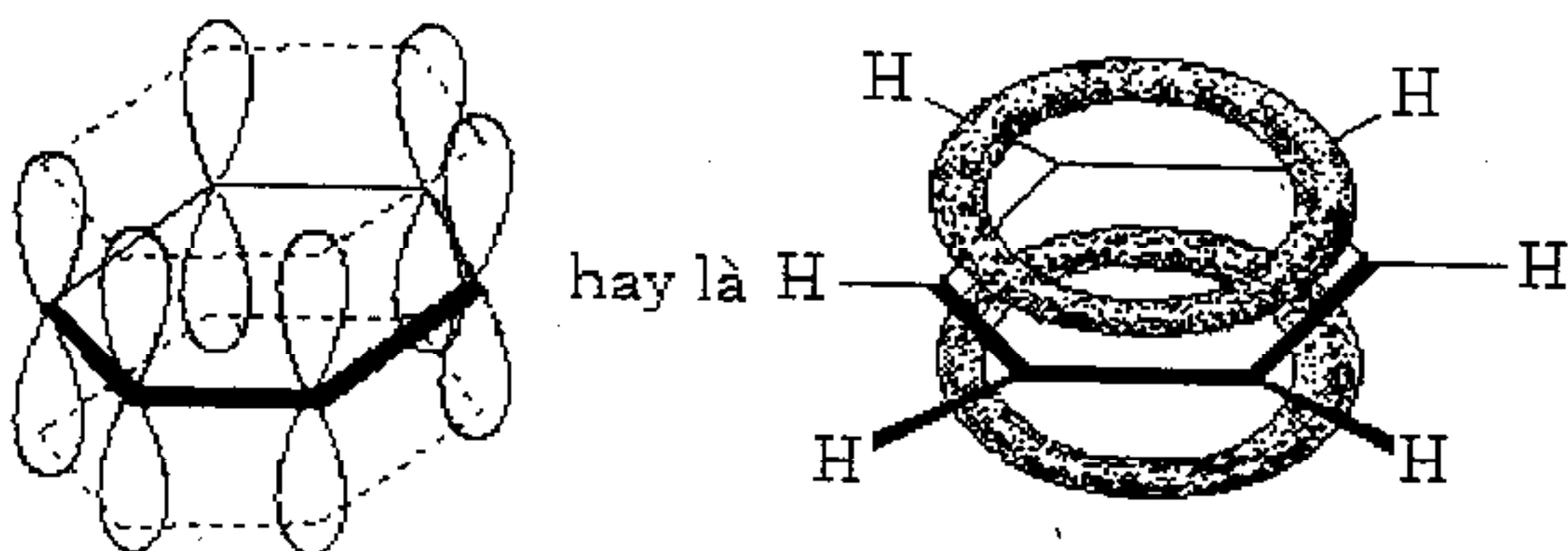
Theo quan niệm hiện nay, benzen có sáu nguyên tử C_{sp^2} , mỗi nguyên tử đó đã sử dụng ba obitan sp^2 để tạo ra ba liên kết σ với hai C_{sp^2} và một H (x. hình 2.6).



Hình 2.6 Các liên kết σ trong phân tử benzen.

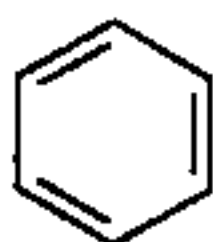
Còn lại obitan $2p$ có trục thẳng góc với mặt phẳng chứa các

liên kết σ thì xen phủ bên với obitan, $2p$ của hai nguyên tử C bên cạnh tạo thành obitan phân tử π , tức là tạo liên kết π ở khắp vòng (x. hình 2.7).

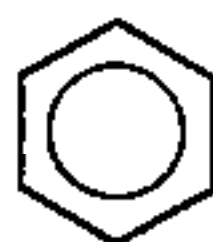


Hình 2.7 Liên kết π trong phân tử benzen.

Để biểu diễn vòng benzen trên mặt phẳng giấy ta có thể dùng công thức Kekule (a) với cách hiểu nội dung mới ở trên, hoặc công thức vòng đối xứng (b):



(a)



(b)

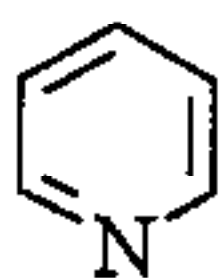
Vòng benzen là một vòng thơm điển hình. Những vòng khác cũng có thể được coi là vòng thơm, nếu thoả mãn hai điều kiện sau đây:

a) Vòng có cấu trúc phẳng và có hệ thống liên hợp khép kín. Những vòng đó không nhất thiết chỉ do cacbon tạo nên mà có thể do nguyên tử của các nguyên tố khác.

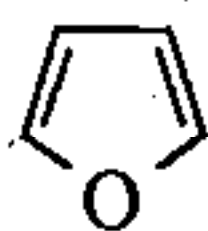
Thí dụ một số vòng thơm:



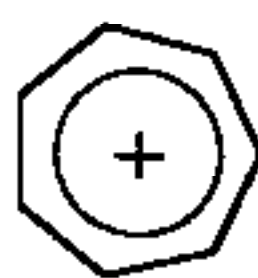
Benzen



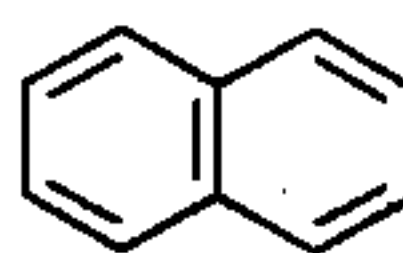
Piridin



Furan

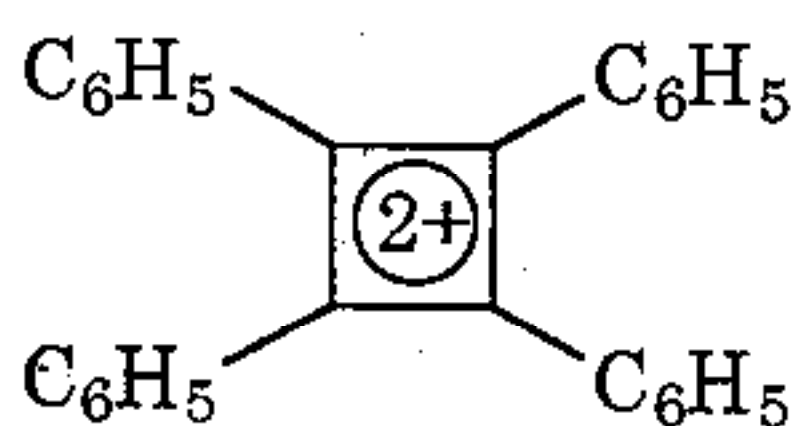
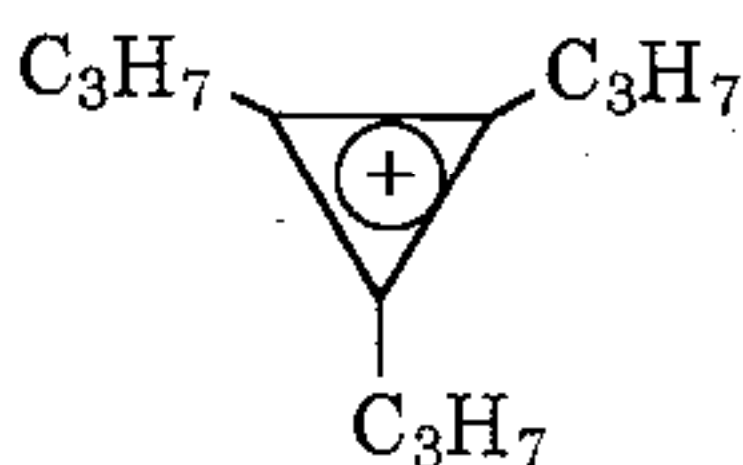


Ion tropili



Naphtalen

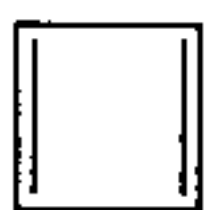
b) Hệ liên hợp khép kín đó có số electron π hoặc p cặp đôi đều với tổng số $k = 4n+2$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$). Thí dụ: $k = 2$ (hay $n = 0$):



$k = 6$ (hay $n = 1$): benzen, piridin, furan, ion tropili,....

v.v...

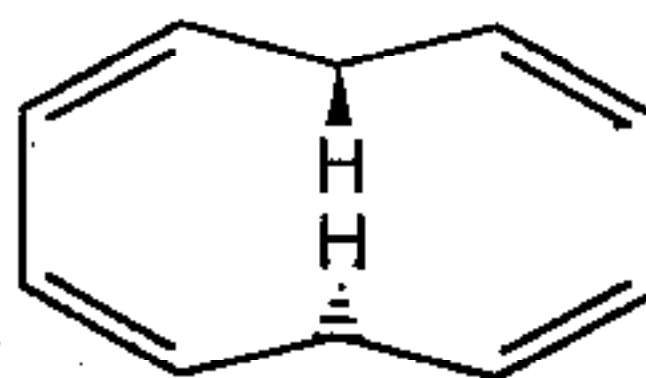
Vì vậy, những vòng sau đây không phải là vòng thơm, nên không bền hoặc kém bền:



$k=4$



$k=8$
và không phẳng



không phẳng

2.3.2 Tính chất vật lý

Aren là những chất lỏng hoặc rắn không tan trong nước, tan trong các hidrocarbon khác và nhiều dung môi hữu cơ. Các aren lỏng đều nhẹ hơn nước. Hằng số vật lý của một số aren được ghi ở bảng 2.3.

Bảng 2.3 Hằng số vật lý của aren.

Hợp chất	Công thức	$t_{nc}, ^\circ C$	$t_s, ^\circ C$	d
Benzen	C_6H_6	5,5	80	0,879
Toluen	$C_6H_5-CH_3$	-95	111	0,867
Etylbenzen	$C_6H_5-CH_2CH_3$	-95	136	0,867
Cumen	$C_6H_5-CH(CH_3)_2$	-96	152	0,862
<i>o</i> -Xilen	$1,2-C_6H_4(CH_3)_2$	-25	144	0,880
<i>m</i> -Xilen	$1,3-C_6H_4(CH_3)_2$	-48	139	0,864
<i>p</i> -Xilen	$1,4-C_6H_4(CH_3)_2$	13	138	0,861
Stiren	$C_6H_5-CH=CH_2$	-2	182	0,997
Naphtalen	$C_{10}H_8$	80	218	1,145
Antraxen	$C_{14}H_{10}$	217	340	1,250

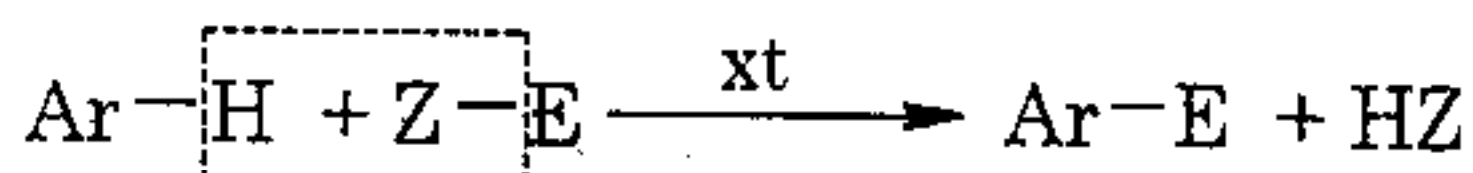
2.3.3 Tính chất hóa học

Benzen có tính chất đặc trưng là *phản ứng thế electrophin*, còn những phản ứng cộng và oxi hoá chỉ xảy ra trong điều kiện khắc nghiệt.

Các đồng đẳng của benzen cũng tham gia các phản ứng thế ở nhân thơm; ngoài ra còn các phản ứng ở nhóm ankyl, như *thế hiđro và oxi hoá*.

1. Phản ứng thế electrophin ở nhân thơm

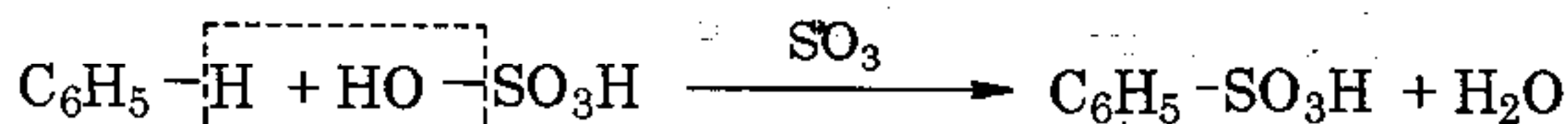
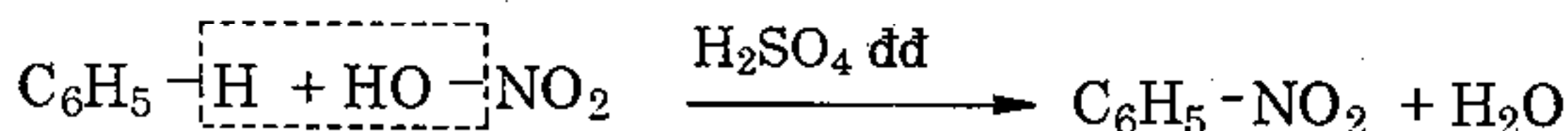
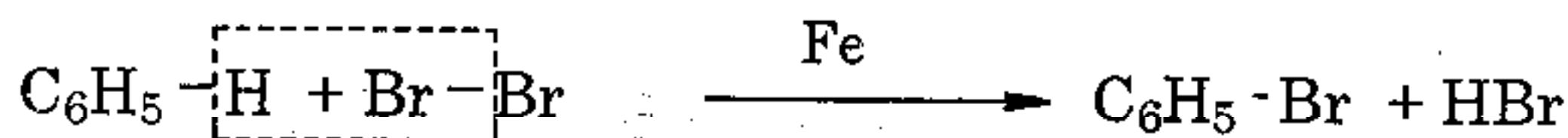
a) Sơ đồ phản ứng thế



Ar : gốc thơm; Z-E có thể là Br-Br (có xúc tác), HO-NO₂,

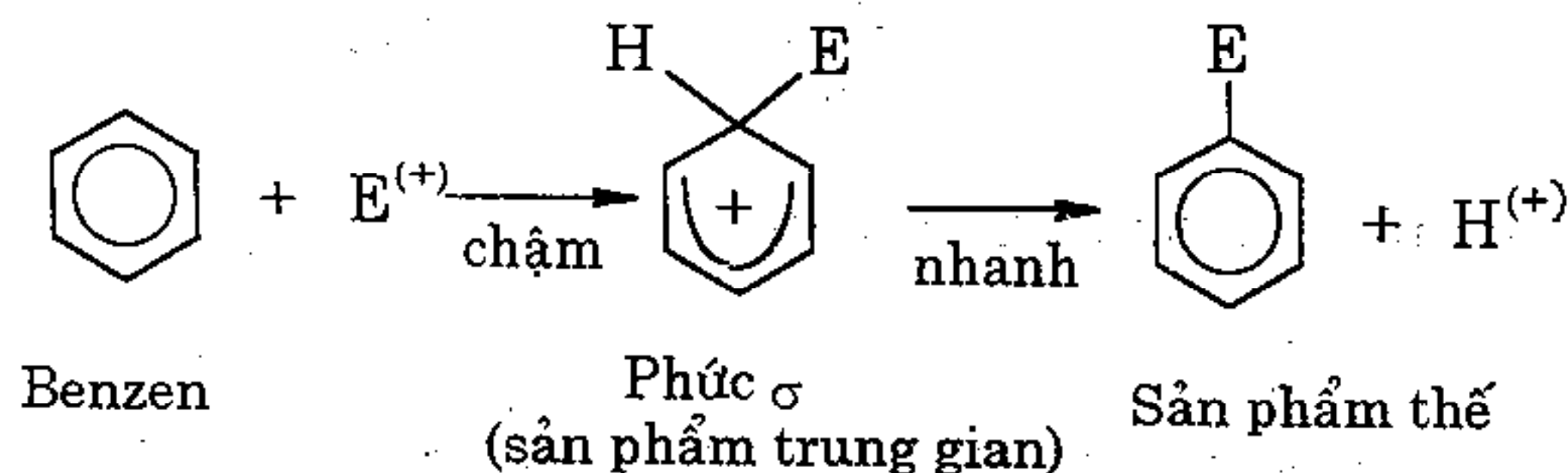
HO-SO₃H, HO-C₃H₇, v.v...

Thí dụ:



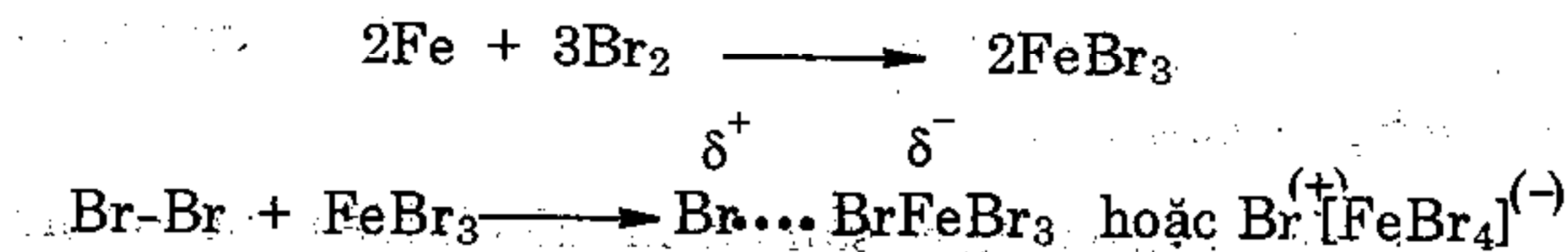
b) Cơ chế phản ứng thế

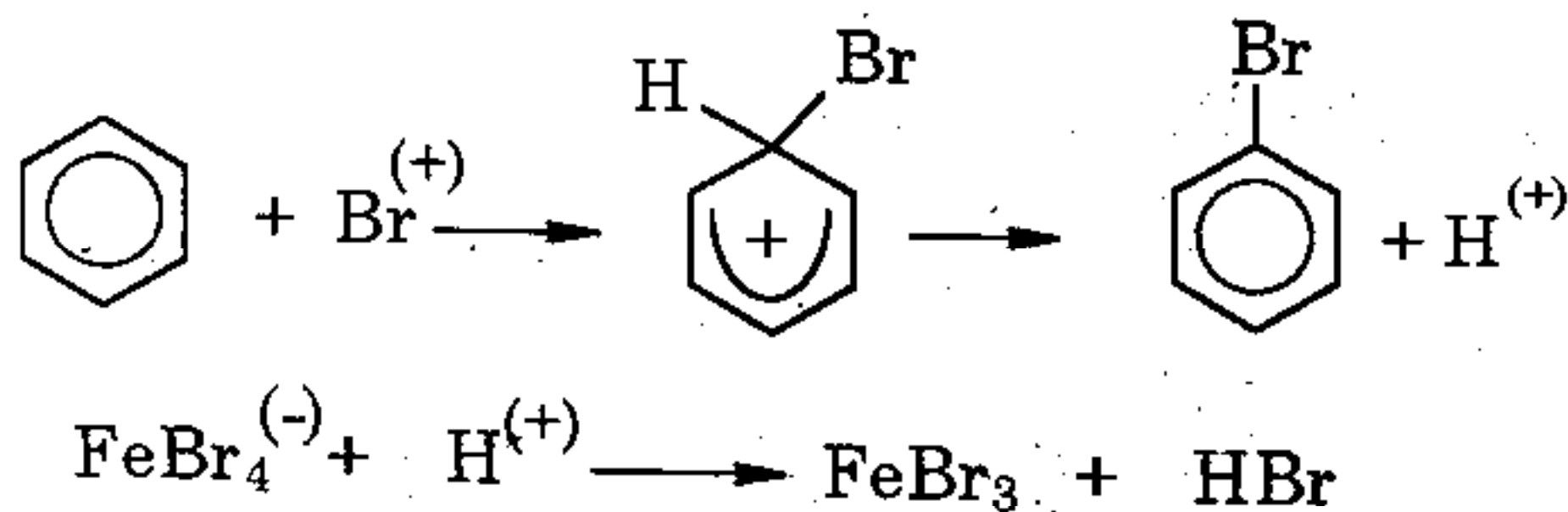
Nhờ có chất xúc tác thích hợp, tác nhân phản ứng Z-E cho ta ion E⁽⁺⁾ (hoặc một dạng tương tự); ion này tấn công vòng benzen ở chỗ nào giàu mật độ electron hơn, theo sơ đồ sau:



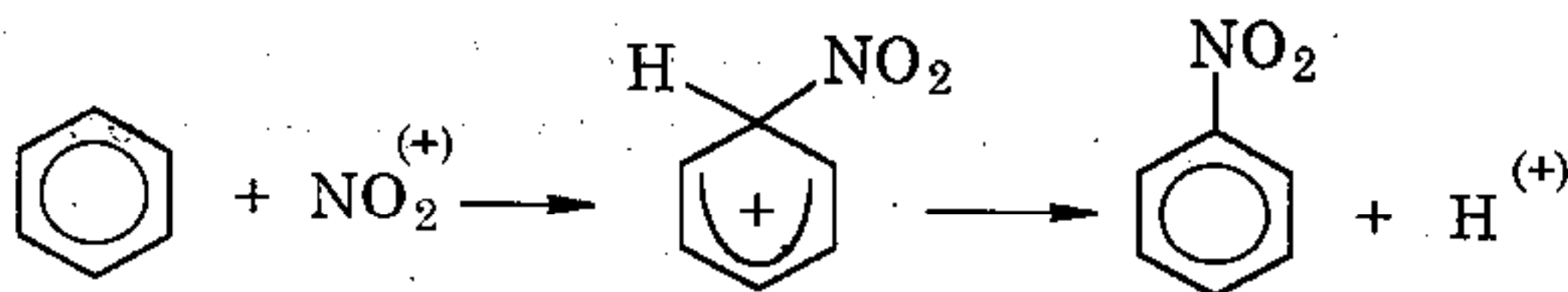
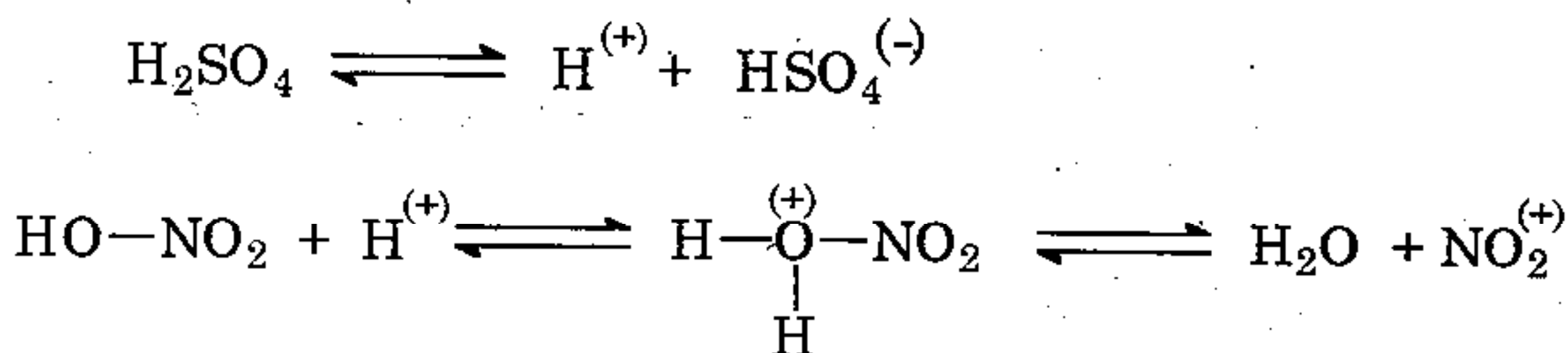
Thí dụ:

Cơ chế brom hoá benzen:





Cơ chế nitro hoá benzen:



c) Quy luật thế ở vòng benzen

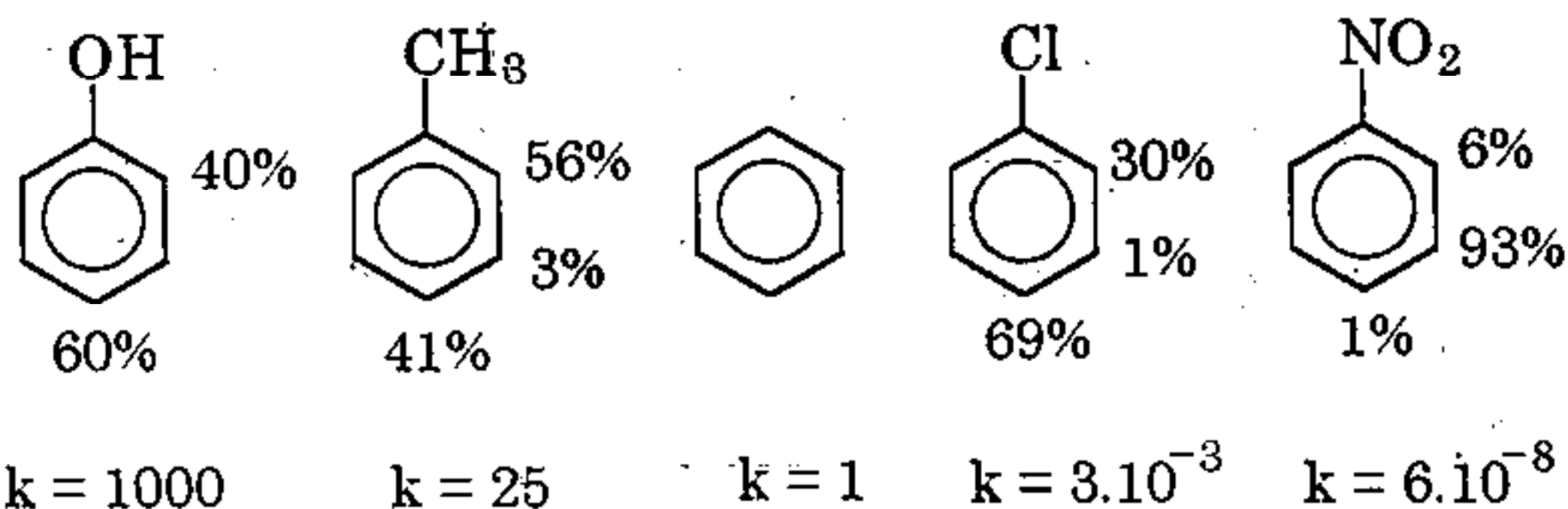
- Khi vòng benzen đã có sẵn một nhóm thế ankyl ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, ...) hoặc nhóm thế khác có hiệu ứng +C như $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ phản ứng thế sẽ xảy ra *dễ dàng hơn benzen* (tức là vòng thơm đã được *hoạt hoá*) - trừ trường hợp nhóm thế là halogen, và ưu tiên xảy ra ở các vị trí *ortho* và *para*.

Ta gọi những nhóm thế sẵn có nêu ở trên là những *nhóm định hướng ortho-para*.

- Khi vòng benzen đã có sẵn nhóm thế với hiệu ứng -C như $-\text{NO}_2$, $-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, v.v... phản ứng thế sẽ xảy ra *khó khăn*

hơn (vòng thơm bị *phản hoạt hoá*), và ưu tiên ở vị trí *meta*.

Ta gọi những nhóm thế trên là *nhóm định hướng meta*.
Thí dụ: nếu coi tốc độ phản ứng k của benzen là 1 đơn vị thì tốc độ phản ứng và tỉ lệ % sản phẩm nitro hoá ở các vị trí khác nhau của một số hợp chất thơm như sau:

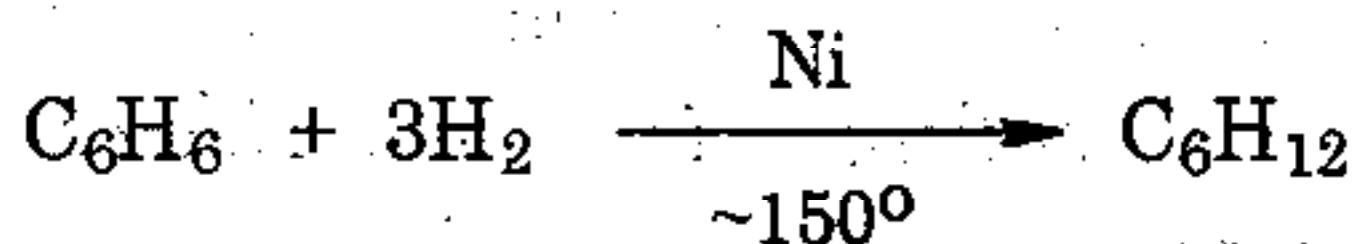


Người ta có thể giải thích quy luật thế dựa vào ảnh hưởng của nhóm thế đến độ bền của sản phẩm trung gian (phức σ) trong phản ứng.

2. Phản ứng cộng

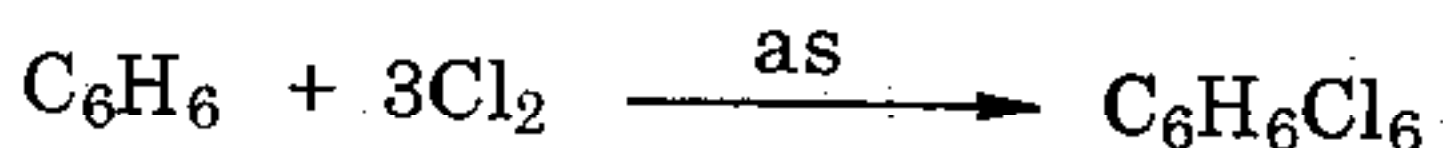
Phản ứng cộng vào vòng benzen có thể xảy ra, song tương đối *khó khăn*.

a) Cộng hiđro



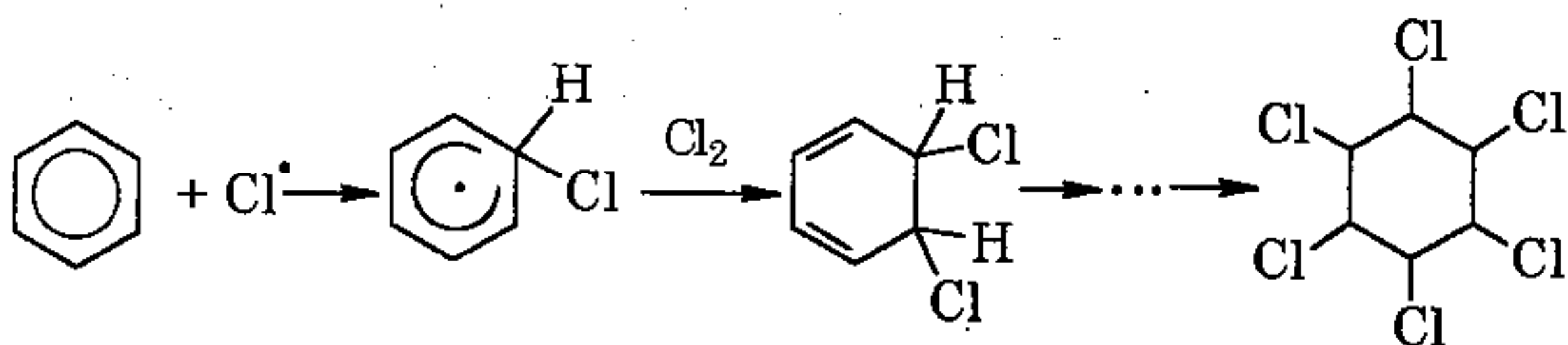
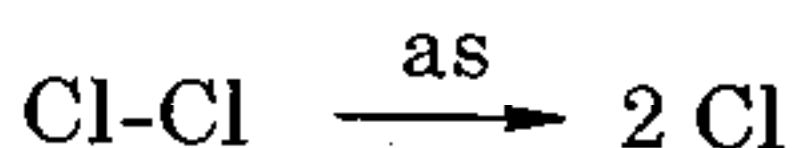
Chú ý rằng xiclohexen C_6H_{10} có phản ứng *nhạy*, ngay ở nhiệt độ phòng.

b) Cộng clo



Sản phẩm sinh ra có tên là 1,2,3,4,5,6-hexacloxiclohexan gồm 8 đồng phân lập thể, trong đó chỉ có đồng phân γ có hoạt tính trừ sâu rất cao. Trong một thời gian dài đồng phân này đã được dùng làm thuốc trừ sâu, trừ muỗi dưới các tên gọi hexacloran, 666, lindan,....

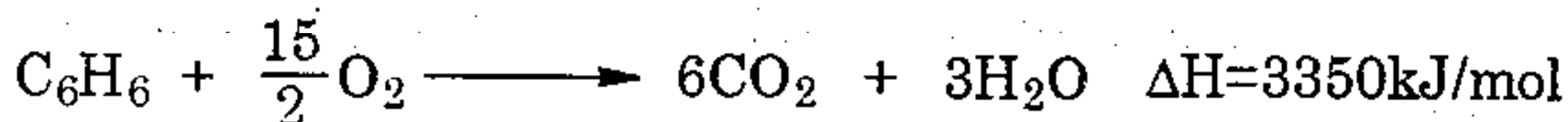
Phản ứng cộng clo xảy ra theo cơ chế gốc tự do A_R :



3. Phản ứng oxi hoá

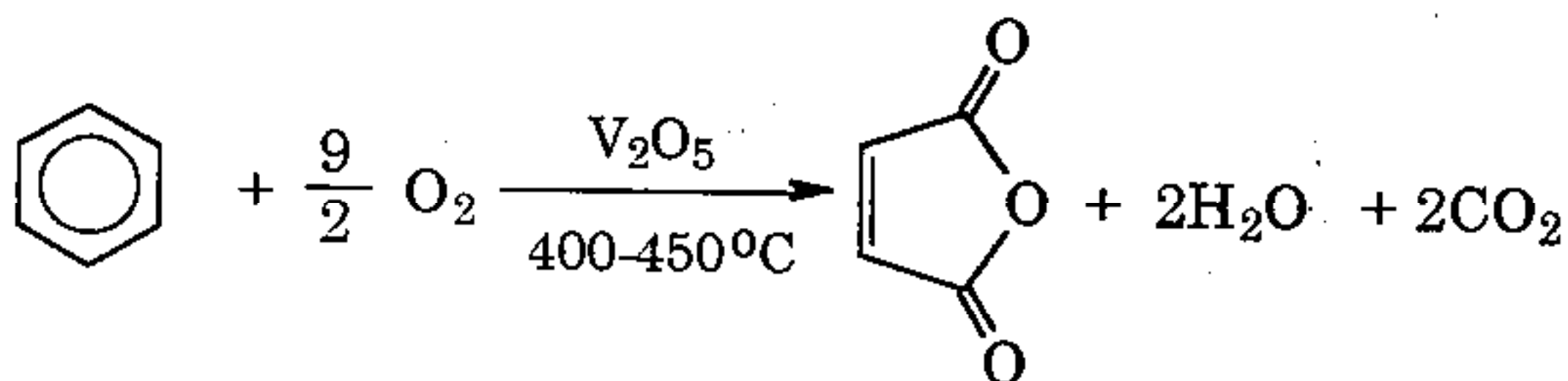
a) Phản ứng cháy.

Benzen và các đồng đẳng của nó cháy trong không khí với ngọn lửa vàng và thường có muội đen. Nếu có đủ oxi, phản ứng oxi hoá sẽ xảy ra hoàn toàn:



b) Oxi hoá không hoàn toàn

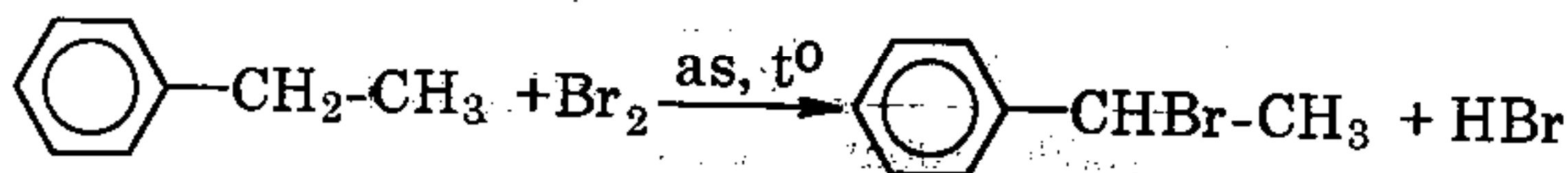
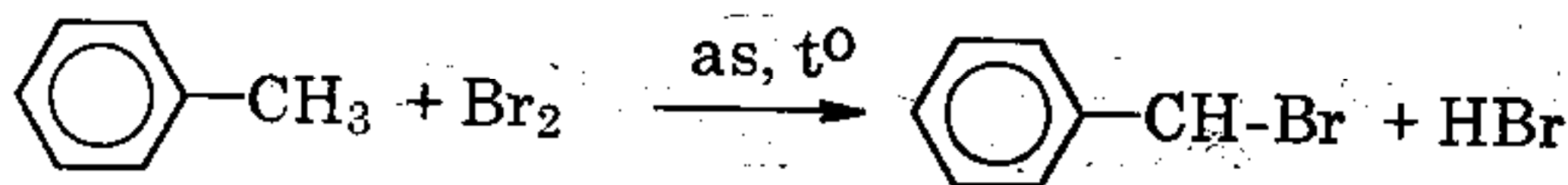
Benzen không phản ứng với dung dịch KMnO_4 , nhưng ở nhiệt độ cao và có mặt chất xúc tác V_2O_5 benzen bị oxi hoá thành anhidrit maleic:



4. Các phản ứng ở mạch nhánh của ankylbenzen

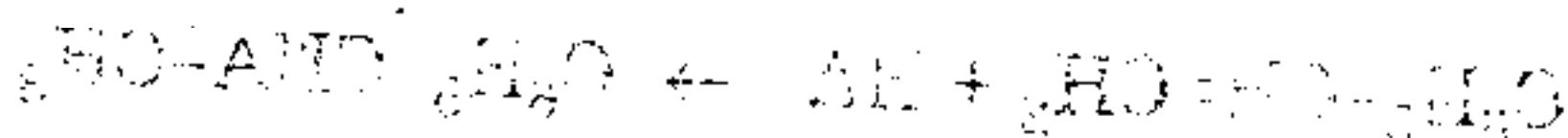
a) Halogen hoá mạch nhánh

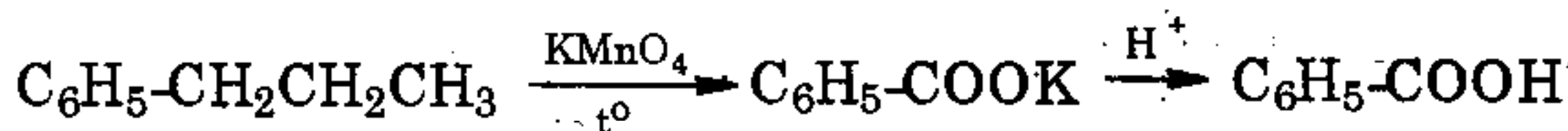
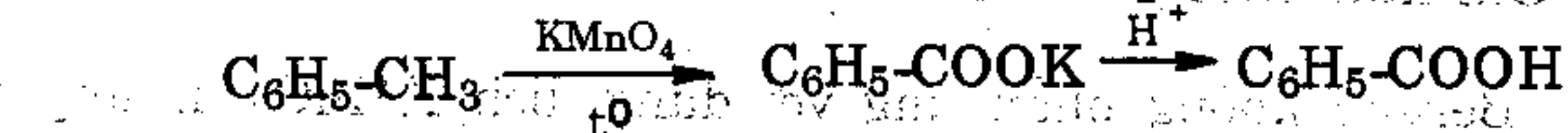
Khi chiếu sáng và đun nóng, clo và brom có thể thế hiđro ở nhánh ankyl một cách dễ dàng, nhất là ở vị trí α (do ảnh hưởng của vòng benzen). Thí dụ:



b) Oxi hoá mạch nhánh

Vị trí α của ankylbenzen rất hoạt động đối với chất oxi hoá mạnh, như KMnO_4 hoặc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Thí dụ:





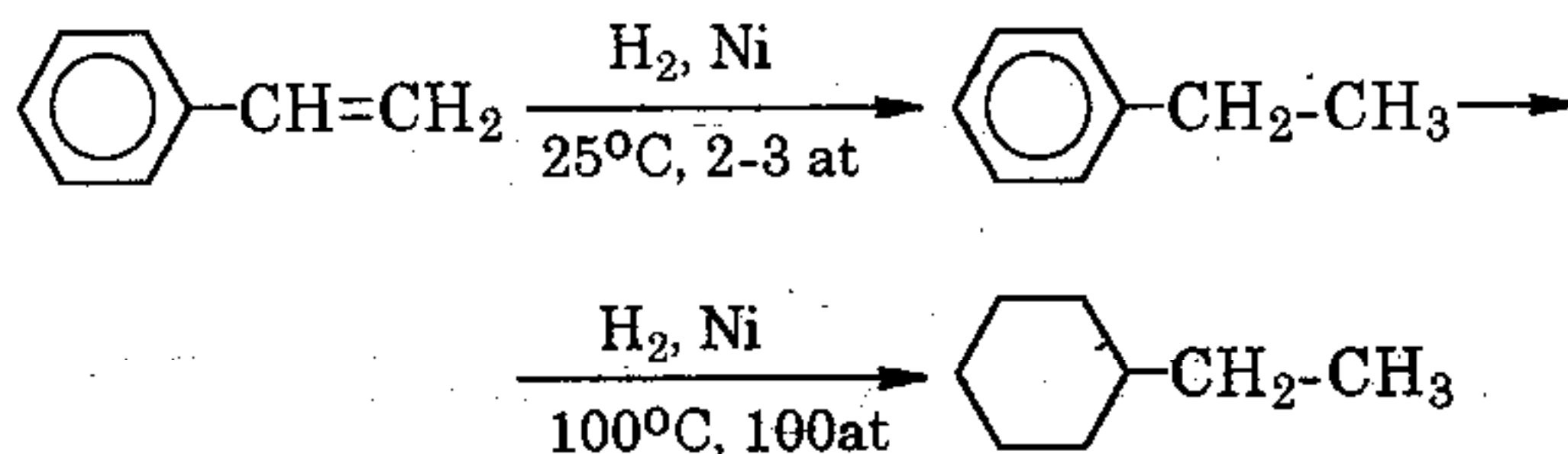
Nếu ở vị trí α không còn hiđro thì phản ứng khó xảy ra (thí dụ *tert*-butylbenzen).

2.3.4 Tính chất hóa học của stiren và naphtalen

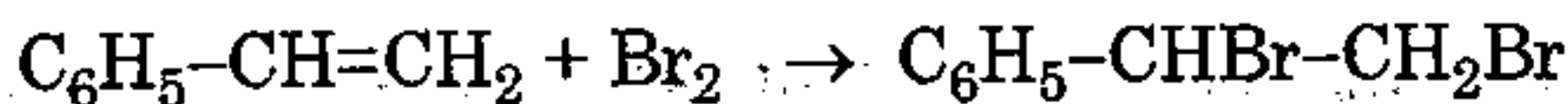
1. Stiren, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$

Stiren có đầy đủ tính chất của một hiđrocacbon không no là dễ tham gia các phản ứng cộng, trùng hợp, oxi hoá.

a) Cộng hiđro



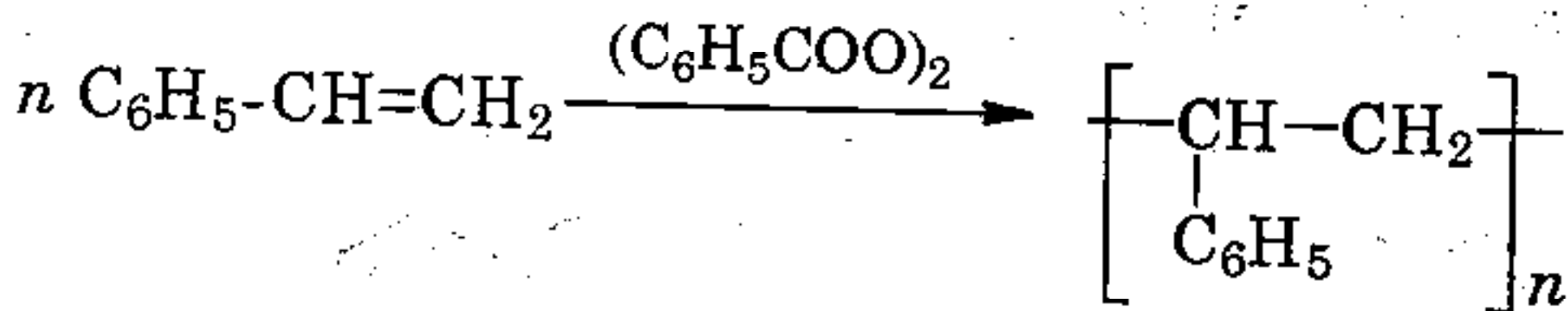
b) Cộng halogen



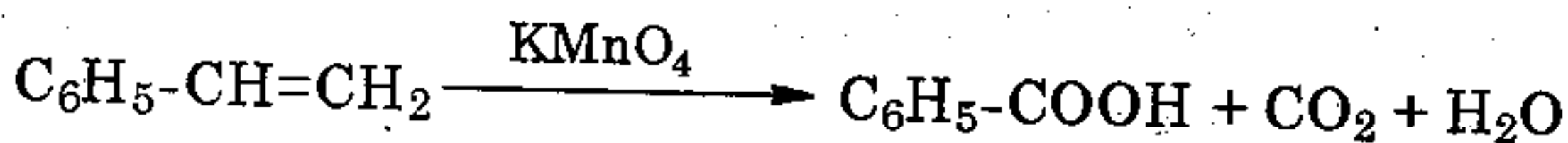
c) Cộng HA ($\text{HOH, HX, H}_2\text{SO}_4, \dots$)



d) Trùng hợp



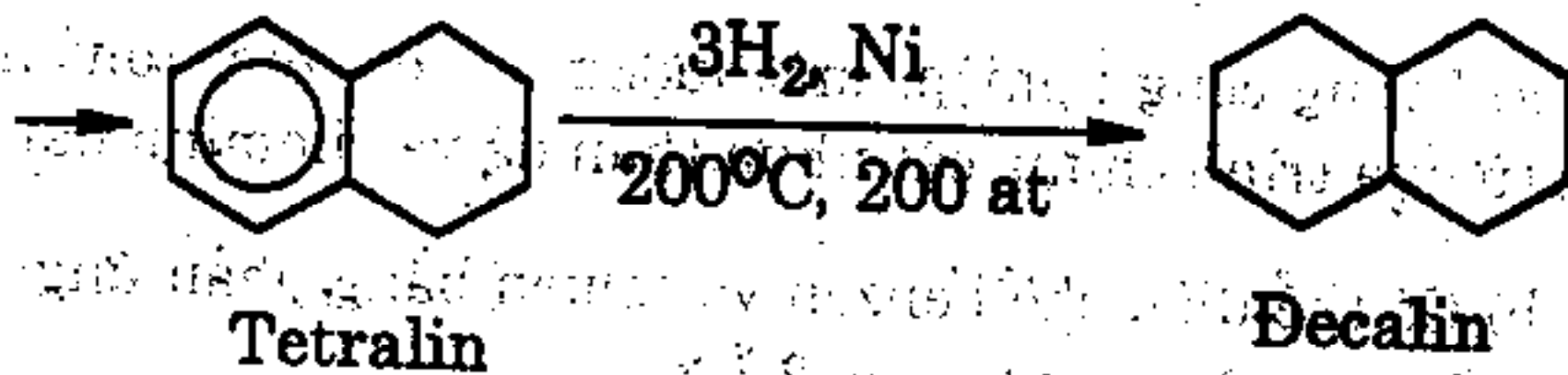
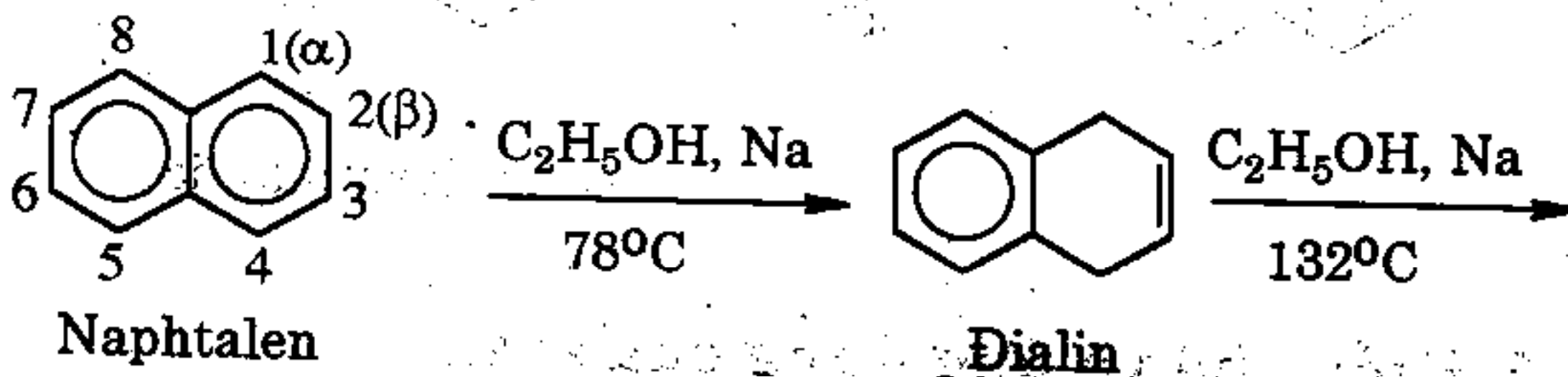
e) Oxi hoá



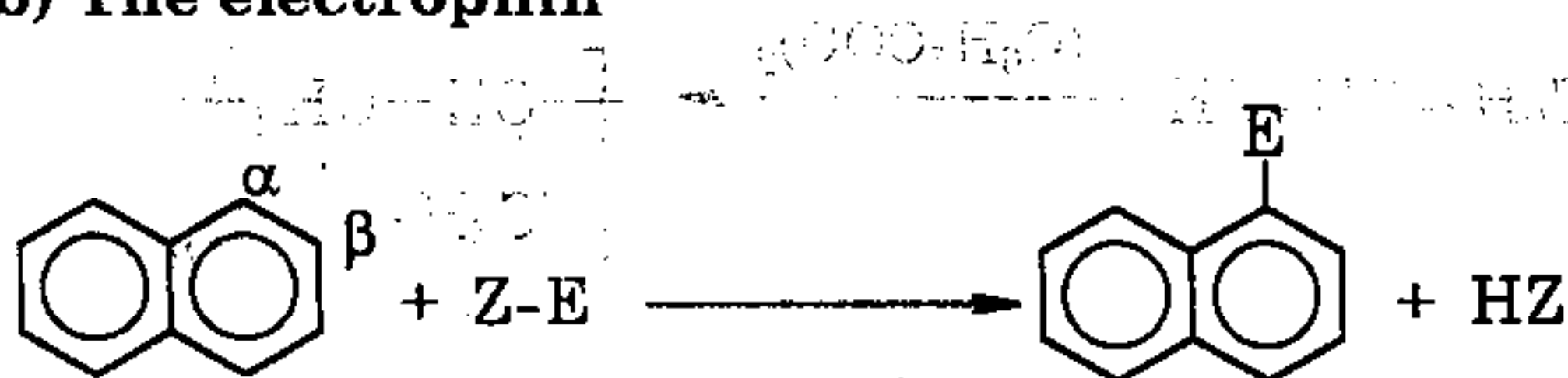
2. Naphtalen $C_{10}H_8$

Naphtalen có tính chất tương tự benzen, song vị trí α thường có khả năng phản ứng cao hơn vị trí β .

a) Cộng hidro



b) Thế electrophin

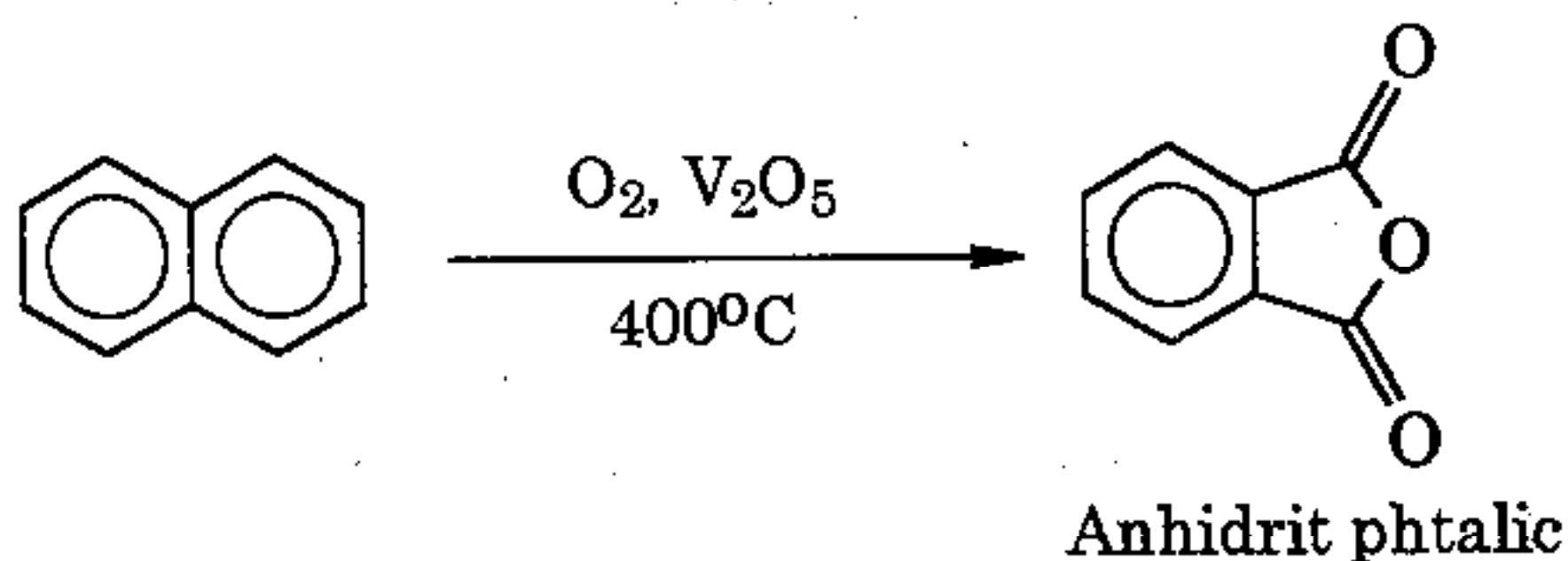


Z-E: Br-Br/CH₃COOH

HO-NO₂/H₂SO₄ đđ

HO-SO₃H đđ/80°C (nếu ở 160°C sẽ sinh ra đồng phân β).

c) Oxi hoá



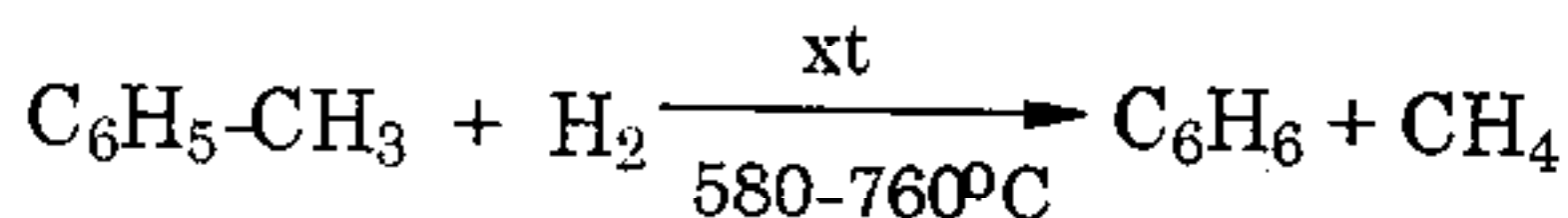
2.3.5 Điều chế và ứng dụng của aren

1. Điều chế

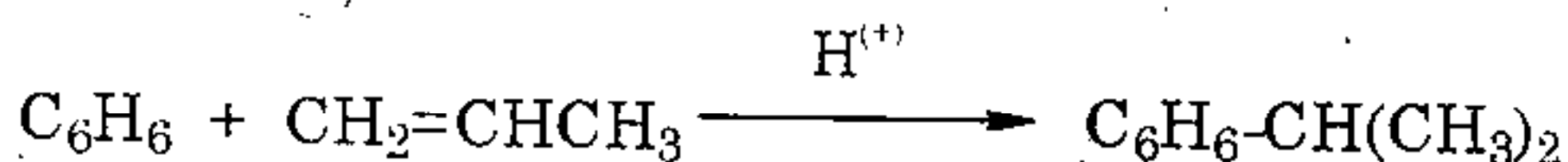
a) Trong công nghiệp, một lượng lớn benzen, toluen và naphtalen thu được từ quá trình chưng cất nhựa than đá và rifominh dầu mỏ.

b) Có thể điều chế benzen và toluen bằng phản ứng dehidro hoá - đóng vòng *n*-hexan và *n*-heptan (x. 2.1.3).

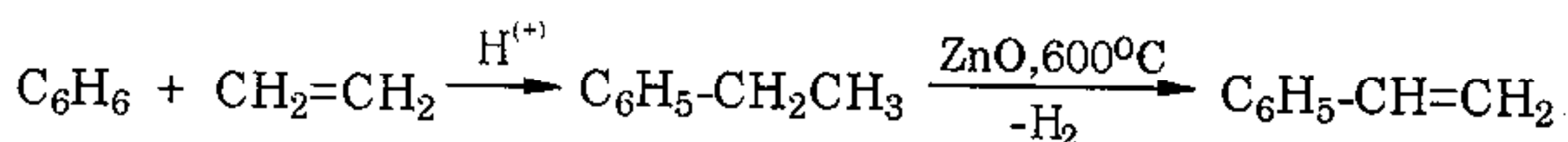
c) Khi công nghiệp không có đủ benzen mà thừa toluen, có thể chuyển toluen thành benzen:



d) Muốn điều chế các đồng đẳng của benzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{-R}$ có thể cho benzen tác dụng với dẫn xuất halogen R-X hoặc ancol R-OH , hoặc anken, nhờ chất xúc tác thích hợp. Thí dụ:



e) Stiren được điều chế từ benzen như sau:



2. Ứng dụng

a) Dung môi

Do có khả năng hoà tan rất tốt nhiều chất hữu cơ kể cả dầu mỡ, nhiều polime,... nên toluen, xilen,... và nhất là benzen được dùng rộng rãi làm dung môi.

b) Tổng hợp monome

Từ benzen có thể tổng hợp stiren (để sản xuất chất dẻo và cao su buna S), caprolactam (sản xuất tơ capron), axit adipic (sản xuất nilon-6,6), v.v...

Từ các xilen điều chế các axit benzendicacboxylic (để sản xuất tơ polieste).

Từ naphthalen điều chế anhidrit phtalic (điều chế polieste và một số chất màu).

c) Tổng hợp nông dược, thuốc nổ, phẩm nhuộm

Từ benzen có thể tổng hợp thuốc trừ sâu 666, DDT....

Từ toluen tổng hợp thuốc nổ TNT (trinitrotoluen), từ benzen tổng hợp axit picric hay là trinitrophenol cũng là thuốc nổ.

Từ benzen và naphtalen có thể sản xuất một loại phẩm nhuộm quan trọng gọi là phẩm azo.

Ngoài ra từ benzen và các đồng đẳng còn tổng hợp được hàng loạt được phẩm.

2.3.6 Giới thiệu chất tiêu biểu

1. Benzen, C_6H_6

Benzen là chất lỏng linh động, không màu, có mùi thơm đặc trưng, rất độc. Benzen không tan trong nước, nhưng tan trong ancol, ete dầu hoả... Đặc biệt benzen hoà tan được dầu mỡ, lưu huỳnh và nhiều chất khác nên được dùng làm dung môi rất phổ biến.

Benzen là nguồn nguyên liệu rất quan trọng của công nghiệp hóa học: nó được dùng nhiều để sản xuất anilin (từ đó tổng hợp phẩm nhuộm và dược phẩm), clobenzen (làm dung môi và sản xuất DDT), stiren (sản xuất chất dẻo, cao su) và nhiều sản phẩm quan trọng khác.

2. Naphtalen, $C_{10}H_8$

Naphtalen là chất rắn, dễ thăng hoa, có mùi đặc trưng, không tan trong nước, tan trong ancol nóng, ete, benzen,...

Nguồn chủ yếu sản xuất naphtalen là nhựa than đá (chứa 6-10% là naphtalen).

Naphtalen được dùng nhiều để sản xuất phẩm nhuộm, dược phẩm, chất dẻo, dung môi (tetralin, decalin,...). Trong đời sống, naphtalen được dùng để phòng gián, nhậy (dưới tên gọi thông dụng "băng phiến").

Bài tập

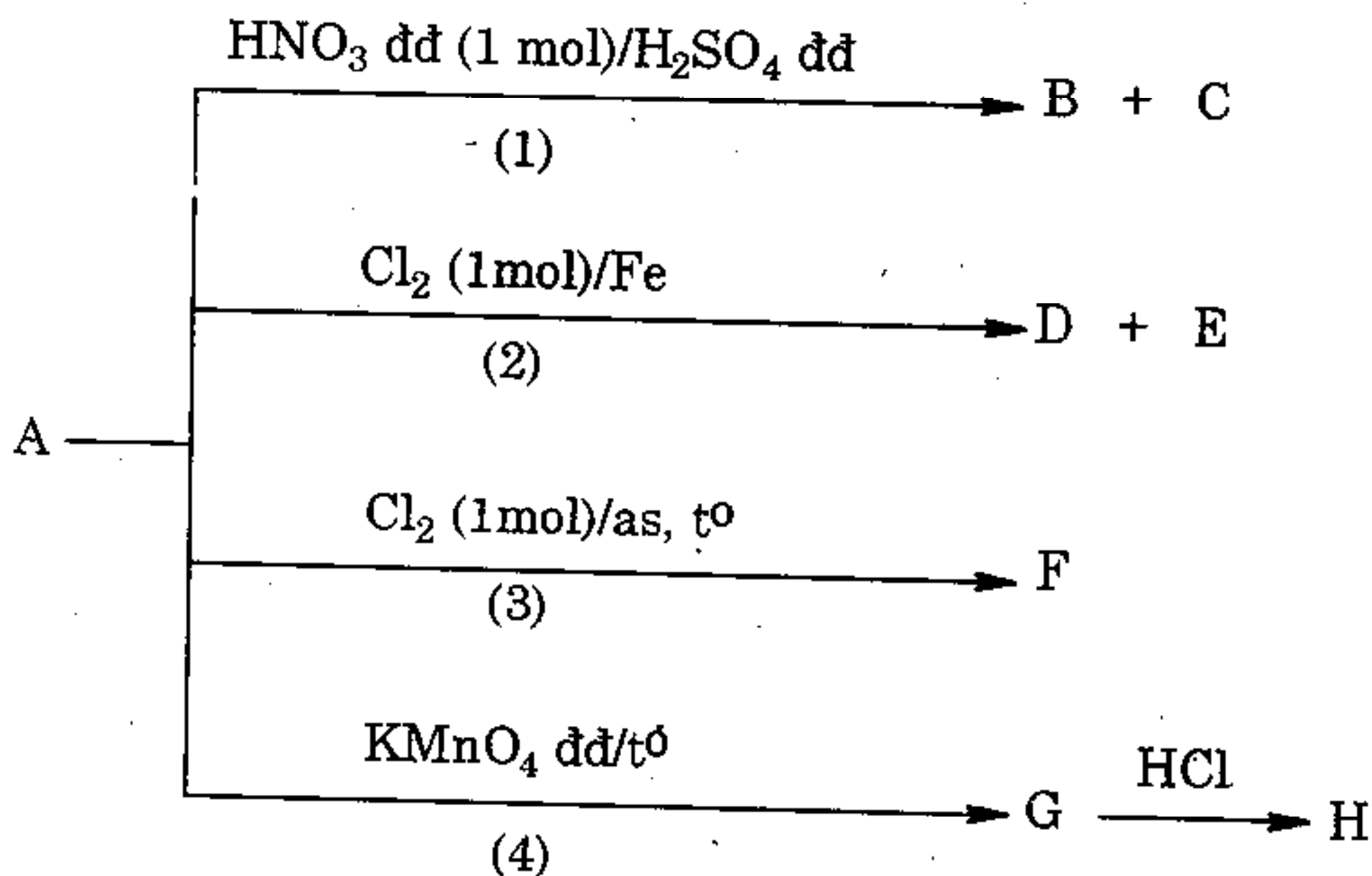
2.11 Trình bày sự hình thành liên kết π từ các obitan nguyên tử trong phân tử:

a) Benzen

b) Stiren ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$)

2.12 a) Hợp chất A là một đồng đẳng của benzen, có tỉ khối hơi so với metan bằng 5,75. Xác định công thức cấu tạo của A.

b) Cho A tham gia vào các quá trình chuyển hoá theo sơ đồ sau:



Các sản phẩm ghi trên sơ đồ đều là chất hữu cơ. Hãy dùng công thức cấu tạo viết các phương trình phản ứng. Trình bày và so sánh cơ chế của hai phản ứng (2) và (3).

2.13 Có ba hidrocarbon thơm C_8H_{10} (A), C_9H_{12} (B) và C_9H_{12} (C). Khi nitro ở nhân thơm, A cho hai dẫn xuất mononitro, B cũng cho hai dẫn xuất mononitro, còn C chỉ cho một dẫn xuất mononitro.

a) Xác định cấu tạo và gọi tên A, B, C.

b) Đun nóng mỗi hidrocarbon trên với một lượng dư dung dịch KMnO_4 đậm đặc. Viết công thức cấu tạo của các sản phẩm.

2.14 Từ toluen và các hoá chất vô cơ cần thiết, hãy viết sơ đồ các phản ứng điều chế các chất sau:

- a) Metylxiclohexan;
- b) Axit *meta*-nitrobenzoic;
- c) Axit *para*-nitrobenzoic;
- d) 2,6-Đibrom-4-nitrotoluen.

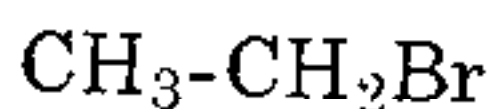
Chương 3

HỢP CHẤT HỮU CƠ ĐƠN CHỨC VÀ ĐA CHỨC

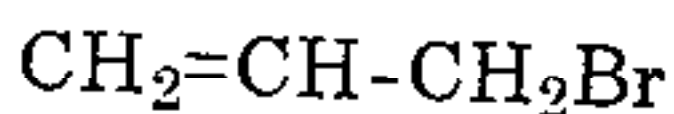
3.1 DẪN XUẤT HALOGEN

Khi thay thế một hay nhiều nguyên tử hydro trong phân tử hidrocarbon bằng halogen ta được dẫn xuất halogen. Tùy theo cấu tạo mạch cacbon, ta có halogenankan, halogenanken, halogenankin, halogenxicloankan và halogenaren.

Thí dụ:



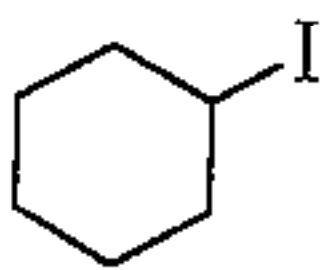
Halogenankan
(Brometan)



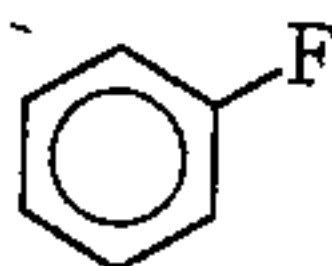
Halogenanken
(3-Brompropen)



Halogenankin
(Cloetin)



Halogenxicloankan
(Iotxiclohexan)



Halogenaren
(Flobenzen)

Ngoài ra, tùy theo số nguyên tử halogen có trong phân tử, ta phân biệt các dẫn xuất monohalogen, dihalogen, trihalogen và polihalogen.

Thí dụ:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$
Dẫn xuất monohalogen (1-Clopropan)	Dẫn xuất đihalogen (1,2-Diclopropan)	Dẫn xuất trihalogen (1,2,3-Triclopropan)

3.1.1 Tính chất vật lý

Tính chất vật lý của các dẫn xuất halogen phụ thuộc vào thành phần và cấu tạo của gốc hidrocacbon cũng như vào halogen. Các ankyl halogenua có khối lượng phân tử thấp là chất khí, trung bình là chất lỏng, cao là chất rắn.

Các dẫn xuất halogen đều là hợp chất cộng hoá trị nên thực tế không tan trong nước, chúng tan được trong các dung môi hữu cơ và bản thân dẫn xuất halogen cũng là những dung môi hữu cơ tốt. Bảng 3.1 dẫn ra tính chất vật lý của một số dẫn xuất halogen.

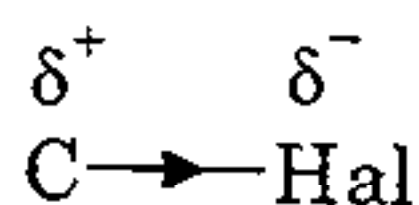
Trong phổ hồng ngoại, liên kết C-F có cực đại hấp thụ trong vùng $1350\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, liên kết C-Cl trong vùng $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, còn liên kết C-Br và C-I hấp thụ ở tần số còn thấp hơn, nằm ở ngoài vùng xác định của máy có lăng kính NaCl.

Trong phổ tử ngoại, các dẫn xuất halogen có vạch hấp thụ rất yếu ($\epsilon < 300$): dẫn xuất clo ở 172 nm, dẫn xuất brom ở 204 nm, dẫn xuất iot ở 257 nm.

7

3.1.2 Tính chất hóa học

Trung tâm phản ứng của các dẫn xuất halogen là liên kết C-Hal. Do độ âm điện của halogen lớn hơn của cacbon, nên liên kết C-Hal là liên kết cộng hoá trị phân cực:



Các liên kết phân cực có momen lưỡng cực (bảng 3.2)

Bảng 3.1 Hằng số vật lý của một số dẫn xuất halogen.

Tên hợp chất	Công thức	$t_{ng}^{\circ}\text{C}$	$t_s^{\circ}\text{C}$ 760mmHg	d_4^{20}
Clometan (metyl clorua)	CH_3Cl	-97,0	-23,7	0,920
Brommetan (metyl bromua)	CH_3Br	-93,0	4,6	1,732
Iotmetan (metyl iotua)	CH_3I	-66,0	42,3	2,28
Cloetan (etyl clorua)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	-139,0	12,0	0,898
1-Clopropan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	-122,8	47,2	0,890
Vinyl clorua (cloetilen)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	-154,0	-14,0	0,911
Anlyl clorua (3-clopropen)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	-136,0	45,7	0,938
Clobenzen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	-45,2	132,0	1,107
Brombenzen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	-30,6	155,1	1,499
Clorofom	CHCl_3	-63,5	61,2	1,50
Cacbon tetraclorua	CCl_4	-22,9	77,0	1,60

Bảng 3.2 Momen lưỡng cực $[D]$ của một số dẫn xuất halogen.

Halogen	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Hal}$	$\text{H}_2\text{C=CH-Hal}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Hal}$
Cl	2,05	1,44	1,73
Br	2,01	1,41	1,71
I	1,87	1,26	1,50

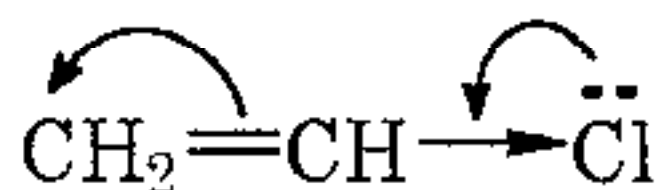
Khả năng phản ứng của các dẫn xuất halogen, trước hết, phụ thuộc vào bản chất của halogen, và được sắp xếp như sau:



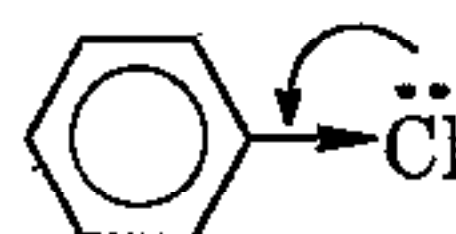
Mặt khác, khả năng phản ứng của dẫn xuất halogen còn phụ thuộc vào đặc điểm của gốc hidrocarbon nối với halogen. Do đó người ta đã chia các dẫn xuất halogen ra làm ba loại:

– Loại có khả năng phản ứng trung bình gồm có ankyl và xicloankyl halogenua.

– Loại có khả năng phản ứng kém gồm các ankenyl và aryl halogenua, trong đó halogen nối trực tiếp với cacbon lai hoá sp^2 . Khả năng phân cắt liên kết C-Hal giảm vì trong phân tử còn có hiệu ứng liên hợp C của cặp electron p của halogen với electron π của liên kết đôi hoặc với hệ thống electron π của nhân thơm. Thí dụ:



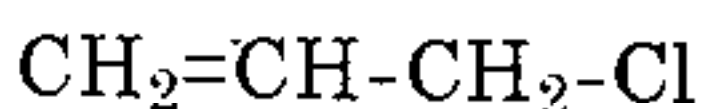
Vinyl clorua



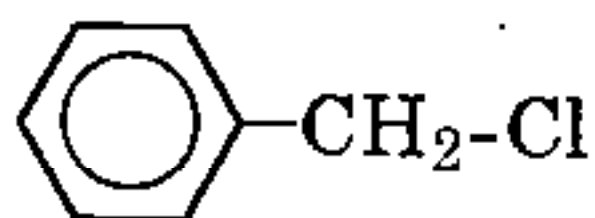
Clobenzen

– Loại có khả năng phản ứng cao gồm các dẫn xuất halogen,

trong đó nguyên tử halogen đính với nguyên tử cacbon ở bên cạnh nguyên tử cacbon mang nối đôi, hoặc với nguyên tử cacbon ở cạnh nhân thơm. Thí dụ:



Anlyl clorua



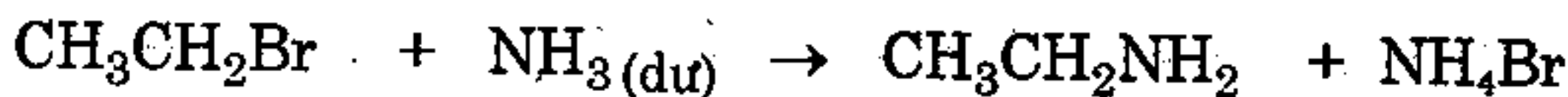
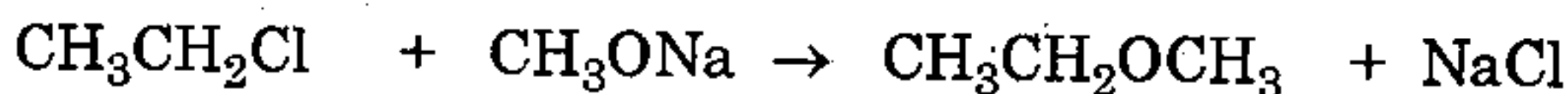
Benzyl clorua

Những phản ứng quan trọng của dẫn xuất halogen là thế, tách và tác dụng với kim loại. Ngoài ra, các hợp chất đó còn có thể tham gia phản ứng ở gốc hidrocacbon (thế ở nhân thơm, cộng vào gốc không no, v.v...).

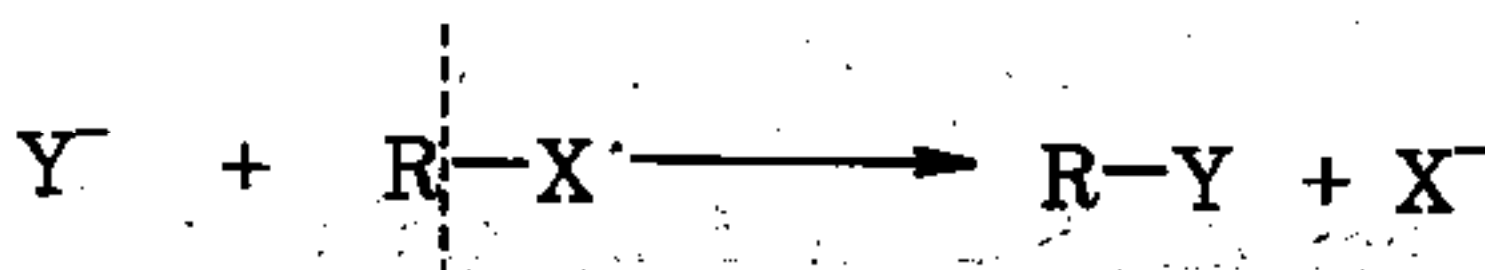
1. Phản ứng thế

Phản ứng thế nguyên tử halogen trong dẫn xuất halogen xảy ra chủ yếu theo cơ chế nucleophin (S_N).

Thí dụ:



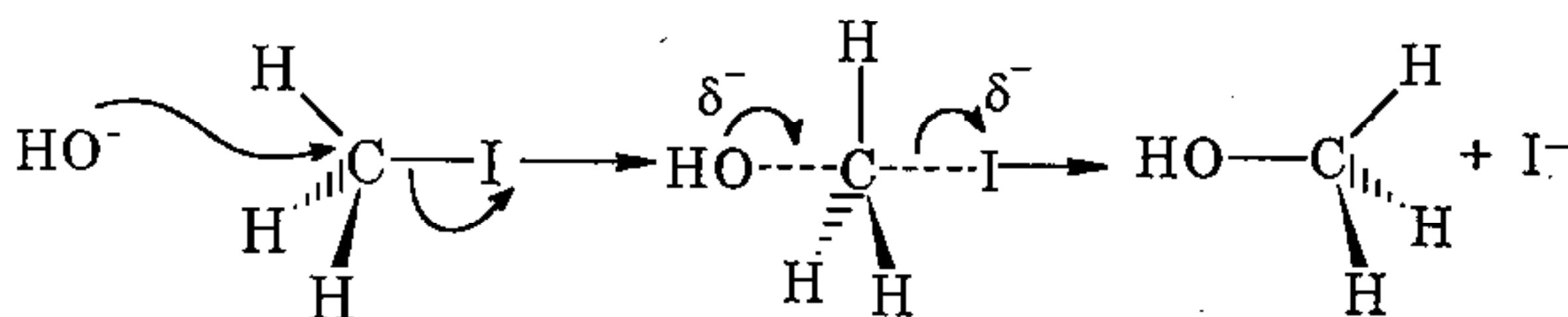
Sơ đồ tổng quát của các phản ứng thế nucleophin có thể biểu diễn như sau:



Tác nhân nucleophin Y^- có thể là anion hay phân tử trung hoà có cặp electron tự do ở một nguyên tử (Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- , $H_3N:$, v.v...). Nguyên tử hay nhóm nguyên tử X bị thế là nhóm hút electron ($-Cl$, $-Br$, $-I$, $-OH$, $-NR_3^+$, $-SR_2^+$, v.v...).

Tùy theo số phân tử tham gia vào giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng, ta phân biệt phản ứng thế nucleophin đơn phân tử (S_N1) và phản ứng thế nucleophin lưỡng phân tử (S_N2).

Đặc điểm cơ bản của phản ứng S_N2 là hình thành phức hoạt động hay trạng thái chuyển tiếp trong quá trình phản ứng, chứ không tạo ra sản phẩm trung gian. Thí dụ phản ứng thủy phân methyl iodua bằng dung dịch natri hidroxit tạo ra metanol:



Trạng thái chuyển tiếp

Trong trạng thái chuyển tiếp, nguyên tử cacbon trung tâm ở trạng thái lai hoá sp^2 và như vậy nó có một obitan p tự do đồng phương với obitan không liên kết của HO tiến đến và obitan liên kết của I tách ra. Do đó, cả hai hợp phần của hỗn hợp phản ứng (tác nhân HO^- và chất phản ứng CH_3I) đều tham gia vào giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng. Phản ứng S_N2 , nói chung tuân theo phương trình tốc độ phản ứng bậc hai:

$$v = k [CH_3I] [HO^-]$$

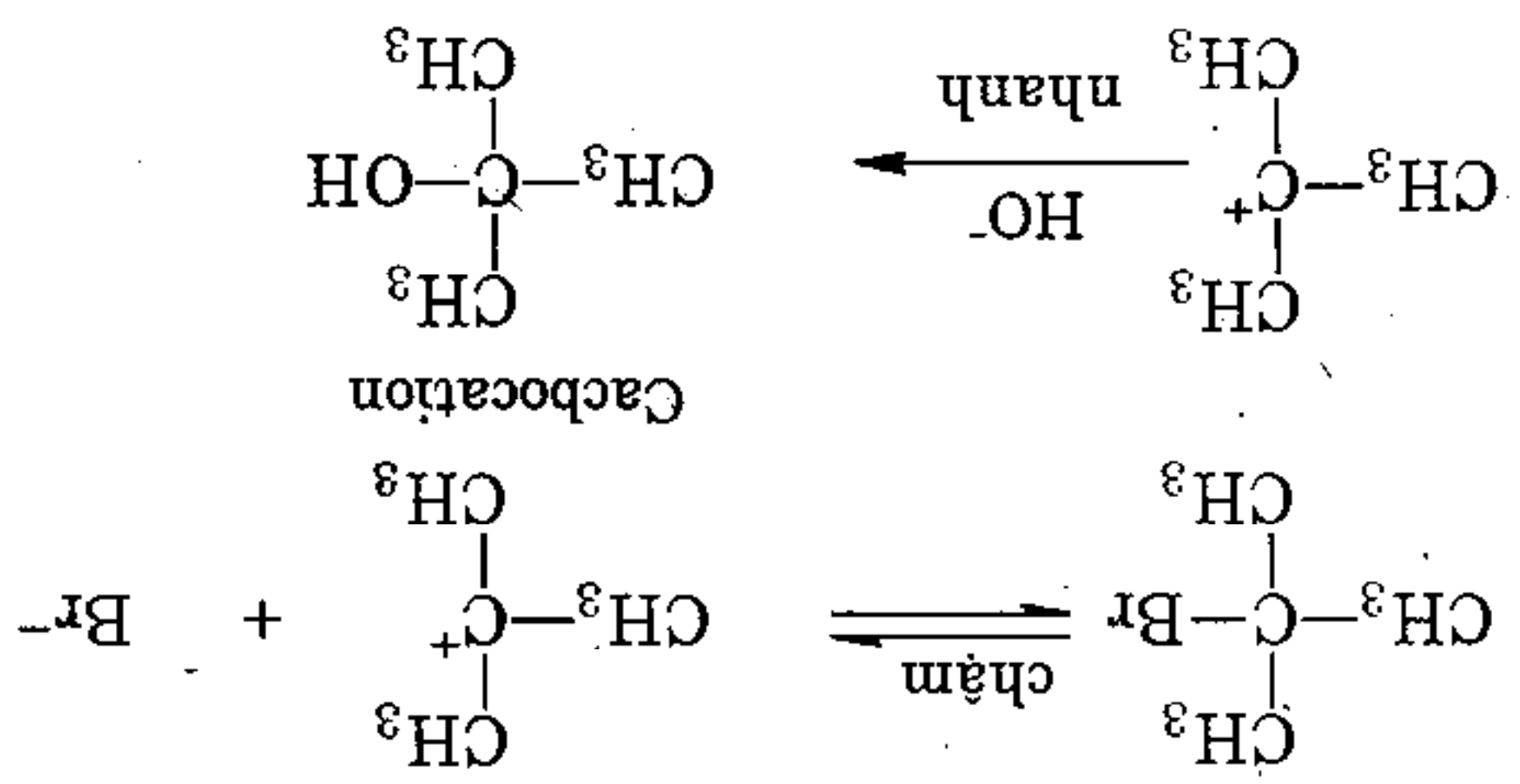
Khác với phản ứng S_N2 chỉ có một giai đoạn, phản ứng S_N1 xảy ra theo hai giai đoạn và sự đứt liên kết cũ và tạo thành liên

Sự biến thiên cơ chế và khả năng phản ứng của các anky halogenua được biểu thị trên hình 3.1.

Một hợp chất hữu cơ có thể tham gia phản ứng thế nucleophin theo cơ chế S_N2 hay cơ chế S_N1 , hay cả hai với những tốc độ nhất định. Điều đó phụ thuộc hết vào cấu tạo gốc anky R trong RX, bản chất của nhóm bị thay thế X, bản chất tác nhân Y, ảnh hưởng của nhiệt độ, dung môi, v.v... Quan trọng nhất là yếu tố về đặc điểm cấu tạo của gốc R. Các kết quả khảo sát bằng thực nghiệm cũng như lý thuyết đi đến kết luận rằng bậc của gốc anky R càng cao thì khả năng tham gia phản ứng S_N2 càng giảm, trong khi đó khả năng tham gia phản ứng S_N1 lại càng tăng.

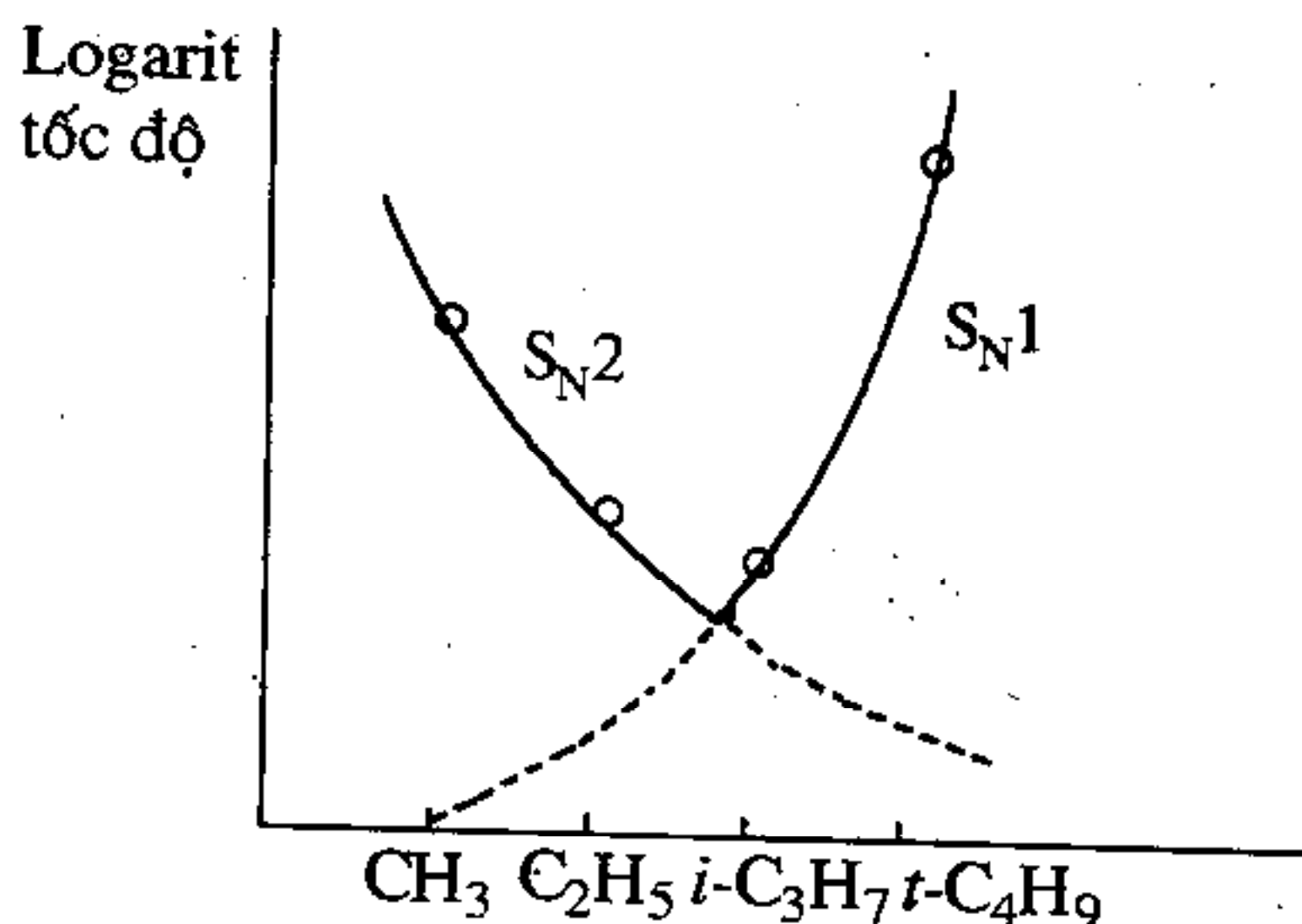
$v = k [t-C_4H_9Br]$

Phản ứng S_N1 trong trường hợp lý tưởng tuân theo phương trình tốc độ bậc một:



Thí dụ khi thủy phân *t*-butyl bromua, phản ứng xảy ra như sau:

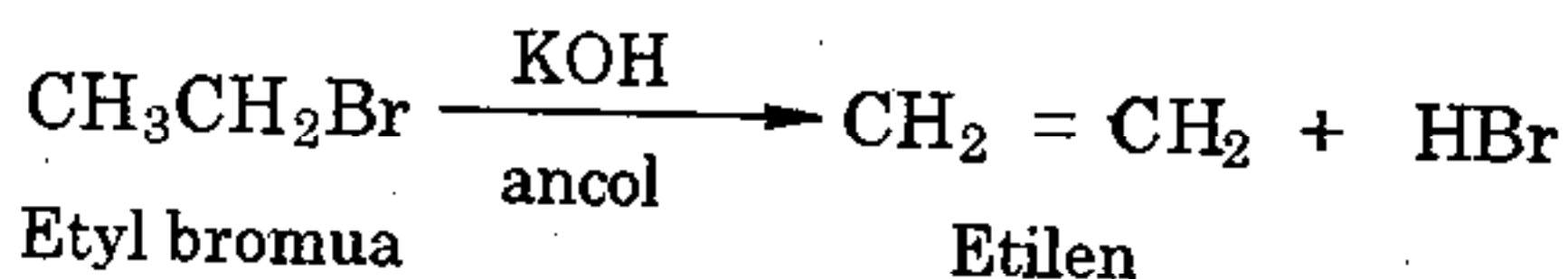
kết mới xảy ra không đồng thời, vì phản ứng tạo thành sản phẩm trung gian là một cacocation.



Hình 3.1 Sự biến thiên cơ chế và tốc độ phản ứng $RX + Y^- \rightarrow RY + X^-$ theo bản chất của gốc ankyl R.

2. Phản ứng tách hidro halogenua

Khi đun nóng dẫn xuất halogen với dung dịch kiềm trong etanol sẽ xảy ra phản ứng tách hidro halogenua để tạo thành hidrocarbon không no. Thí dụ:

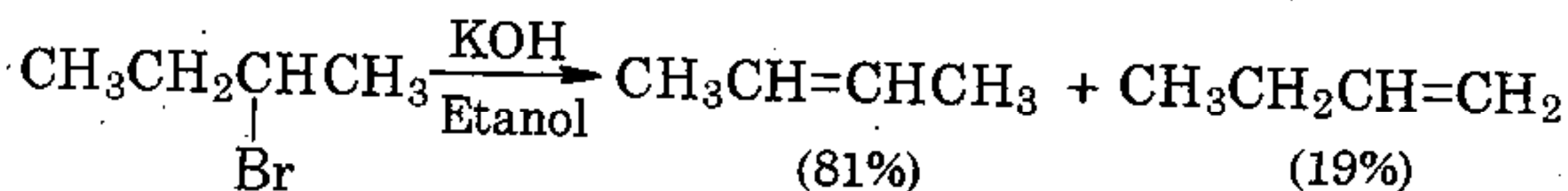


Đặc điểm cấu tạo của dẫn xuất halogen có ảnh hưởng rõ rệt đến khả năng phản ứng tách. Đối với các dẫn xuất halogen có cùng gốc R, nhưng có halogen khác nhau, thì khả năng tách theo trật tự sau:



Phản ứng tách các dẫn xuất halogen bậc một thường chỉ tạo ra một olefin, trong khi đó các dẫn xuất halogen bậc hai và bậc ba tương ứng có thể tham gia phản ứng tách theo hai hoặc ba

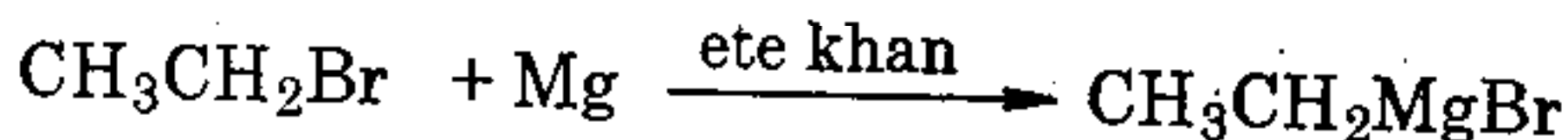
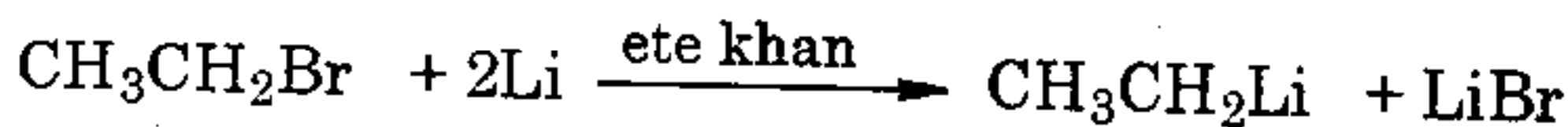
hướng khác nhau, tạo ra hai hoặc ba olefin đồng phân của nhau. Thí dụ:



Hướng chính của những phản ứng tách như vậy tuân theo qui tắc chung gọi là qui tắc Zaixep: *Trong phản ứng tách nucleophin, halogen bị tách ra cùng với hiđro ở nguyên tử cacbon có bậc tương đối cao hơn, tạo ra olefin có tương đối nhiều nhóm thế hơn ở hai nguyên tử cacbon mang nối đôi.*

3. Phản ứng với kim loại

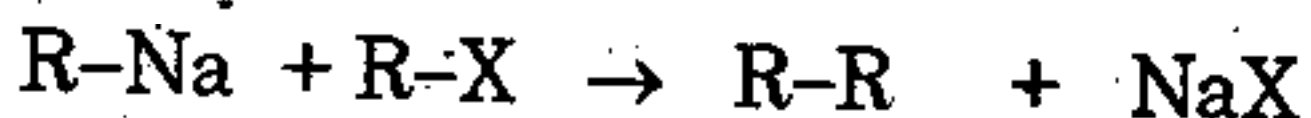
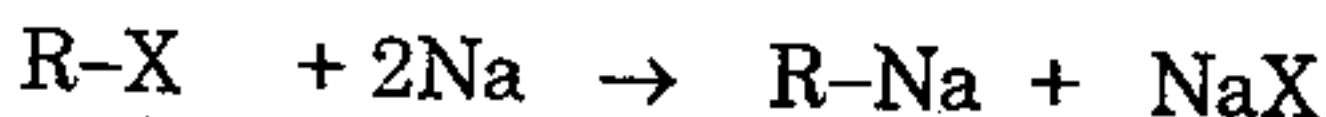
Dẫn xuất halogen phản ứng với kim loại tạo thành hợp chất cơ kim:



Với kim loại natri ta được ankan (phản ứng Wurtz):



Phản ứng qua giai đoạn tạo thành hợp chất cơ kim:



Khả năng phản ứng của dẫn xuất halogen giảm dần theo thứ tự sau:



3.1.3 Phương pháp điều chế

1. Halogen hoá trực tiếp các hidrocarbon

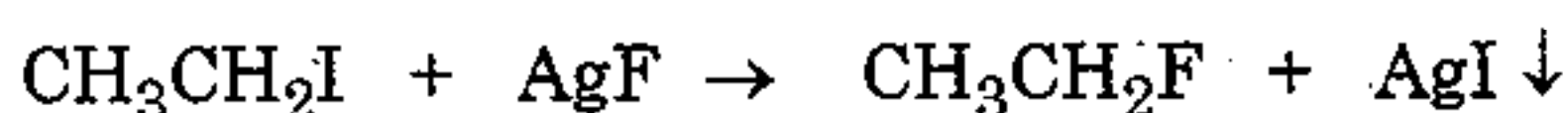
Halogen hoá trực tiếp hidrocarbon là phương pháp phổ biến nhất dùng điều chế dẫn xuất halogen. Với các hidrocarbon no, halogen tham gia vào phản ứng thế (x. 2.1.3); với các hidrocarbon không no và hidrocarbon thơm thì tùy thuộc điều kiện phản ứng mà các halogen tham gia vào phản ứng thế hoặc phản ứng cộng (x.2.2.3 và 2.3.3).

2. Đi từ ancol

Cho ancol tác dụng với hidro halogenua (HCl, HBr, HI) có mặt của $ZnCl_2$ hoặc thay thế hidro halogenua bằng photpho halogenua, thionyl clorua (x. 3.3.2).

3. Điều chế dẫn xuất flo

Các ankyl florua thường được điều chế bằng con đường gián tiếp. Thí dụ:



3.1.4 Giới thiệu các chất tiêu biểu

1. Metyl clorua, CH_3Cl

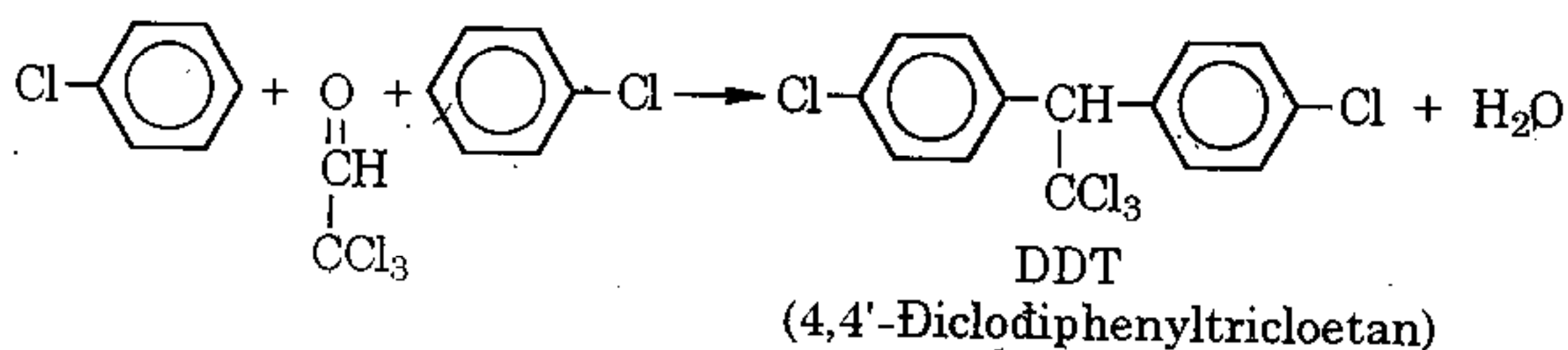
Là chất khí không màu, có thể điều chế cùng với các dẫn xuất clo khác của metan bằng cách clo hoá trực tiếp hidrocarbon này. Metyl clorua tinh khiết có thể được điều chế bằng cách cho ancol metylic tác dụng với hidro clorua ở áp suất cao. Metyl clorua được dùng làm chất sinh hàn cho tủ lạnh, làm dung môi và tác nhân metyl hoá.

2. Vinyl clorua, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$

Là chất khí, điều chế bằng cách cộng hidro clorua vào axetilen hay clo hoá etilen. Dưới tác dụng của chất khơi mào, vinyl clorua trùng hợp theo cơ chế gốc tự do thành polivinyl clorua. Polivinyl clorua được dùng làm vải giả da, vật liệu cách điện,

3. Clobenzen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$

Là chất lỏng, được điều chế bằng cách clo hoá trực tiếp benzen. Clobenzen được dùng để tổng hợp phenol, anilin và nhất là để sản xuất thuốc trừ sâu DDT.

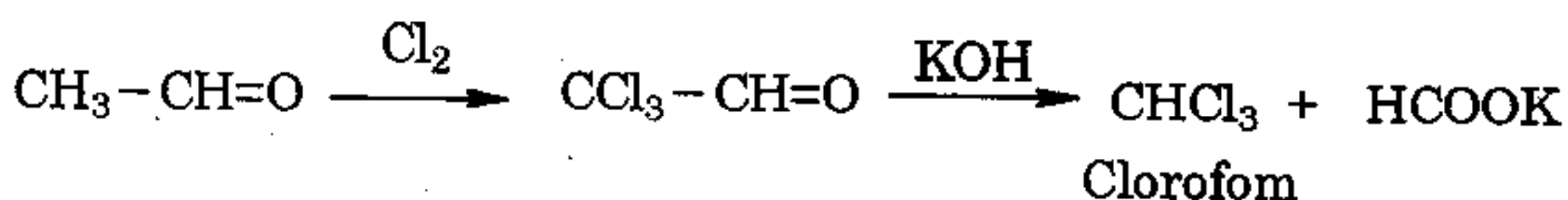


3.1.5 Các dẫn xuất đi-, tri- và polihalogen

Nếu ở trong hợp chất, một nguyên tử cacbon liên kết với một vài nguyên tử halogen thì liên kết C-Hal bị ngắn lại đáng kể. Thí dụ chiều dài liên kết C-F trong CH_3F là $1,39\text{\AA}$, còn trong CHF_3 là $1,33\text{\AA}$. Do đó, nói chung, các dẫn xuất polihalogen có khả năng phản ứng kém hơn dẫn xuất monohalogen. Chẳng hạn như metylen clorua CH_2Cl_2 phản ứng với ion hidroxy OH^- theo cơ chế $\text{S}_\text{N}2$ thì kém hơn so với metyl clorua CH_3Cl . Khả năng phản ứng của cacbon tetraclorua CCl_4 lại còn kém hơn metylen clorua.

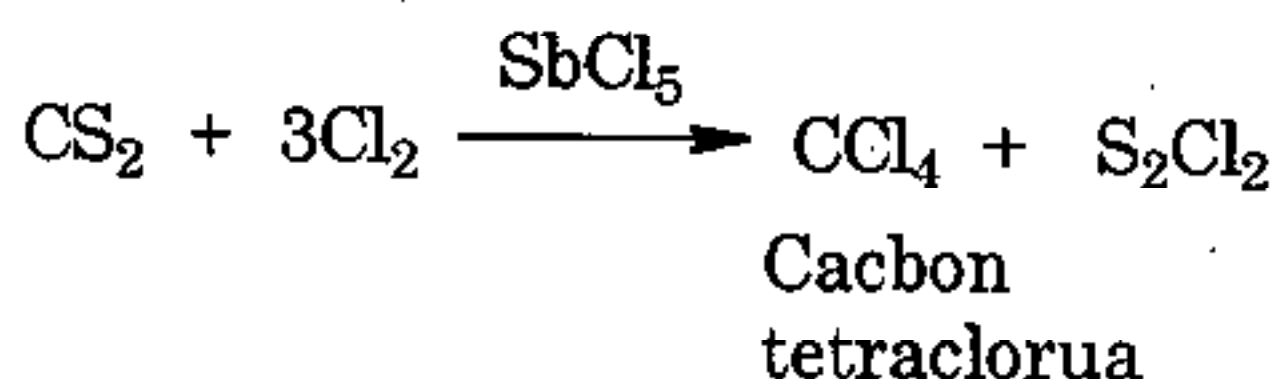
Dưới đây dẫn ra một số dẫn xuất polihalogen tiêu biểu.

1. Các halofom (clorofom, bromofom và iodoform) được điều chế bằng cách cho axetandehit hay ancol etylic tương tác với halogen trong môi trường kiềm:



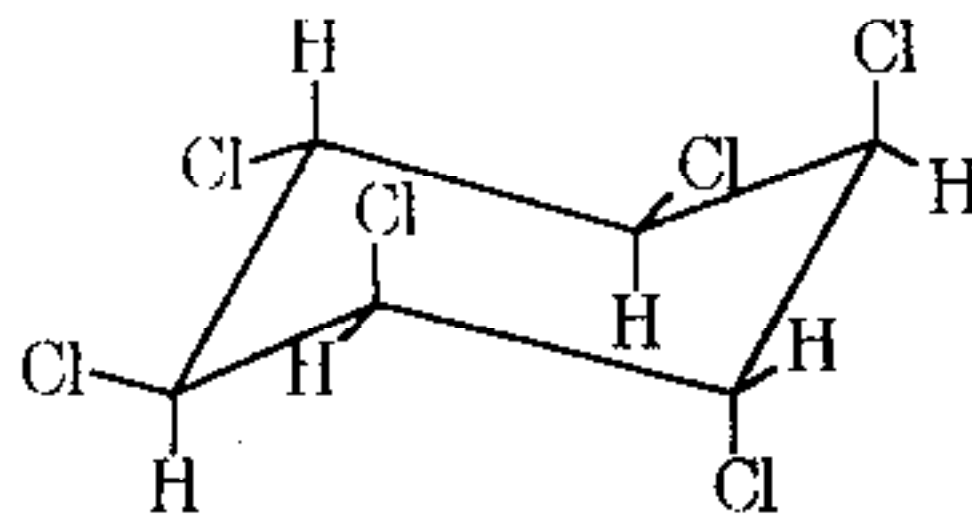
Clorofom được dùng làm dung môi hoà tan các chất mỡ, nhựa, v.v... Nó là hợp chất hữu cơ đầu tiên được dùng làm chất gây mê trong giải phẫu. Clorofom độc và gây ung thư, do đó nó không được dùng làm chất gây mê nữa. Hiện nay người ta hay dùng chất gây mê ít độc CF_3CHClBr , có tên thương mại là Halothan (2-brom-2-clo-1,1,1-trifloetan).

2. Cacbon tetraclorua được điều chế trong công nghiệp bằng cách clo hoá metan hoặc từ cacbon disunfua và clo với sự có mặt của SbCl_5 , AlCl_3 hay FeCl_3 .



Cacbon tetraclorua là một chất lỏng nặng. Trong phân tử cacbon tetraclorua không còn hiđro, do đó nó không cháy khi tiếp xúc với lửa. Nó được dùng rộng rãi làm dung môi và chất chữa cháy.

3. Hexacloxiciclohexan được điều chế bằng cách cộng clo vào benzen trong điều kiện của phản ứng đồng ly. Nó tồn tại dưới dạng 8 đồng phân lập thể xuất phát từ dạng ghế của xiclohexan và được gọi tên là các đồng phân α , β , γ , δ , ϵ , η , θ , ... Nhờ khảo sát bằng tia Rơnghen, người ta đã thiết lập được vị trí của các nguyên tử clo trong vòng xiclohexan. Các đồng phân có thể được tách riêng nhờ kết tinh phân đoạn, hoặc tốt hơn cả là bằng phương pháp sắc kí. Chỉ có đồng phân γ (gammexan hoặc lindan) là có tác dụng trừ sâu mạnh. Các đồng phân khác có độc tính yếu hoặc không độc. Trong hỗn hợp các đồng phân thu được khi clo hoá benzen dưới ánh sáng tử ngoại, đồng phân γ chỉ chiếm khoảng 13%.



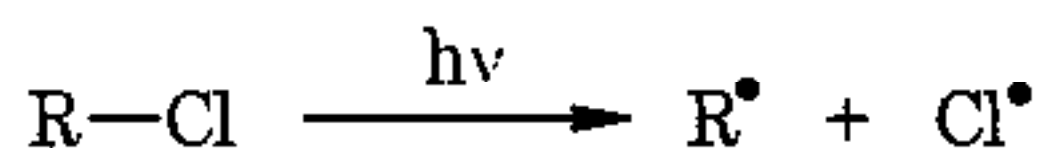
Đồng phân γ (eeeaaa)

4. Các Freon (còn gọi là cloflocacbon hay CFCs) là halogênankan đã được flo hoá, thường được dùng làm tác nhân sinh hàn và tác nhân tạo bọt.

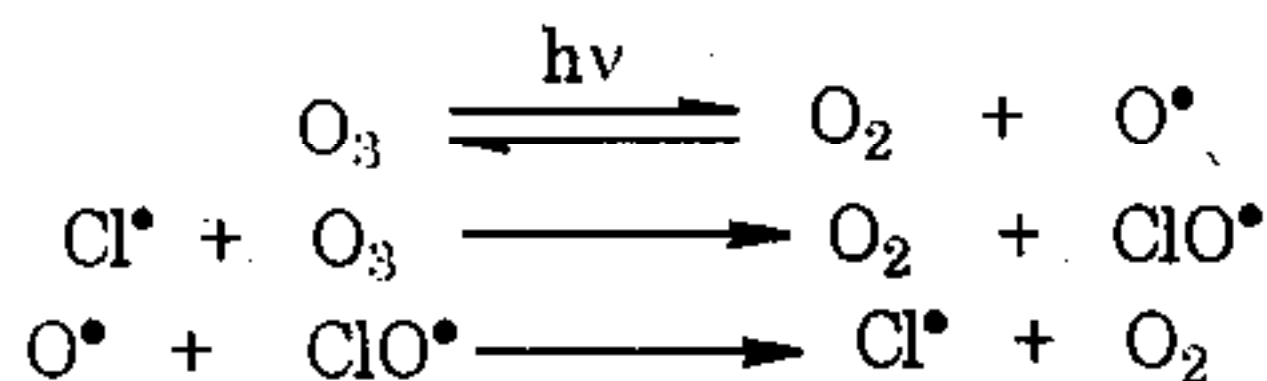
Freon-12, CF_2Cl_2 có $t_{nc} -155^\circ\text{C}$, $t_s -30^\circ\text{C}$, là chất khí ở điều kiện thường, nó không cháy và không độc, được dùng rộng rãi làm tác nhân sinh hàn cho tủ lạnh.

Freon-11, CFCl_3 , là chất lỏng sôi ở nhiệt độ thấp, được dùng làm tác nhân tạo bọt trong sản xuất polime xốp. Sự giải phóng Freon vào khí quyển làm tăng phản ứng của nó với tầng ozon bảo vệ Trái Đất; CFCs khuếch tán vào tầng bình lưu, ở đó các nguyên tử clo xúc tác cho phản ứng phân huỷ ozon (O_3) thành oxi (O_2). Freon đã gây ra “lỗ thủng” tầng ozon và người ta đã phát hiện thấy hiện tượng đó ở trên châu Nam Cực. Phản ứng xảy ra như sau:

Dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời, liên kết cacbon-clo đứt ra để tạo thành nguyên tử clo:



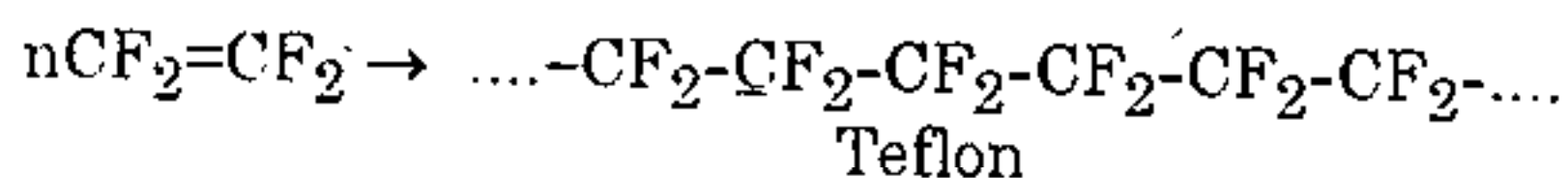
Nguyên tử clo này phân huỷ ozon bằng phản ứng dây chuyền gốc tự do:



Các hiệp nghị quốc tế đã hạn chế việc sản xuất và sử dụng “Freon phá huỷ tầng ozon”. Freon-12 có thể được thay thế bằng Freon-22, CHClF_2 . Các Freon có liên kết C-H (như Freon-22) được gọi là HCFCs, thường bị phân

huỷ ở dưới thấp trước khi lên tới tầng bình lưu. HCFC-123 (CHCl_2CF_3) được thay thế cho Freon-11 trong sản xuất chất dẻo xốp.

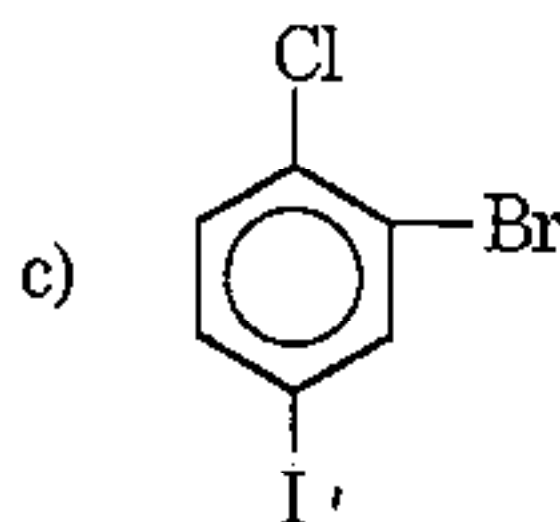
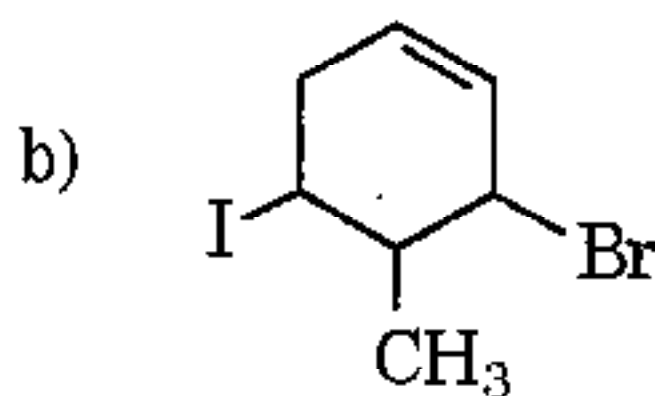
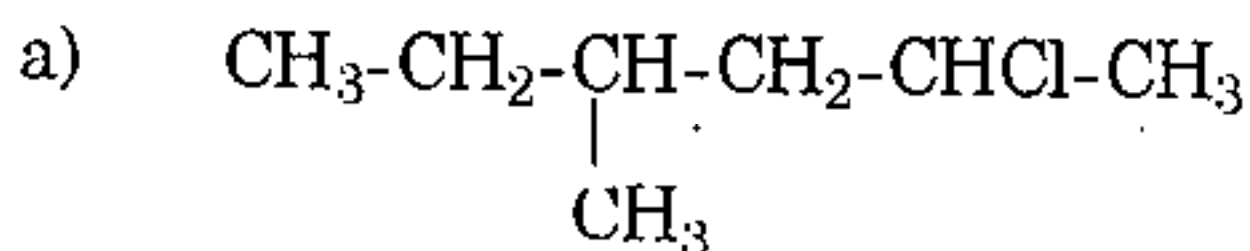
5. Tetrafloetilen, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ là chất khí ở điều kiện thường ($t_{\text{nc}} -142,5^\circ\text{C}$ và $t_{\text{s}} -76,3^\circ\text{C}$). Có mặt peoxit, tetrafloetilen dễ dàng trùng hợp thành teflon:



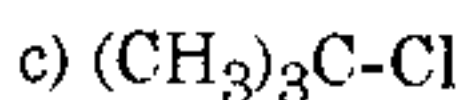
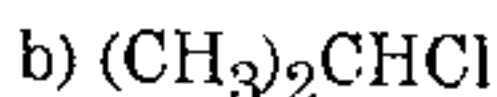
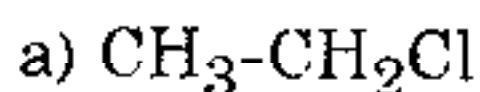
Teflon có nhiều đặc tính quý báu. Nó không thay đổi tính chất ở khoảng nhiệt độ từ -73 đến $+260^\circ\text{C}$, không tan trong bất kì một dung môi nào, không chịu tác dụng của axit clohidric, axit nitric đặc nóng. Đối với dung dịch xút 50% ở nóng nó cũng không chịu tác dụng, chỉ có flo nguyên tố là có tác dụng yếu lên nó mà thôi. Teflon được phủ lên các đồ gia dụng để chống dính: chảo, nồi, xoong.

Bài tập

3.1 Gọi tên theo danh pháp IUPAC các hợp chất sau:

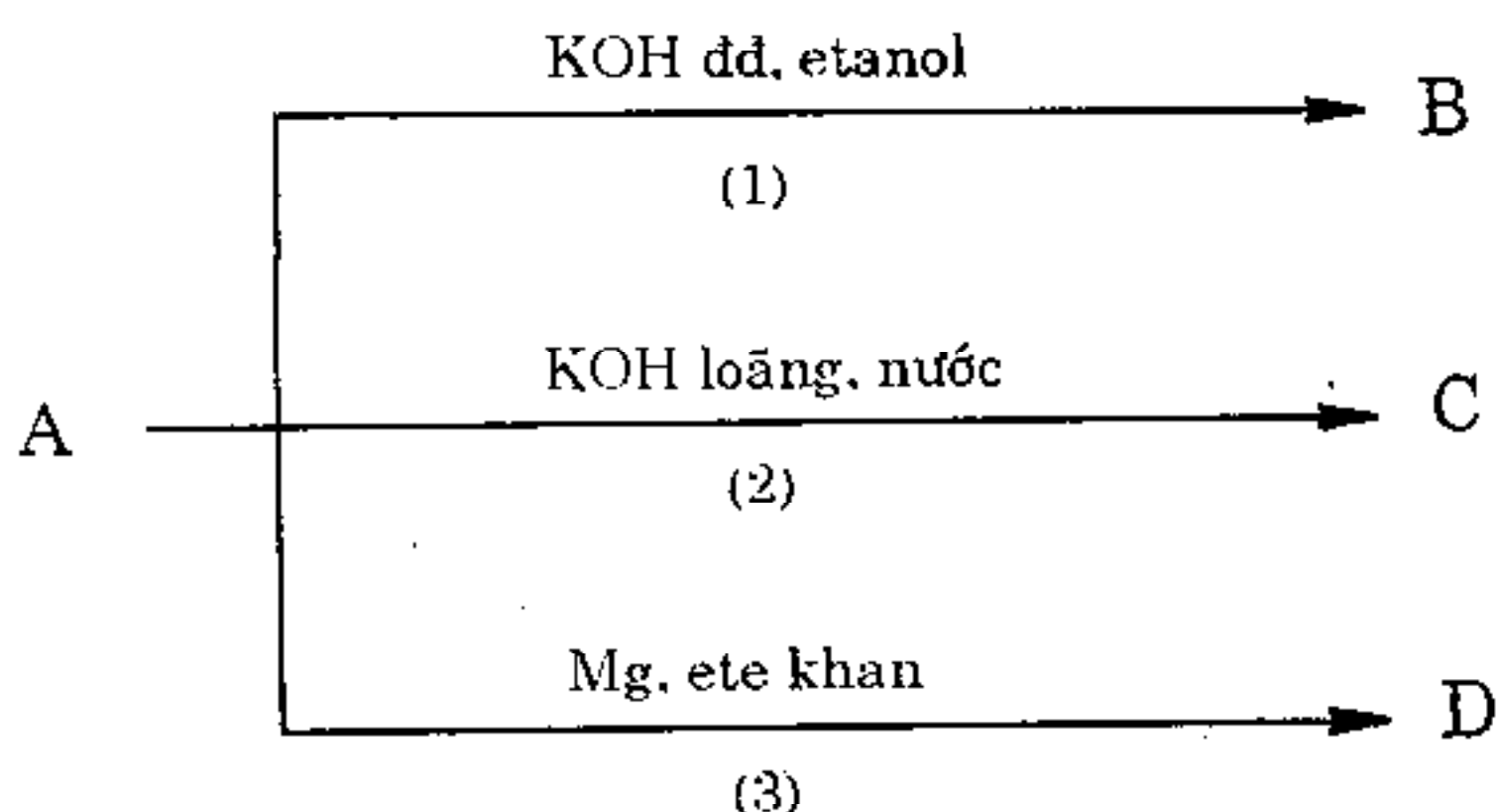


3.2 Đun nóng mỗi dẫn xuất halogen sau đây với dung dịch NaOH đậm đặc trong nước.



Hãy viết các phương trình phản ứng và so sánh tốc độ phản ứng.

3.3 Người ta chuyển hoá hợp chất A có công thức C_4H_9Br theo sơ đồ sau:



B là sản phẩm chính và có cấu hình *trans*.

- Viết công thức cấu tạo của A, B, C, D.
- Cho biết (1) và (2) thuộc loại phản ứng nào? (cộng, thế, tách).

3.4 Từ CH_3CH_2Br và các hoá chất khác, viết các phương trình phản ứng điều chế các ancol sau đây:

- a) $CH_3-CH_2-CH_2OH$
- b) $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$
- c) $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3$

3.2 HỢP CHẤT CƠ NGUYÊN TỐ

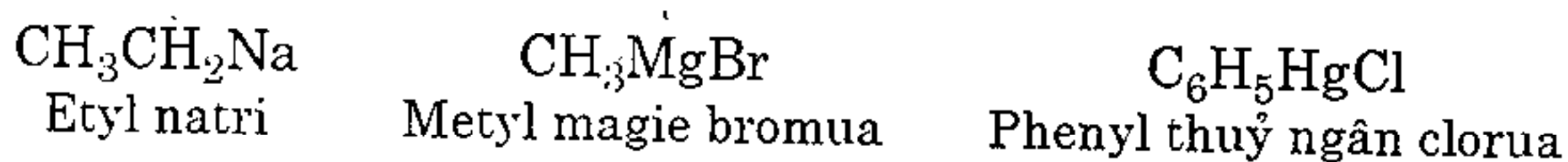
Cơ nguyên tố là ngành hóa học các hợp chất hữu cơ của tất cả các nguyên tố. Các nguyên tố ở đây bao gồm hầu hết các nguyên tố trong bảng tuần hoàn trừ các nguyên tố hữu cơ (oganogen) cổ điển như cacbon, hiđro, oxi, nitơ, lưu huỳnh, các halogen và khí trơ. Trong phân tử của hợp chất cơ nguyên tố, nguyên tử của nguyên tố liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon.

Phần lớn các nguyên tố trong bảng tuần hoàn là kim loại cho nên hơn nửa các hợp chất cơ nguyên tố là hợp chất cơ kim. Giữa kim loại và phi kim không có giới hạn rõ ràng, tuy vậy người ta vẫn chia hợp chất cơ nguyên tố thành cơ kim và cơ phi kim.

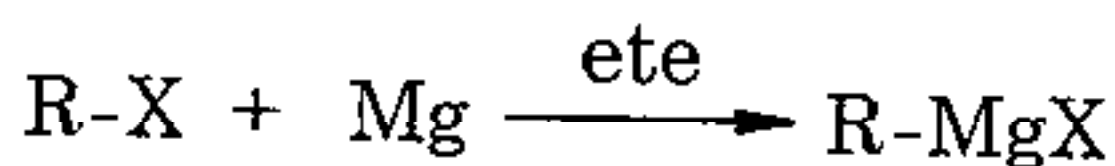
3.2.1 Hợp chất cơ magie

Nhiều kim loại như các kim loại kiềm liti, natri và kali; các kim loại kiềm thổ như magie, canxi; nhôm ở nhóm 3; thiếc, chì ở nhóm 4 và các kim loại chuyển tiếp như kẽm, cadimi, thủy ngân, v.v... có thể tạo thành các hợp chất cơ kim tương ứng. Các gốc hữu cơ liên kết với kim loại có thể là ankyl, ankenyl, ankinyl hoặc aryl.

Các hợp chất cơ kim được gọi theo tên gốc hidrocacbon với tên kim loại và halogenua:



Trong số các hợp chất cơ kim thì hợp chất cơ magie là quan trọng và có ý nghĩa hơn cả. Hợp chất cơ magie được điều chế bằng phản ứng của ankyl halogenua với magie trong môi trường ete khan (Victor Grignard, 1900):



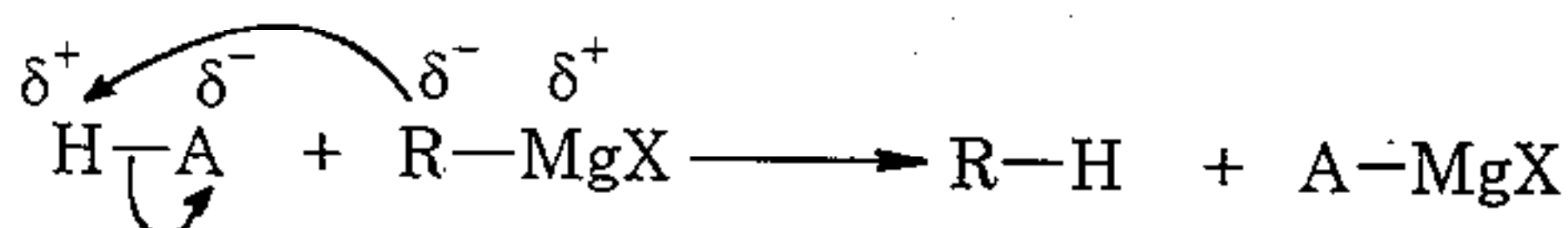
Các dẫn xuất bromua và iodua cho hiệu suất tốt, các clorua thường phản ứng kém hơn, còn hợp chất cơ magie florua đến nay vẫn chưa điều chế được.

Hợp chất cơ magie (còn gọi là thuốc thử Grinha) được dùng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ, để điều chế nhiều loại hợp chất khác nhau, vì thế năm 1912 Grinha đã được nhận giải thưởng Noben.

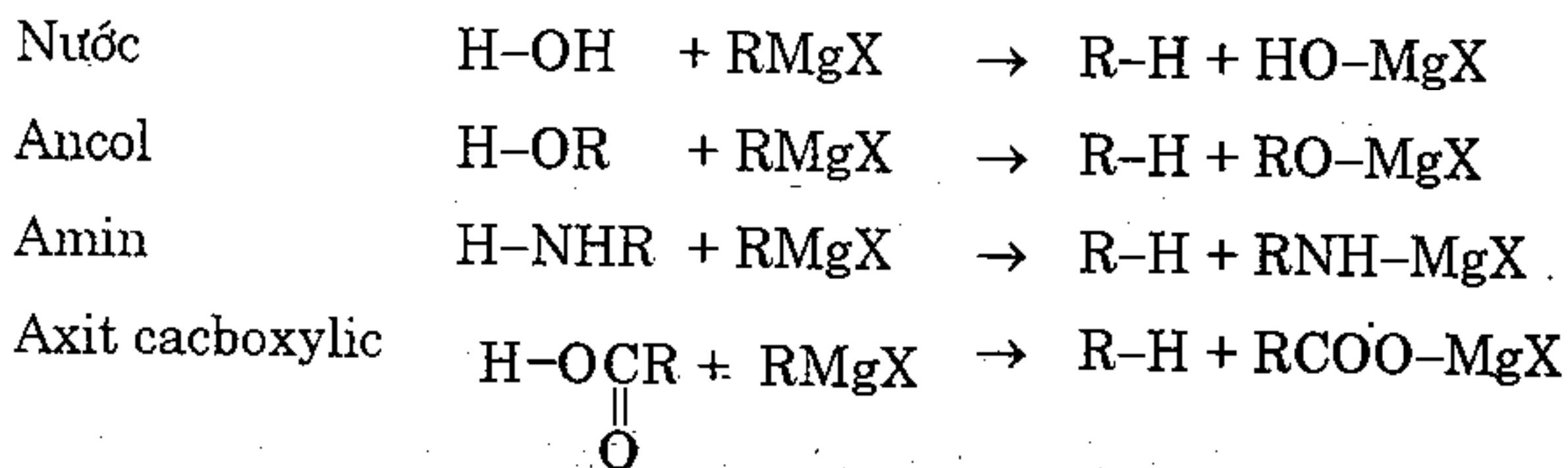
Hợp chất cơ magie thuộc loại có khả năng phản ứng cao, liên kết C-Mg dễ đứt ra để tham gia nhiều loại phản ứng khác nhau.

1. Phản ứng với các hợp chất có hiđro linh động

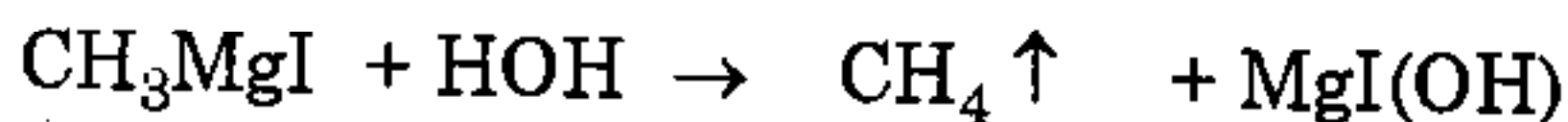
Sơ đồ chung của phản ứng là như sau:



Thí dụ:



Dựa trên cơ sở các phản ứng nêu trên, người ta đã đưa ra phương pháp dùng metyl magie iotua CH_3MgI để định tính và định lượng hiđro linh động trong các hợp chất hữu cơ theo thể tích khí metan thoát ra:

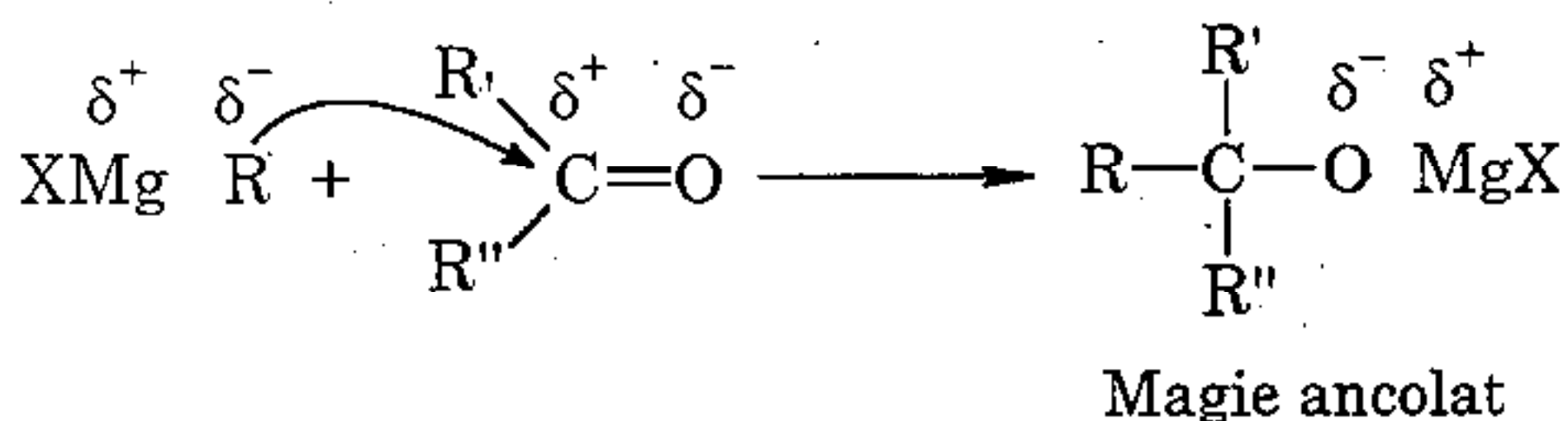


Phương pháp này cũng có thể được dùng để đo độ ẩm các dung môi.

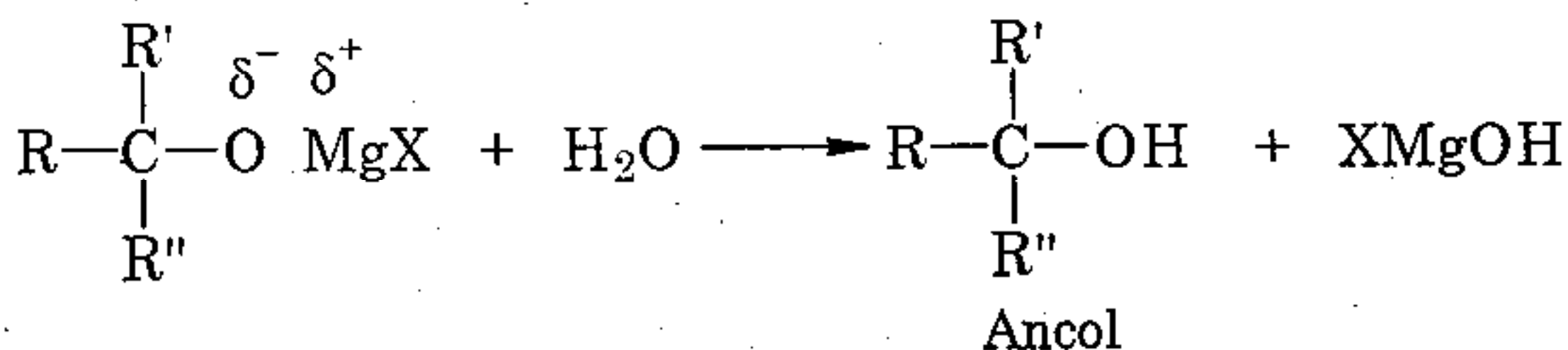
2. Phản ứng cộng với hợp chất cacbonyl và nitrin

Hợp chất cơ magie cộng hợp dễ dàng vào các liên kết bội phân cực như $C=O$ (hay $C \equiv N$) để hình thành ra các liên kết $C-C$ mới. Cacbanion $R^{\delta-}$ tấn công vào $C^{\delta+}$ của nhóm $C=O$ (hoặc $C \equiv N$) và $Mg^{\delta+}$ kết hợp với nguyên tử oxi (hay nitơ) mang điện tích âm, sau đó thuỷ phân tiếp theo để cho sản phẩm.

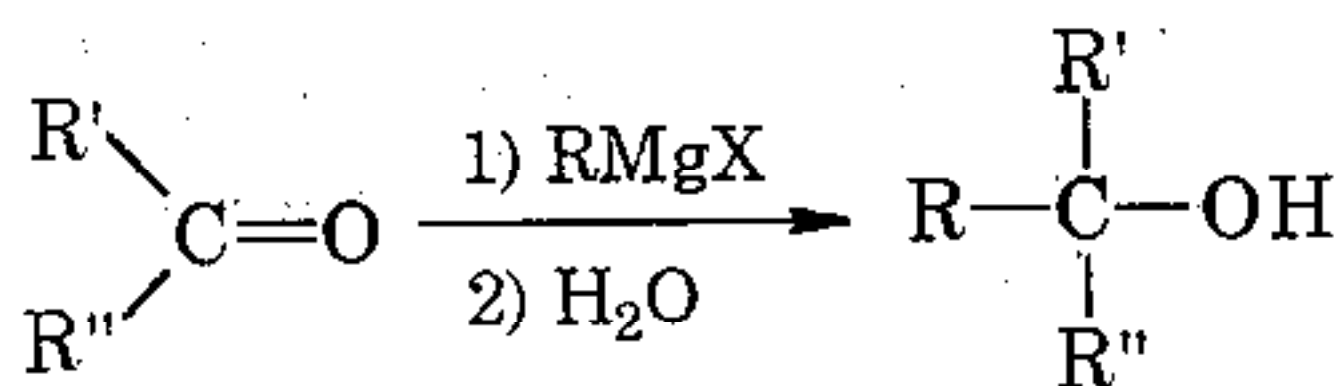
Sơ đồ chung của phản ứng cộng với hợp chất cacbonyl là như sau:



Magie ancolat được thuỷ phân thành ancol:



Như vậy phản ứng gồm hai giai đoạn và ta có thể tóm tắt như sau:



- Nếu $R'=R''=H$ ta có fomandêhit $HCH=O$ và sản phẩm của phản ứng là ancol bậc một, $R-CH_2OH$.

– Nếu R' hoặc $R'' = H$ ta có một andehit đồng đẳng của fomandehit $R'-CH=O$ và sản phẩm của phản ứng là một ancol bậc hai, $R-CH(OH)-R'$, còn nếu R' và R'' đều là gốc hidrocacbon, ta có xeton $R'-CO-R''$ và sản phẩm của phản ứng là một ancol bậc ba $RR'R''C-OH$.

3.2.2 Hợp chất cơ photpho

Hợp chất cơ phi kim được nghiên cứu nhiều và có ứng dụng thực tế rộng rãi là hợp chất cơ photpho. Nó được dùng làm thuốc trừ sâu có hiệu lực cao, làm thuốc chữa bệnh, các hợp chất cao phân tử không cháy, chất phụ gia dầu nhờn, chất tẩy nổi quặng, v.v...

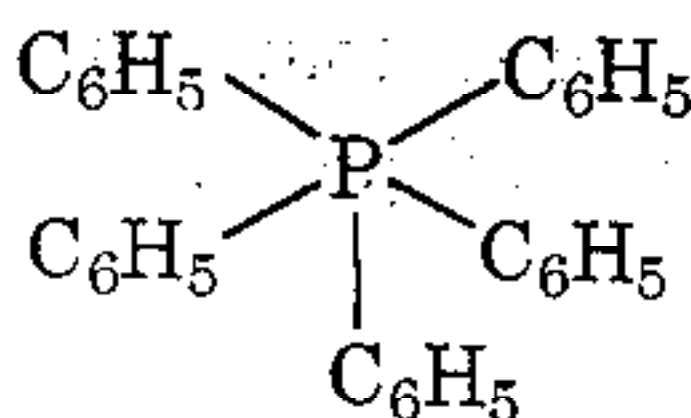
Các hợp chất cơ photpho được chia làm hai nhóm:

– Hợp chất có liên kết C-P, gồm các ankyl(aryl)photphin; các ankyl(aryl) thế của axit photphinơ, axit photphonơ, axit photphinic, axit photphonic và các photphinoxit.

– Hợp chất có liên kết gián tiếp của cacbon với photpho C-O-P gồm dẫn xuất của axit photphorơ, axit photphoric.

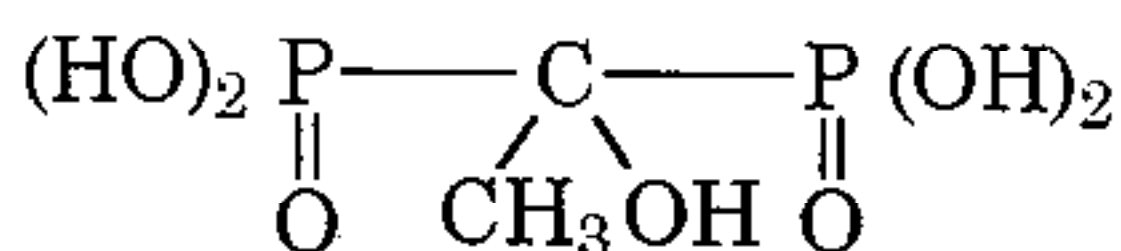
1. Hợp chất cơ photpho có liên kết C-P

Trong số các hợp chất có liên kết C-P, đáng chú ý hợp chất trong đó, photpho tạo 5 liên kết cộng hoá trị đồng nhất, thí dụ pentaphenylphotphoran (Wittig, 1949):

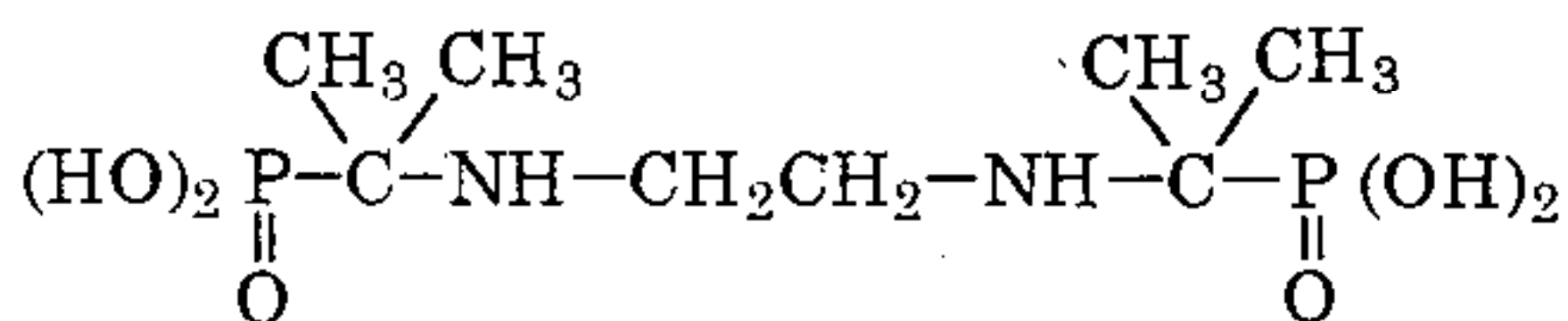


Hợp chất này có đặc tính của hợp chất cộng hoá trị như tan trong dung môi hữu cơ và không tan trong nước, có nhiệt độ nóng chảy thấp.

Ngoài ra cũng cần phải kể đến các dẫn xuất có nhóm chức của axit ankyphotphonic, chẳng hạn như axit 1-hidroxi-etyliđenphotphonic:



có khả năng tạo phức bền với các nguyên tố kiềm thổ, chuyển tiếp và hiếm. Các axit điaminophotphonic thể hiện tính chất chọn lựa cao hơn cả.

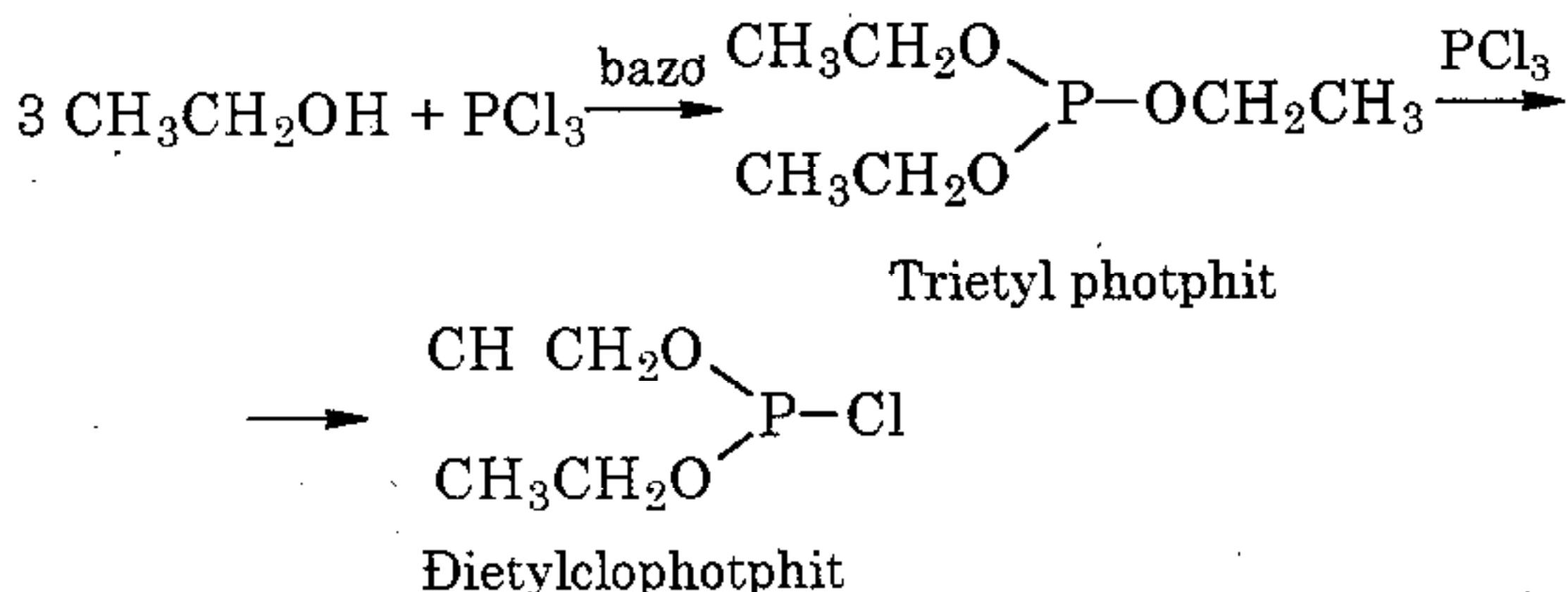


Axit etilendiaminodisopropylphotphonic

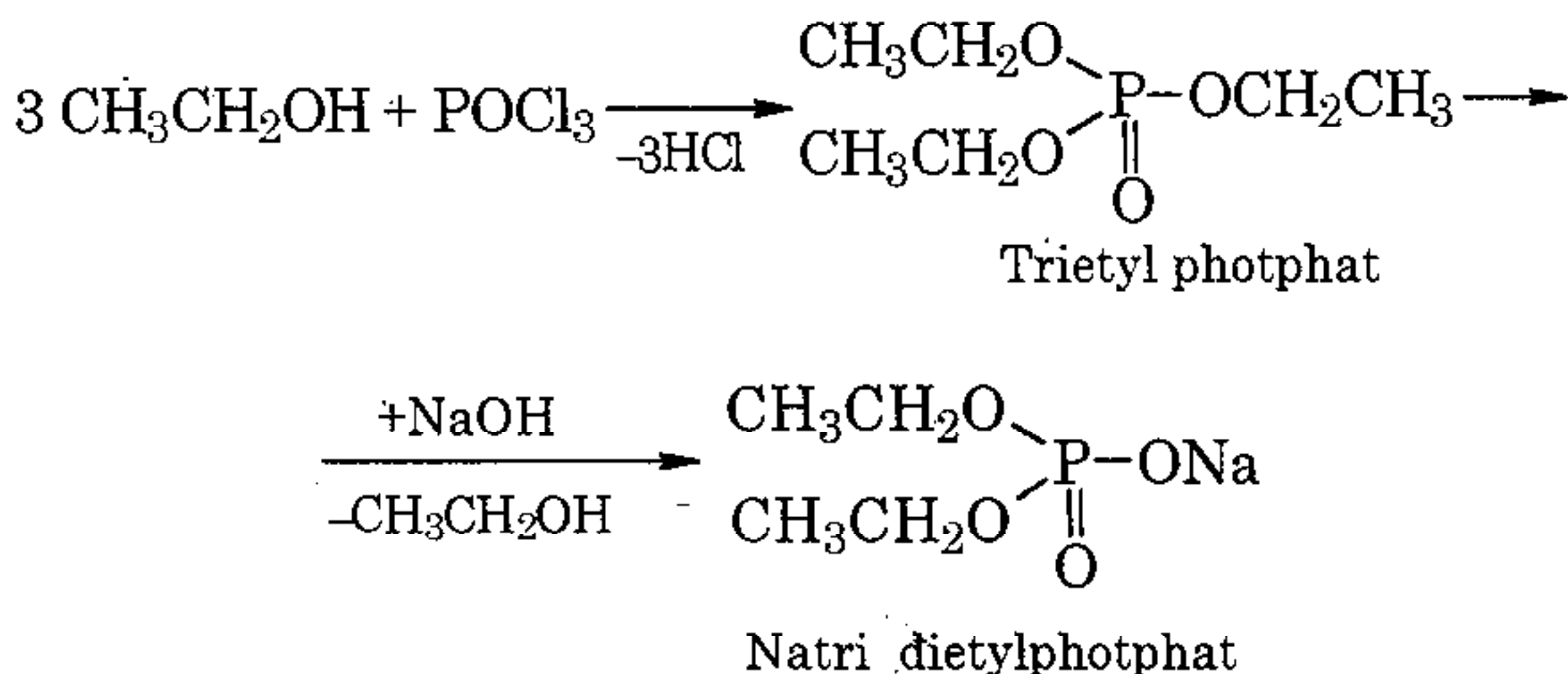
Các complexon aminophotpho hữu cơ được dùng để đuổi kim loại ra khỏi cơ thể người mỗi khi bị ngộ độc vì chúng tạo thành phức bền tan trong nước.

2. Hợp chất cơ photpho có liên kết C- O-P

Thuộc vào loại này là các dẫn xuất của axit photphorơ và axit photphoric. Este hoàn toàn của axit photphorơ nhận được khi cho ancol tác dụng với photpho triclơua với sự có mặt của bazơ hay ancolat:



Còn etylestê hoàn toàn của axit photphoric (trietyl photphat) thu được bằng cách cho ancol etylic tác dụng với photphooxiclorua với sự có mặt của bazơ hoặc natri etylat. Khi thuỷ phân trietyl este của axit photphoric bằng một lượng natri hiđroxit vừa đủ ta sẽ được natri dietylphotphat:



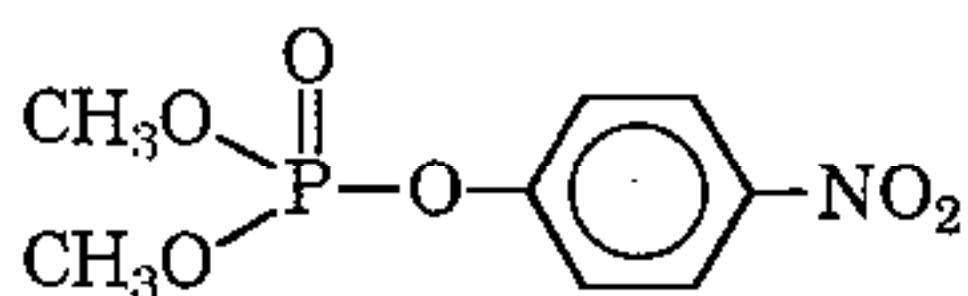
Nhiều hợp chất cơ photpho loại này có hoạt tính sinh lý mạnh, do đó chúng được ứng dụng rộng rãi làm chất phòng trừ dịch hại, nhất là trong lĩnh vực chất trừ sâu. Ưu điểm của chúng so với các dẫn xuất halogen (hexacloran, DDT,...) là bị phân huỷ tương đối nhanh, do đó ít gây ô nhiễm môi trường, có tính chọn lọc cao: chúng có thể chỉ diệt những côn trùng gây hại mà không ảnh hưởng đến các sinh vật có ích khác.

Dưới đây: dẫn ra một số chất trừ sâu cơ photpho:

Vophatoc [O,O-Dimetyl-O-(4-nitrophenyl)photphothioat], chất rắn t_{nc} 42°C , diệt được nhiều loại côn trùng gây hại, bảo vệ cây trồng như lúa, ngô, mía, chè, cà phê, bông, rau,....

Rất độc, vophatoc bị xếp vào nhóm hoá chất bảo vệ thực vật chỉ được dùng hạn chế. Thời gian ngừng phun thuốc trước khi thu hoạch: 20 ngày.

Thuốc giải độc vophatoc: Atropin, PAM,....

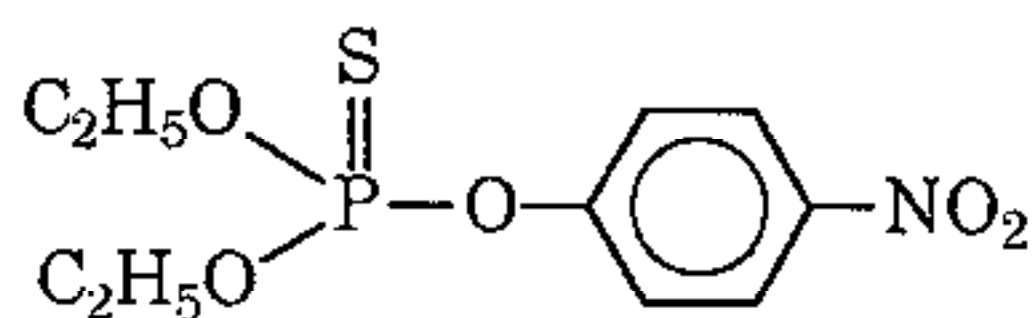


Vophatoc (Metyl parathion)

Parathion [O,O-Dietyl-O-(4-nitrophenyl)photphothioat], chất rắn, nhiệt độ chớp cháy ở 174°C , diệt được nhiều loại côn trùng gây hại, tác dụng mạnh hơn vophatoc.

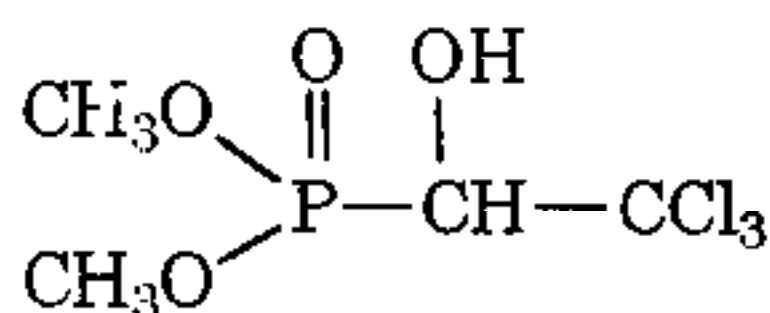
Thuộc loại *chất độc nguy hiểm*, chỉ được dùng hạn chế.

Thuốc giải độc parathion: atropin, PAM,...



Parathion (Thiophot)

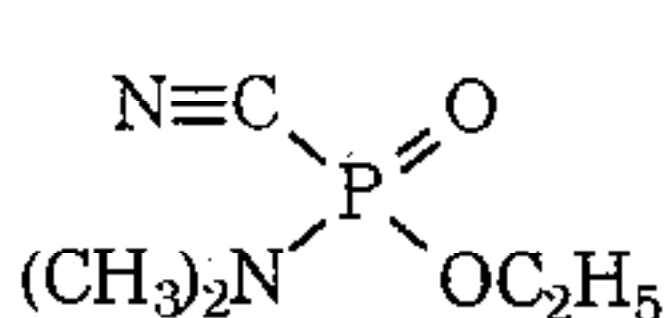
Dipterex: chất rắn, t_{nc} $81-82^{\circ}\text{C}$, diệt được nhiều loại côn trùng, bảo vệ cây trồng: lúa, ngô, mía, các loại quả dễ rụng, đặc biệt chống côn trùng 2 cánh như bướm, ruồi, gián, bọ chết, rệp giường,....



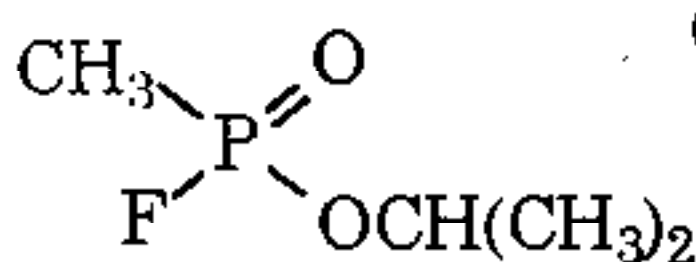
Dipterex (Clorophot)

Thuộc loại độc.

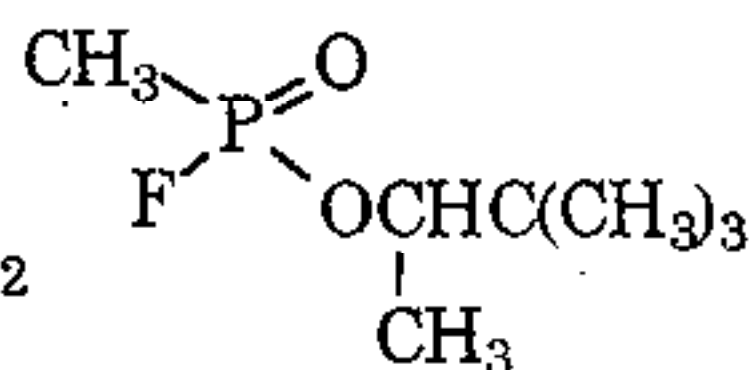
Ngoài một số hợp chất trừ sâu nêu trên, chúng ta còn biết được rằng trong chiến tranh thế giới lần thứ hai, Đức quốc xã đã sản xuất một lượng lớn các chất độc thần kinh như tabun, sarin và soman, nhưng âm mưu của chúng chưa kịp thực hiện thì chúng đã bị các nước đồng minh đánh bại.



Tabun



Sarin



Soman

Bài tập

3.5 Xuất phát từ *n*-propyl magie bromua và những hoá chất cần thiết khác, hãy điều chế các hợp chất sau đây bằng phản ứng Grinhua:

- 2-Metylpentanol-2
- 4-Metylpentanol-4
- Ancol *n*-butylic.

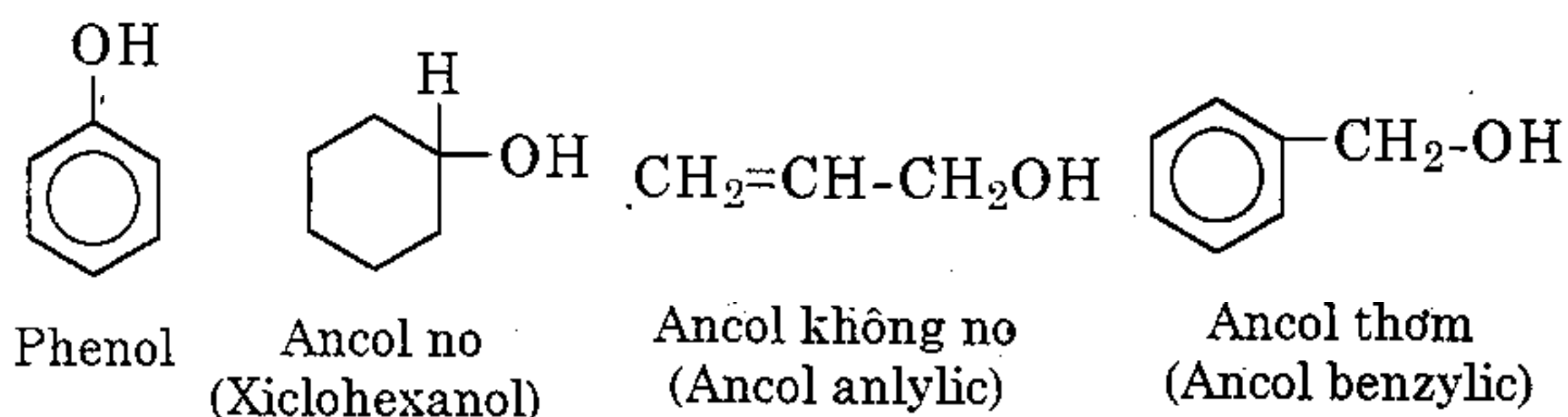
3.6 Đi từ các dẫn xuất halogen có số nguyên tử cacbon ít hơn hay bằng ba và những hoá chất cần thiết khác, hãy điều chế các hợp chất dưới đây:

- $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$
- $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{COH}$
- 2-Metylbuten-2.
- 2-Metylpentan.

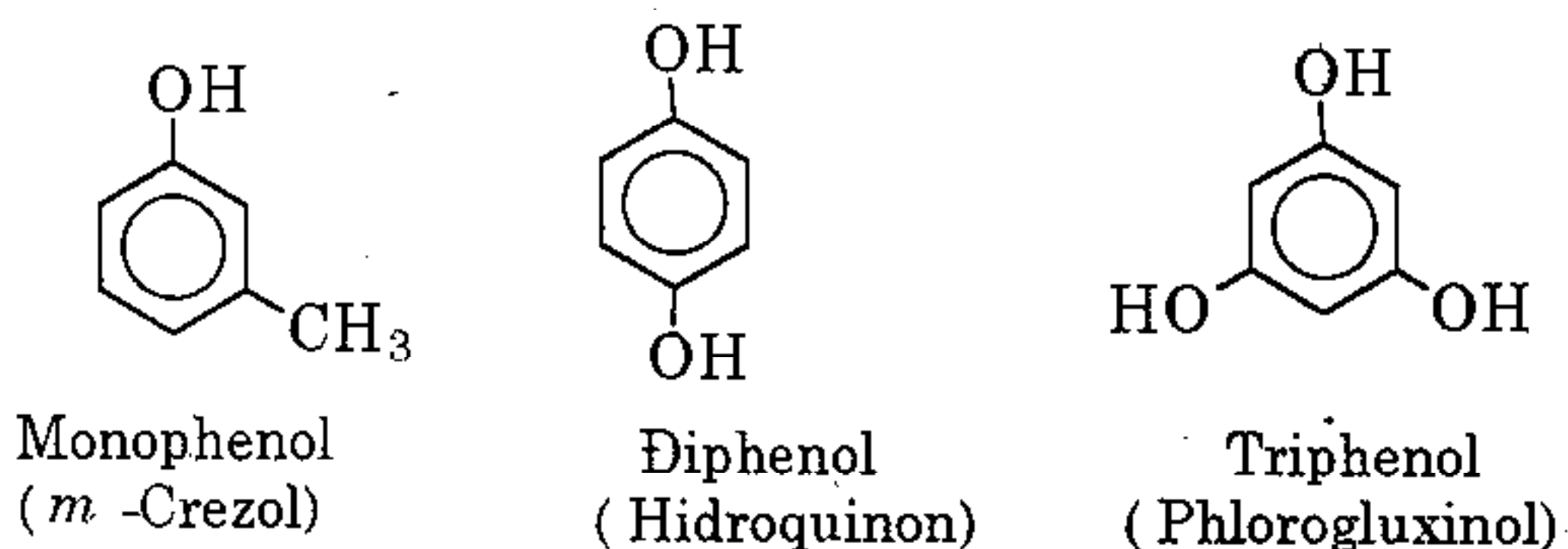
3.3 ANCOL VÀ PHENOL

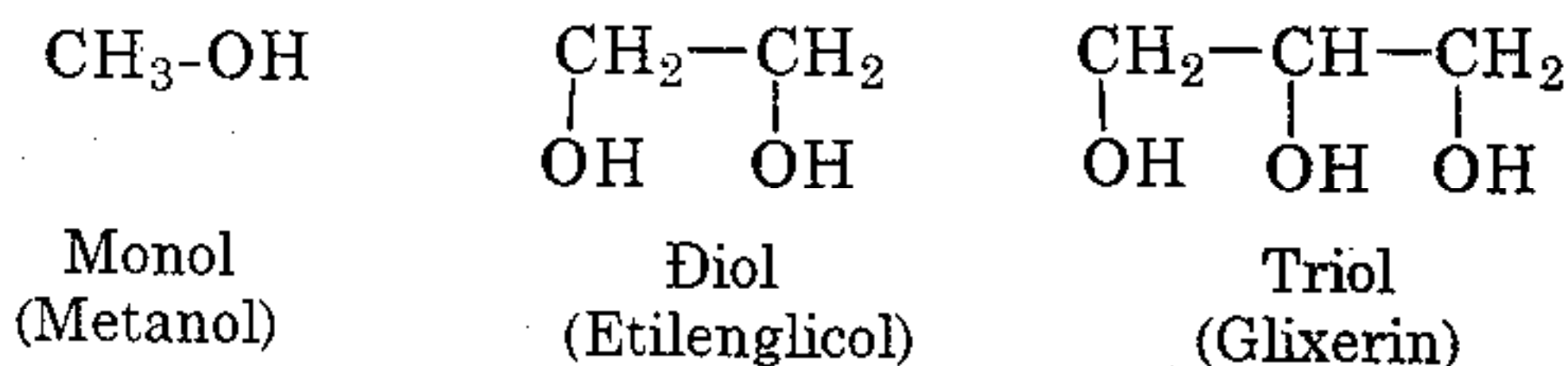
Khi thay thế nguyên tử hiđro trong phân tử hiđrocacbon bằng nhóm hiđroxi (hay hiđroxyl) OH ta được những dẫn xuất hiđroxi, gọi là ancol (rượu) hoặc phenol tùy theo bản chất của gốc hiđrocacbon nối với nhóm hiđroxi.

Phenol khác với ancol ở chỗ trong phân tử phenol nhóm hiđroxi liên kết trực tiếp với vòng thơm, còn trong phân tử ancol nhóm hiđroxi có thể liên kết với một gốc no, gốc không no hay ở mạch nhánh của vòng thơm. Thí dụ:

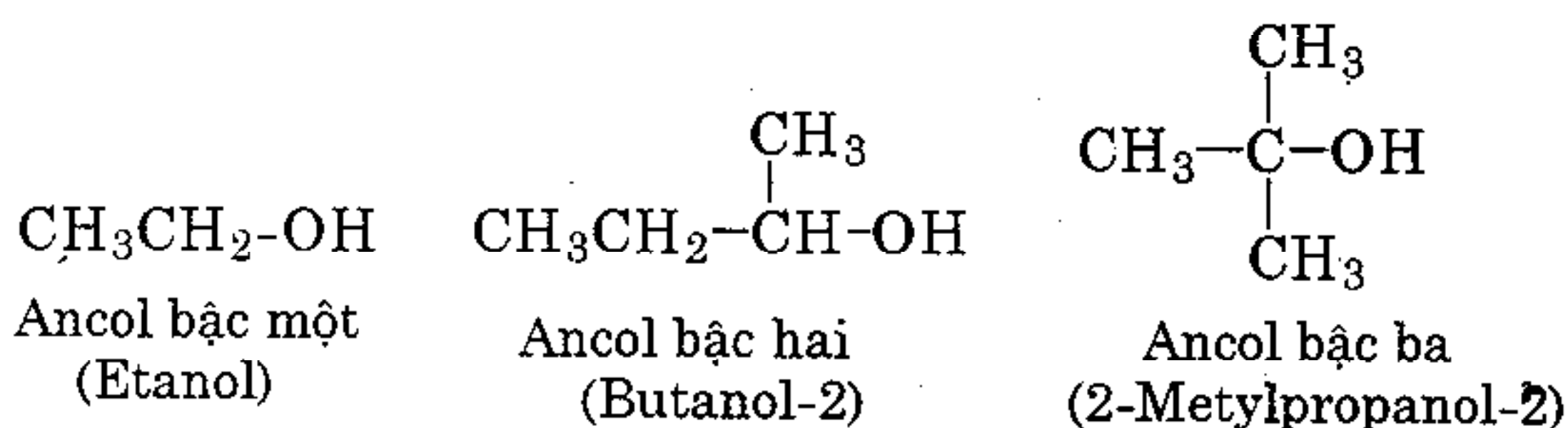


Dựa vào số nhóm hiđroxi có trong phân tử, có thể phân biệt monophenol, điphenol,...poliphenol hoặc monoancol (monol), điol,... và poliol. Thí dụ:





Đối với ancol người ta còn phân biệt ancol bậc một, ancol bậc hai và ancol bậc ba tùy theo nhóm hidroxi liên kết với cacbon bậc một, bậc hai hay bậc ba. Thí dụ:

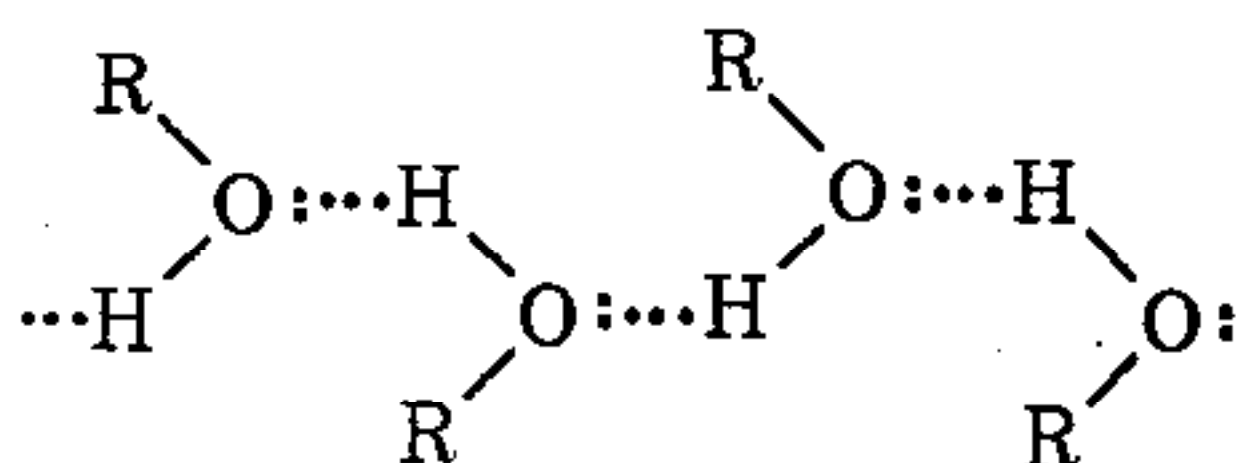


3.3.1 Tính chất vật lý

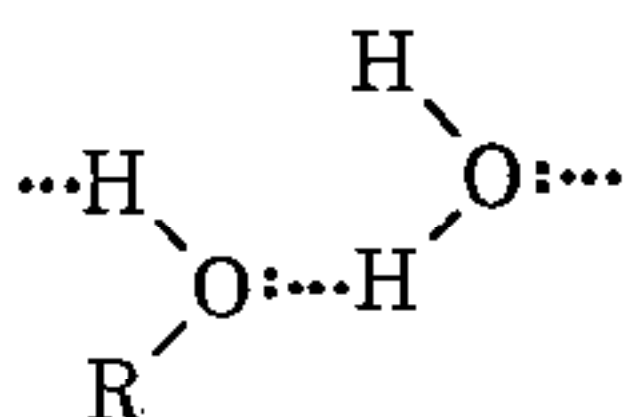
Khi so sánh tính chất vật lý của ancol và phenol với các hidrocarbon và nhiều dẫn xuất khác có khối lượng phân tử (M) tương đương, ta thấy có nhiều điểm khác biệt, nhất là ở các chất đầu dãy đồng đẳng. Chẳng hạn ancol và phenol có nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy cao hơn rất nhiều:

Hợp chất	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	CH_3OCH_3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
M	46	46	44
t_s (°C)	78	-25	-42
t_{nc} (°C)	-114	-140	-189

Sở dĩ có sự khác biệt như trên là do các phân tử ancol và phenol kết hợp với nhau bằng những liên kết hiđro (biểu diễn bằng đường chấm):



Ancol và phenol cũng có thể tạo liên kết hiđro với nước:



Đó là nguyên nhân chủ yếu làm cho các ancol dễ tan trong nước; metanol, etanol và propanol tan vô hạn trong nước. Khi số nguyên tử cacbon trong phân tử tăng lên, độ tan trong nước giảm rất nhanh vì phần gốc hiđrocacbon kỵ nước tăng lên (x. *bảng 3.3*).

Liên kết O-H ở phenol phân cực mạnh hơn ở ancol. Do đó phenol tạo liên kết hiđro mạnh hơn ancol, thể hiện ở chỗ phenol có nhiệt độ sôi cao hơn và độ tan trong nước lớn hơn.

Bảng 3.3 Hằng số vật lý của một số ancol và phenol.

Tên hợp chất	Công thức	$t_{nc}, ^\circ C$	$t_s, ^\circ C$	d_4^{20}
Metanol	CH_3OH	-97	65	0,792
Etanol	CH_3CH_2OH	-114	78,3	0,789
Propanol-1	$CH_3CH_2CH_2OH$	-126	97,2	0,804
Propanol-2	$(CH_3)_2CHOH$	-89	82,3	0,786
Butanol-1	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	-90	118	0,810
Butanol-2	$CH_3CHOHCH_2CH_3$	-114	99,5	0,808
2-Metylpropanol-1	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	-108	108	0,802
2-Metylpropanol-2	$(CH_3)_3COH$	25	82,5	0,789
Propen-2-ol-1	$CH_2=CH-CH_2OH$	-129	97	0,855
Etilenglicol	$HOCH_2CH_2OH$	-15	205	1,05
Ancol benzylic	$C_6H_5CH_2OH$	-13	197	1,12
Phenol	C_6H_5OH	41	182	1,072
o-Crezol	<i>o</i> - $CH_3C_6H_4OH$	30	191,5	1,047
Catechol	1,2- $C_6H_4(OH)_2$	105	204	1,371 ^{15*}

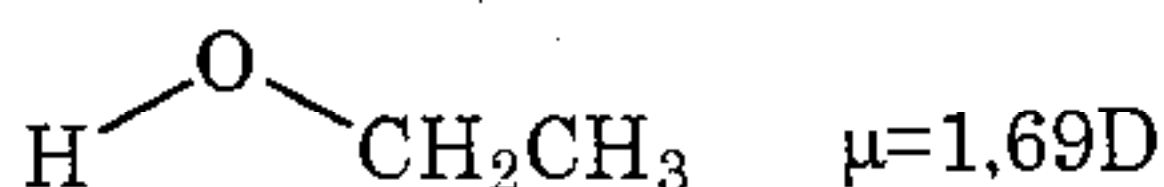
Phenol khác với ancol cao là tan tốt trong dung dịch kiềm, có khả năng tách ra từ dung dịch kiềm khi tác dụng với CO_2 .

Trong phổ hồng ngoại, nhóm hidroxi của ancol và phenol (ν_{OH}) có cực đại hấp thụ ở vùng 3600 cm^{-1} với nồng độ rất loãng. Ở nồng độ cao hơn do có mặt cầu hidro nên các dải ấy bị kéo dài và chuyển về vùng tần số thấp $3300\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$.

Sự hấp thụ tử ngoại của ancol nằm trong vùng sóng ngắn (khoảng 200 nm) và vì vậy phổ tử ngoại không được dùng để nhận biết ancol. Đối với phenol, trong vùng tử ngoại được đặc trưng bằng sự hấp thụ của vòng thơm thông thường chứ không có cấu trúc tinh vi trong vùng gần 250 nm .

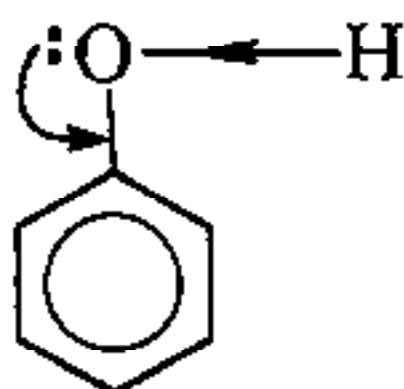
3.3.2 Tính chất hóa học

Trong phân tử ancol và phenol, nhóm chức đặc trưng có vai trò quyết định đến tính chất của phân tử là nhóm hidroxi OH. Vì oxi có độ âm điện lớn hơn cacbon và hidro, các liên kết C-O và O-H phân cực mạnh về phía oxi. Sự phân cực đó biểu hiện ở momen lưỡng cực. Thí dụ momen lưỡng cực của phân tử etanol:



Tuỳ theo đặc điểm cấu tạo của gốc hidrocarbon, sự phân cực của liên kết C-O có thể tăng hay giảm, khi đó độ phân cực của liên kết O-H cũng biến đổi nhưng theo hướng ngược lại. Nói cách khác C-O càng ít phân cực thì O-H càng phân cực mạnh và ngược lại. Thí dụ trong phenol, nhóm OH nối với cacbon sp^2 của nhân thơm, cặp electron p trên oxi liên hợp với electron π của nhân, khiến proton của nhóm hidroxi dễ tách ra và các phenol có tính axit. Mặt khác, do có hiệu ứng liên hợp $p-\pi$ này mà mật độ

electron của nhân thơm được tăng thêm và phenol dễ tiếp nhận phản ứng thế electrophin hơn, so với benzen.

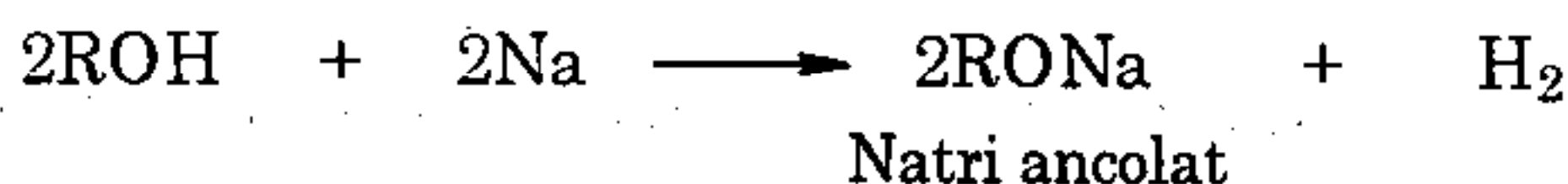


1. Tính axit. Phản ứng tạo muối

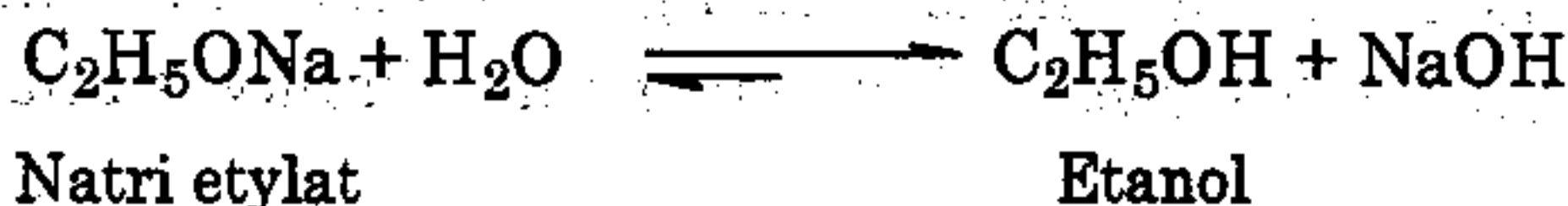
Do sự phân cực của liên kết O-H, các ancol có thể tách proton tạo thành ion ancolat. Nói chung, các ancol là những axit yếu hơn nước. Thí dụ đối với metanol $pK_a=16$. Tính axit phụ thuộc vào cấu tạo của gốc R, tính axit tăng khi gốc R hút điện tử (hiệu ứng -I), giảm khi R đẩy điện tử (hiệu ứng +I). So sánh tính linh động của hiđro trong OH giữa ancol các bậc ta có:



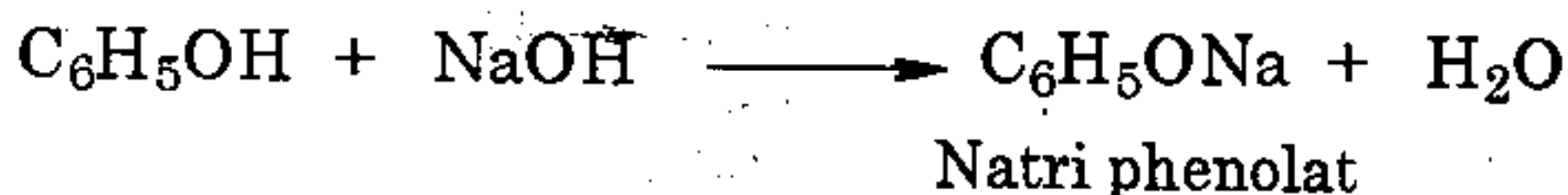
Ancol có thể phản ứng với kim loại kiềm (Na, K) giải phóng hiđro và tạo thành ancolat kim loại:



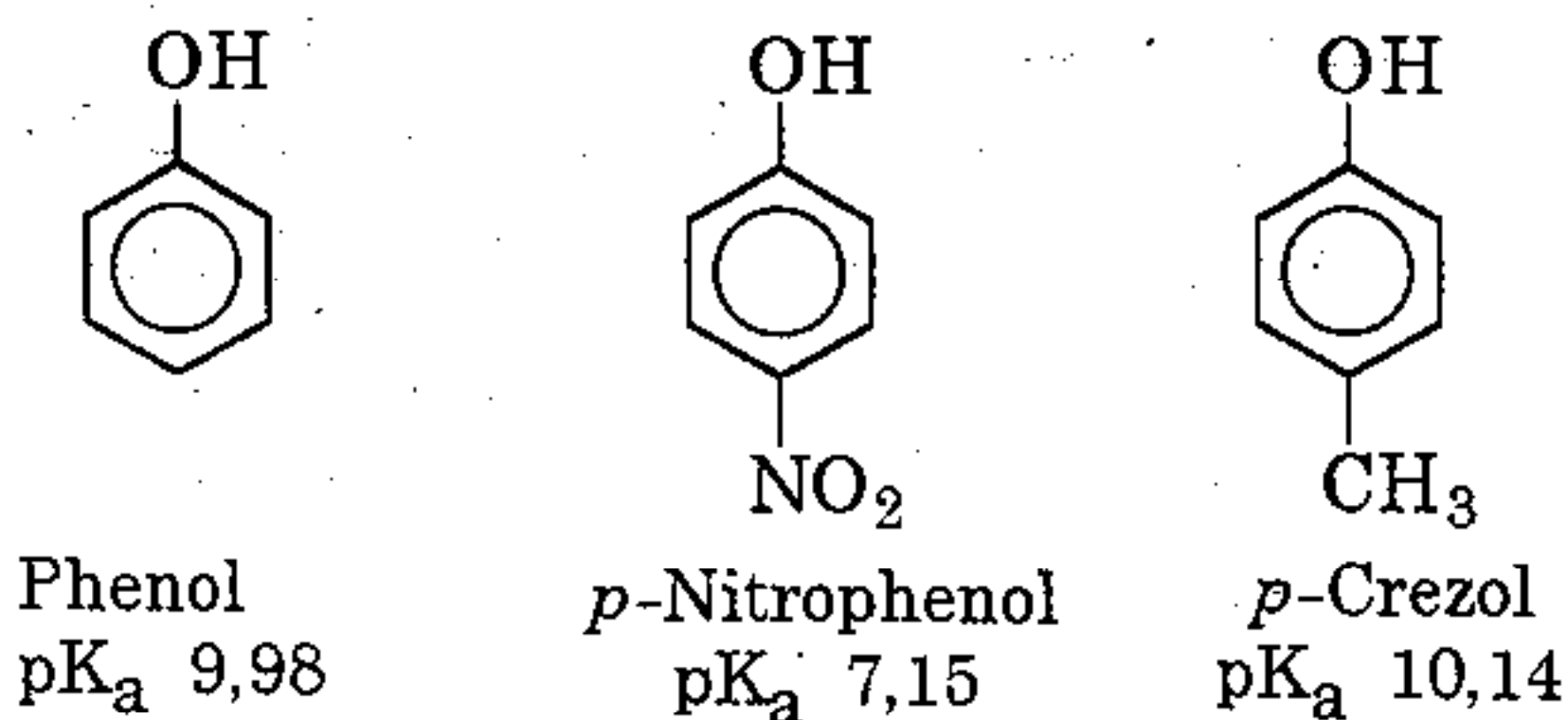
Các ancolat là những chất rắn dễ tan trong etanol tạo ra dung dịch ancolat trong etanol có tính bazơ mạnh. Vì ancol là những axit rất yếu nên các ancolat nhất là ancolat kim loại kiềm rất dễ bị thủy phân. Thí dụ:



Phenol có tính axit mạnh hơn ancol nên có khả năng tạo muối với natri hoặc kali hidroxit:



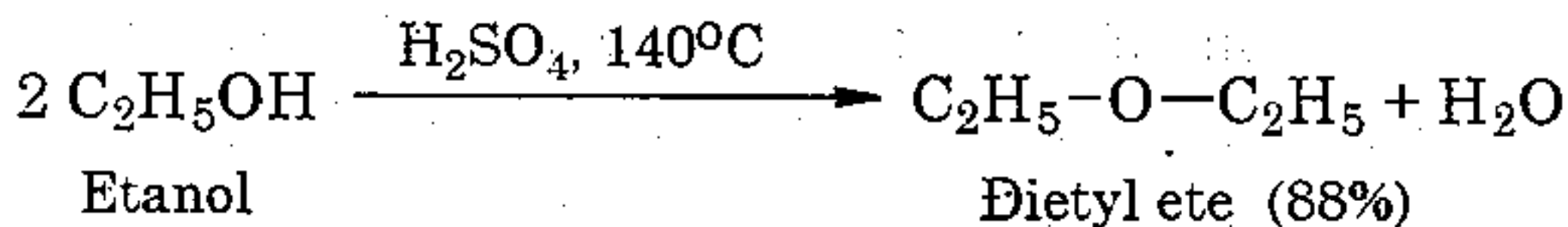
So sánh giá trị pK_a của phenol và phenol thế ta dễ dàng nhận thấy rằng, nhóm thế hút electron làm tăng độ axit của nhóm hidroxyl phenolic, nhóm thế đẩy electron làm giảm độ axit.



2. Các phản ứng tạo ete và este

a) Phản ứng tạo ete

Ancol có thể phản ứng với nhau khi có mặt H_2SO_4 đặc tạo thành ete. Thí dụ:

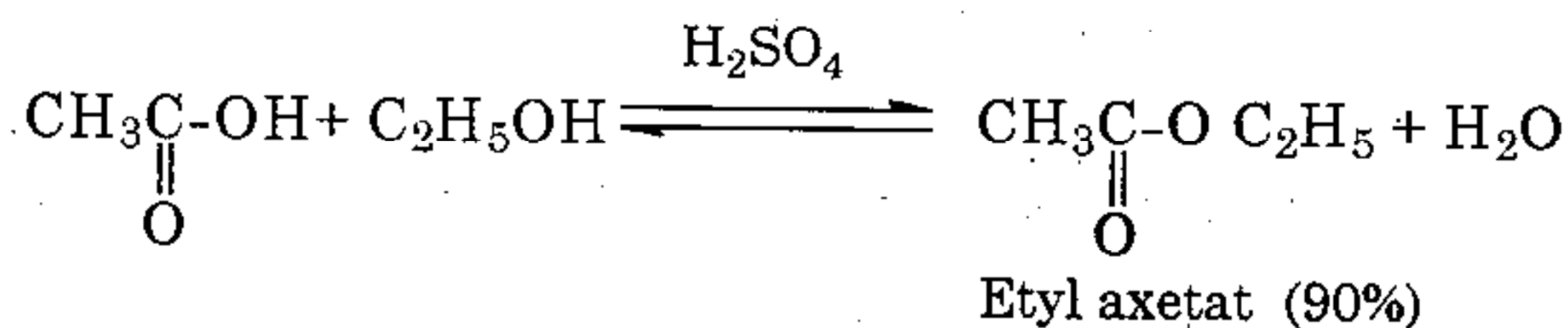


Đối với phenol, sự phân cắt liên kết C—O xảy ra khó hơn ở ancol nên ete của phenol thường được điều chế bằng cách cho phenolat tác dụng với ankyl halogenua, di ankyl sunfat, v.v...



b) Phản ứng tạo este

Ancol có thể tác dụng với axit cacboxylic, có mặt chất xúc tác axit tạo thành este:

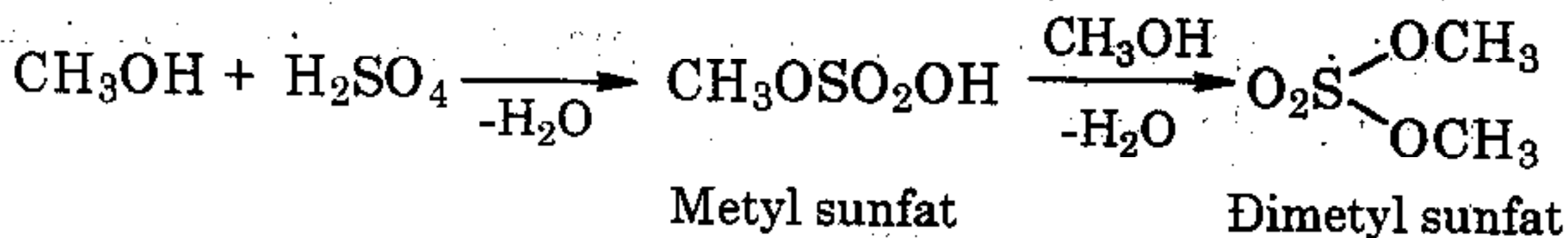


Phản ứng này có tính thuận nghịch. Hằng số cân bằng

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = 4$$

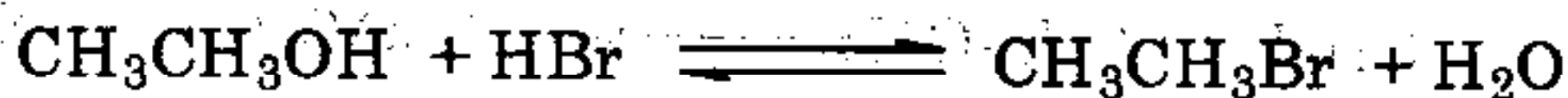
và có khoảng 66% được chuyển hoá thành este. Muốn tăng hiệu suất este, tức là chuyển dịch cân bằng về phía phải, cần phải tăng nồng độ của một trong hai chất phản ứng (ancol hoặc axit), hoặc tách sản phẩm (este hoặc nước) bằng cách chưng cất.

Ancol tác dụng với axit vô cơ tạo thành este vô cơ:



3. Phản ứng tạo thành dẫn xuất halogen

Ancol có thể phản ứng với hidro halogenua tạo thành ankyhalogenua:

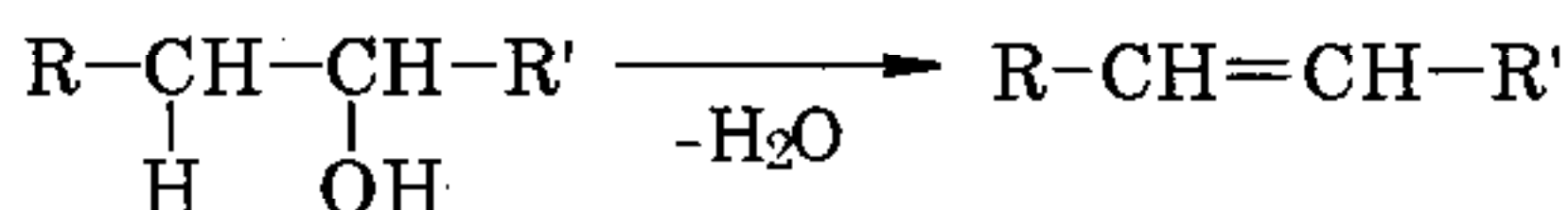


Phản ứng là thuận nghịch, vị trí cân bằng phụ thuộc vào nồng độ nước trong hỗn hợp phản ứng.

Để thay thế nhóm hiđroxi trong ancol bằng halogen, người ta còn dùng các photpho halogenua như PCl_5 , PCl_3 , PBr_5 , v.v... hoặc hỗn hợp photpho đỏ và halogen (Br_2 , I_2).

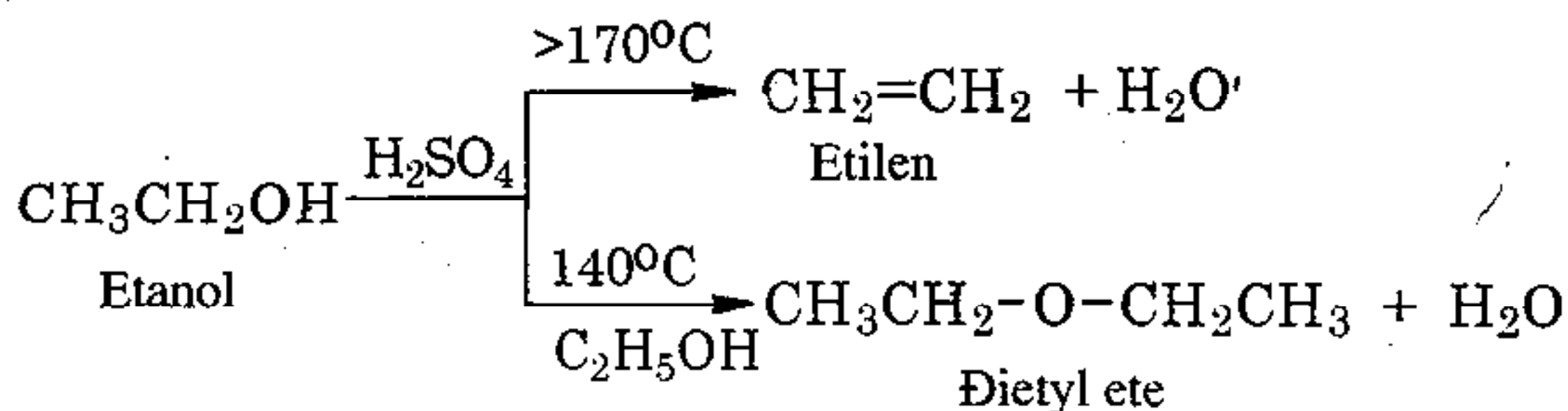
4. Phản ứng dehidrat hoá tạo thành anken

Tương tự các ankyl halogenua bị dehalogen hoá thành anken, ancol cũng có thể bị dehidrat hoá (tách nước) theo sơ đồ sau:



Để thực hiện phản ứng trên, người ta có thể cho hơi ancol đi qua Al_2O_3 nung nóng hoặc đun ancol với H_2SO_4 đặc, v.v... Phản ứng tuân theo qui tắc Zaixep (x. thêm 3.1.2).

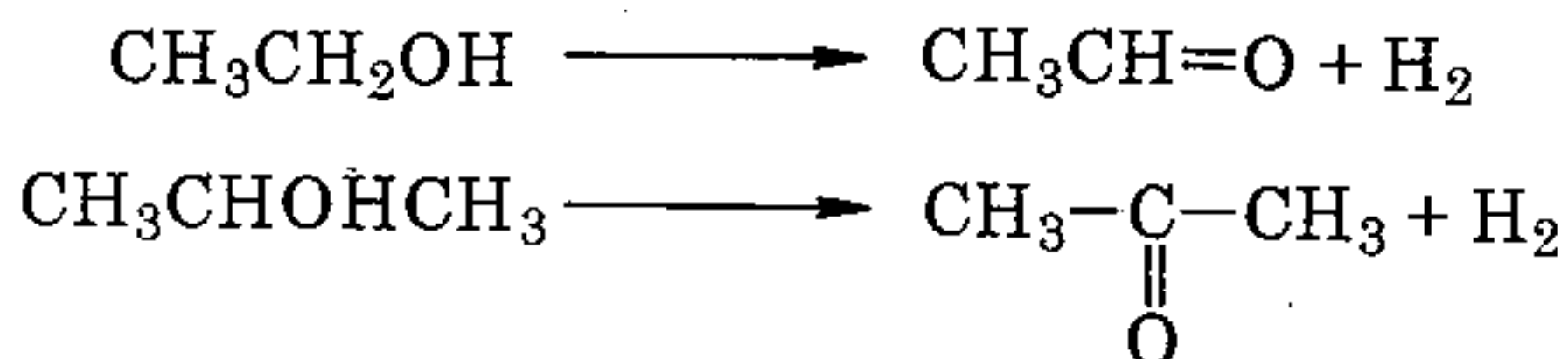
Khi dùng H_2SO_4 làm tác nhân dehidrat hoá thì xảy ra sự tranh chấp giữa hai phản ứng: tách (tạo thành anken) và thế (tạo thành ete). Đối với etanol, nhiệt độ thích hợp cho các phản ứng tách và thế như sau:



5. Các phản ứng dehidro hoá và oxi hoá

a) Phản ứng dehidro hoá

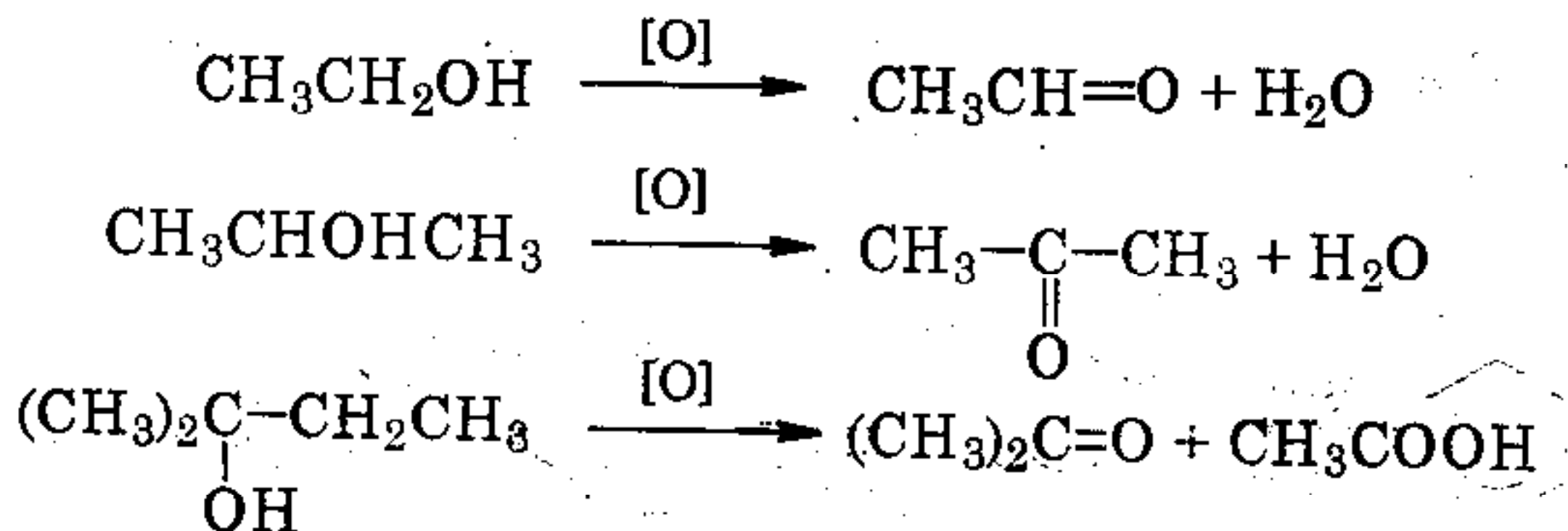
Hơi ancol bậc một hay bậc hai đi qua bột đồng ở 200–300°C, các ancol đó sẽ bị tách hiđro tạo thành andehit hoặc xeton:



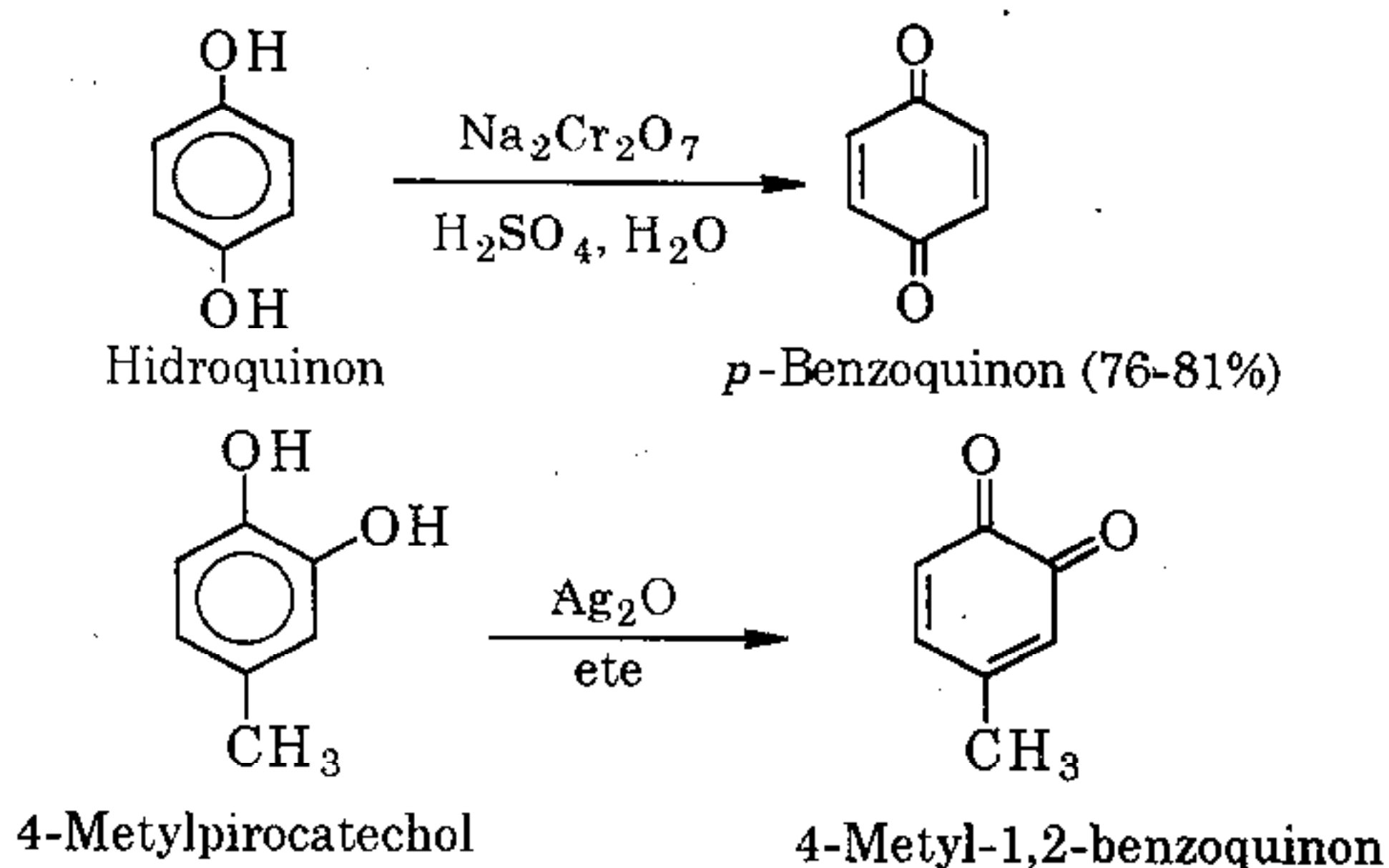
Ancol bậc ba trong những điều kiện như trên bị dehidrat hoá thành anken.

b) Phản ứng oxi hoá

Phản ứng oxi hoá ancol bằng oxi chỉ dùng trong công nghiệp, còn trong phòng thí nghiệm người ta hay dùng các chất oxi hoá như $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ hoặc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Khi đó từ ancol bậc một và bậc hai tạo thành các hợp chất cacbonyl tương ứng, còn ancol bậc ba bền đối với chất oxi hoá trong môi trường kiềm và trung tính nhưng trong môi trường axit nó bị cắt mạch thành hỗn hợp xeton và axit.



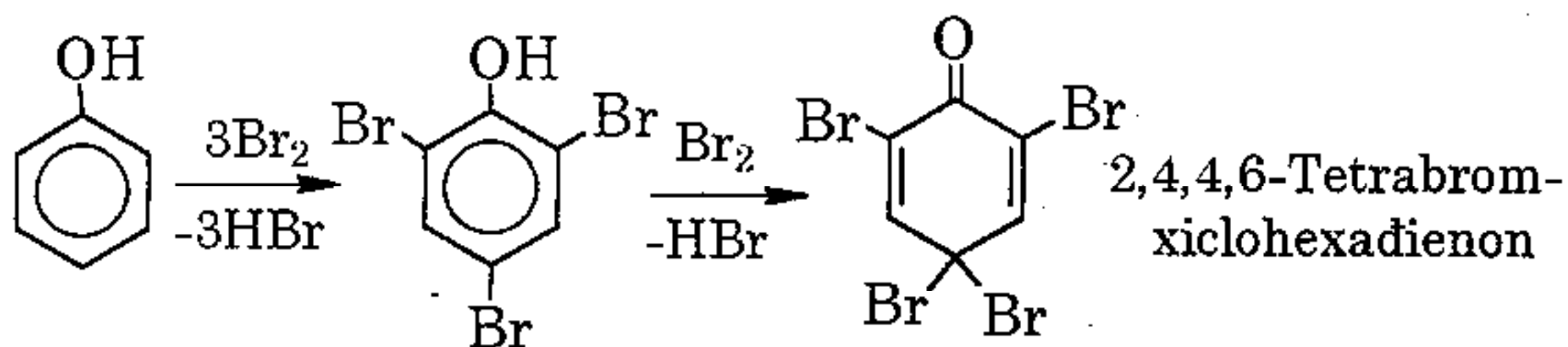
Phenol bị oxi hoá dễ hơn ancol và một số tác nhân oxi hoá vô cơ có thể được dùng:



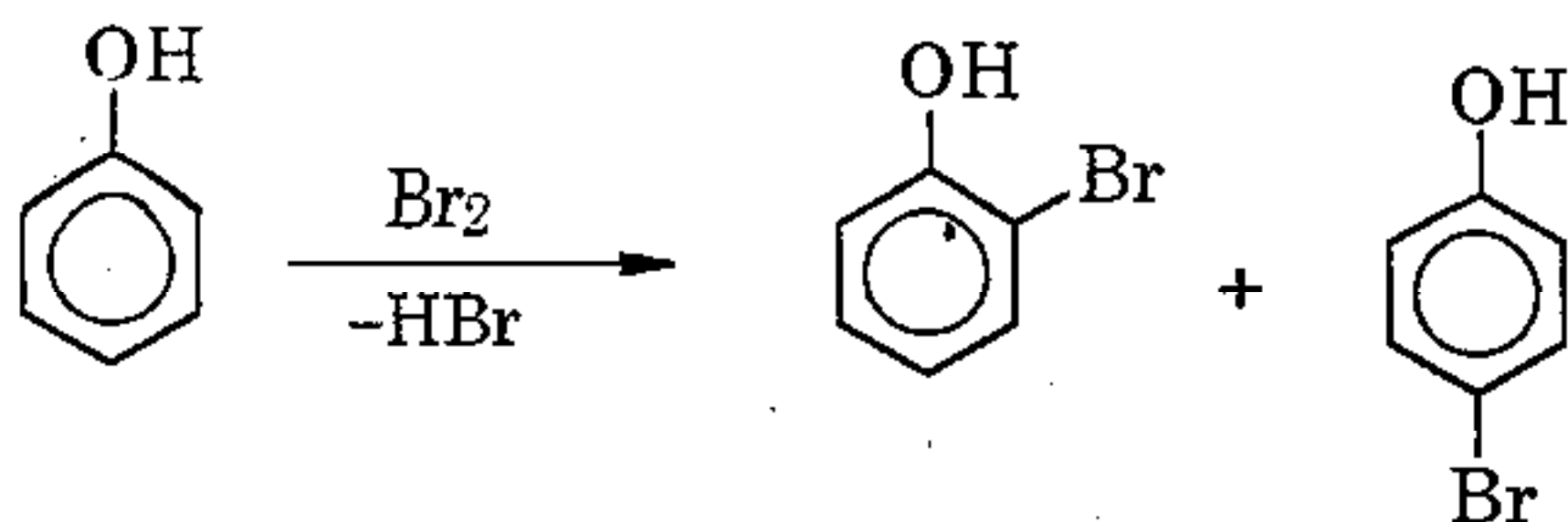
6. Phản ứng ở nhân thơm

Như trên đã nói, do cặp electron *p* trên oxi của nhóm hiđroxi phenolic liên hợp với electron π của nhân làm tăng mật độ electron của nhân, nhất là vị trí *o*- và *p*- làm cho phenol dễ dàng tiếp nhận phản ứng thế electrophin.

Phản ứng halogen hoá phenol xảy ra hết sức dễ dàng, với lượng đủ clo hoặc brom, phenol chuyển thành dẫn xuất 2,4,6-trihalogenphenol. Dưới tác dụng của nước brom, phenol chuyển ngay thành 2,4,6-tribromphenol khó tan, nếu dư brom sẽ tạo thành 2,4,4,6-tetrabromxiclohexadienon:

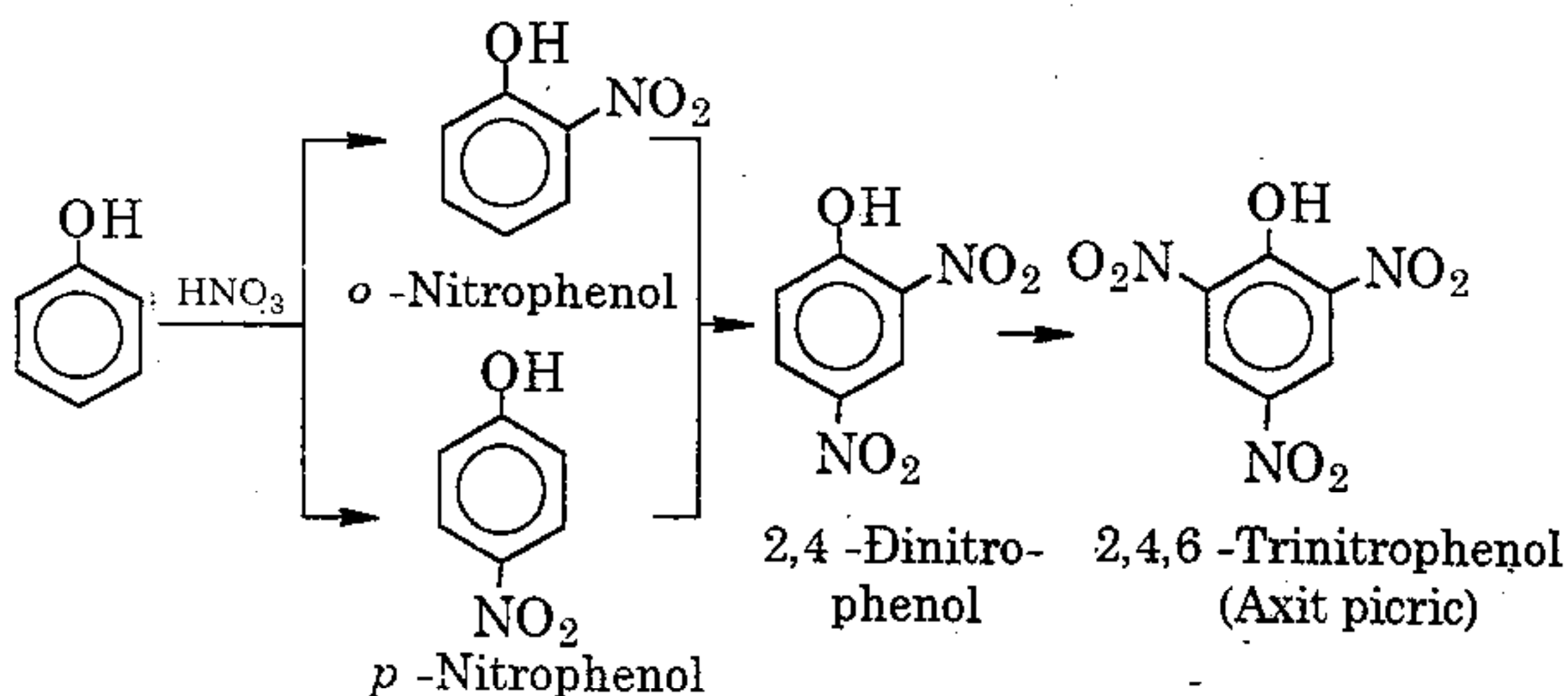


Nếu brom hoá phenol trong dung môi khan nước, như trong CS_2 , ta có thể thu được *o*- và *p*-bromphenol:

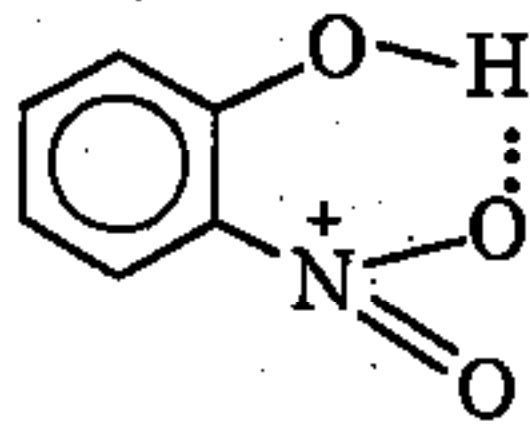


Sunfo hoá phenol bằng axit sunfuric loãng cho hỗn hợp axit *o*-phenolsunfonic và axit *p*-phenolsunfonic.

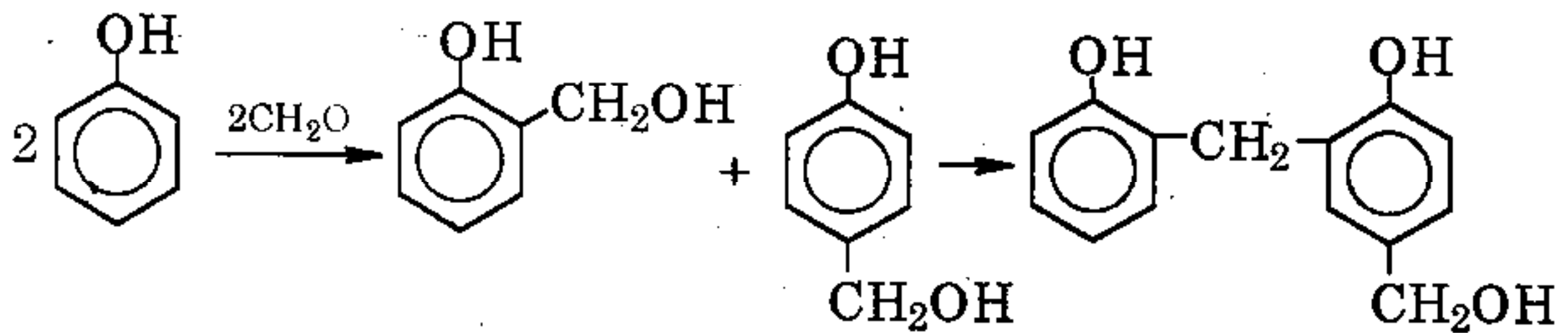
Phản ứng thế một hoặc hai nhóm nitro có thể được thực hiện ngay cả với dung dịch 20% axit nitric trong nước. Nếu nitro hoá ở những điều kiện mạnh hơn thì sinh ra axit picric là một axit mạnh như axit vô cơ:



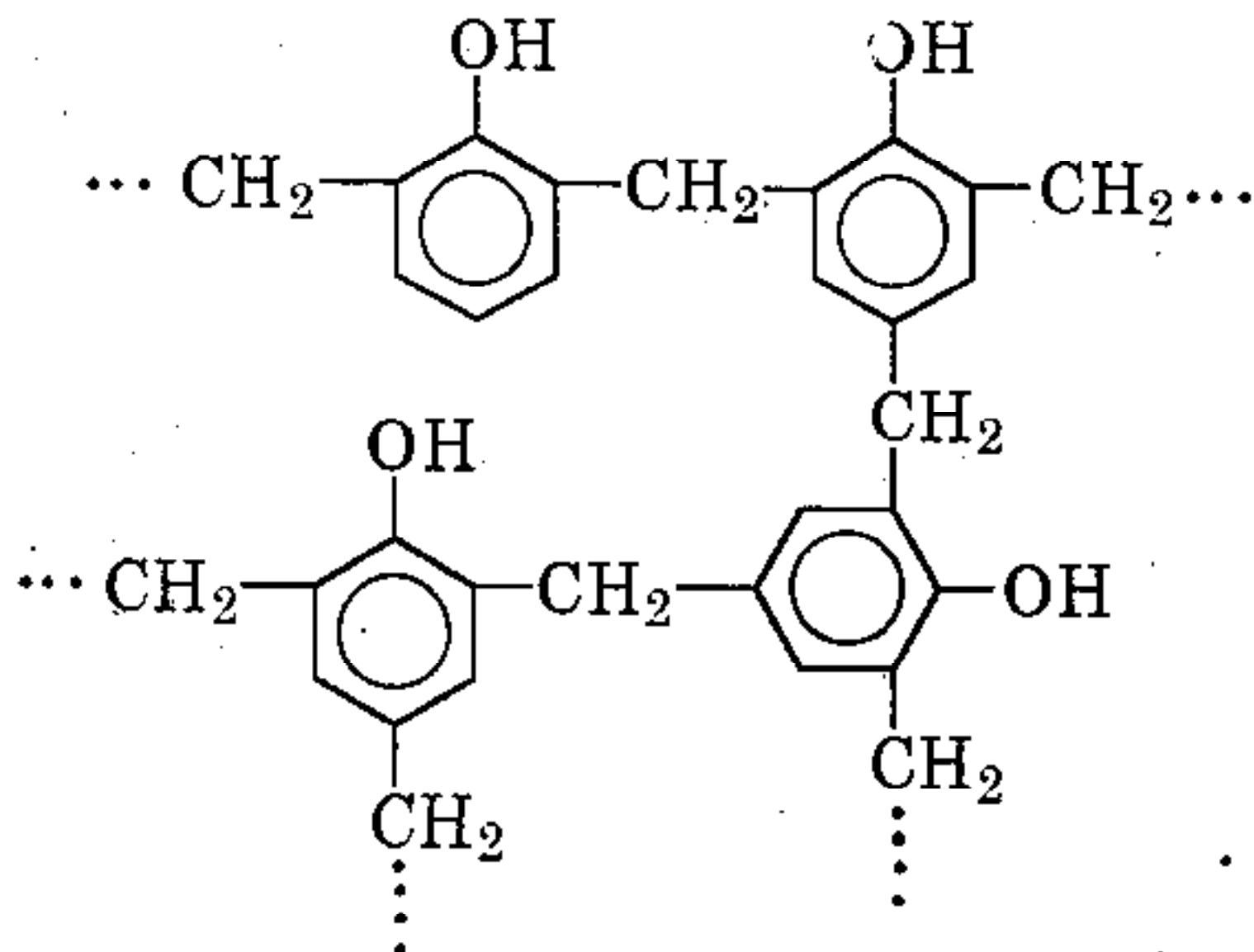
Ta có thể tách riêng hỗn hợp các đồng phân *o*- và *p*-nitrophenol bằng chưng cất lôi cuốn theo hơi nước. Đồng phân *ortho* do tạo được chelat nên bị lôi cuốn bằng hơi nước:



Do phenol có khả năng tiếp nhận phản ứng thế electrophin mạnh, nó phản ứng với fomandêhit trong dung dịch axit thành nhựa phenol-fomandêhit:



Khi phản ứng tiếp tục với fomandêhit, mạch sẽ phát triển và hình thành cấu trúc lưới của nhựa bakelit:

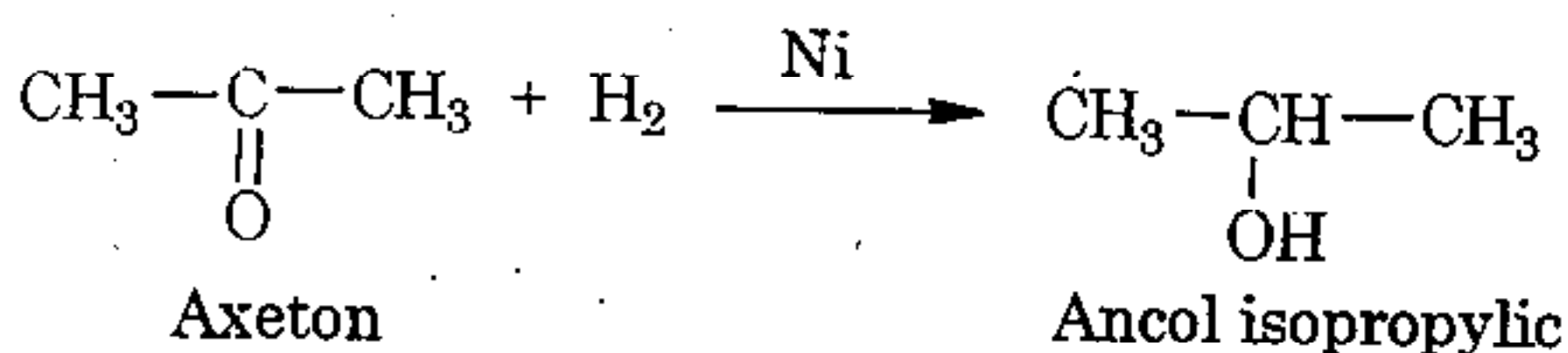
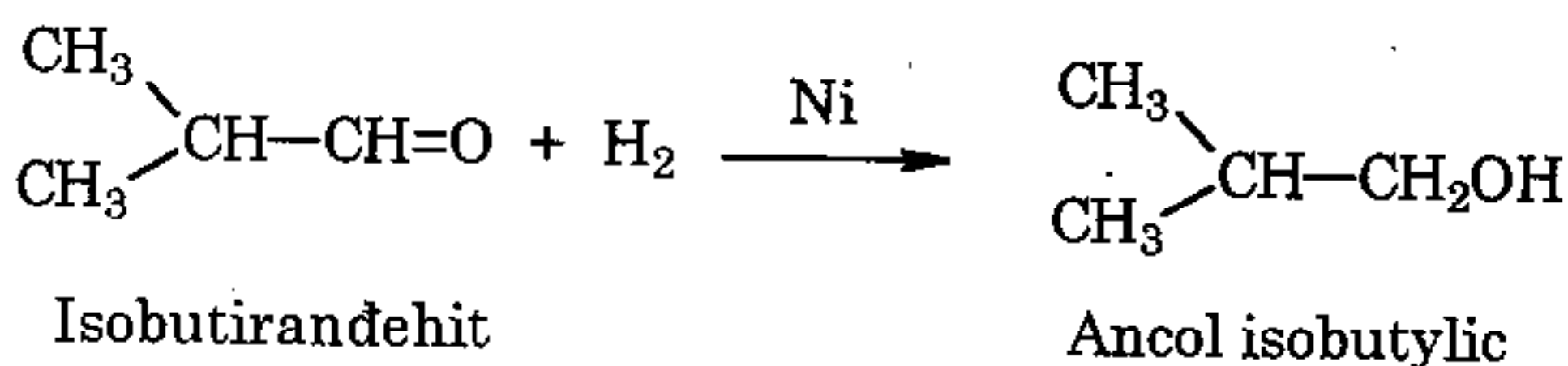


3.3.3 Phương pháp điều chế

1. **Hiđrat hoá anken.** Phản ứng cộng nước vào anken có thể xảy ra một cách trực tiếp nhờ chất xúc tác axit (x. 2.2.3).

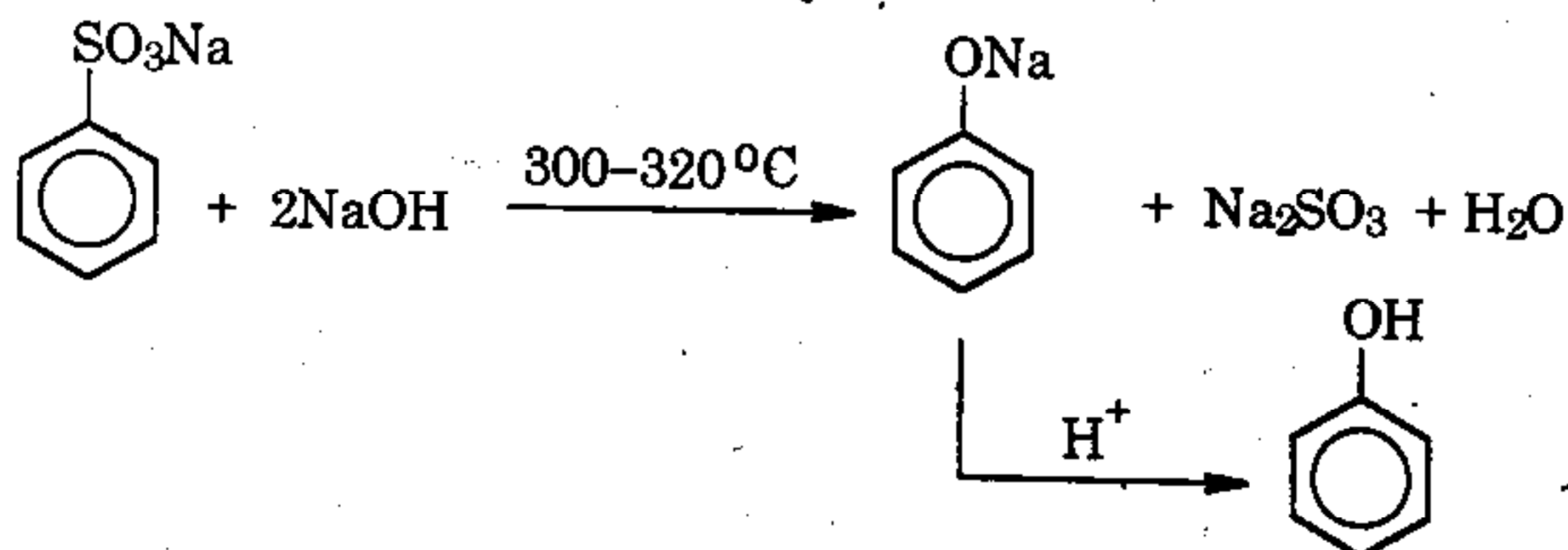
2. **Thuỷ phân dẫn xuất halogen.** Phản ứng được thực hiện bằng cách đun nóng dẫn xuất halogen với dung dịch kiềm nước (x. 3.1.2).

3. **Khử các hợp chất cacbonyl.** Khử andehit thu được ancol bậc một, khử xeton thu được ancol bậc hai:



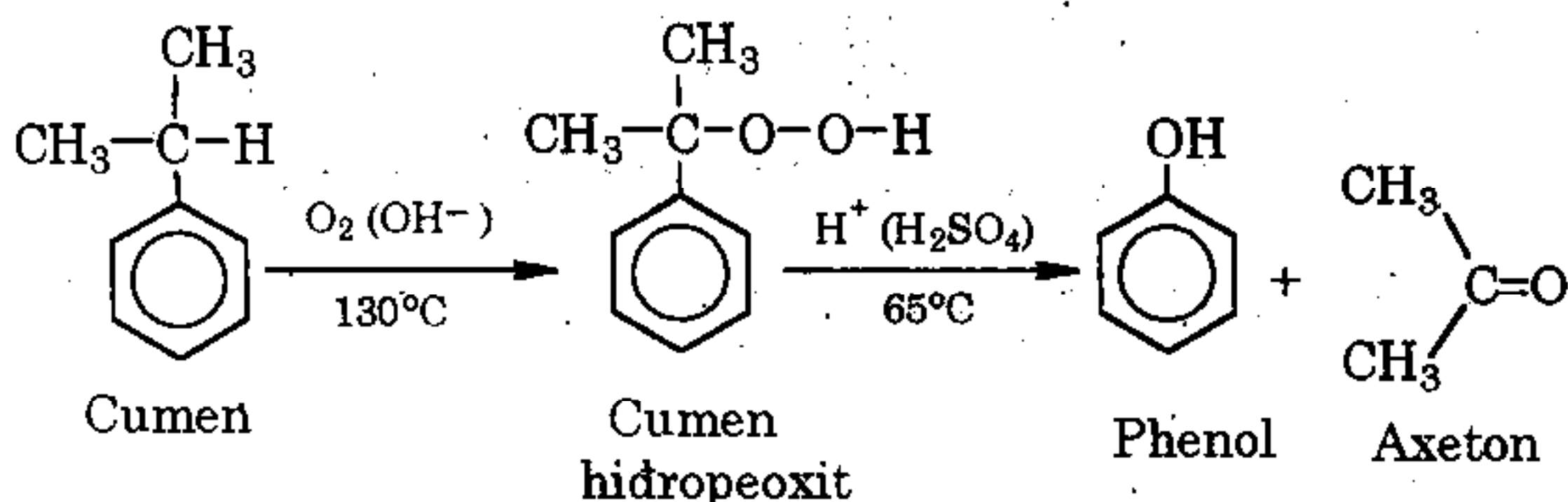
4. **Đi từ hợp chất cơ magie** (x. 3.2).

5. **Trong công nghiệp** người ta xử lý phân đoạn sôi ở 170-240°C của nhựa than đá để thu phenol (hiđroxibenzen) và các đồng đẳng metyl của nó (*o*-, *m*- và *p*-cresol), nhưng hiện nay phenol chủ yếu được điều chế bằng con đường tổng hợp. Phương pháp cổ điển là đun nóng chảy muối natri benzensunfonat với natri hiđroxit (phản ứng thế nucleophin ở vòng thơm):

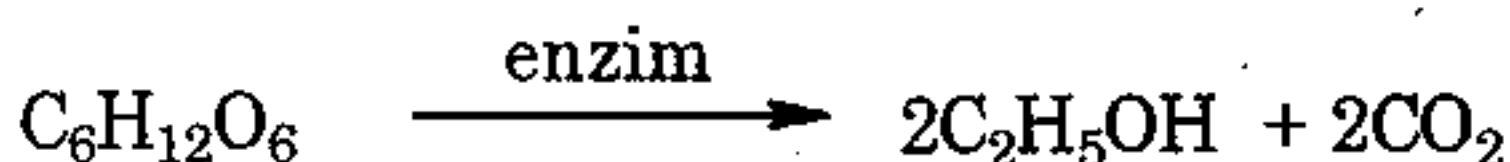


Hiện nay người ta hay dùng phương pháp oxi hoá cumen (isopropylbenzen) vì

cả hai sản phẩm của phản ứng (phenol và axeton) đều quan trọng đối với công nghiệp hóa học:



6. Phương pháp lên men. Dưới tác dụng của enzym *saccharomyces cerevisiae* các hexozơ sẽ lên men tạo thành etanol và CO_2 :



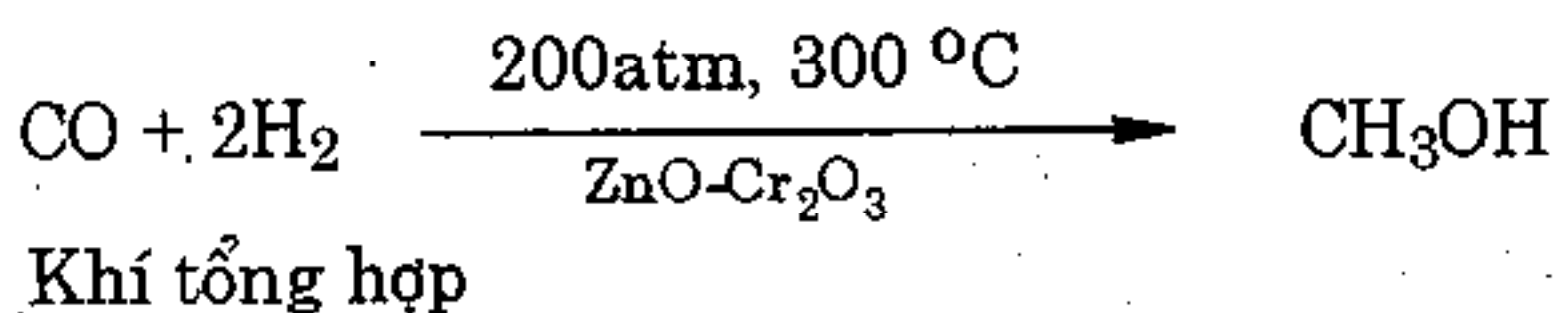
Để sản xuất etanol, người ta không dùng trực tiếp hexozơ, mà dùng các nguyên liệu rẻ tiền hơn như rỉ đường, gạo, ngô, khoai, sắn, v.v... hoặc xenlulozơ.

3.3.4 Giới thiệu các chất tiêu biểu

Metanol, CH_3OH là chất lỏng không màu, dễ cháy và **rất độc**. Uống một lượng nhỏ metanol (10ml) cũng có thể làm mù mắt, với lượng lớn hơn có thể gây tử vong.

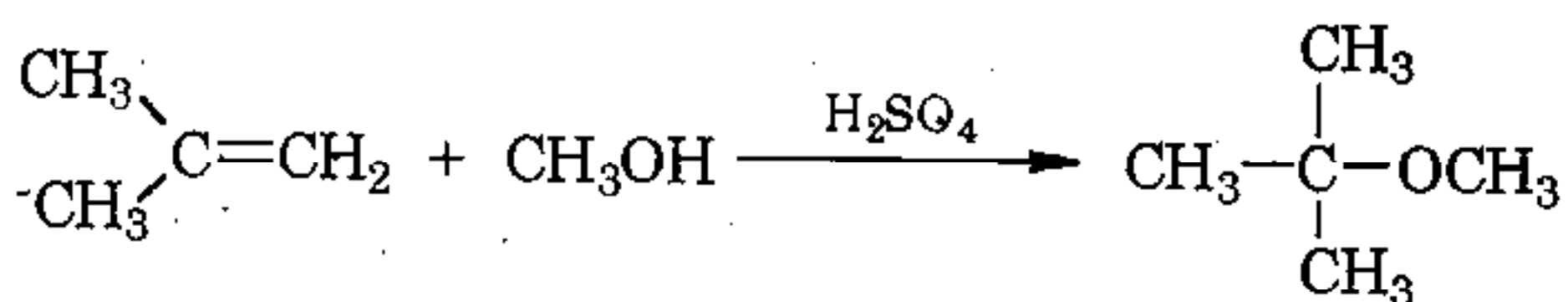
Từ lâu metanol được sản xuất bằng cách chưng cất khan gỗ.

Ngày nay người ta sản xuất metanol chủ yếu từ hỗn hợp cacbon monoxit và hidro với sự có mặt của chất xúc tác:



Khí tổng hợp nhận được từ phản ứng oxi hoá không hoàn toàn metan hoặc bằng cách khí hoá than đá.

Metanol là nguyên liệu để sản xuất fomandehit, là dung môi trong công nghiệp,... Một ứng dụng mới, quan trọng của metanol là dùng điều chế *tert*-butylmetyl ete:

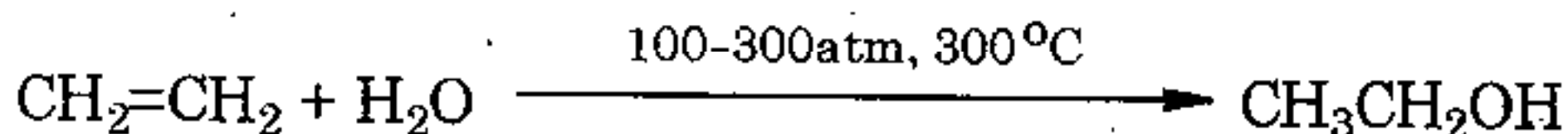


2-Metylpropen

tert-Butylmetyl ete

tert-Butylmetyl ete được dùng thay thế tetraetyl chì làm phụ gia chống nổ cho xăng.

Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ được điều chế trong công nghiệp bằng phương pháp lên men hoặc bằng cách hidrat hoá etilen với sự có mặt của chất xúc tác như P_2O_5 , vonfram oxit, hoặc đất sét đã được xử lí:



Etanol nguyên chất là chất lỏng linh động, không màu sôi ở $78,3^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$. Hỗn hợp gồm 95% etanol và 5% nước là *hỗn hợp đẳng phí*, sôi ở $78,15^\circ\text{C}/760\text{ mmHg}$. Muốn có etanol nguyên chất hay còn gọi là etanol tuyệt đối (etanol >99,9%), người ta chế hoá etanol đẳng phí với CaO , sau đó chế hoá tiếp theo với một lượng nhỏ natri hoặc canxi.

Etanol được dùng pha rượu uống, điều chế ra butadien trong sản xuất cao su tổng hợp; etanol 90-95% là một dung môi phổ biến trong công nghiệp sơn, vecni, pha chế hương liệu, dược phẩm.

Ancol benzylic, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ là ancol thơm đơn giản nhất, có ở trạng thái tự do và dưới dạng các este trong tinh dầu hoa nhài và các hoa khác. Nó được dùng trong công nghiệp hương liệu để sản xuất nước hoa.

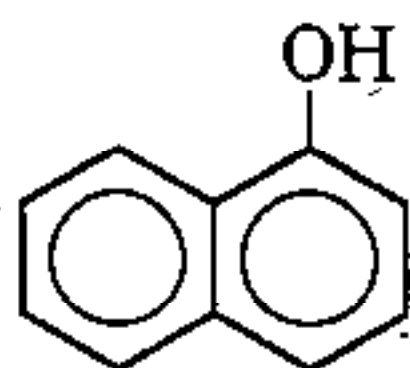
Phenyletanol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ là thành phần chính của tinh dầu hoa hồng, được dùng để sản xuất nước hoa.

Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ là chất kết tinh không màu, nóng chảy ở 41°C , sôi ở 182°C . Trong không khí, phenol bị oxi hoá, lúc đầu có màu hồng nhạt, sau tím thâm lại. Khó tan trong nước lạnh, tan nhiều trong nước nóng. Tan trong

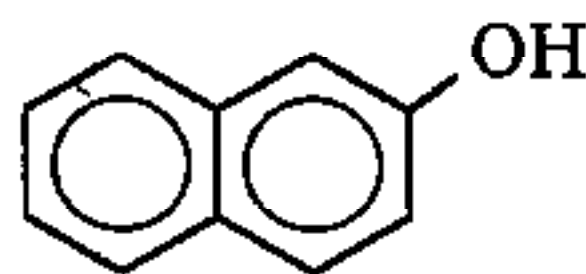
ancol, ete và benzen theo bất cứ tỉ lệ nào. Phenol độc, gây bỏng da. Phenol cho với sắt (III) clorua màu tím đặc trưng.

Phenol là một sản phẩm trung gian quan trọng của công nghiệp tổng hợp hữu cơ, dùng điều chế nhựa phenol-fomandehit, tơ sợi tổng hợp (capron, nilon), tổng hợp phẩm nhuộm, dược phẩm, các chất diệt cỏ, nhựa epoxi, v.v...

Các naphтол Quan trọng hơn cả là α -naphтол (hay 1-naphтол) và β -naphтол (hay 2-naphтол):



α -Naphтол
(t_{nc} 96°C, t_s 288°C)



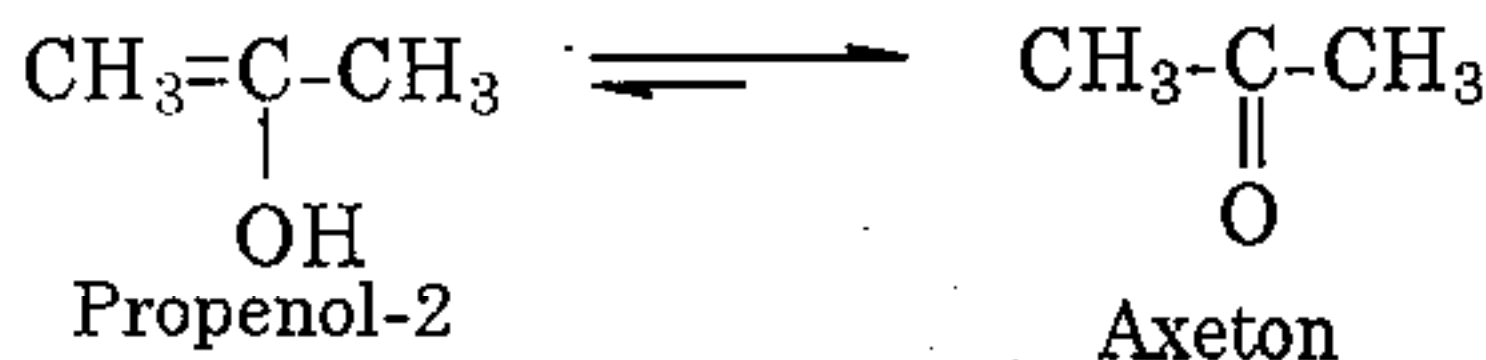
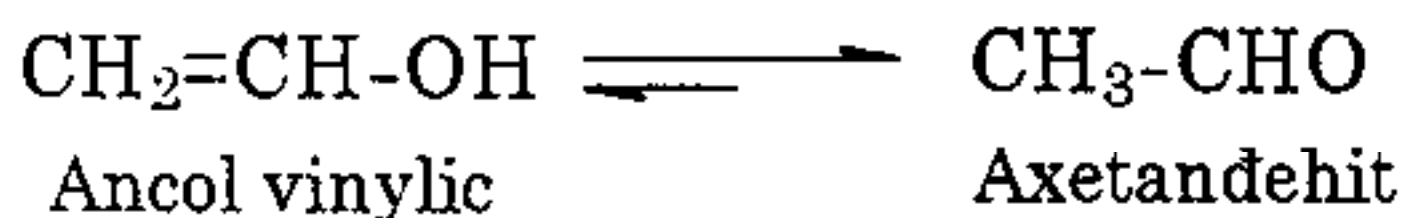
β -Naphтол
(t_{nc} 122°C, t_s 294°C)

Các naphтол và dẫn xuất được dùng nhiều trong sản xuất phẩm nhuộm.

3.3.5 Enol

Các ancol không no chỉ có một nối đôi trong phân tử phân biệt nhau về vị trí tương đối của nối đôi và nhóm hidroxyl.

Nếu nhóm hidroxyl liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon không no ta có enol. Các enol nói chung rất không bền, chúng đồng phân hoá thành hợp chất cacbonyl tương ứng theo một cân bằng. Thí dụ:



Những cân bằng trên chuyển dịch gần như hoàn toàn về bên phải, như trường hợp axeton chỉ có 0,00025% ở dạng enol.

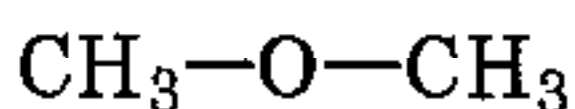
Hiện tượng đồng phân hoá giữa enol và hợp chất cacbonyl như trên là một thí dụ về *hiện tượng tautome xeto-enol*.

Tuy ancol vinylic không bền, nhưng ete như etyl vinyl ete ($\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$) và este như vinyl axetat ($\text{CH}_3-\text{CO}.\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$) lại bền, do có sự liên hợp của cặp electron p của oxi với electron π của liên kết đôi.

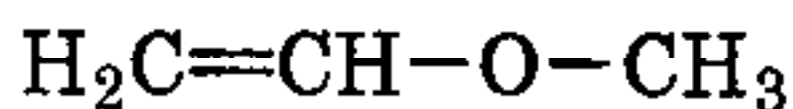
Vinyl axetat dễ trùng hợp thành polivinylaxetat, thuỷ phân tiếp theo thành polivinylancol, được dùng để sản xuất tơ tổng hợp, sơn, keo.

3.3.6 Ete

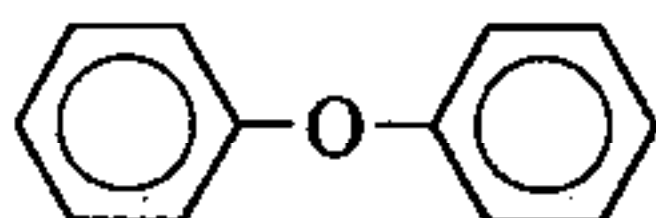
Ete có thể được coi như là các dẫn xuất của ancol và phenol được hình thành do thay thế các hiđro của ancol và phenol bởi các gốc hidrocacbon. Tên gọi của các ete được lập theo cách đặt tên của các gốc hidrocacbon trước đuôi ete. Thí dụ:



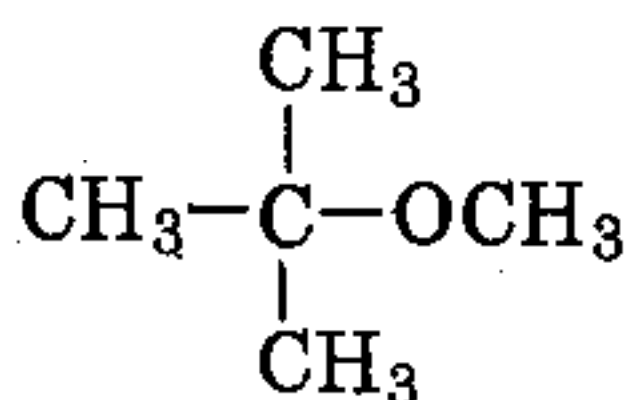
Dimetyl ete



Metyl vinyl ete



Diphenyl ete



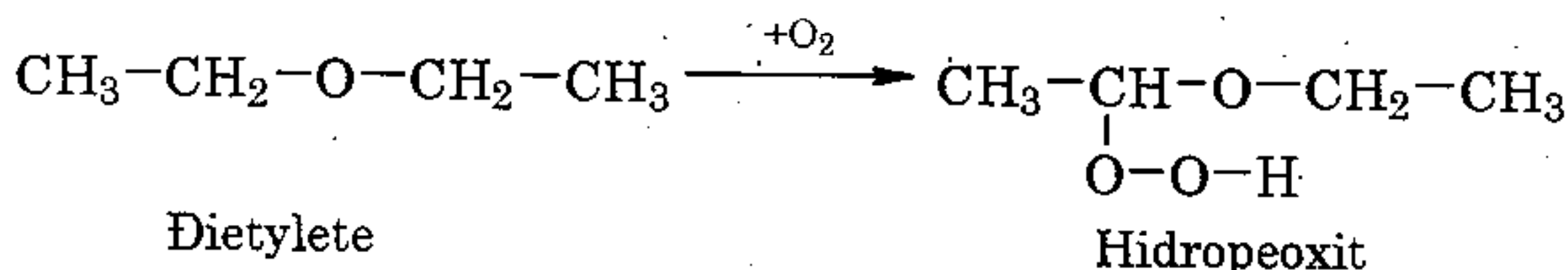
tert-Butyl metyl ete

Các ete có điểm sôi thấp hơn so với ancol có cùng khối lượng phân tử. Nguyên nhân là do giữa các phân tử ete không có liên kết hiđro như ở ancol và phenol.

Do có cặp electron chưa sử dụng trên oxi nên ete có tính nucleophin và là các bazơ yếu. Với các axit mạnh như H_2SO_4 , HClO_4 , HBr và HI , ete chuyển thành các muối oxoni kém bền.

Khả năng phản ứng của ete nhỏ hơn rất nhiều so với ancol và phenol, liên kết C-O trong ete là liên kết bền.

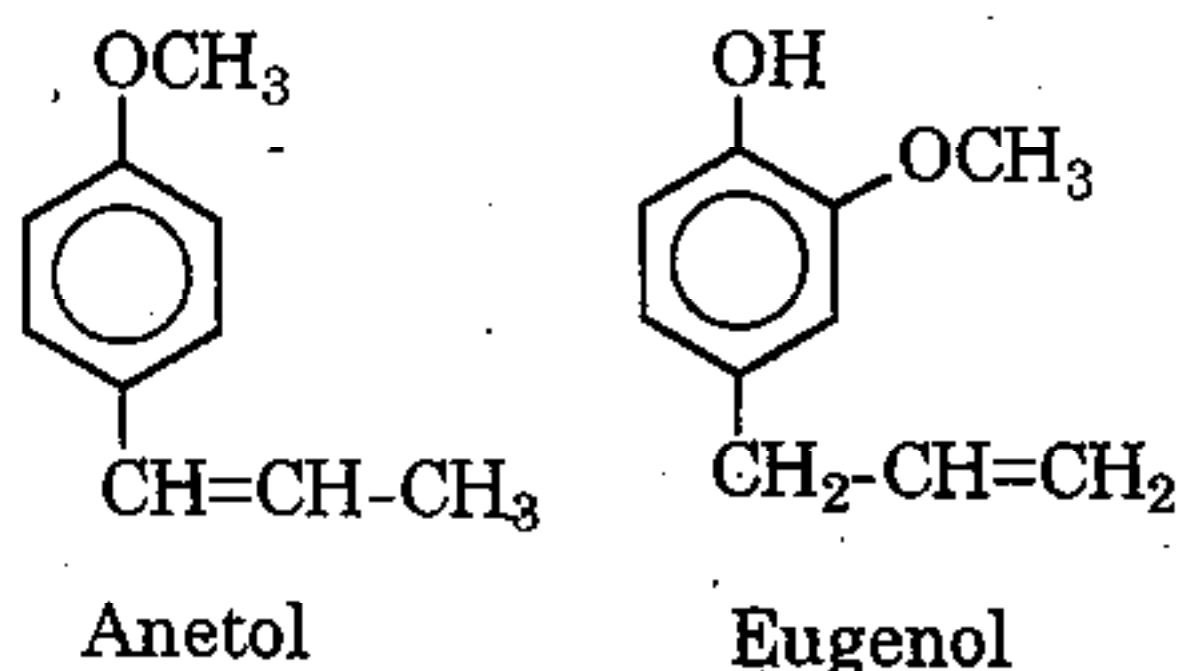
Khi giữ lâu ngoài không khí và dưới ánh sáng, ete bị oxi hoá chậm thành các *peoxit khó bay hơi*, khi chưng cất ete, các chất này có thể gây ra những vụ nổ nghiêm trọng:



Sự có mặt của peoxit có thể nhận biết căn cứ vào iot tách ra khi lắc một chút ete với dung dịch KI trong axit axetic. Loại bỏ peoxit, trước khi chưng cất, bằng cách chế hoá ete với các chất khử như Na_2SO_3 hay FeSO_4 , v.v...

Dietyl ete (gọi tắt là ete) là một dung môi thông dụng, nó còn được dùng làm chất gây mê trong giải phẫu. Khi làm việc với ete phải hết sức thận trọng, vì nó dễ bay hơi (t_s $34,6^\circ\text{C}$), dễ bắt lửa và tạo với không khí các hỗn hợp nổ.

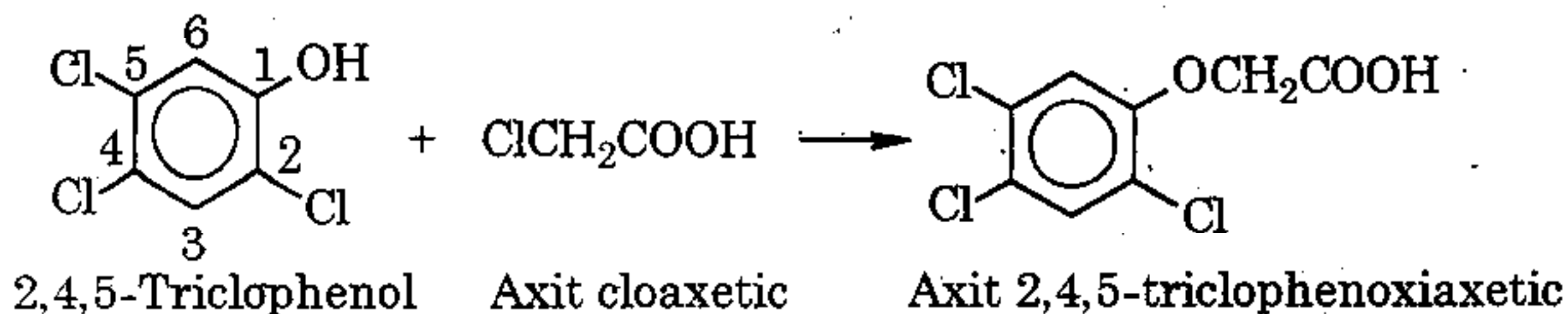
Các ete của phenol và naphtol có mùi thơm của hoa quả vì vậy chúng được dùng nhiều trong sản xuất hương liệu. Như anetol có trong tinh dầu hồi, eugenol là thành phần chủ yếu của tinh dầu hương nhu trắng, v.v...



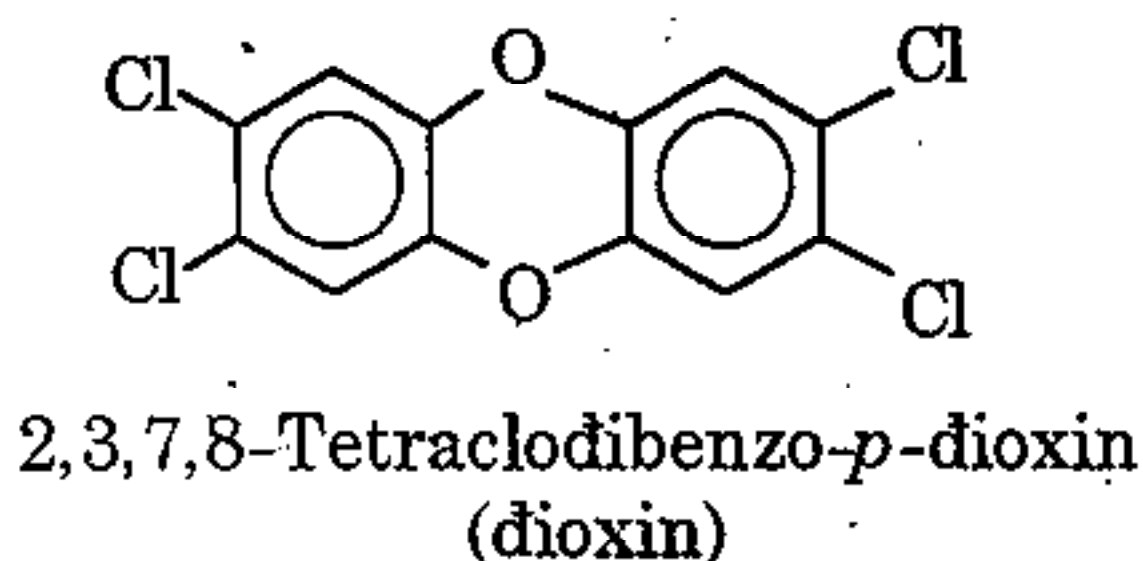
Dioxin (2,3,7,8-tetraclođibenzo-*p*-đioxin)

Chất diệt cỏ 2,4,5-T (axit 2,4,5-triclophenoxiaxetic) được điều chế

bằng cách đun nóng 2,4,5-triclophenol với axit cloaxetic và NaOH, rồi xử lý tiếp theo bằng axit loãng.



Sản phẩm phụ của phản ứng này là *chất độc diaryl ete 2,3,7,8-tetraclođibenzo-p-dioxin*, thường gọi tắt là dioxin:



Chất diệt cỏ 2,4,5-T luôn luôn có lẫn một lượng rất nhỏ dioxin. Dioxin bị phân huỷ rất chậm nên nó tích lũy dần trên đồng ruộng và gây ô nhiễm môi trường. Do đó từ lâu người ta không dùng 2,4,5-T làm chất diệt cỏ nữa.

Các thí nghiệm trên cơ thể súc vật cho thấy dioxin là một trong những chất độc nhất mà người ta biết được. Thử trên chuột, dioxin độc hơn strichnin 2000 lần và độc hơn natri xianua khoảng 150.000 lần.

Trong cuộc chiến tranh ở Việt nam quân đội Mỹ đã rải một lượng lớn chất làm rụng lá "màu da cam", còn gọi là chất độc "màu da cam" (gồm chủ yếu 2,4,5-T) có chứa chừng 2 ppm (hai phần triệu) dioxin, làm cho nhiều đồng bào và chiến sĩ ta bị nhiễm độc, gây hậu quả nghiêm trọng và lâu dài.

Bài tập

3.4 So sánh xiclohexanol và phenol về cấu trúc và tính chất hóa học.

3.5 Trong dung dịch ancol etylic và phenol có thể tồn tại những liên kết hiđro khác nhau giữa các phân tử. Hãy cho biết các liên kết hiđro đó và dạng liên kết hiđro nào bền vững hơn cả.

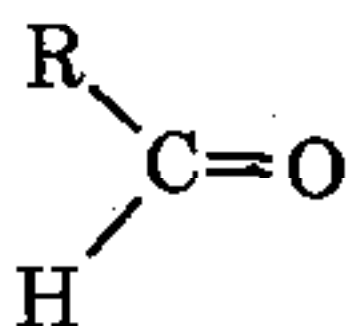
3.6 a) Viết các phương trình phản ứng (nếu xảy ra) khi cho phenol và ancol benzylic riêng rẽ tác dụng lần lượt với Na, NaOH, HBr, Br₂ (nước). Giải thích.

b*) Nêu cách điều chế các este CH₃CO.OC₆H₅ và CH₃CO.OCH₂C₆H₅ xuất phát từ C₆H₅OH, C₆H₅CH₂OH và các tác nhân cần thiết.

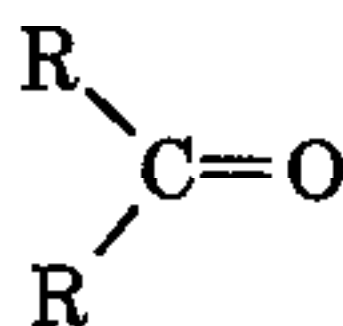
3.4 ANĐEHIT VÀ XETON (HỢP CHẤT CACBONYL)

Hợp chất cacbonyl là những hợp chất hữu cơ có chứa nhóm chức hoá trị hai $>\text{C}=\text{O}$ gọi là nhóm cacbonyl.

Nếu nhóm cacbonyl liên kết với một gốc hidrocacbon và một nguyên tử hiđro ta có anđehit, còn khi nhóm cacbonyl liên kết với hai gốc hidrocacbon ta có xeton:



Anđehit



Xeton

Các hợp chất cacbonyl còn được chia thành nhiều loại khác nhau tùy theo số lượng nhóm cacbonyl và bản chất của gốc hidrocacbon trong phân tử.

Theo số lượng nhóm cacbonyl trong phân tử ta phân biệt hợp

chất monocacbonyl: CH_3CHO , CH_3COCH_3 , hợp chất đi- và policacbonyl: CHOCHO , $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, v.v...

Theo bản chất gốc hidrocarbon ta có hợp chất cacbonyl no: xiclohexancacboxandehit $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CHO}$, dietyl xeton $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$; hợp chất cacbonyl thơm: benzandehit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, axetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$; hợp chất cacbonyl không no: acrolein $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$.

3.4.1 Tính chất vật lý

Khác với ancol, trong phân tử andehit và xeton không có nguyên tử hidro linh động, cho nên chúng tồn tại ở trạng thái không cộng kết (vì không có liên kết hidro) và có nhiệt độ sôi thấp hơn đáng kể so với các ancol tương ứng. Andehit fomic là chất khí ở điều kiện thường, các andehit và xeton thấp là chất lỏng, cao là chất rắn (bảng 3.4).

Bảng 3.4 Hằng số vật lý của một số hợp chất monocacbonyl.

Tên hợp chất		Công thức	$t_{nc} \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_s \text{ } ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Metanal	(fomandehit)	HCHO	-92,0	-21,0	0,815
Etanal	(axetandehit)	CH_3CHO	-	21,0	0,780
Butanal	(butirandehit)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	123,5		
Propenal	(acrolein)	$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	-99,0	75,7	0,817
Propanon	(axeton)	CH_3COCH_3	-87,0	52,0	0,841
Benzandehit		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	-95,0	56,5	0,792
Axetophenon	(metyl phenyl xeton)	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	-26,0	179,0	1,042
Benzophenon	(diphenyl xeton)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	19,7	202,3	1,026
			49,0	306,0	1,098

Những chất đầu dãy như fomandêhit, axetandêhit, axeton tan vô hạn trong nước, còn các đồng đẳng cao hơn chỉ tan ít hoặc không tan.

Các andêhit thấp có mùi hắc, các hợp chất từ C_3 đến C_6 có mùi khó chịu, andêhit cao có mùi hoa quả và được dùng trong công nghiệp hương liệu.

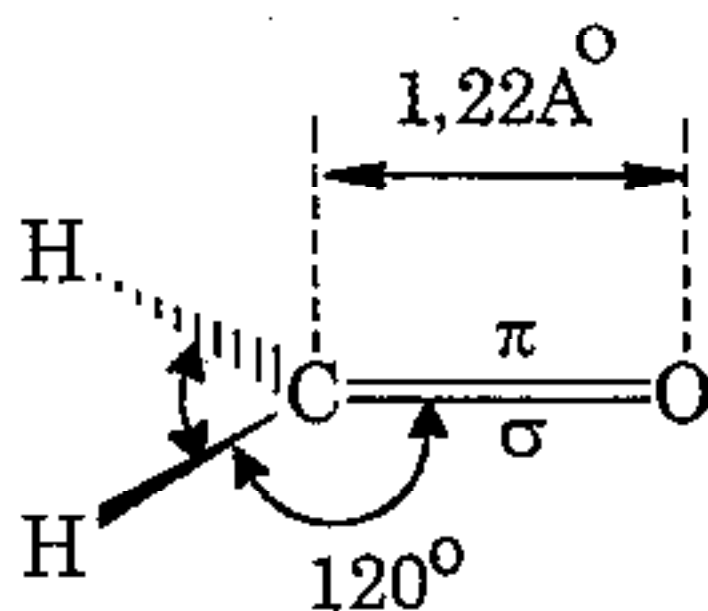
Trong phổ hồng ngoại, nhóm cacbonyl của andêhit và xeton hấp thụ mạnh ở vùng $1650-1750\text{ cm}^{-1}$. Nhưng khi có sự liên hợp giữa nhóm cacbonyl và vòng thơm hoặc nối đôi $C=C$, số sóng đó giảm đi.

Trong phổ tử ngoại, nhóm cacbonyl có cực đại hấp thụ ở gần 270 nm . Sự hấp thụ này gắn liền với bước nhảy $n-\pi^*$ của cặp electron chưa sử dụng trên oxi. Cường độ của vạch hấp thụ này rất nhỏ.

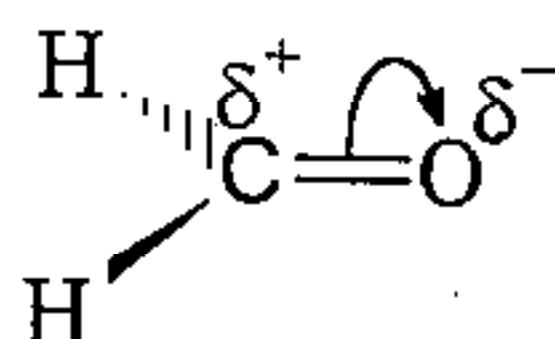
3.4.2 Tính chất hóa học

1. Đặc điểm của nhóm cacbonyl

Trong các phân tử andêhit và xeton, nguyên tử cacbon của nhóm cacbonyl ở trạng thái lai hoá sp^2 với các góc hoá trị 120° . Hai nguyên tử cacbon và oxi, nối với nhau bằng một liên kết σ và một liên kết π :



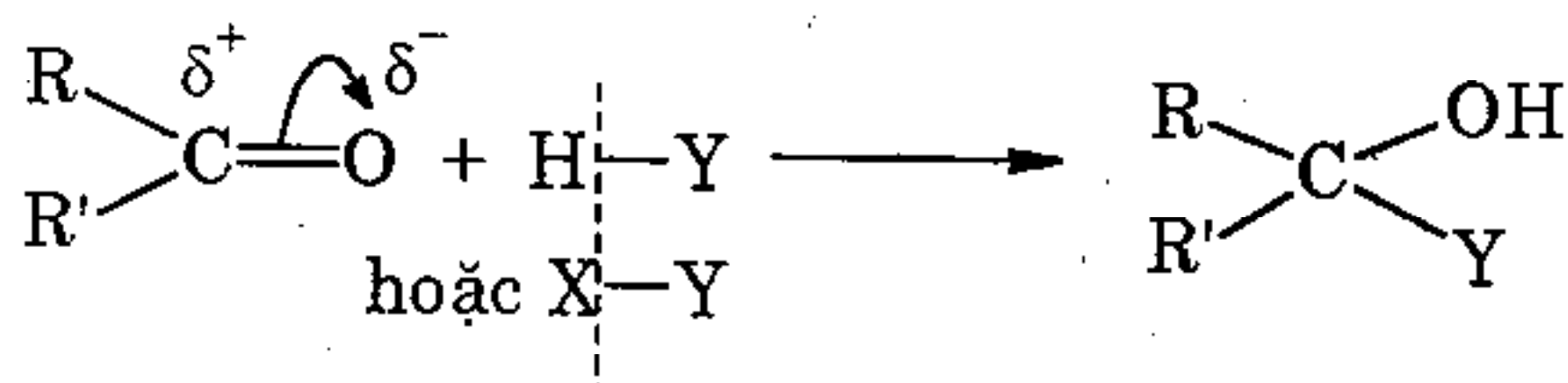
Liên kết $C=O$ luôn luôn phân cực về phía oxi vì oxi có độ âm điện lớn hơn cacbon. Sự phân cực đó biểu hiện ở giá trị momen lưỡng cực khá lớn của nhóm $C=O$ ($\sim 2,7D$):



Những phản ứng của hợp chất cacbonyl rất phong phú và gồm ba loại chính: phản ứng cộng ở nhóm cacbonyl (cộng đơn thuần và cộng có kèm theo phản ứng tách); phản ứng thế ở gốc hiđrocacbon và phản ứng oxi hoá-khử.

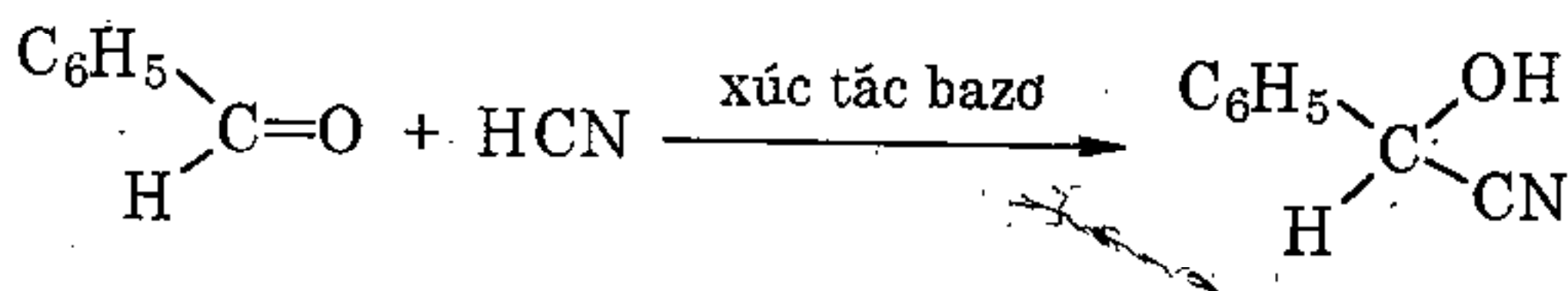
2. Phản ứng cộng nucleophin

Hợp chất cacbonyl có thể phản ứng với nhiều tác nhân nucleophin khác nhau tạo thành sản phẩm cộng theo sơ đồ tổng quát sau:

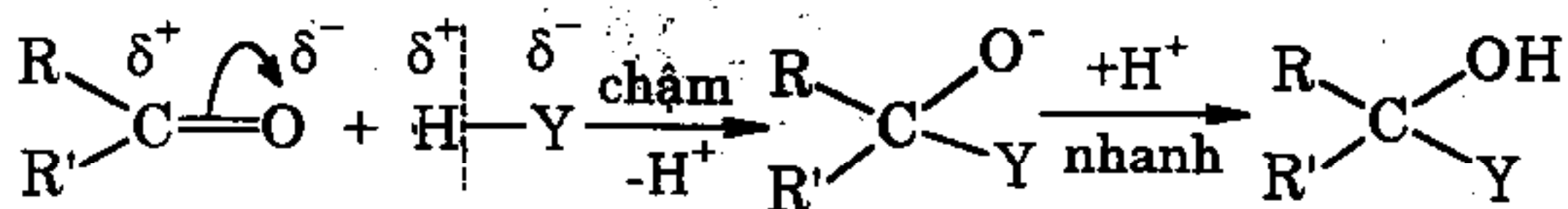


trong đó HY là H-OH, H-OC₂H₅, H-CN, HSO₃Na, v.v..., còn XY thường là các hợp chất cơ kim như CH₃MgBr, CH≡CNa, v.v...

Thí dụ:



Phản ứng gồm hai giai đoạn: giai đoạn cộng phần mang điện âm của tác nhân vào nguyên tử cacbon mang điện dương của nhóm cacbonyl (chậm) và giai đoạn proton hoá sản phẩm trung gian (nhanh):

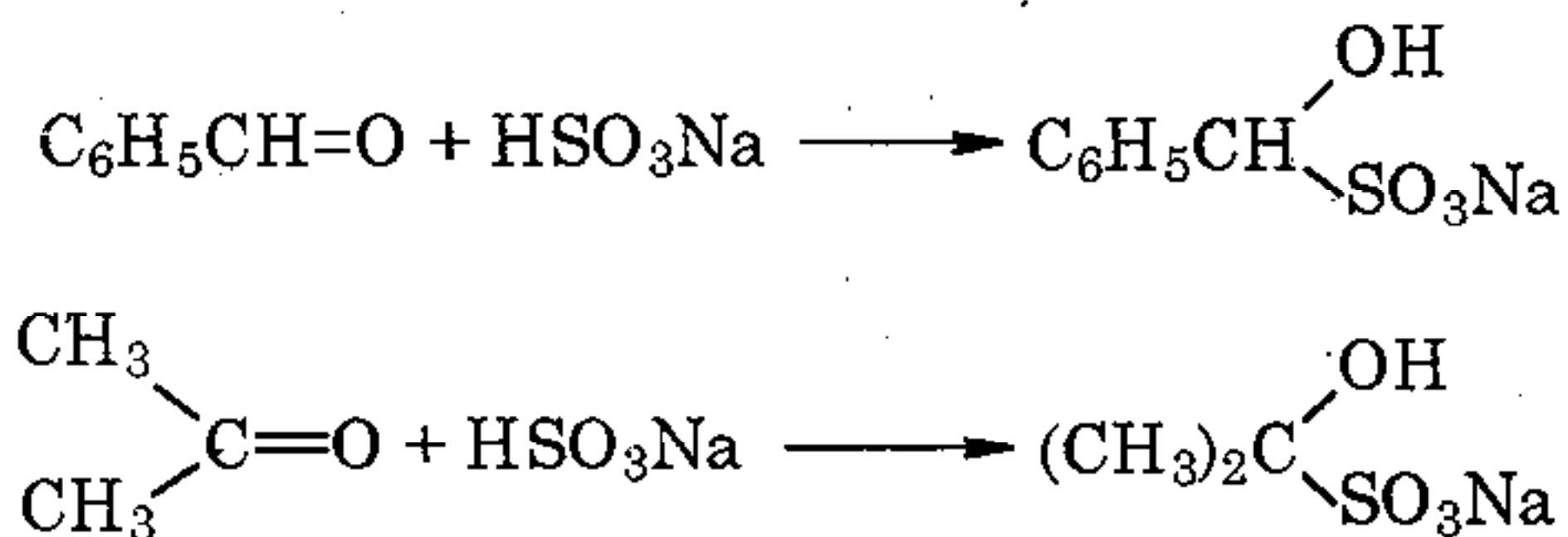


Vì giai đoạn chậm quyết định tốc độ của toàn bộ phản ứng cộng là sự tấn công của tác nhân nucleophin cho nên ta gọi là phản ứng cộng nucleophin, kí hiệu A_N .

Khả năng phản ứng phụ thuộc vào điện tích dương ở nguyên tử cacbon của nhóm cacbonyl, vì thế gốc nối với nhóm cacbonyl có hiệu ứng $-I$ làm tăng khả năng phản ứng, gốc có hiệu ứng $+I$ làm giảm khả năng phản ứng và xeton nói chung kém hoạt động hơn so với các andehit:



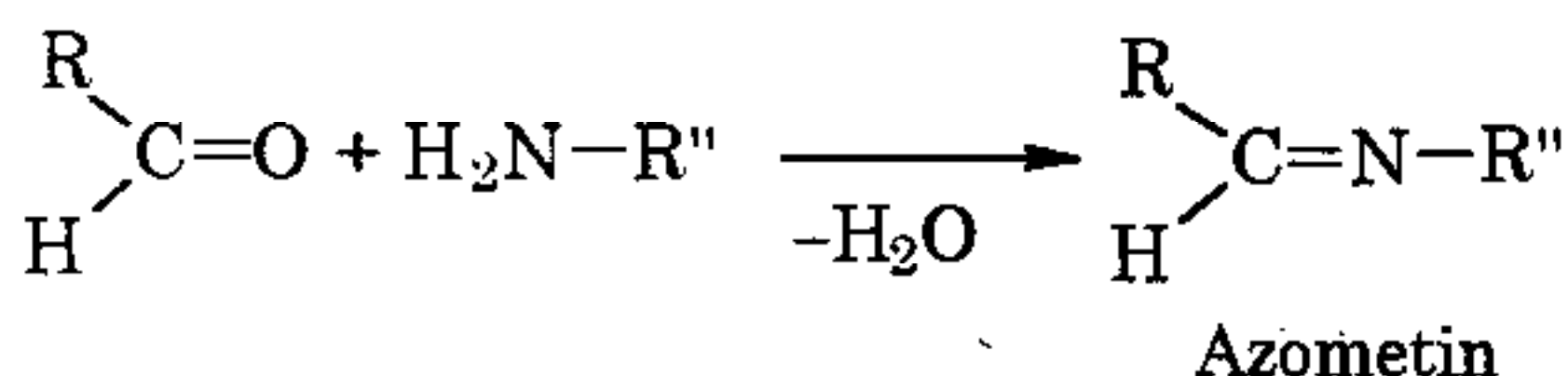
Andehit và metylxeton tác dụng với natri hidrosunfit (dung dịch đậm đặc trong nước) tạo thành sản phẩm cộng ở trạng thái tinh thể gọi là *hợp chất cộng hidrosunfit*. Thí dụ:



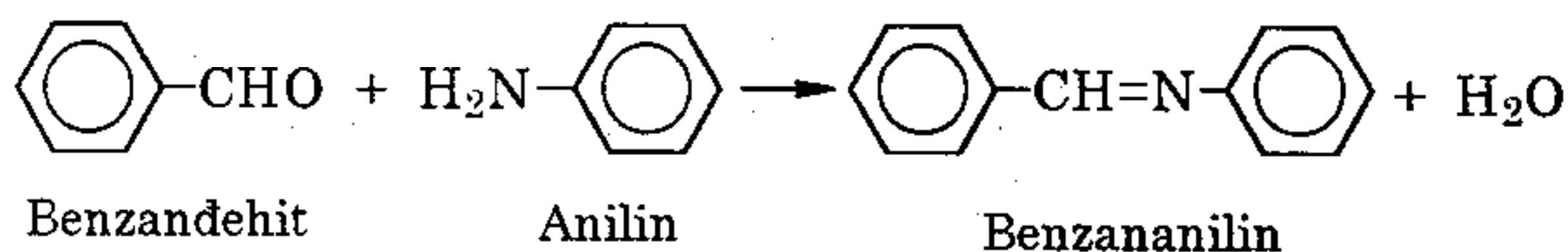
Hợp chất cộng hidrosunfit dễ bị dung dịch axit phân tích thành hợp chất cacbonyl ban đầu và SO_2 . Vì vậy phản ứng cộng hidrosunfit được dùng để tách các andehit (hoặc xeton) ra khỏi hỗn hợp với các chất khác không tham gia phản ứng cộng này.

3. Phản ứng thế oxi của nhóm cacbonyl (phản ứng cộng có kèm theo tách)

Các dẫn xuất một lần thế của amoniac $R''\text{-NH}_2$ tác dụng tương đối dễ dàng với anđehit tạo ra sản phẩm ngưng tụ có chứa nhóm azometin -CH=N- :

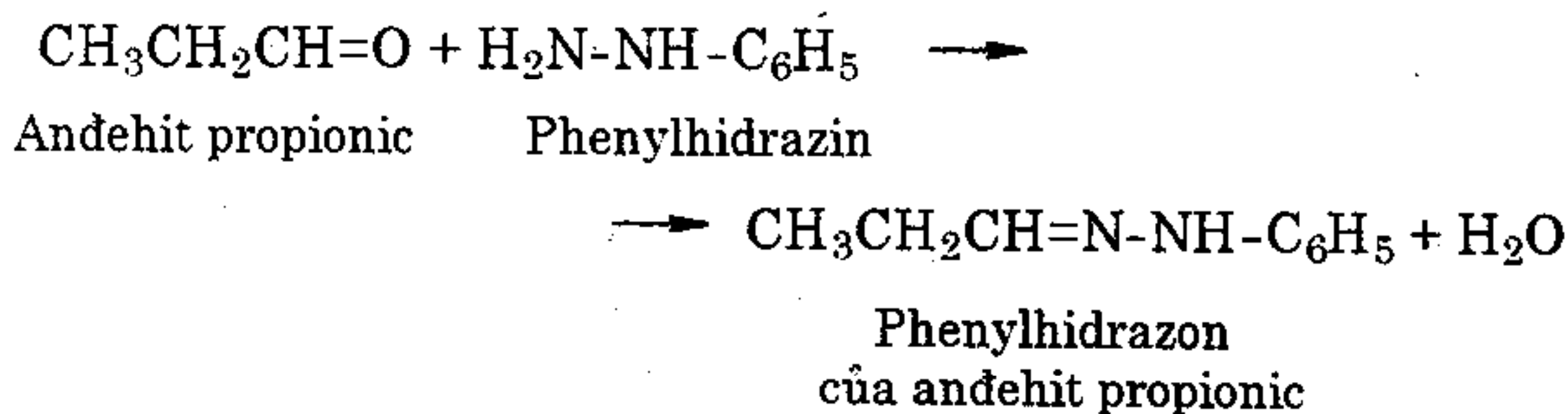


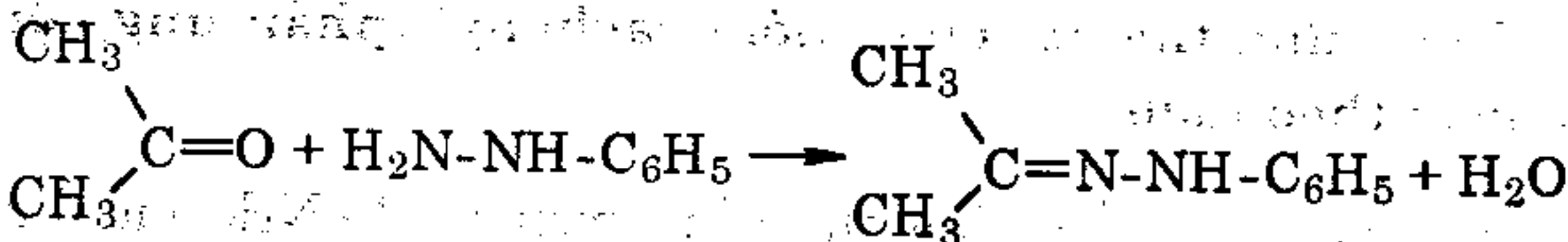
Thực chất đây là phản ứng cộng nucleophin vào nhóm cacbonyl, tạo ra sản phẩm trung gian rất không bền và bị tách nước ngay thành sản phẩm ngưng tụ hay là sản phẩm thế nguyên tử oxi của nhóm cacbonyl. Thí dụ benzandehit phản ứng với anilin tạo thành benzanilin :



Trong nhiều trường hợp, azometin là những chất kết tinh và được dùng để phân lập, tinh chế và nhận biết các anđehit.

Anđehit và xeton phản ứng với phenylhidrazin tạo thành các phenylhidrazon:





Phenylhidrazin

Phenylhidrazon của axeton

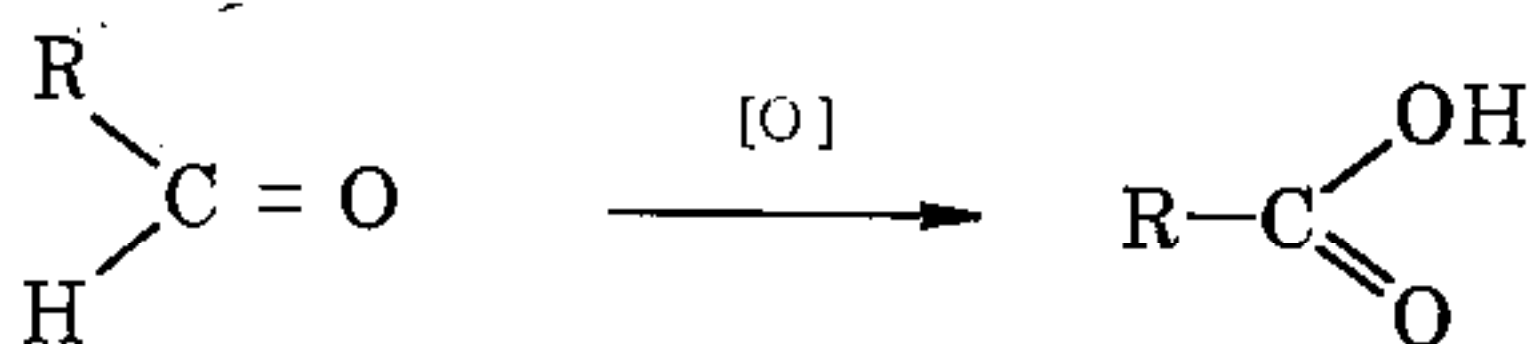
4. Phản ứng khử

Khử andehit thu được ancol bậc một, khử xeton thu được ancol bậc hai (x. 3.3.3).

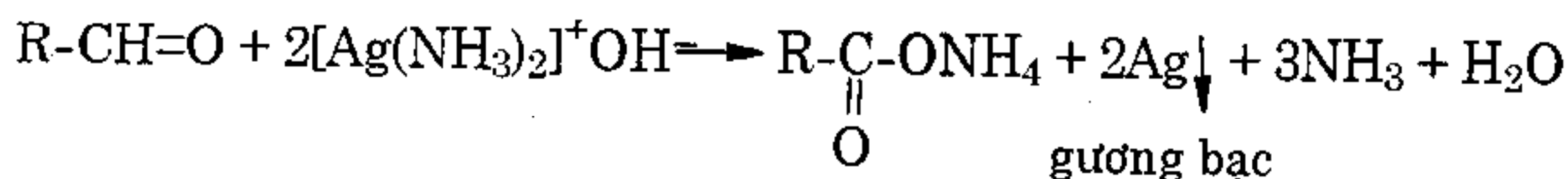
5. Phản ứng oxi hoá

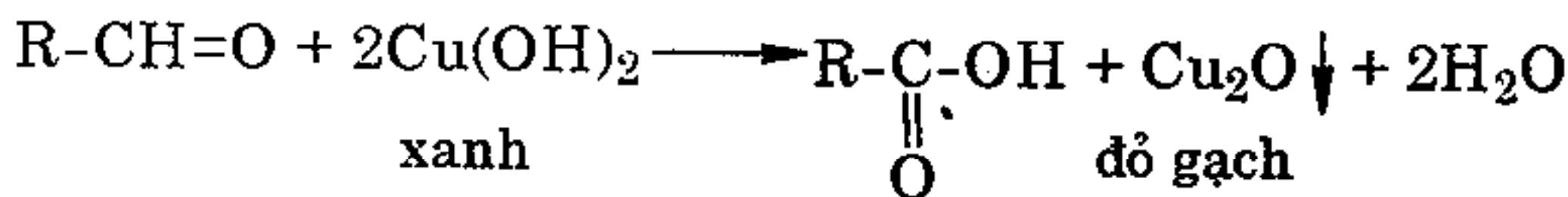
Andehit và xeton xử sự rất khác nhau đối với các chất oxi hoá.

Andehit có thể dễ dàng bị oxi hoá bởi các chất oxi hoá mạnh như kali bicromat, kali pemanganat, hoặc các chất oxi hoá yếu như thuốc thử Tolen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{OH}^-$, thuốc thử Felinh (phức của Cu^{2+} với ion tetrat), v.v... Sơ đồ chung của các phản ứng oxi hoá là như sau:



Các phản ứng oxi hoá bằng phức của Ag^+ hoặc Cu^{2+} là những phản ứng đặc trưng thường được dùng để nhận biết nhóm chức andehit:





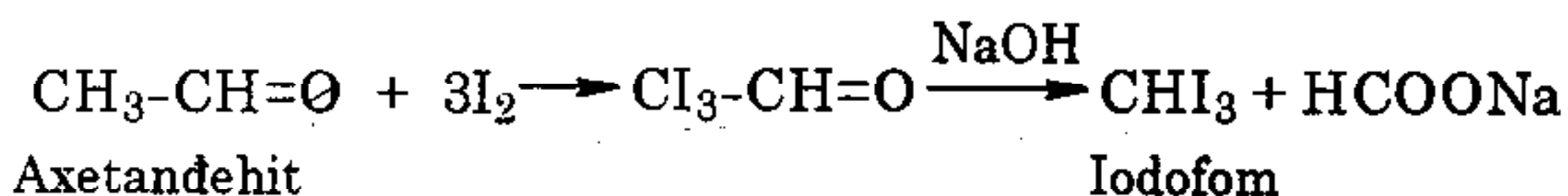
Phản ứng oxi hoá bằng phức bạc-amoniac còn được dùng để tráng gương, tráng phích nước.

Andehit nói chung dễ tham gia phản ứng tự oxi hoá khi tiếp xúc với không khí, để chuyển thành axit. Khác với andehit, xeton chỉ bị oxi hoá khi đun nóng với các chất oxi hoá mạnh và phân tử bị đứt ra ở hai bên nhóm cacbonyl tạo thành hỗn hợp các axit cacboxylic.

6. Phản ứng thế ở gốc hiđrocacbon

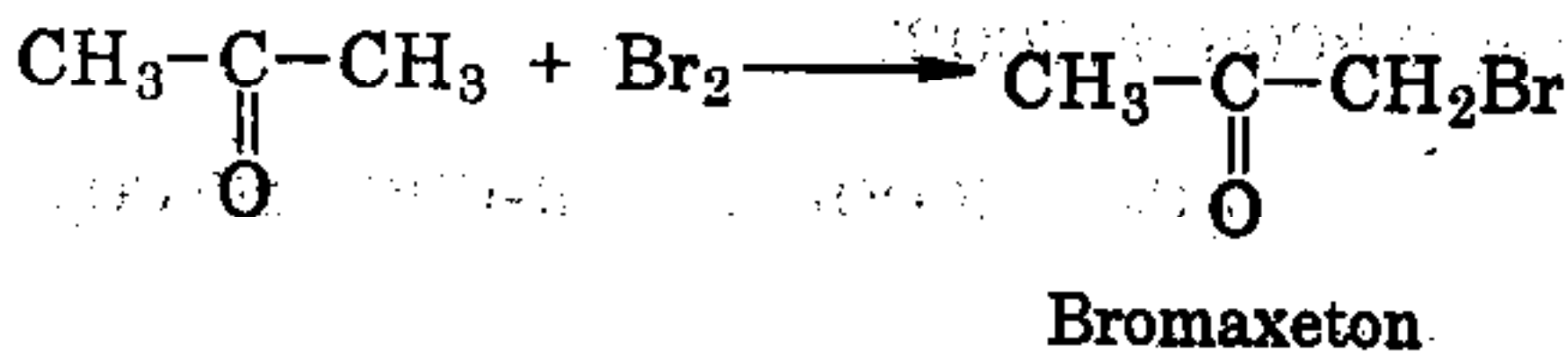
a) Phản ứng với sự tham gia của nguyên tử hydro ở vị trí α

Thí dụ:



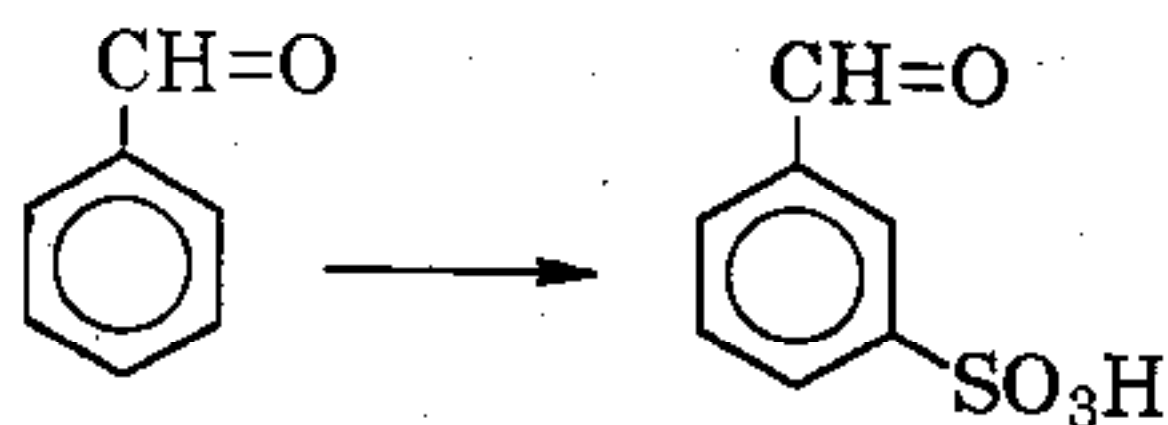
Phản ứng này được dùng để tổng hợp các haloform (clorofom, bromofom, iodoform) và để xác định sự có mặt của các nhóm $\text{CH}_3\text{CO}-$ và $\text{CH}_3\text{CHOH}-$ trong các phân tử hữu cơ.

Nguyên tử H_{α} của xeton cũng dễ bị clo hoá và brom hoá:



b) Phản ứng thế ở vòng thơm

Nhóm cacbonyl là nhóm phản hoạt hoá và định hướng *meta* trong phản ứng thế electrophin vào vòng thơm:

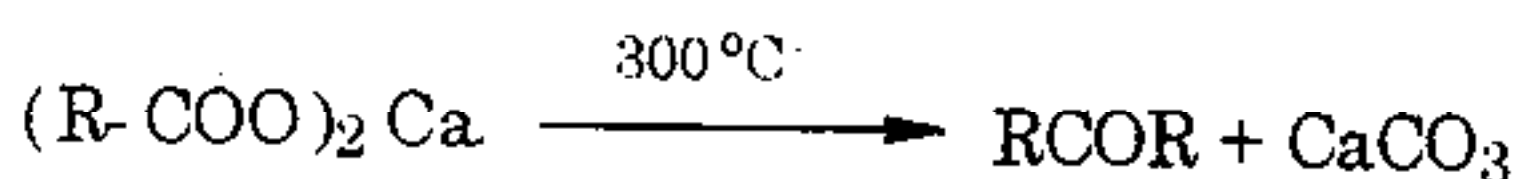


3.4.3 Phương pháp điều chế

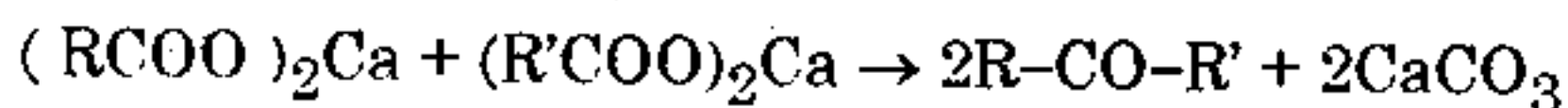
1. Dehidro hoá hoặc oxi hoá ancol bậc một cho andehit và ancol bậc hai cho xeton (x. 3.3.2).

2. Nhiệt phân muối của axit cacboxylic (Piria, 1856)

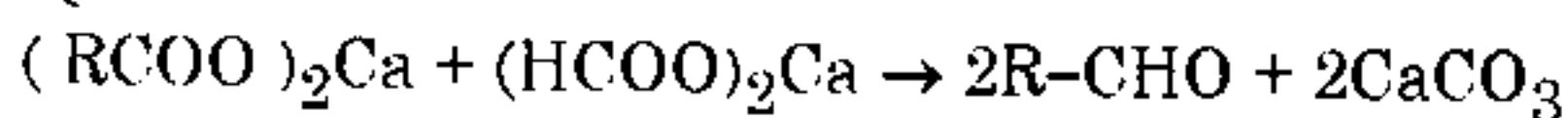
Khi chưng khan muối canxi hoặc muối bari của axit cacboxylic ta được hợp chất cacbonyl theo sơ đồ:



Thí dụ nhiệt phân canxi axetat sinh ra axeton. Phương pháp này cũng có thể được dùng để điều chế những xeton không đối xứng (nếu dùng hỗn hợp muối canxi của hai axit cacboxylic khác nhau) hoặc điều chế những andehit (nếu một trong hai muối được dùng là canxi fomiat):



sản phẩm phụ là RCOR và R'COR'.



sản phẩm phụ là R-CO-R.

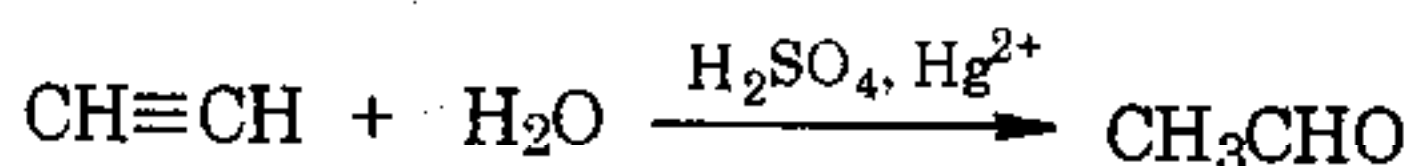
Trong công nghiệp người ta cho hơi của các axit cacboxylic đi qua chất xúc

tác (MnO , TiO_2 , ThO_2 , ...) ở 300°C , và tùy theo cấu trúc của các axit mà ta nhận được andehit hoặc xeton.

3. Đi từ hidrocarbon

a) Oxi hoá anken bằng oxi của không khí với sự có mặt của chất xúc tác. Phương pháp được ứng dụng trong công nghiệp để sản xuất CH_3CHO từ etilen (x.2.2.3).

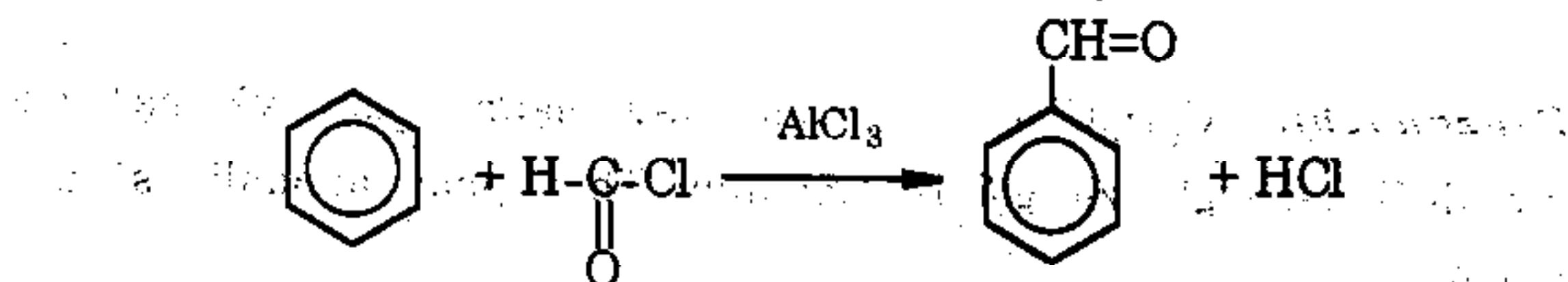
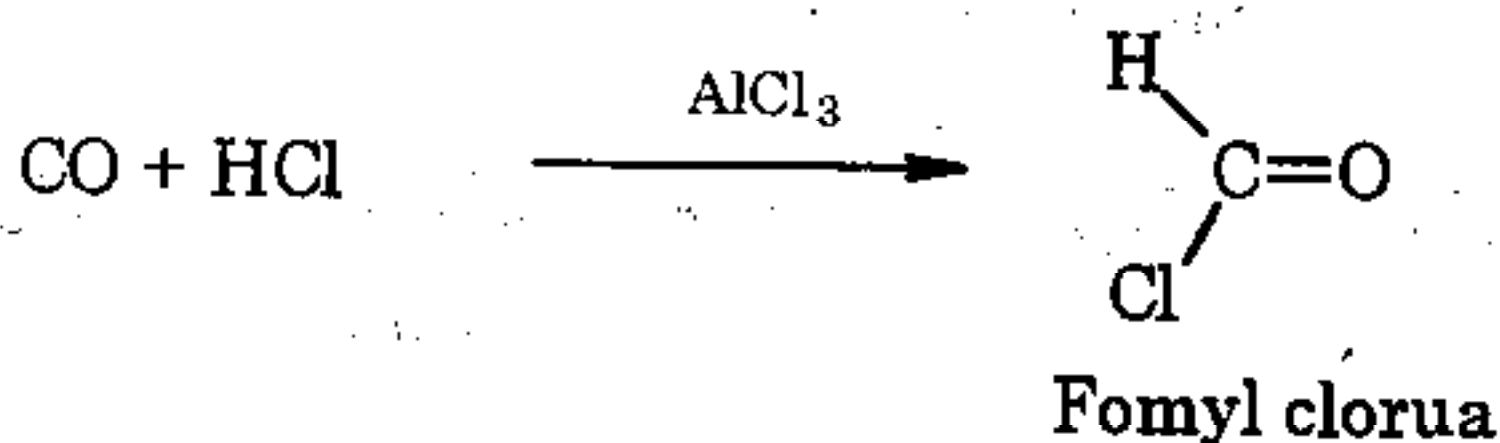
b) Hidrat hoá ankin tạo ra axetandehit (từ axetilen) và xeton (từ đồng đẳng của axetilen):



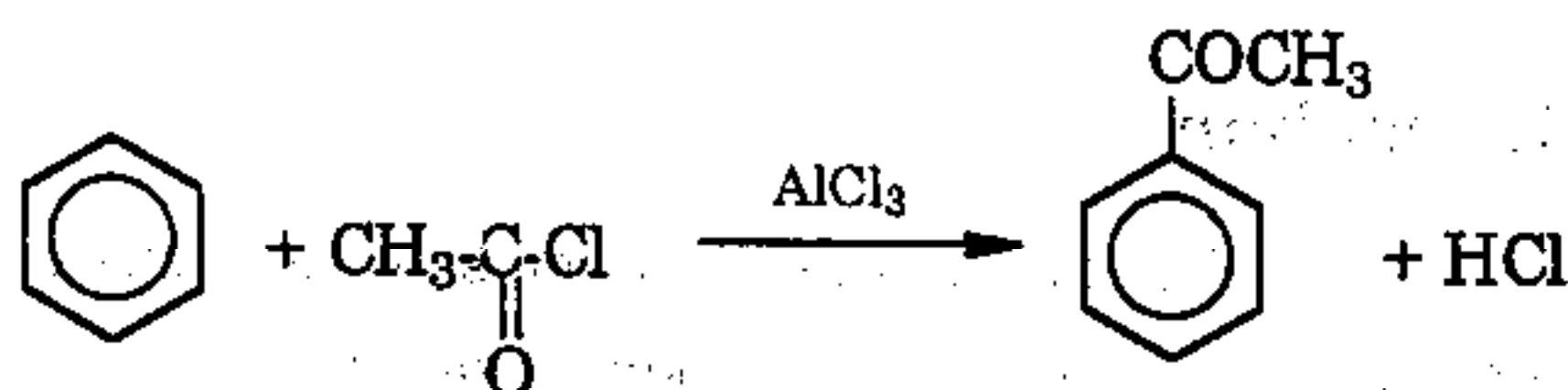
4. Phương pháp tổng hợp andehit và xeton thơm

a) Fomyl hoá aren (phương pháp Gattecman-Kôc)

Cho khí CO và HCl tác dụng với aren, có mặt chất xúc tác AlCl_3 ta được andehit thơm:



b) Axyl hoá aren theo Friden-Crap cho xeton

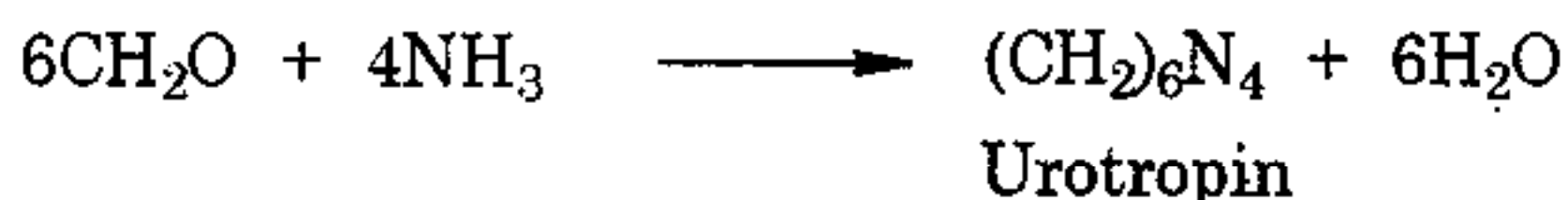


3.4.4 Giới thiệu các chất tiêu biểu

Fomandehit, HCHO được tạo thành với lượng rất nhỏ khi đốt cháy không hoàn toàn nhiều chất hữu cơ như gỗ, đường, hidrocarbon, v.v... Vì vậy trong khói bếp thường có chút ít fomandehit, góp phần làm cho khói bếp có tính sát trùng.

Trong công nghiệp, fomandehit được điều chế từ metanol hoặc từ metan. Dung dịch 30–40% fomandehit trong nước gọi là *fomon* hay *fomalin*.

Fomandehit là chất khí, có mùi xốc; fomandehit độc, dùng để tẩy uế, sát trùng. Bảo quản các mẫu giải phẫu. Fomandehit phản ứng với amoniac tạo thành hexametylentetramin (urotropin):

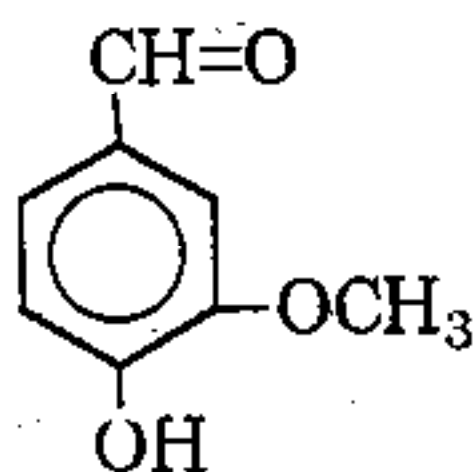


Fomandehit được dùng nhiều làm chất dẻo phenol–fomandehit (nhựa bakelit).

Benzandehit, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ có trong dầu hạnh nhân và hạt đào, mận, v.v... dưới dạng glicozit gọi là amidalin. Thủy phân amidalin sẽ được benzandehit.

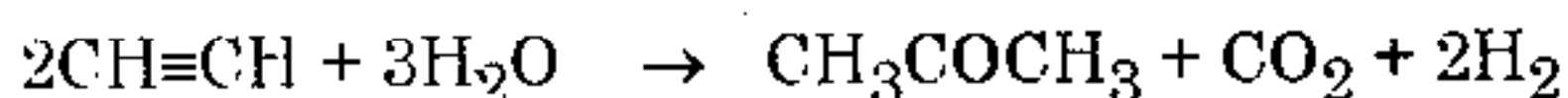
Trong công nghiệp, benzandehit được điều chế từ benzylden clorua (thủy phân bằng kiềm), benzyl clorua (thủy phân oxi hoá), v.v...

Benzandehit là chất lỏng không màu, sôi ở 180°C , có mùi thơm đặc trưng. Benzandehit dùng để tổng hợp chất màu và chất thơm. Vanilin là một dẫn xuất của benzandehit.



Vanilin
(4-Hidroxi-3-metoxibenzandehit)

Axeton, CH_3COCH_3 , được điều chế trong công nghiệp theo nhiều cách khác nhau: cất khan gỗ, cất khan canxi axetat, nhiệt phân axit axetic, v.v... Đáng chú ý là phương pháp đi từ axetilen và nước, với sự có mặt của chất xúc tác ZnO ở 400°C :



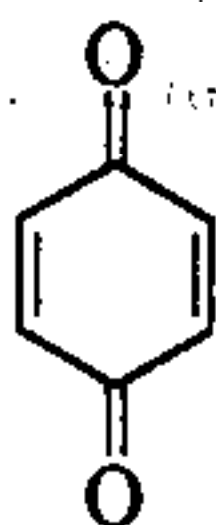
Axeton là chất lỏng không màu, sôi ở $56,5^{\circ}\text{C}$, tan vô hạn trong nước, dùng làm dung môi trong tổng hợp hữu cơ, trong sản xuất tơ nhân tạo, gielatin hoá nitrat xenlulozơ trong sản xuất thuốc súng không khói.

Xinamandehit, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CH=O}$, là chất lỏng, sôi ở 252°C , là thành phần chính của dầu quế và là chất gây nên mùi thơm của dầu này.

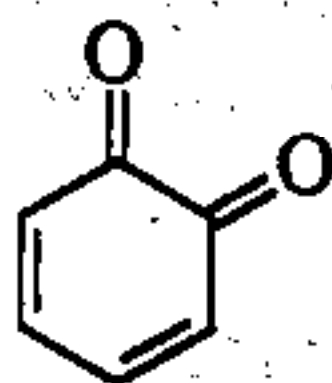
Xitral, $(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CHO}$, có trong nhiều loại tinh dầu, đặc biệt trong tinh dầu chanh, và có mùi dễ chịu.

3.4.5 Quinon

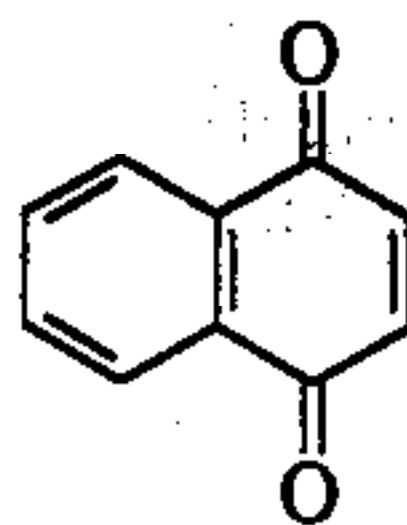
Khi oxi hoá một số điphenol ta được những đixeton vòng, liên hợp, gọi chung là quinon.



1,4-Benzoquinon
(*p*-Benzoquinon)
Vàng chanh
 $t_{nc} 116^{\circ}\text{C}$

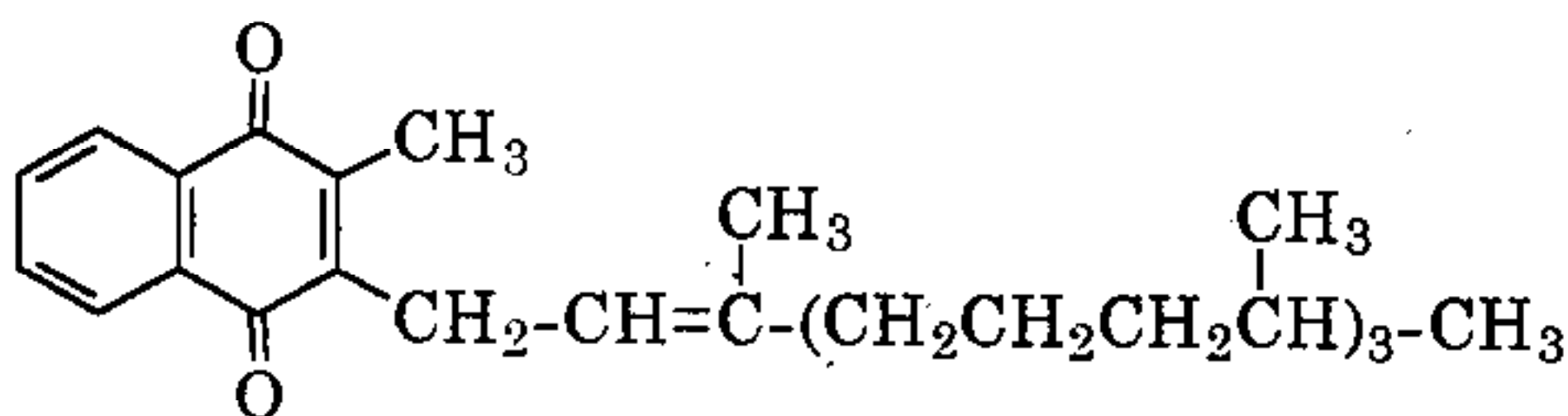


1,2-Benzoquinon
(*o*-Benzoquinon)
Đỏ
phân huỷ ở 60°C



1,4-Naphtoquinon
(*p*-Naphtoquinon)
Vàng
 $t_{nc} 125^{\circ}\text{C}$

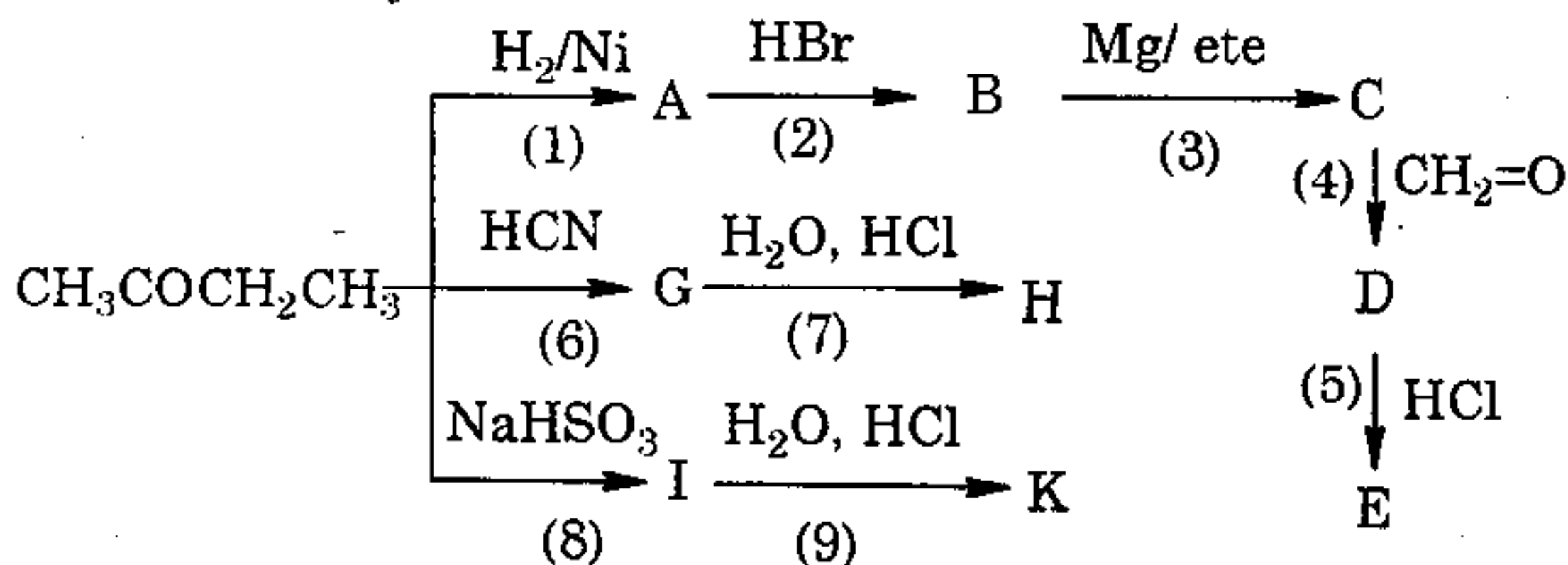
Một số dẫn xuất của *p*-quinon có vai trò quan trọng trong nhiều quá trình hoá sinh. Thí dụ các vitamin nhóm K (các vitamin cầm máu). Vitamin K có trong cỏ xanh, lá cây và rau. Vitamin K_1 (2-metyl-3-phityl-1,4-naphtoquinon) là chất dầu màu vàng.



Vitamin K_1

Bài tập

3.7 Cho sơ đồ chuyển hoá :



a) Viết công thức cấu tạo của các sản phẩm trên sơ đồ.

b) Nêu cơ chế của phản ứng (6).

3.8 Sắp xếp các hợp chất cacbonyl sau đây theo thứ tự tăng dần khả năng phản ứng (6) nêu ở sơ đồ trên:

a) $\text{CH}_3\text{-CH=O}$;

b) CH_3COCH_3 ;

c) $\text{CCl}_3\text{-CH=O}$;

d) HCH=O .

3.5 AXIT CACBOXYLIC VÀ DẪN XUẤT

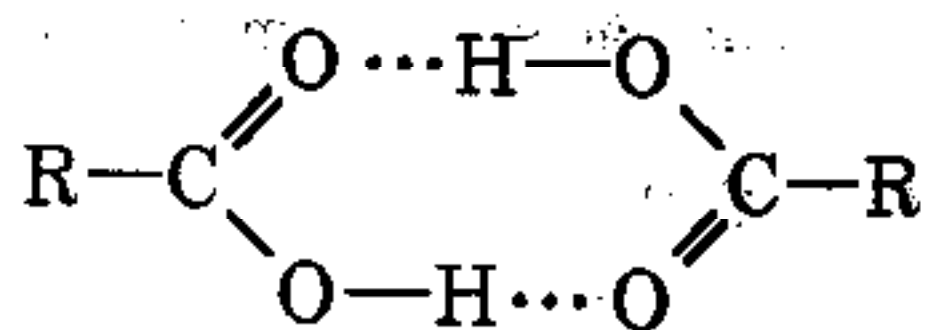
Axit cacboxylic là những hợp chất hữu cơ có nhóm cacboxyl -COOH đính vào gốc hidrocacbon.

Tùy theo cấu tạo của gốc hidrocacbon, người ta phân chia ra thành axit cacboxylic no $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$, axit không no $\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$, $\text{CH}\equiv\text{C-COOH}$ và axit thơm $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

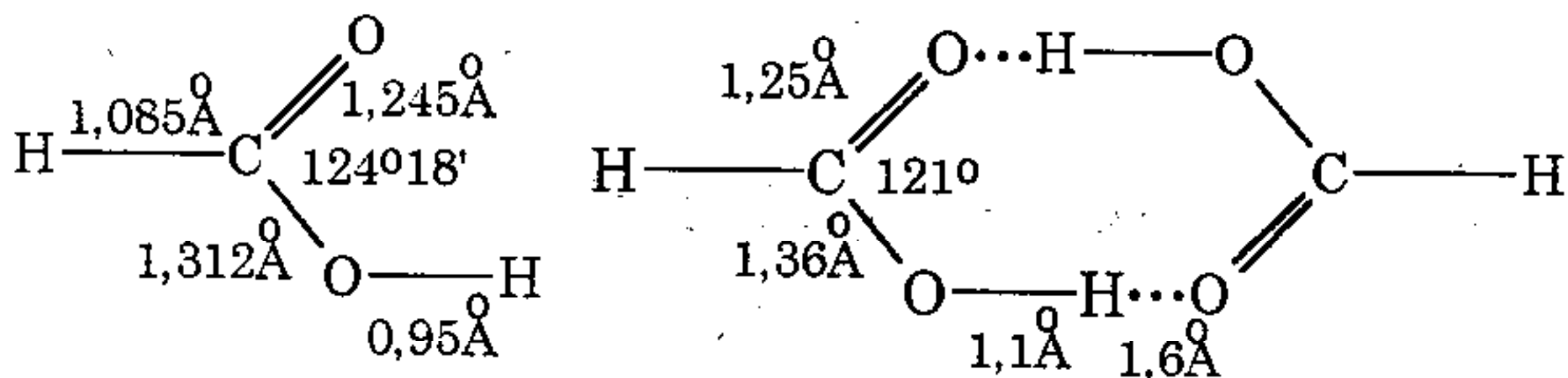
Ngoài ra, nếu trong phân tử có một nhóm cacboxyl ta gọi là axit monocacboxylic CH_3COOH , có hai nhóm cacboxyl là axit dicacboxylic $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$, có ba nhóm cacboxyl là axit tricacboxylic $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$.

3.5.1 Tính chất vật lý của axit cacboxylic

Tính chất vật lý của axit cacboxylic phụ thuộc rất nhiều vào sự cộng kết các phân tử do liên kết hiđro gây nên. Liên kết hiđro ở axit cacboxylic bền hơn ở ancol vì nhóm O-H phân cực mạnh hơn; axit cacboxylic thường tạo ra những đime vòng:



Bằng phương pháp vật lý hiện đại (thí dụ nhiễu xạ Rơnghen) người ta đã xác định được góc hoá trị và độ dài các liên kết trong đime cũng như trong monome của axit. Thí dụ: trường hợp axit fomic:



Sự có mặt của liên kết hiđro giữa hai phân tử làm cho axit cacboxylic có nhiệt độ sôi cao hơn cả nhiệt độ sôi của ancol tương ứng.

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

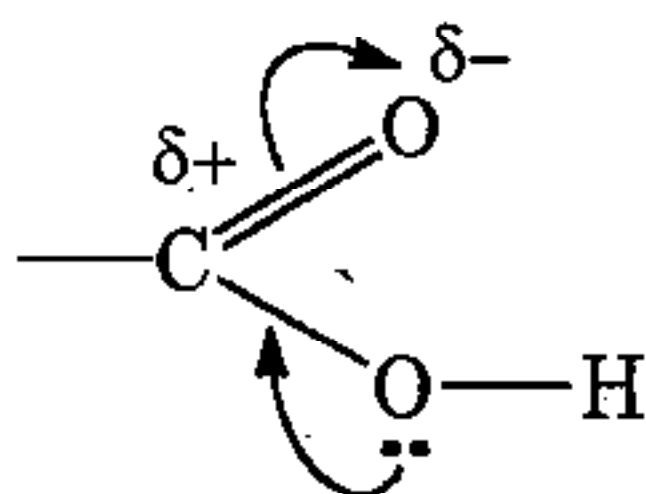
Trong khi nhiệt độ sôi của axit monocacboxylic no mạch không nhánh tăng dần đều theo số lượng nguyên tử cacbon, thì nhiệt độ nóng chảy của chúng lại tăng một cách luân phiên theo “đường răng cưa”, tức là mỗi đồng đẳng với số nguyên tử cacbon chẵn nóng chảy ở nhiệt độ cao hơn hai đồng đẳng với số nguyên tử cacbon lẻ ở hai bên (x. bảng 3.5). Sự luân phiên như thế là do sự khác nhau về cấu trúc tinh thể của các axit.

Các axit cacboxylic thấp tan tốt trong nước (từ $C_1 \div C_3$), các axit cao hơn chỉ tan hạn chế và bắt đầu từ axit C_{12} có thể coi như hoàn toàn không tan.

Trong phổ hồng ngoại, axit cacboxylic có hai cực đại hấp thụ đặc trưng, một ở 3000 cm^{-1} là dao động liên kết hiđro của nhóm OH cacboxyl, còn vạch kia thuộc về dao động của nhóm C=O cacbonyl ở vùng $1700\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ giống như anđehit và xeton.

3.5.2 Tính chất hóa học của axit cacboxylic

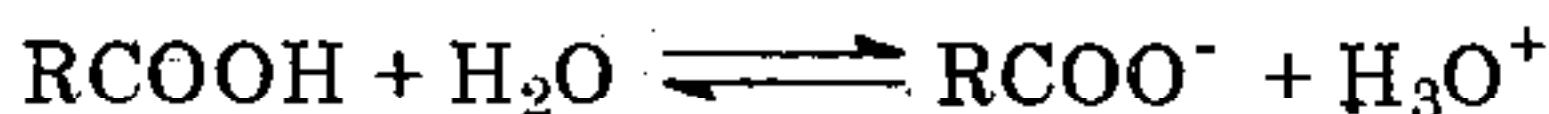
Về hình thức, nhóm cacboxyl là tổ hợp của nhóm cacbonyl C=O và nhóm hiđroxi OH. Hai nhóm này ảnh hưởng lẫn nhau rất mạnh, chủ yếu vì có sự liên hợp giữa obitan π của nhóm C=O và obitan n của nhóm OH. Kết quả là liên kết O-H ở axit yếu hơn ở ancol và điện tích dương δ^+ ở nguyên tử cacbon cacbonyl có giá trị nhỏ hơn ở anđehit tương ứng. Ngoài ra, người ta còn thấy ảnh hưởng giữa nhóm cacbonyl và gốc hiđrocacbon đã gặp ở các hợp chất cacbonyl.



Phản ứng hóa học của axit cacboxylic gồm bốn loại chính: phản ứng làm đứt liên kết O-H, phản ứng vào nhóm cacbonyl, phản ứng decacboxyl hoá và phản ứng ở gốc hiđrocacbon.

1. Phản ứng làm đứt liên kết O-H. Sự phân li axit

a) Sự phân li axit cacboxylic trong dung dịch nước xảy ra theo một cân bằng:



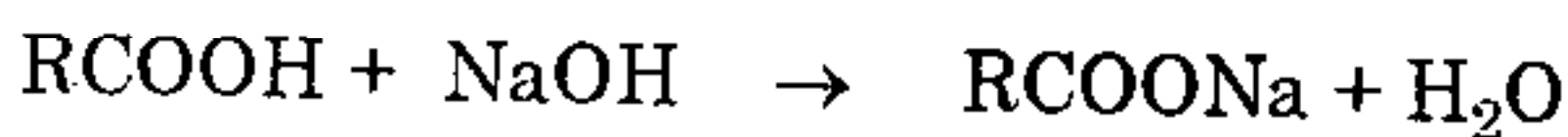
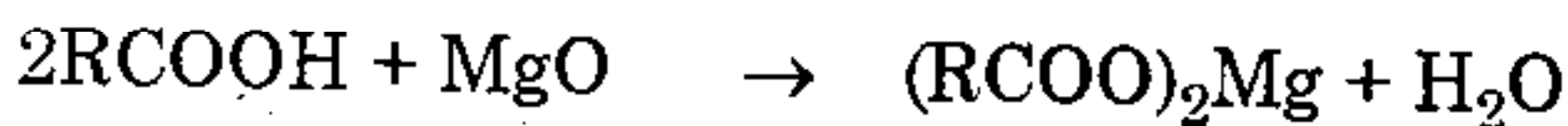
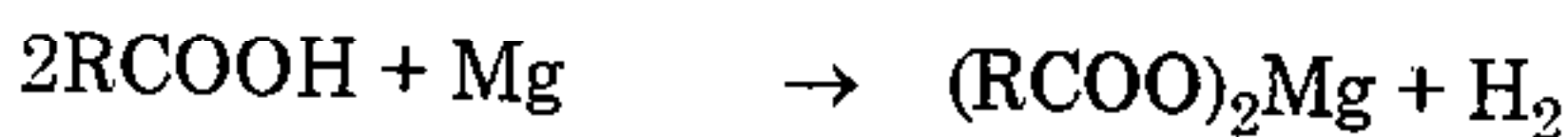
Bảng 3.5 Hằng số vật lý của một số axit cacboxylic.

Tên hợp chất	Công thức	$t_{nc}, ^\circ C$	$t_s, ^\circ C$	d
Axit metanoic (Axit fomic)	HCOOH	8	101	1,22
Axit etanoic (Axit axetic)	CH ₃ COOH	17	118	1,049
Axit propanoic (Axit propionic)	CH ₃ CH ₂ COOH	-22	141	0,99
Axit propen-2-oic (Axit acrylic)	CH ₂ =CH-COOH	12	142	1,062
Axit butanoic (Axit butiric)	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	-8	165	0,958
Axit etandioic (Axit oxalic)	HOOC-COOH	189	-	-
Axit propanđioic (Axit malonic)	HOOCCH ₂ COOH	136	-	-
Axit butandioic (Axit succinic)	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	185	-	-
Axit đodecanoic (Axit lauric)	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	44	-	-
Axit hexadecanoic (Axit panmitic)	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	63	-	-
Axit octadecanoic (Axit stearic)	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	72	-	-
Axit <i>cis</i> -octadexen-9-oic (Axit oleic)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	16	-	-
Axit <i>cis,cis</i> -octadecadien-9,12-oic (Axit linoleic)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	-5	-	-
Axit xiclohexanacacboxylic	C ₆ H ₁₁ COOH	31	233	-
Axit benzoic	C ₆ H ₅ COOH	122	249	-
Axit 2-metylbenzoic (Axit <i>o</i> -toluic)	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	106	259	-

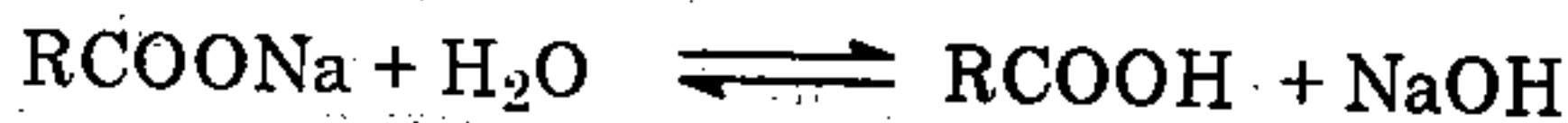
Nếu so sánh với ancol, ta thấy axit monocacboxylic phân li mạnh hơn nhiều. Khi thay thế các nguyên tử H_{α} trong axit axetic bằng các gốc ankyl (thể hiện hiệu ứng $+I$) tính axit yếu đi. Ngược lại nếu thay thế H_{α} bằng những nhóm thế có ảnh hưởng $-I$ thì tính axit lại tăng:

	pK_a		pK_a
HCOOH	3,75	BrCH ₂ COOH	2,90
CH ₃ COOH	4,76	ClCH ₂ COOH	2,87
CH ₃ CH ₂ COOH	4,87	FCH ₂ COOH	2,57

b) Do có tính axit, axit cacboxylic tham gia các phản ứng thế nguyên tử hydro bằng kim loại, với một số oxit kim loại và với kiềm. Thí dụ:



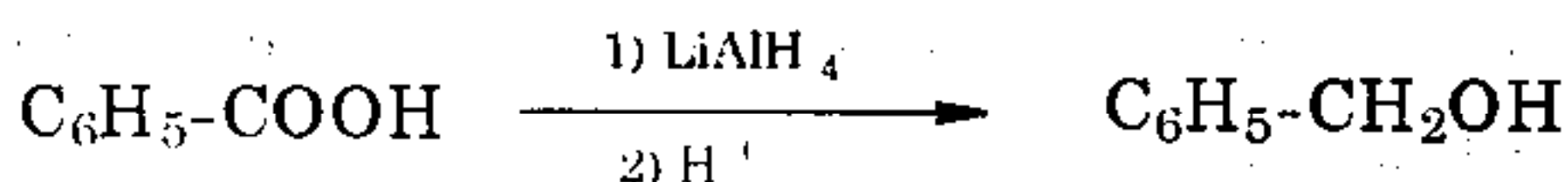
Vì axit cacboxylic là những axit yếu, nên muối của chúng trong dung dịch nước bị thủy phân mạnh:



2. Các phản ứng cộng và thế ở nhóm cacboxyl

a) Phản ứng thế nhóm OH tạo thành dẫn xuất của axit. Ta sẽ đề cập đến những phản ứng này ở phần sau.

b) Phản ứng khử. Ta không thể khử nhóm cacboxyl của axit cacboxylic bằng hidro và các chất khử thông thường, nhưng có thể khử được bằng LiAlH_4 . Thí dụ:



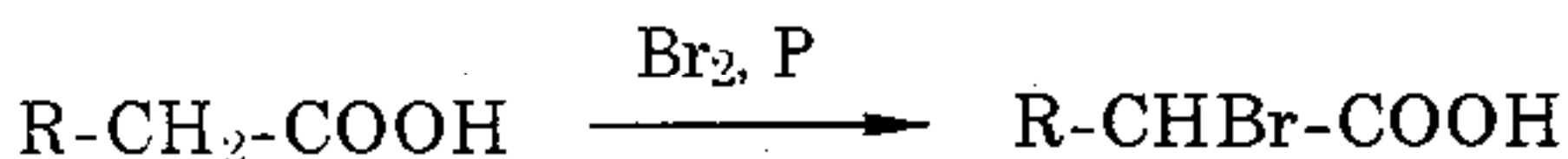
3. Phản ứng tách nhóm cacboxyl (đecacboxyl hoá)

Nhóm cacboxyl của axit cacboxylic có thể bị tách đi bằng phản ứng nhiệt phân để tạo thành hidrocarbon.

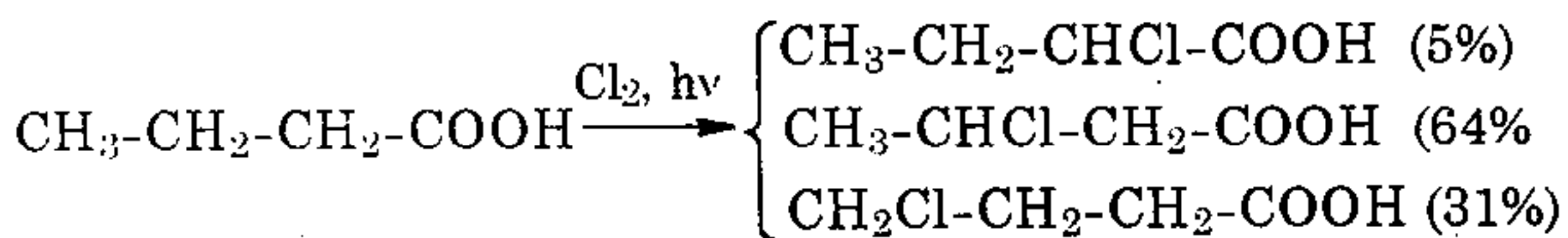
4. Phản ứng ở gốc hidrocarbon

a) Halogen hoá gốc ankyl

– Nếu chất phản ứng là halogen (clo, brom có mặt các chất như FeCl_3 , I_2 , v.v...) phản ứng sẽ xảy ra ở H_α và theo cơ chế ion:



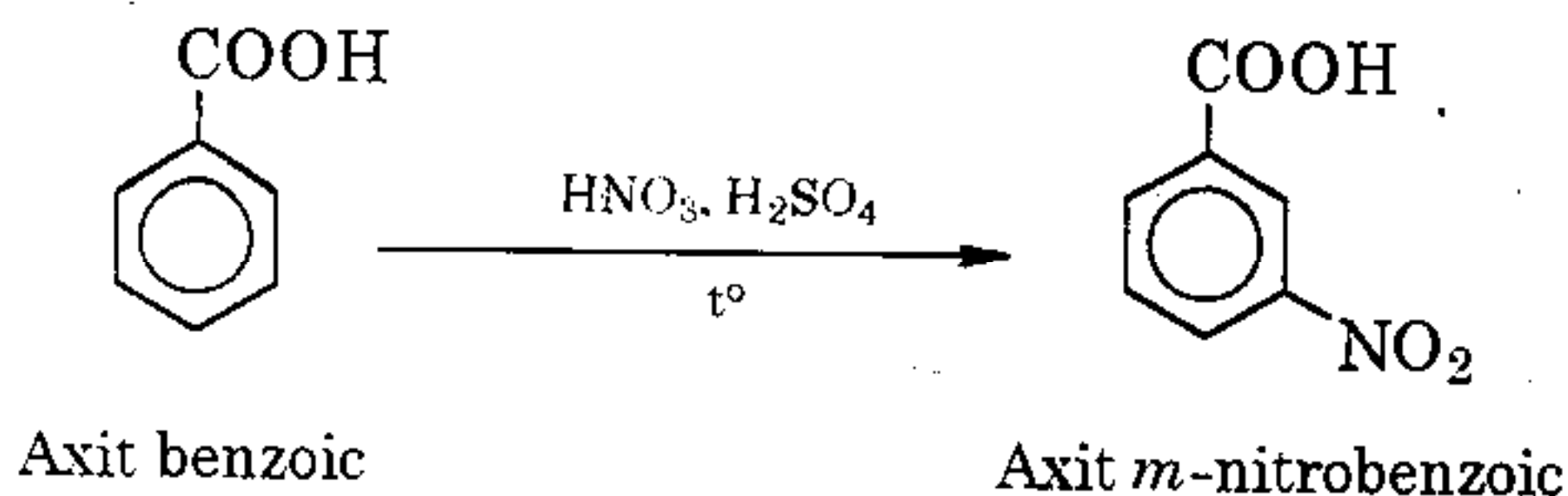
– Nếu có ánh sáng xúc tác thì phản ứng chạy theo cơ chế gốc tự do và thu được hỗn hợp sản phẩm thế α , β , γ . Thí dụ:



b) Phản ứng thế ở gốc thơm

Các phản ứng thế electrophin ở nhân thơm của axit benzoic

xảy ra chủ yếu ở vị trí *meta* và khó hơn ở vòng benzen chưa có nhóm thế:



3.5.3 Phương pháp điều chế axit cacboxylic

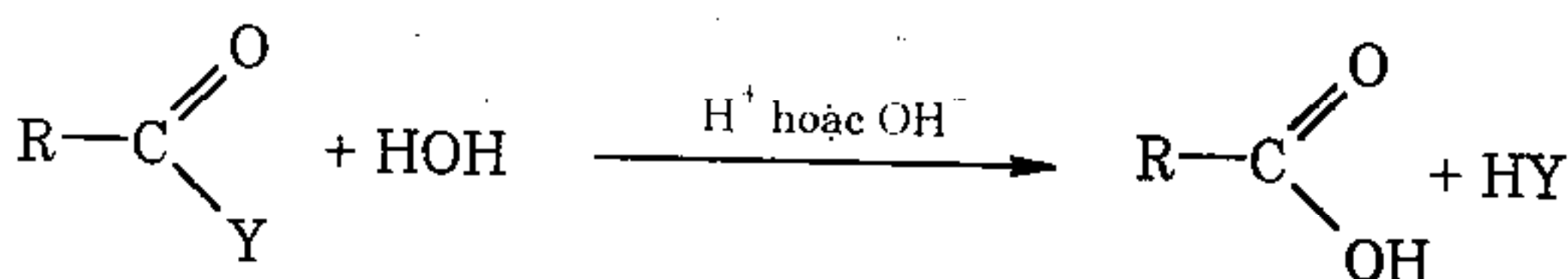
1. Oxi hoá các hợp chất hữu cơ có bậc oxi hoá thấp hơn

Ankan bị oxi hoá bằng oxi của không khí có mặt chất xúc tác, tạo ra hỗn hợp các axit (x. 2.1.3). Ankybenzen bị oxi hoá ở mạch nhánh tạo ra axit thơm (x. 2.3.3). Khi oxi hoá anken bằng chất oxi hoá mạnh (KMnO_4 , CrO_3) nối đôi bị đứt ra, tạo thành hỗn hợp hai axit cacboxylic.

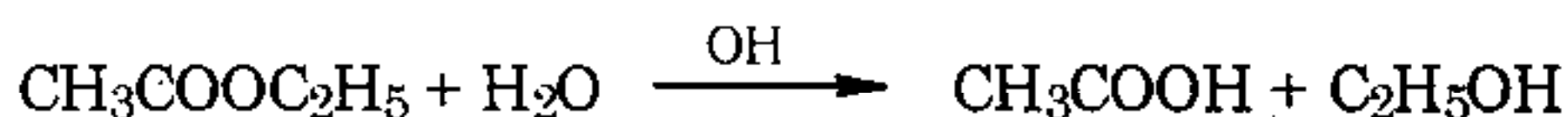
Ancol bậc một và nhất là andehit dễ bị oxi hoá thành axit mà vẫn giữ nguyên mạch cacbon, còn ancol bậc hai và xeton bị oxi hoá tương đối khó hơn, làm đứt mạch cacbon tạo ra một hỗn hợp nhiều axit cacboxylic.

2. Thuỷ phân các dẫn xuất của axit cacboxylic

Các dẫn xuất ở nhóm chức của axit cacboxylic R-COY khi bị thuỷ phân trong môi trường axit hoặc kiềm đều tạo ra axit tương ứng R-COOH :



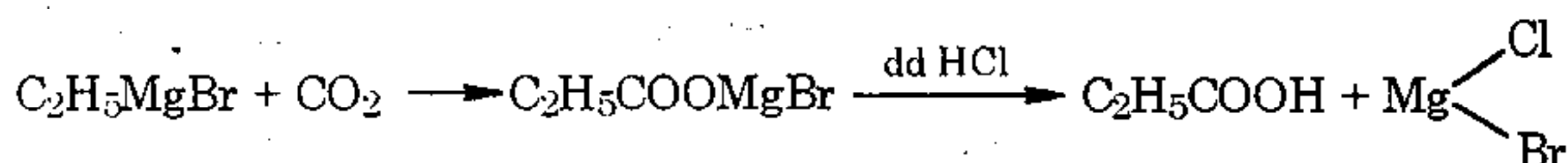
Y có thể là halogen (halogenua axit), OCOR (anhydrit axit), NH₂ (amit), OR' (este), v.v...Thí dụ:



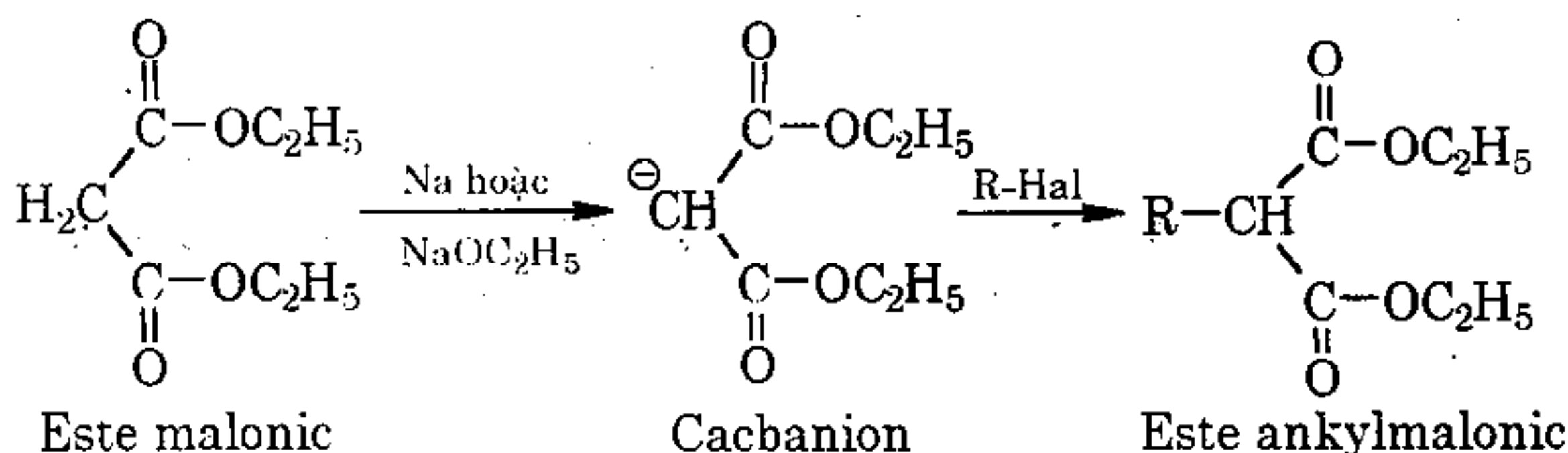
3. Đưa thêm nhóm cacboxyl vào phân tử chất hữu cơ

a) Cacboxyl hoá hợp chất cơ kim

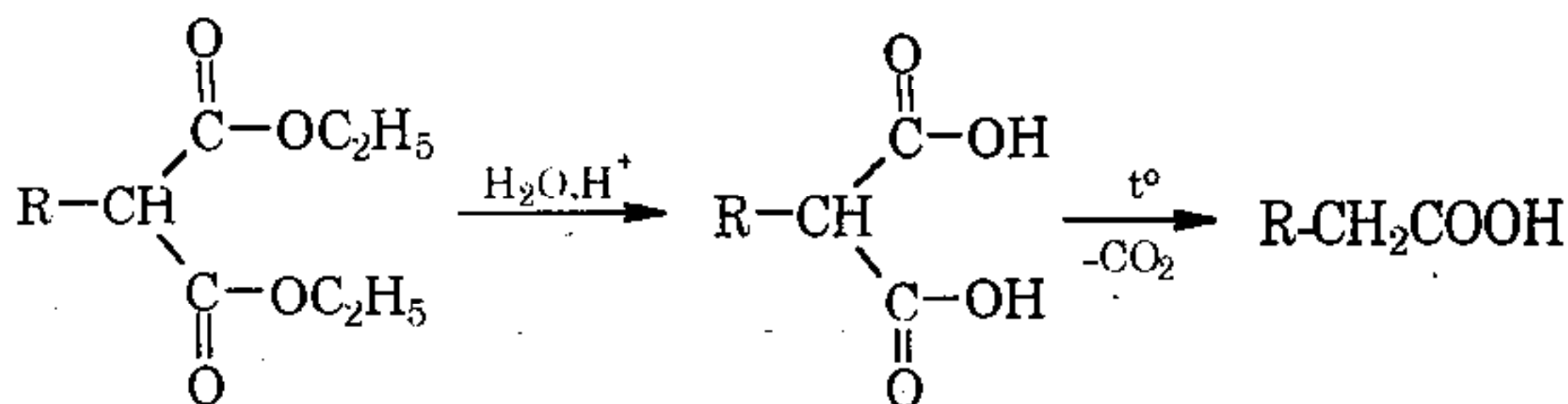
Khi cho CO₂ tác dụng với hợp chất hữu cơ của kim loại kiềm, magie hoặc nhôm, rồi thuỷ phân ta sẽ được axit cacboxylic với số nguyên tử cacbon tăng thêm một so với hợp chất cơ kim ban đầu. Thí dụ:



b) Tổng hợp dùng este của axit malonic



Este ankylnalonic dễ bị thuỷ phân trong môi trường axit, rồi bị decacboxyl hoá tạo ra axit cacboxylic:



3.5.4 Giới thiệu các axit cacboxylic tiêu biểu

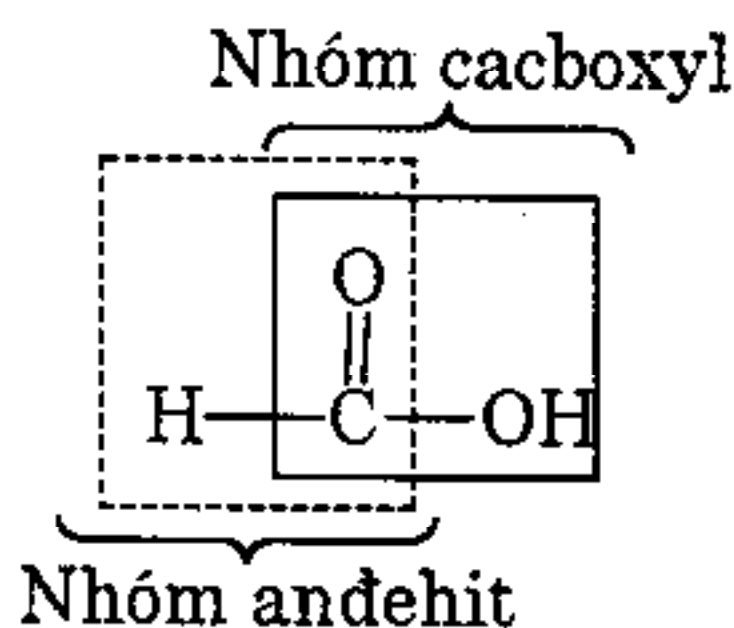
Axit fomic, HCOOH , có rải rác trong thiên nhiên (trong cơ thể động vật và thực vật). Lần đầu tiên người ta tìm thấy axit này trong cơ thể loài kiến rừng đỏ *Formica rufa*, từ đó có tên là axit fomic. Có nhiều phương pháp điều chế axit fomic, nhưng quan trọng hơn cả là phương pháp công nghiệp đi từ cacbon monoxit và natri hidroxit:



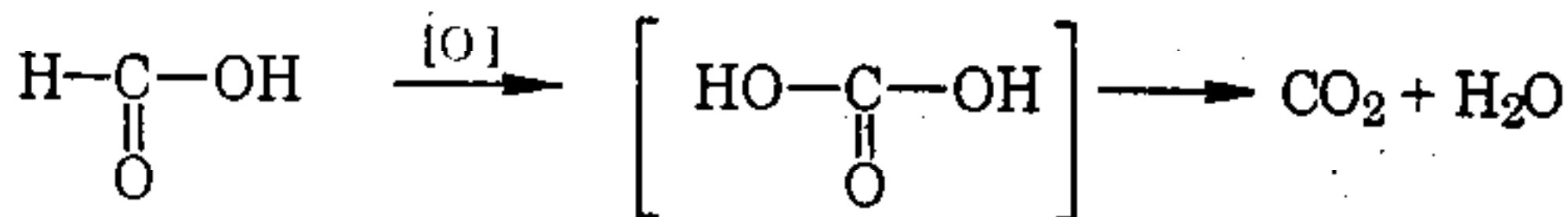
Sản phẩm kĩ thuật sau khi chưng cất là hỗn hợp đẳng phí, sôi ở 107°C , gồm 85% axit fomic và 15% nước.

Axit fomic khan là chất lỏng, linh động, không màu, có mùi xốc mạnh, nó có thể gây bỏng da.

Khác với các axit khác, axit fomic vừa có chứa nhóm chức cacboxyl vừa có chứa nhóm chức andehit:



Do đó axit fomic có một số tính chất hóa học của nhóm andehit. Chẳng hạn nó khử được kali pemanganat, thuốc thử Tolen, thuốc thử Fehling, v.v...



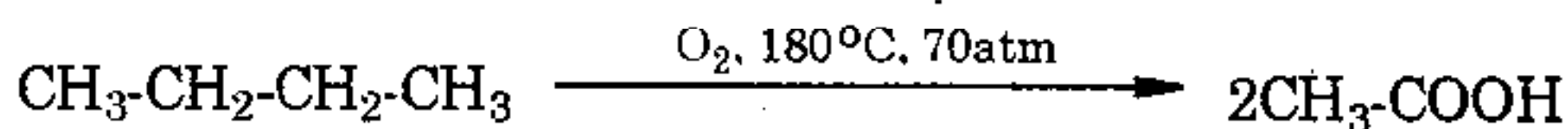
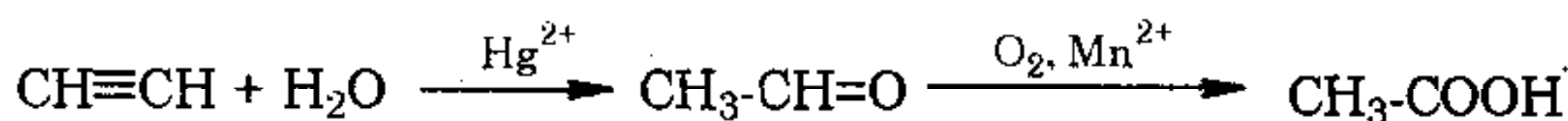
Axit fomic được dùng trong công nghiệp dệt, công nghiệp da, công nghiệp thực phẩm và trong tổng hợp hữu cơ.

Axit axetic, CH_3COOH , rất phổ biến trong thiên nhiên, ở dạng tự do như có trong nước tiểu, trong mật, trong mồ hôi người và trong lá xanh, nhưng

thường thì axit axetic tồn tại dưới dạng este trong nhiều thực vật.

Nhiều loại nấm và vi khuẩn như *Mycoderma aceti* có khả năng phân giải một số chất hữu cơ thành axit axetic. Đó là hiện tượng lên men *dấm*. Cho dung dịch rượu loãng (hoặc dung dịch đường) lên men dấm người ta thu được dấm ăn.

Phương pháp quan trọng để điều chế axit axetic trong công nghiệp hiện nay là oxi hoá axetandehit (điều chế từ etilen, axetilen), hoặc oxi hoá butan (sản phẩm của công nghiệp dầu mỏ):



Axit axetic nguyên chất là chất lỏng, mùi xốc, sôi ở $+118^\circ\text{C}$. Nó đông đặc ở $+16^\circ\text{C}$ thành những tinh thể nhỏ tương tự nước đá, cho nên người ta gọi là “axit axetic băng” hay “axit axetic kết tinh được”.

Dấm ăn là dung dịch 3-6% axit axetic trong nước.

Axit axetic được dùng làm dấm ăn, tổng hợp este, phẩm nhuộm, axeton, các muối axetat, v.v...

Axit benzoic, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, là một axit thơm khá phổ biến trong thiên nhiên, trong giới thực vật như trong nhựa thơm (bansam), trong gôm benzoin (cánh kiến trắng), trong các tinh dầu. Trong cơ thể động vật, như trong nước tiểu bò và ngựa có dẫn xuất của axit benzoic với glicocol gọi là axit hippuric $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{COOH}$; trong phân chim có axit benzoic ở dạng hợp chất với onitin; công thức $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NHCOC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

Người ta điều chế axit benzoic từ toluen (oxi hoá hoặc clo hoá rồi thủy phân).

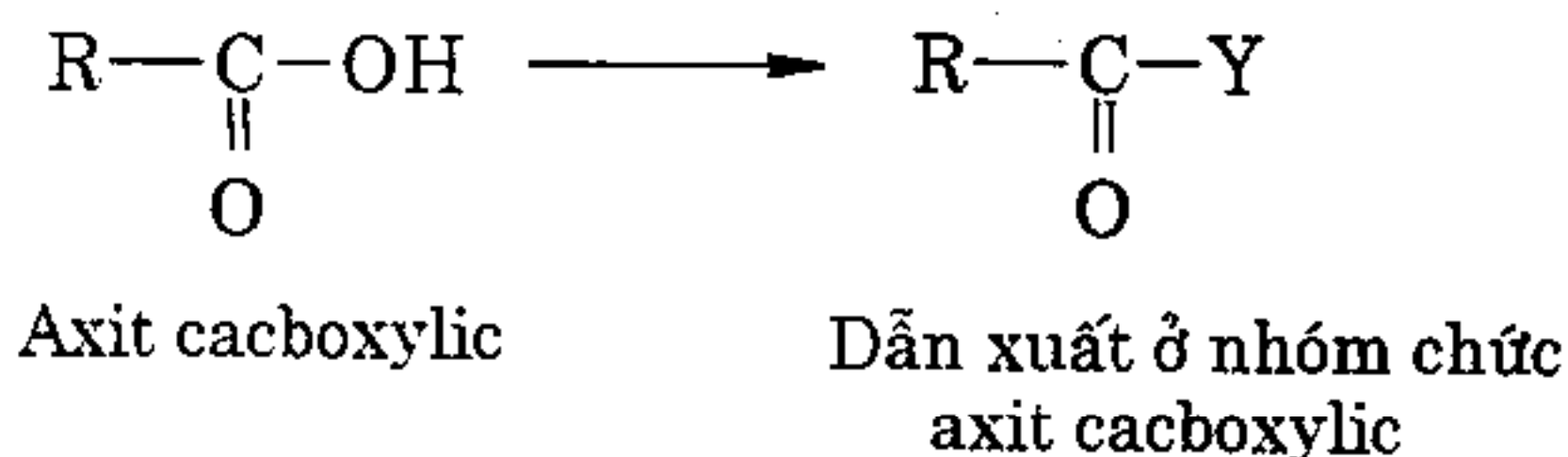
Axit benzoic là chất rắn, nóng chảy ở 122°C , dễ thăng hoa, khó tan trong nước, dễ tan trong ancol và ete.

Axit benzoic được dùng trong tổng hợp phẩm nhuộm. Nó có tính sát trùng nên được dùng trong y học ở dạng thuốc mỡ và trong công nghiệp đồ hộp.

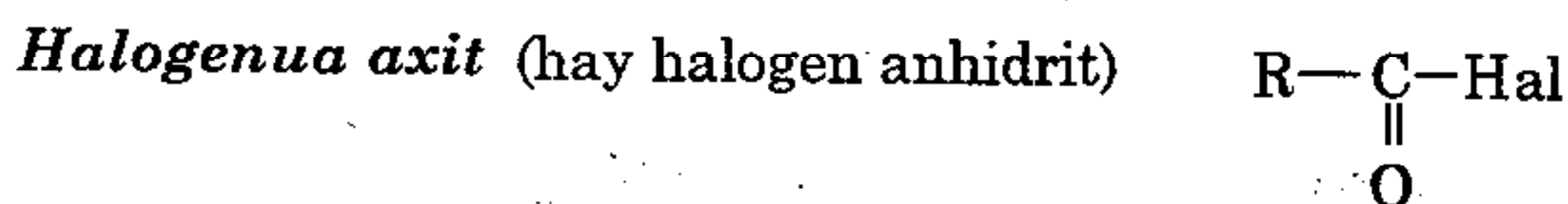
3.5.5 Dẫn xuất của axit cacboxylic

1. Định nghĩa và phân loại

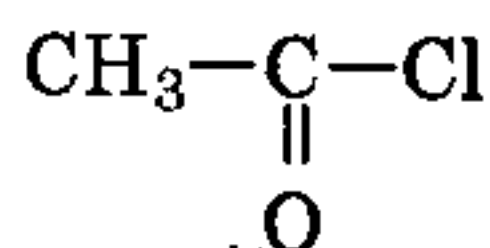
Khi thay thế OH ở nhóm cacboxyl của axit cacboxylic bằng những nhóm thế khác nhau ta được dẫn xuất ở nhóm chức của axit cacboxylic:



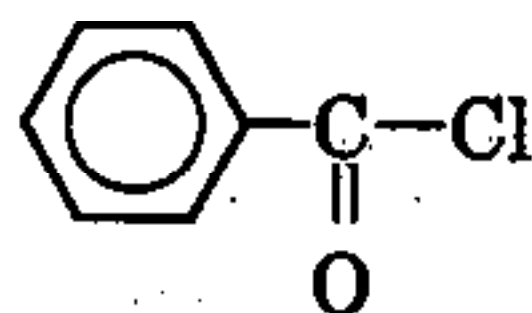
Tùy theo bản chất của nhóm thế Y, ta có:



Thí dụ:

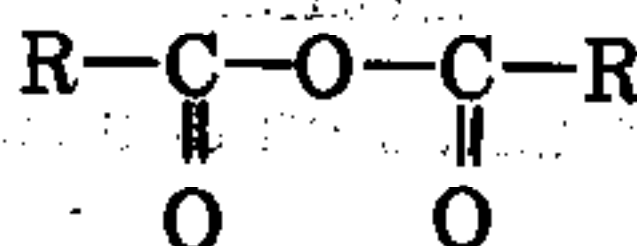


Axetyl clorua

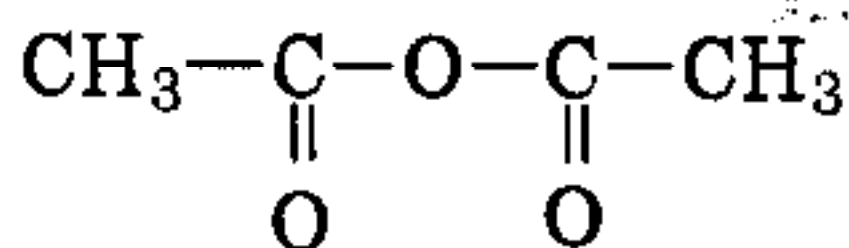


Benzoyl cloru

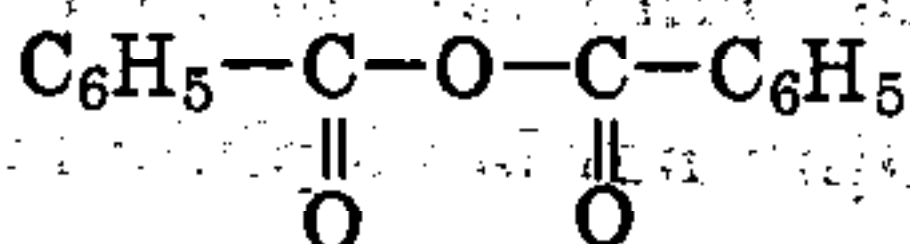
Anhidrit axit



Thí dụ:

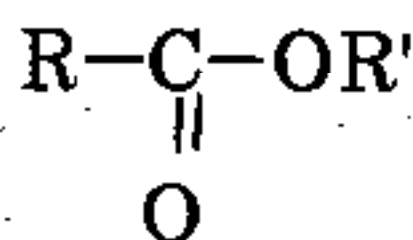


Anhidrit axetic

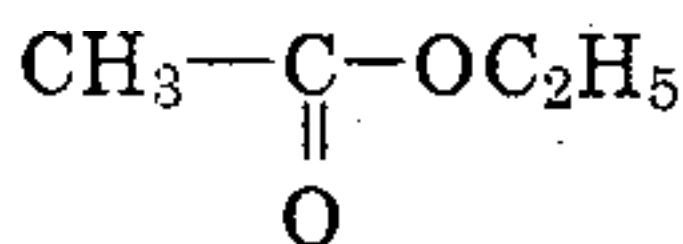


Anhidrit benzoic

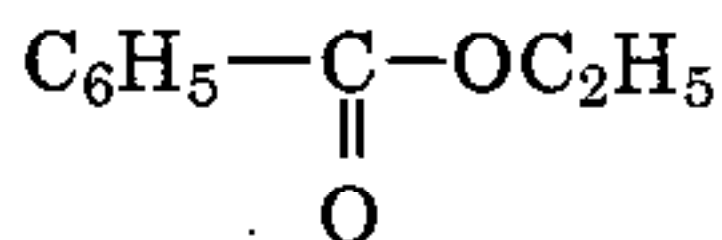
Este



Thí dụ:

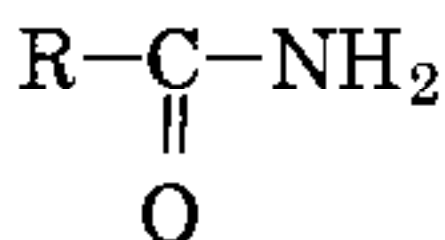


Etyl axetat

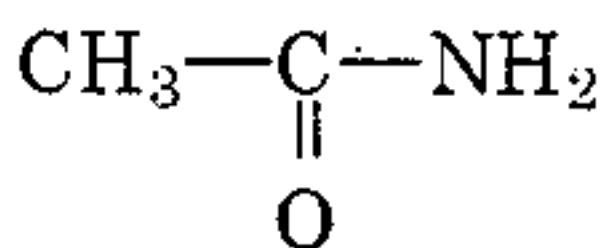


Etyl benzoat

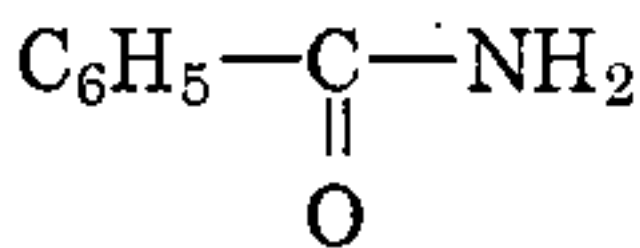
Amit



Thí dụ:



Axetamit



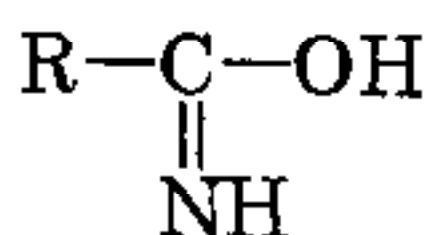
Benzamit

Các dẫn xuất nêu trên đều có gốc chung là $\text{R}-\text{CO}-$ gọi là *axyl*:

$\text{H}-\text{CO}-$	$\text{CH}_3-\text{CO}-$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CO}-$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-$
Fomyl	Axetyl	Propionyl	Benzoyl

Dẫn xuất ở nhóm chức của axit cacboxylic còn là những sản

phẩm thế nguyên tử oxi trong nhóm cacboxyl, thí dụ axit hidroxamic



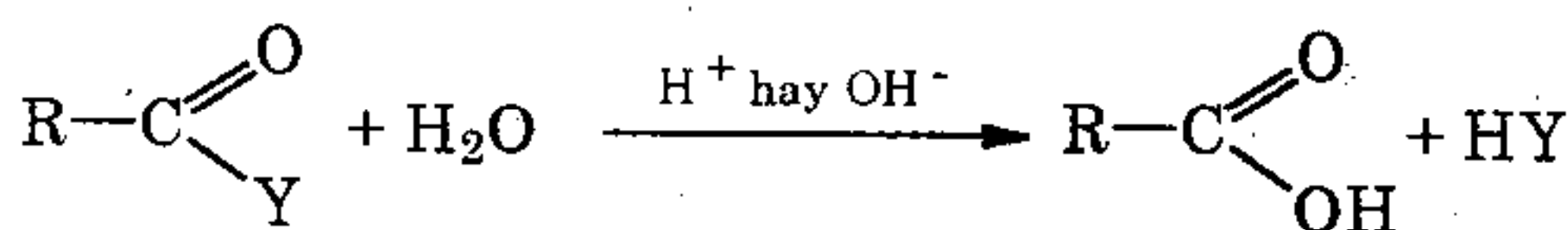
hoặc sản phẩm thế cả nguyên tử oxi lẫn nhóm OH trong nhóm cacboxyl, thí dụ nitrin $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$.

2. Tính chất hóa học

Các dẫn xuất của axit cacboxylic có một số phản ứng chung sau đây:

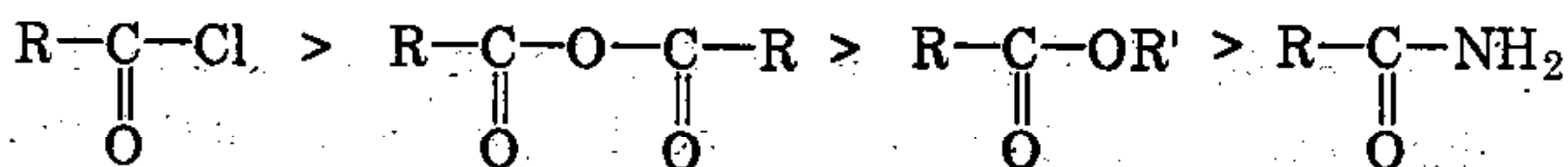
a) Phản ứng thủy phân

Các dẫn xuất axit dễ bị thủy phân, hồi lại axit cacboxylic, nhất là khi có mặt xúc tác axit hoặc bazơ. Các halogenua axit và anhidrit thủy phân nhanh, không cần xúc tác:



$\text{Y} = \text{Hal}, \text{OR}, \text{NH}_2, \text{OCOR}.$

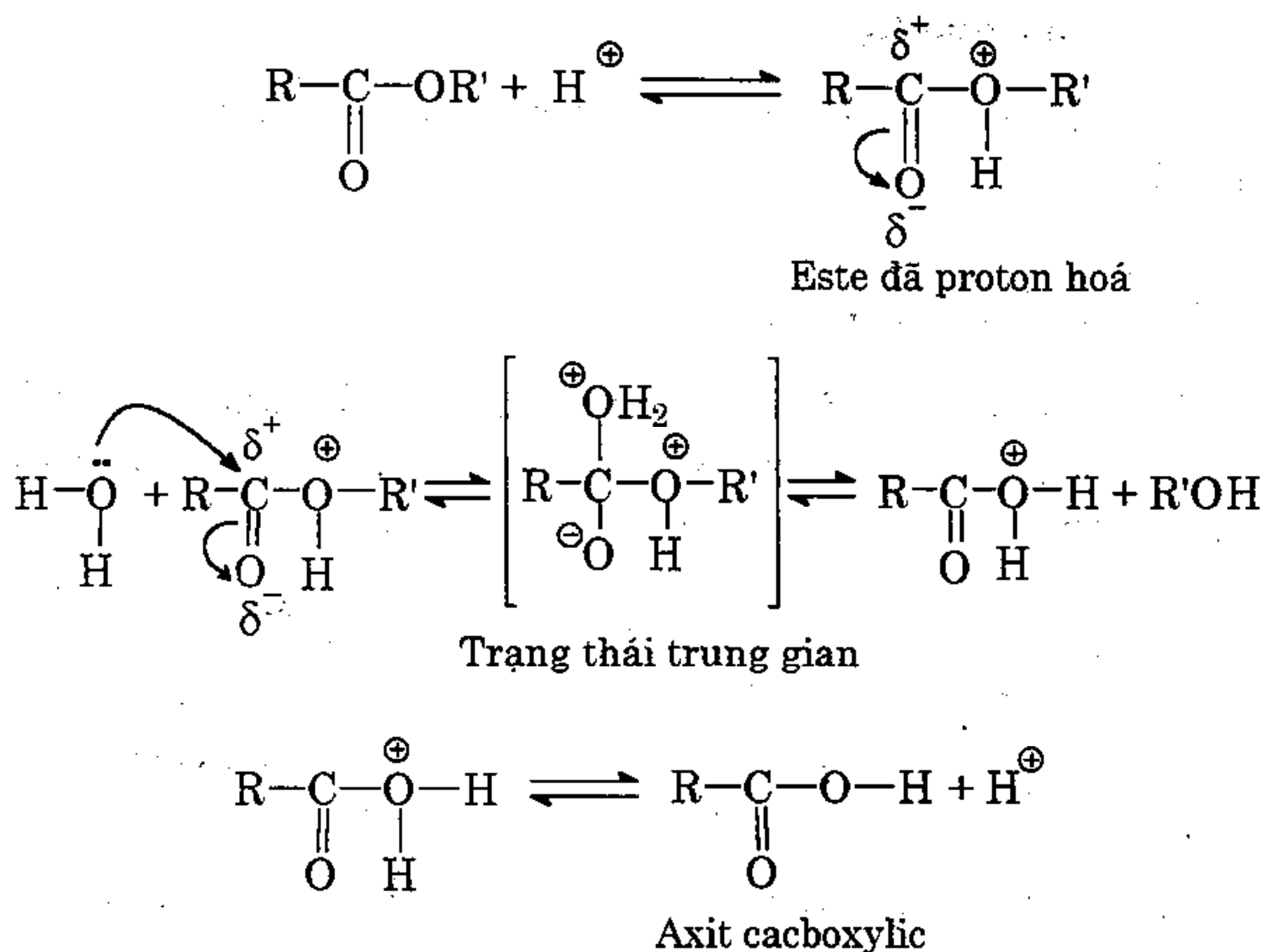
Khả năng phản ứng của các dẫn xuất của axit cacboxylic giảm theo thứ tự sau:



Các phản ứng thủy phân đều theo một quy tắc chung, trên cơ sở giải thích cơ chế phản ứng thủy phân este. Thủy phân là quá

trình nghịch của phản ứng este hoá. Quá trình thủy phân có thể được xúc tác bằng axit hoặc bazơ.

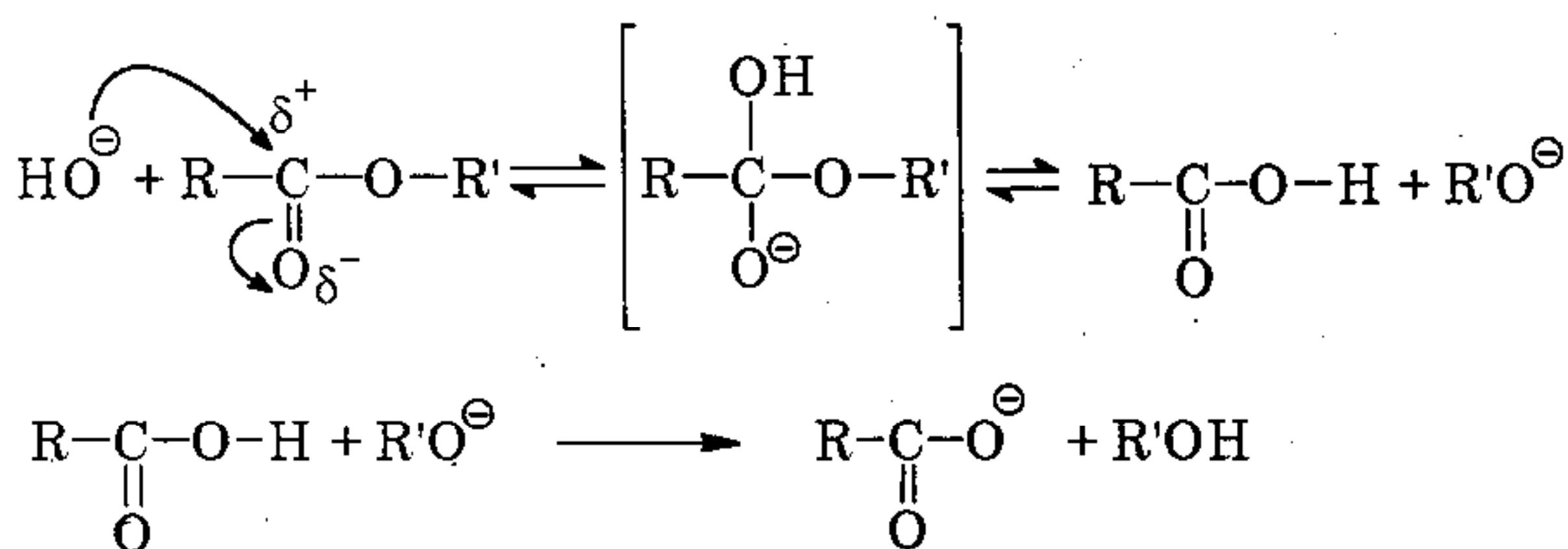
Vai trò của axit là proton hoá este, tạo điều kiện cho tác nhân nucleophin (HOH) dễ dàng tấn công vào nhóm C=O, sinh ra sản phẩm cộng không bền; sản phẩm này chuyển hoá ngay thành axit và ancol:



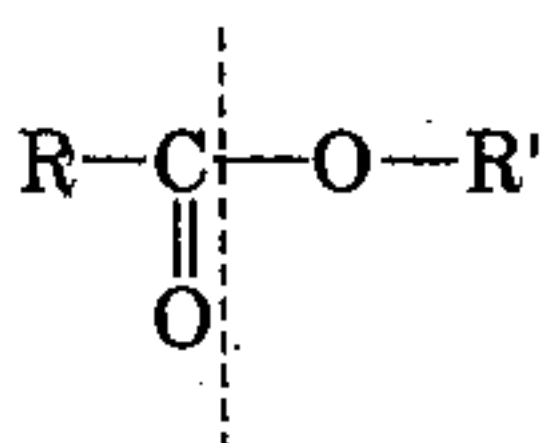
Tất cả các giai đoạn trong sơ đồ phản ứng trên đều là thuận nghịch; vì vậy axit vô cơ vừa xúc tác cho quá trình thủy phân lại vừa xúc tác cho quá trình este hóa.

Trong phản ứng thủy phân nhờ chất xúc tác bazơ, ion hydroxyl HO^- đóng vai trò một tác nhân nucleophin, sẽ tấn công

nhóm C=O của este. Trạng thái trung gian sinh ra có thể trở về trạng thái đầu hay chuyển thành axit và anion ancolat theo những quá trình thuận nghịch. Nhưng anion này là bazơ rất mạnh, nó tác dụng rất nhanh và bất thuận nghịch với axit, cho nên toàn bộ phản ứng thủy phân là bất thuận nghịch. Do đó không thể thực hiện sự este hoá trong môi trường kiềm:

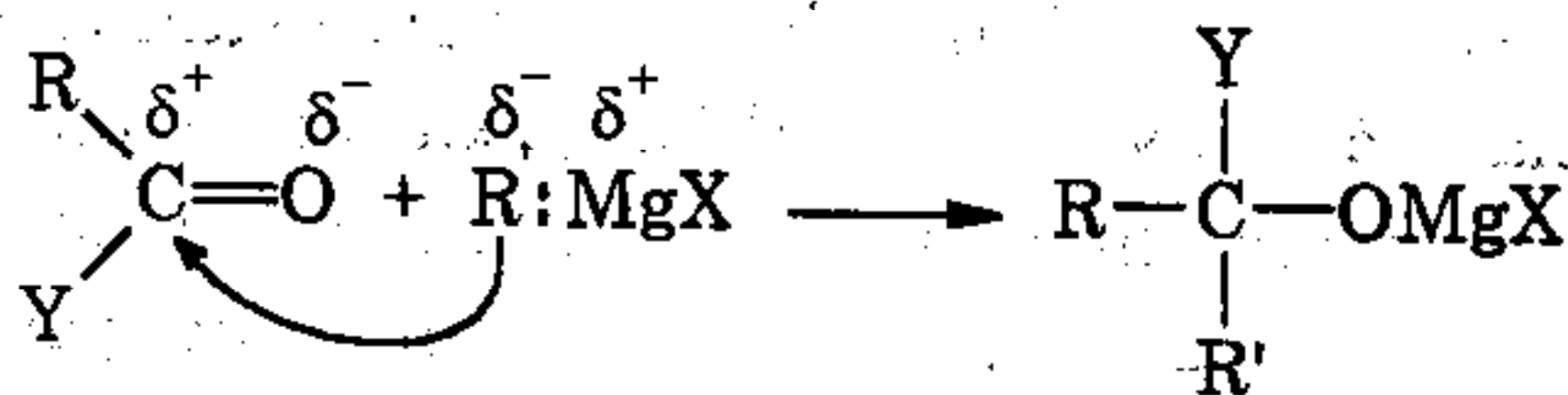


Những phản ứng thủy phân ở trên đều là những phản ứng lưỡng phân tử kiểu S_N2 . Phân tử este (và phân tử axit trong quá trình este hoá) bị phân cắt ở liên kết axyl-oxi:

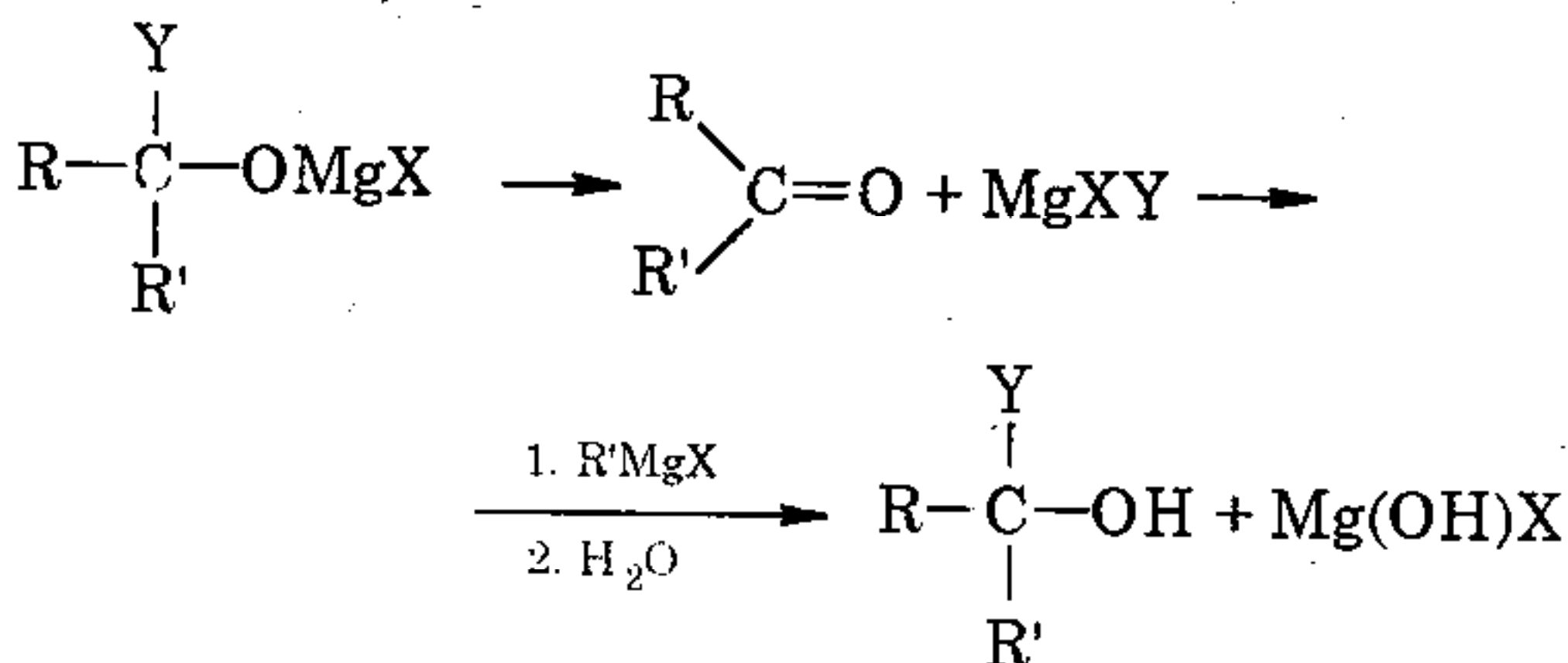


b) Phản ứng với hợp chất cơ kim

Các dẫn xuất của axit đều có thể phản ứng với hợp chất cơ kim (RLi, RMgX), giai đoạn quyết định là sự tấn công của R' vào cacbon cacbonyl:

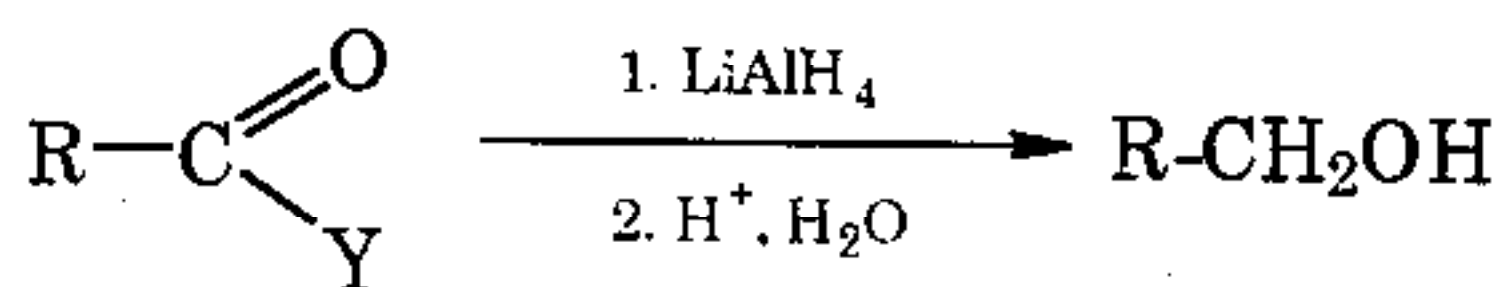


Phản ứng không ngừng ở giai đoạn này mà tiếp tục cho đến khi tạo thành ancol bậc ba:

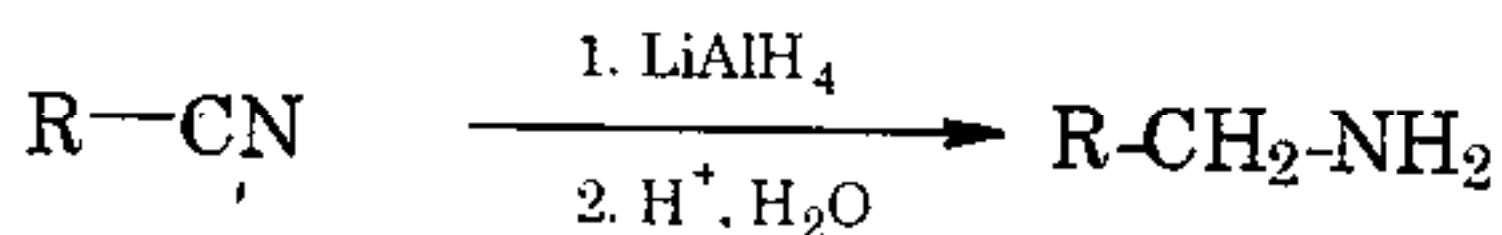


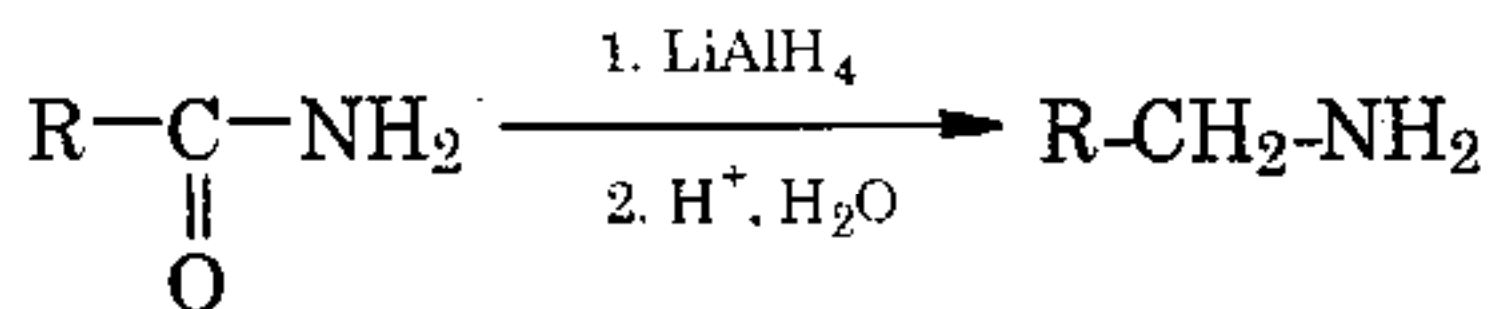
c) Phản ứng khử hoá

Clorua axit, anhidrit và este có thể bị khử bằng liti nhôm hidrua để tạo thành ancol bậc một:

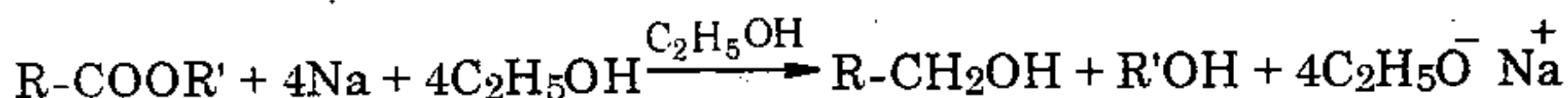


Thí dụ:



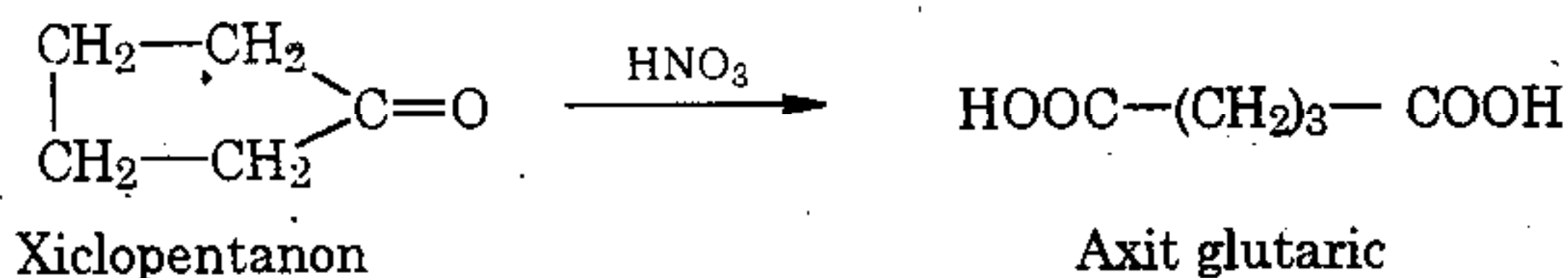


Đối với este có thể bị khử bằng natri trong ancol tuyệt đối [phản ứng Buvo-Blăng (Bouveault-Blanc)]:

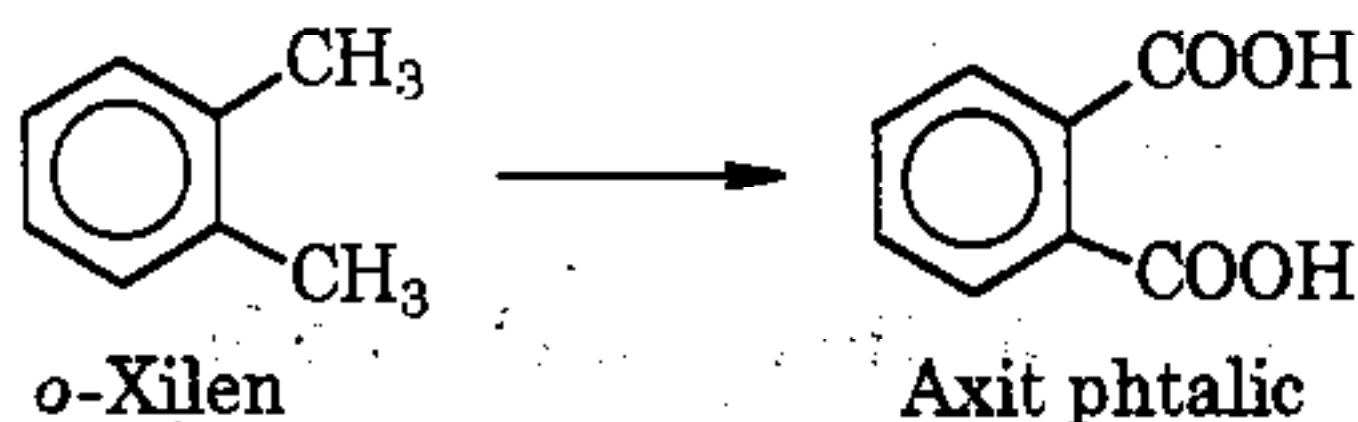


3.5.6 Axit dicarboxylic

Axit ankandicarboxylic có thể được điều chế bằng cách oxi hoá ankandiol, ankandial tương ứng, nhưng phổ biến hơn cả là oxi hoá các xeton vòng no bằng axit nitric hoặc kali pemanganat:

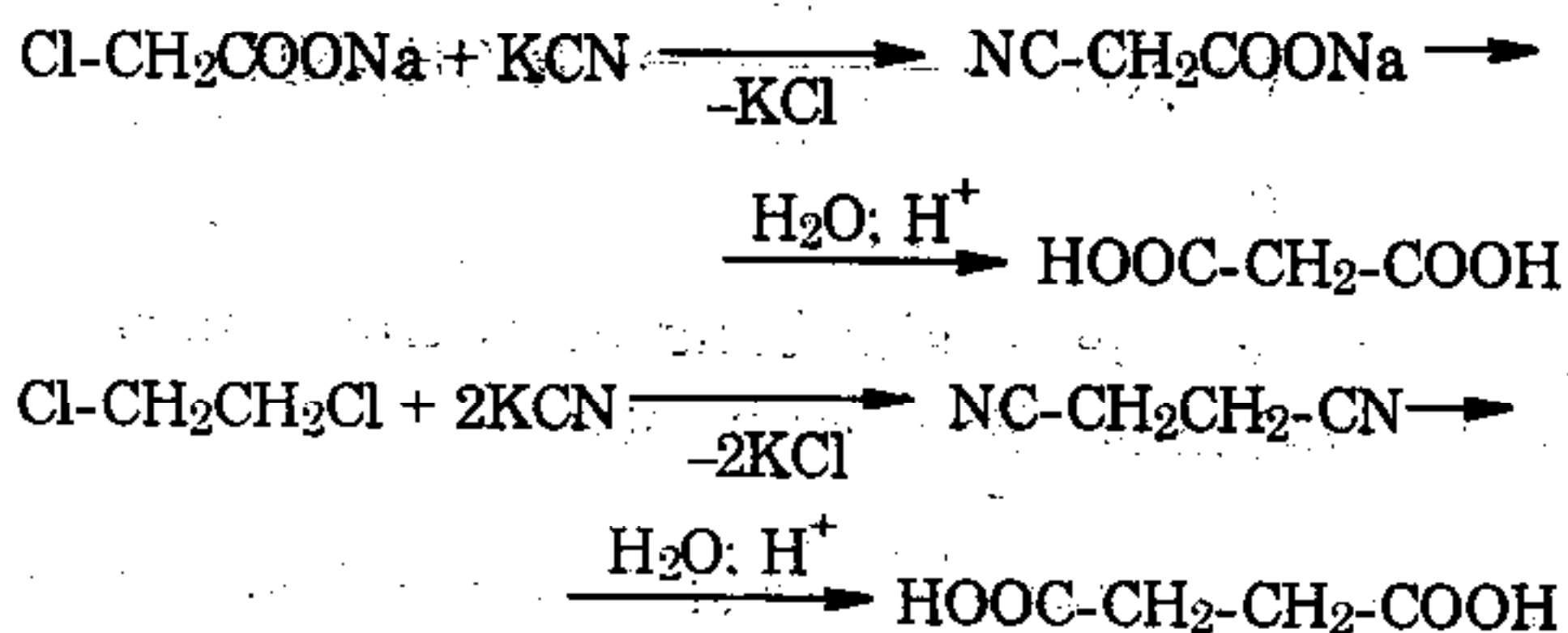


Các axit dicarboxylic thơm được điều chế bằng cách oxi hoá mạch nhánh của hidrocarbon thơm. Thí dụ:



Tương tự như vậy người ta điều chế axit isophtalic từ *m*-xilen, axit terephtalic từ *p*-xilen, v.v...

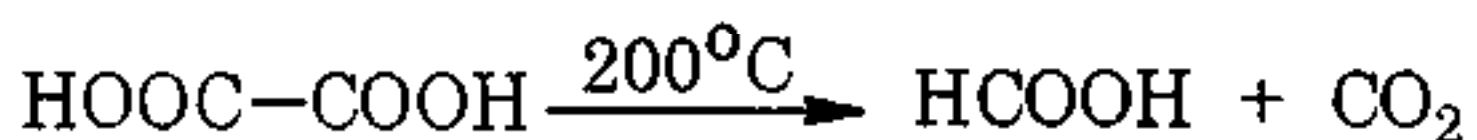
Ngoài phương pháp oxi hoá nêu trên, người ta còn điều chế axit dicarboxylic bằng cách thủy phân dẫn xuất dixian. Thí dụ:



Axit dicarboxylic có tính chất chung của axit monocarboxylic đồng thời có những tính chất đặc trưng cho cả hai nhóm chức.

Hằng số phân li K_{a1} của axit dicarboxylic no bao giờ cũng lớn hơn ở axit monocarboxylic no tương ứng, vì hai nhóm cacboxyl có ảnh hưởng $-I$ lẫn nhau. Hai nhóm đó càng ở xa nhau, ảnh hưởng đó càng yếu, do đó lực axit càng giảm. Trong dung dịch đặc, điaxit chỉ phân li một nhóm axit, trong dung dịch loãng, phân li cả nhóm chức thứ hai.

Dưới tác dụng của nhiệt, axit oxalic bị decarboxyl hoá thành axit fomic và cacbon đioxit:

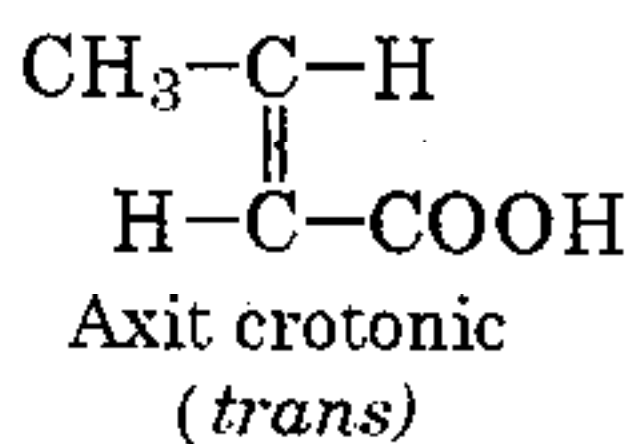


Axit malonic và đồng đẳng của nó cũng dễ dàng bị decarboxyl hoá tạo thành axit axetic và đồng đẳng.

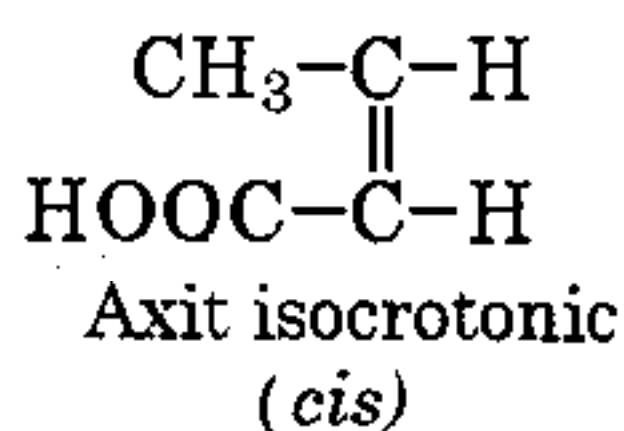
3.5.7 Axit mono- và dicarboxylic không no

Axit cacboxylic không no là những axit chứa nối đôi $\text{C}=\text{C}$ hoặc nối ba $\text{C}\equiv\text{C}$ trong phân tử. Axit cacboxylic không no có một nối đôi có công thức chung là $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$. Axit không no đơn giản nhất là axit acrylic $\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$.

Ngoài đồng phân về mạch cacbon, về vị trí nối bội, axit không no còn có đồng phân hình học *cis-trans*. Thí dụ:

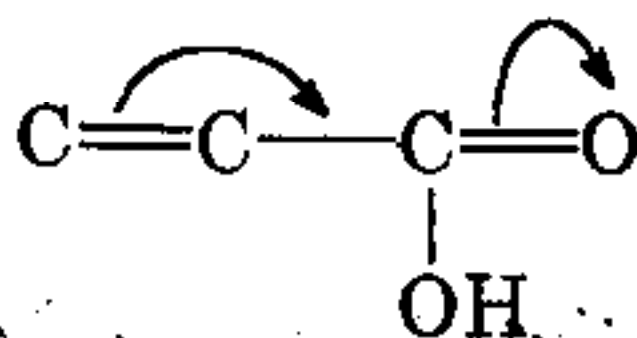


$t_{nc} 72^\circ\text{C}, t_s 189^\circ\text{C}$



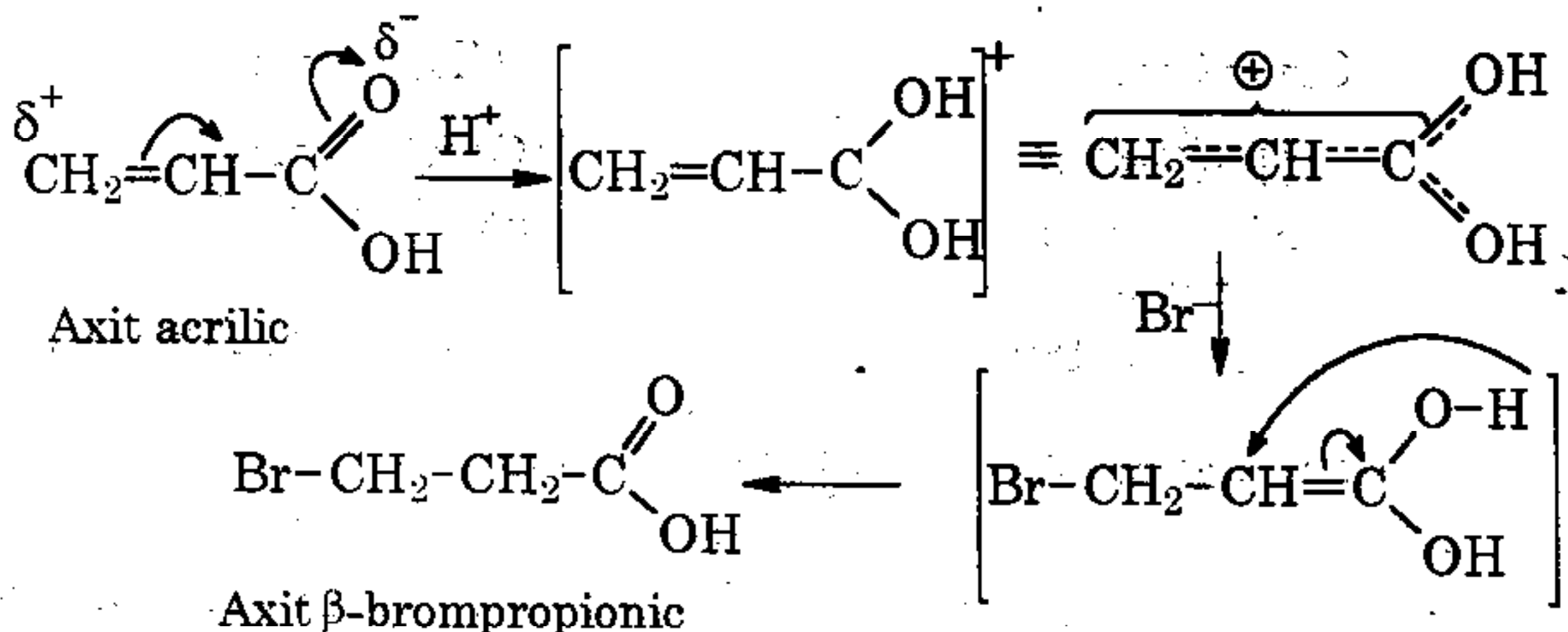
$t_{nc} 15,5^\circ\text{C}, t_s 172^\circ$

Các axit không no có tất cả các tính chất của nhóm cacboxyl như axit no và có tính chất của nối đôi hay nối ba như trong anken, ankin. Do ảnh hưởng của nối đôi $\text{C}=\text{C}$ và nối ba $\text{C}\equiv\text{C}$ có hiệu ứng $-I$, axit không no có tính axit mạnh hơn axit no tương ứng. Nối đôi càng ở gần nhóm cacboxyl, hiệu ứng $-I$ càng tăng, do đó axit càng mạnh. Tuy vậy, nếu nối đôi ở vị trí α, β đối với nhóm cacboxyl thì ngoài hiệu ứng cảm ứng $-I$ còn có hiệu ứng liên hợp $+C$:



Hiệu ứng $+C$ làm giảm tính axit, do đó axit α, β -không no tuy mạnh hơn axit no tương ứng, nhưng không mạnh bằng đồng phân β, γ -không no.

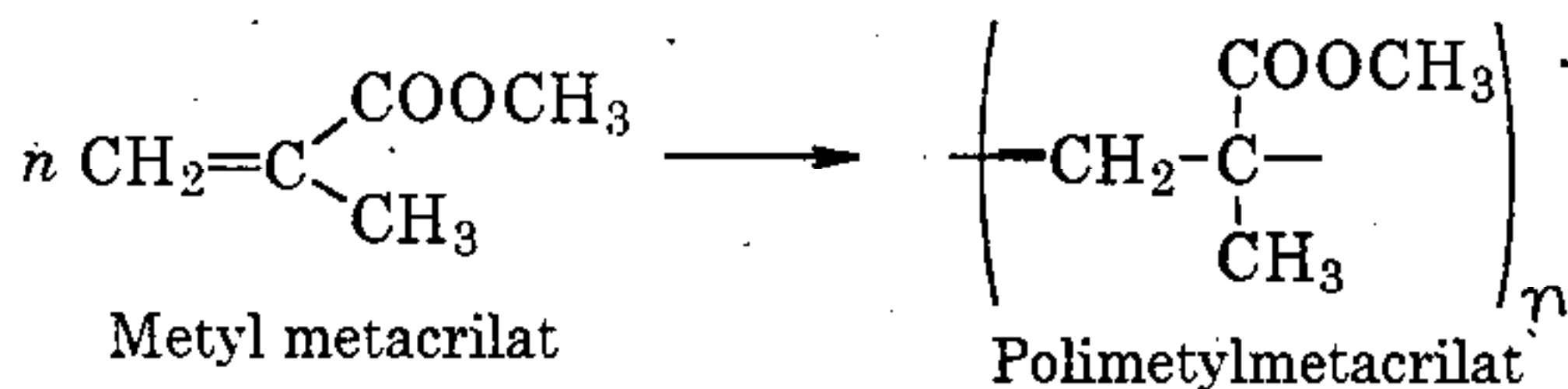
Axit không no có thể cộng tác nhân electrophin vào nối đôi (x. 2.2.3), chẳng hạn khi cho phản ứng với hiđro bromua thì ở giai đoạn đầu proton cộng vào nguyên tử oxi của nhóm $\text{C}=\text{O}$ và ở giai đoạn sau anion nucleophin cộng vào nguyên tử cacbon thiếu hụt electron. Phản ứng ngược với qui tắc Maccopnhicop và theo kiểu cộng hợp 1,4:



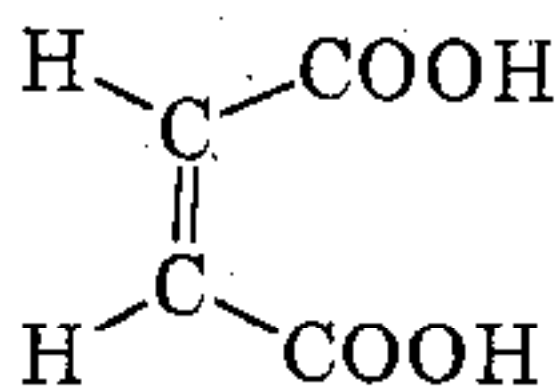
Axit không no và este của nó có khả năng trùng hợp, chẳng hạn, axit acrylic trùng hợp cho poli acrylic:



Este metyl metacrilat trùng hợp thành polimetylmecrilat dùng để điều chế chất tạo màng, chất kết dính, chất dẻo, làm thủy tinh hữu cơ:

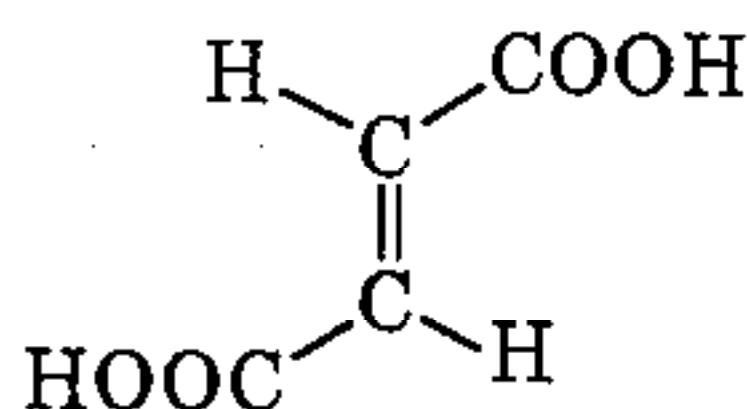


Axit đicacboxylic không no đặc trưng nhất là axit etilen-1,2-đicacboxylic $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ tồn tại ở hai dạng đồng phân hình học:



Axit maleic
(*cis*)

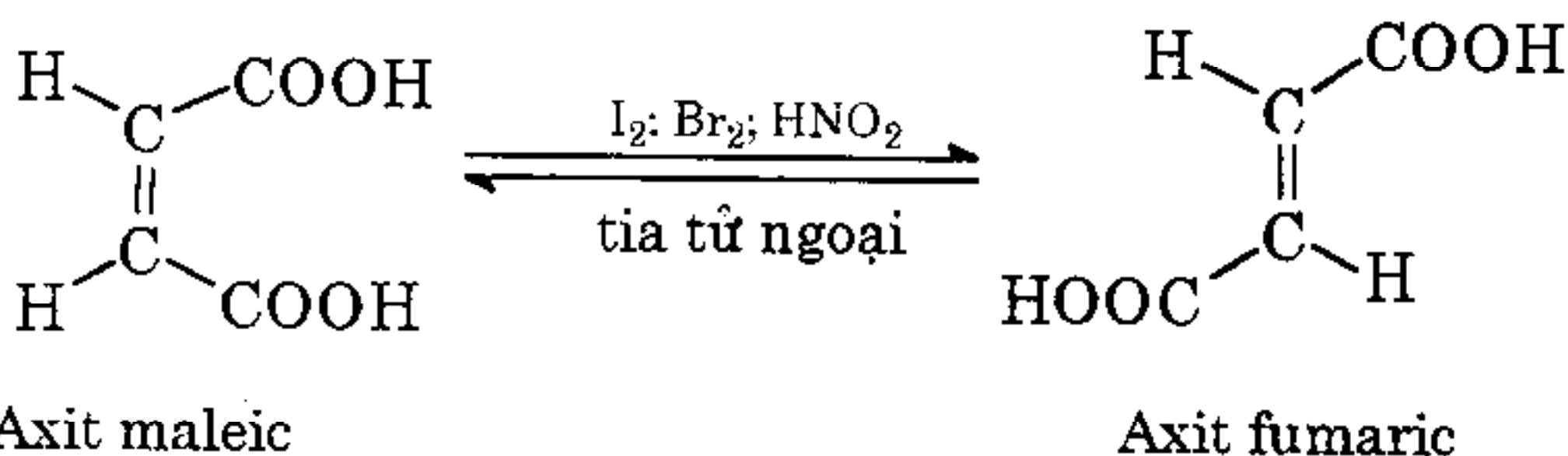
t_{nc} 130°C, độc



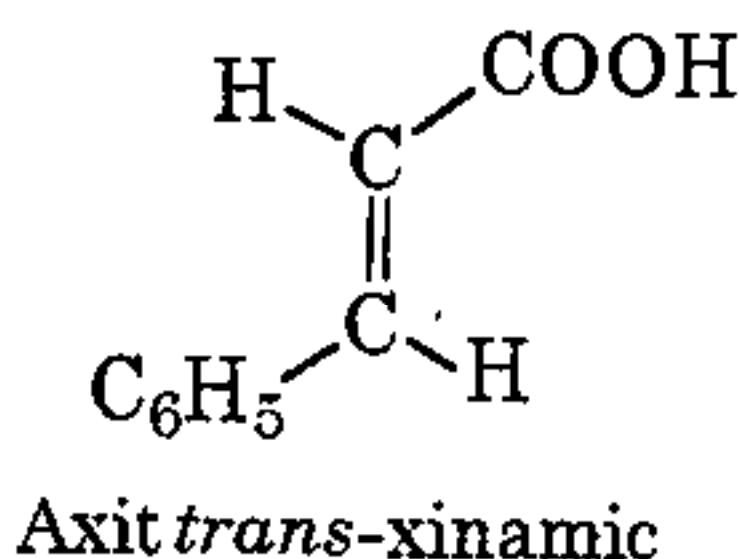
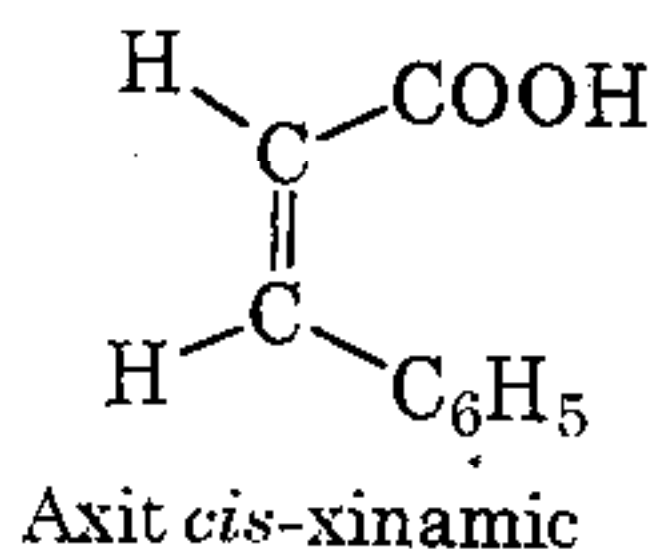
Axit fumaric
(*trans*)

t_{nc} 287°C, không độc

Axit fumaric có trong cây *Fumaria officinalis* và nhiều cây khác, axit maleic không có trong thiên nhiên, nó được điều chế bằng cách oxi hoá benzen hoặc oxi hoá hỗn hợp *n*-buten. Về phương diện nhiệt động học, axit maleic kém bền hơn axit fumaric. Dưới ảnh hưởng của iot, brom, hoặc axit nitơ, axit maleic chuyển thành axit fumaric và phát nhiệt; nhưng khi được chiếu tia tử ngoại thì axit fumaric lại đồng phân hoá thành axit maleic:



Axit xinamic cũng tồn tại hai dạng *cis-trans*:



Về mặt nhiệt động, axit *cis*-xinamic cũng kém bền hơn axit

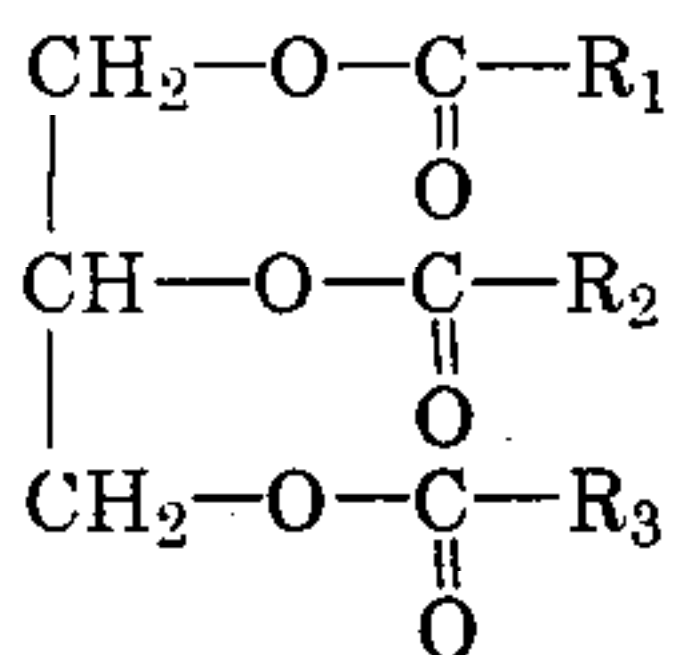
trans-xinamic. Hiện nay có giả thuyết cho rằng sự chuyển axit *cis*-xinamic thành axit *trans*-xinamic có vai trò quan trọng trong quá trình chuyển hoá năng lượng trong cơ thể thực vật.

3.5.8 Lipit

Lipit là tên chung bao gồm các chất béo và các chất tương tự chất béo gọi là lipoit. Các chất lipoit lại chia thành nhiều nhóm nhỏ như photphatit, xerebrozit, sáp.

1. Chất béo

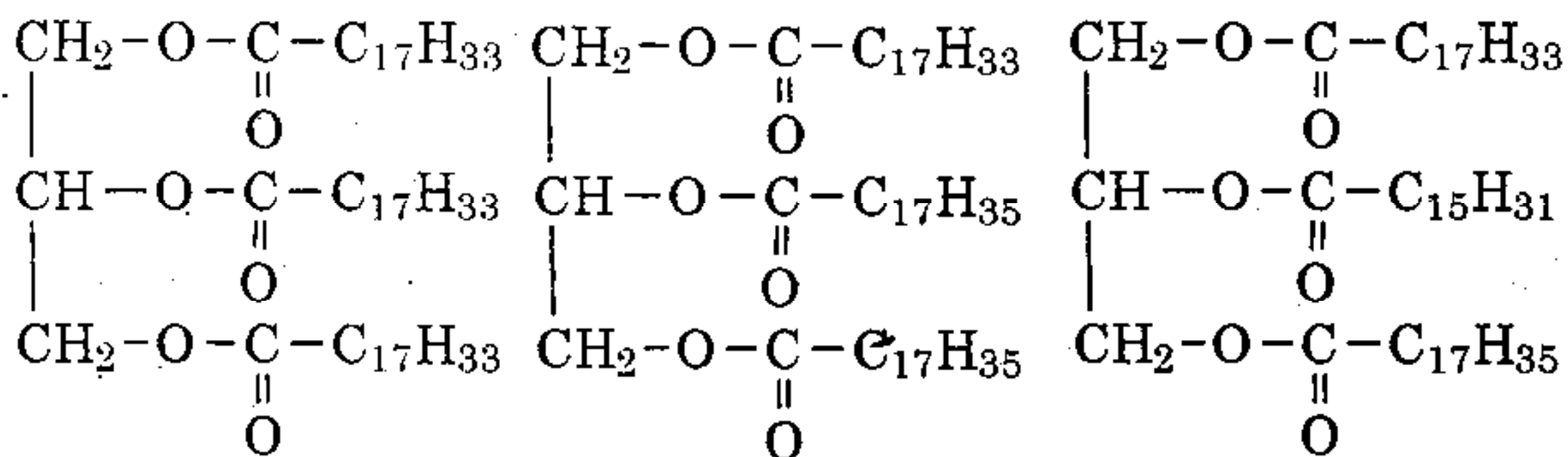
Các chất béo động vật (mỡ) và thực vật (dầu) là este của glixerin và các axit béo khác nhau hay còn được gọi là các glixerit, có công thức chung như sau:



Hiện nay từ chất béo người ta đã tách được khoảng năm chục axit béo khác nhau. Chúng có thể giống nhau hay khác nhau, no hay không no nhưng đều có số chẵn cacbon trong phân tử.

Axit no có phổ biến là axit panmitic C_{16} (15-50%), axit stearic C_{18} (25%). Axit không no có phổ biến là axit oleic C_{18} (50%), các axit khác ít hơn (10%) như axit linoleic, axit linolenic... Axit linoleic và axit linolenic có nhiều trong dầu thực vật, là axit không thay thế trong cơ thể động vật. Đáng chú ý là các axit không no ở trong thiên nhiên chỉ có ở dạng *cis*.

Glixerin là thành phần ancol không đổi trong các chất béo thiên nhiên. Ba nhóm hidroxi OH của glixerin có thể liên kết este hoặc với một loại axit béo như axit panmitic, axit oleic, hoặc với hai, hay với ba loại axit béo khác nhau. Thí dụ:



Triolein
(Glixerit với 1 axit)

Oleodistearin
(Glixerit với 2 axit)

Oleopanmitostearin
(Glixerit với 3 axit)

Các dầu mỡ thiên nhiên là những hỗn hợp phức tạp các glixerit hỗn tạp nên chúng không nóng chảy ở một nhiệt độ xác định, mà trong một giới hạn nhiệt độ rộng. Các dầu mỡ chứa nhiều axit béo no nóng chảy ở nhiệt độ cao hơn các dầu mỡ chứa nhiều axit béo không no. Các chất mỡ rắn có điểm nóng chảy cao vì gồm chủ yếu các axit béo no: axit panmitic và axit stearic. Các dầu thực vật đa số ở trạng thái lỏng ở nhiệt độ thường vì chứa nhiều axit béo không no như axit oleic và các axit không no khác.

Chất béo dễ tan trong ete, trong benzen, trong xăng, v.v... ít tan trong ancol lạnh, không tan trong nước, tuy nhiên có thể tạo thành các dung dịch keo hoặc nhũ tương bền, khi có thêm các chất hoạt động bề mặt (chất nhũ tương hoá) như xà phòng, protein, v.v... Sữa là một dung dịch nhũ tương thiên nhiên bền của chất béo, nhũ tương đó được ổn định do sự có mặt của protein.

Phản ứng có ý nghĩa quan trọng nhất của chất béo là phản

ứng thuỷ phân. Khi đun chất béo với axit sẽ thu được glixerin và axit béo, còn khi đun với xút sẽ thu được glixerin và muối natri của các axit béo (xà phòng). Phản ứng thuỷ phân chất béo tiến hành trong cơ thể người và động vật nhờ tác dụng xúc tác của enzym *lipaza*.

Có thể chuyển các chất béo lỏng thành chất béo rắn nhờ phản ứng hiđro hoá. Khi hiđro hoá, các gốc axit béo không no sẽ được chuyển thành các gốc axit béo no. Có thể hiđro hoá bằng hiđro phân tử với xúc tác, hoặc bằng hiđro mới sinh do tác dụng của kim loại với axit.

Mỡ ăn có thể là dầu thực vật như dầu lạc, dầu bông, v.v... đã được hiđro hoá. Bơ nhân tạo (macgarin) là nhũ tương của chất béo thực vật đã được hiđro hoá trong sữa và thêm một vài chất phụ khác.

Dầu mỡ để lâu ngoài không khí sẽ bị ôi, có mùi khó chịu, có thể là ôi thuỷ phân hay ôi oxi hoá. Người ta cho rằng dưới tác dụng của enzym hoặc vi sinh vật, các chất béo bị thuỷ phân thành axit béo tự do. Nếu axit béo có mạch ngắn như axit butiric chẳng hạn thì sẽ có mùi khó chịu, kiểu ôi này thường gặp ở mỡ bò. Phổ biến hơn cả là ôi oxi hoá, các phân tử chất béo bị oxi hoá bởi oxi không khí tạo thành các andehit và xeton mạch cacbon ngắn, có mùi khó chịu. Vì vậy trong công nghiệp thực phẩm, người ta phải bảo quản dầu mỡ bằng cách thêm các chất chống oxi hoá (thường là các phenol, các quinon, ...).

Ở ngoài không khí, một số dầu thực vật như dầu lanh cũng có thể hoá rắn, nhưng không phải do cộng hiđro mà do quá trình trùng hợp và oxi hoá phức tạp. Tính chất này của một số dầu thực vật được ứng dụng để làm dung môi pha sơn.

Các chất béo có một số chỉ số đặc trưng như chỉ số axit biểu thị bằng số mg KOH dùng để trung hoà axit béo tự do trong 1g chất. Chỉ số xà phòng hoá biểu thị bằng số mg KOH dùng để xà phòng hoá hoàn toàn 1g chất béo. Chỉ số iot biểu thị bằng số gam iot có thể kết hợp với 100g chất béo. Chỉ số iot là độ đo tính chất không no của các axit béo trong dầu mỡ.

2. Sáp

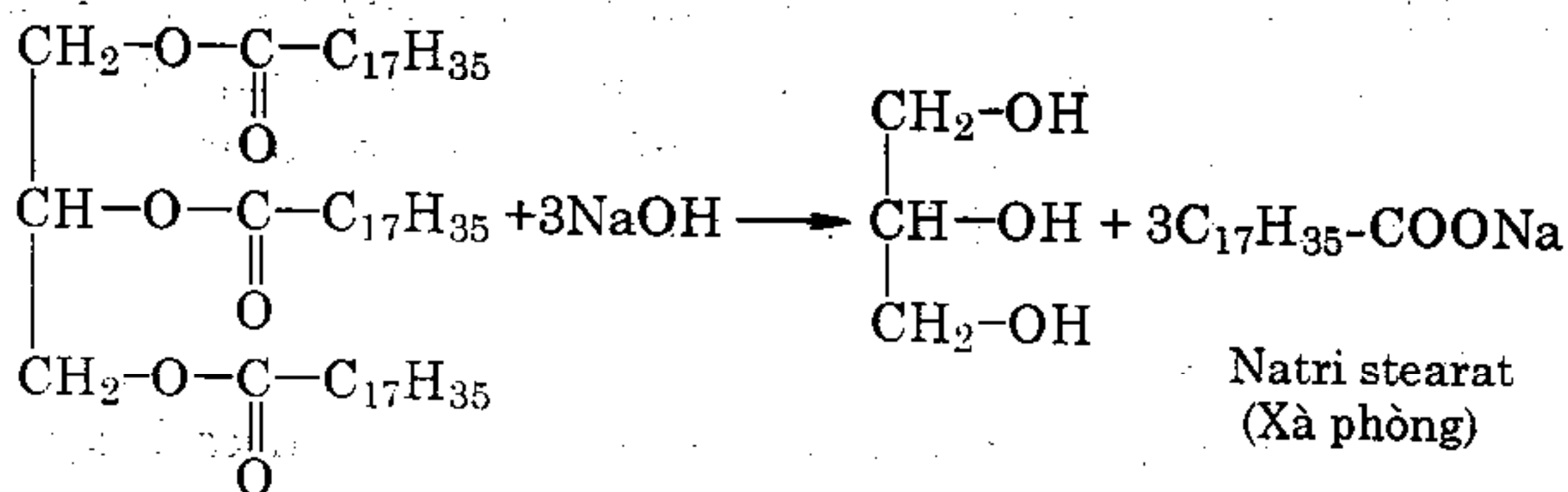
Sáp có thành phần chủ yếu là este của axit monocarboxylic no hay không no với các ancol cao đơn chức, trong đó phần lớn là axit và ancol có số cacbon chẵn ($C_{16} \div C_{36}$). Ngoài ra, sáp còn chứa các axit và ancol tự do và cả hidrocarbon nữa. Trong số các chất phụ kèm theo sáp, đáng chú ý là các stearin và các chất màu loại carotenoid. Sáp thực vật là những lớp mỏng trên lá, quả, thân, làm chất bảo vệ, ngăn ngừa vi khuẩn có hại và sự mất nước. Trong số sáp động vật, trước hết phải kể đến sáp cá voi, sáp ong. Sáp cá voi có trong dầu cá voi, thành phần chính của sáp cá voi là este xetyl panmitat $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$. Sáp ong có chứa este của ancol $C_{24} \div C_{34}$ và các axit cao, thí dụ este mirixyl panmitat $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$; ngoài ra còn có chứa các hidrocarbon cao (12-17%), axit xerotinic,...

Sáp có nhiều ứng dụng khác nhau, như được dùng trong kĩ thuật in, kĩ thuật đúc điện để làm các loại crem, thuốc mỡ, làm nến thắp sáng,...

3. Xà phòng và chất giặt rửa

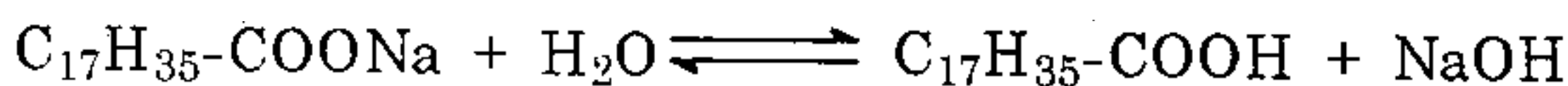
Xà phòng là muối của các axit béo cao. Xà phòng rắn thường dùng là hỗn hợp muối natri của các axit béo khác nhau, nhưng chủ yếu là muối của axit stearic và axit panmitic. Hỗn hợp các

muối kali cho xà phòng mềm hay lỏng. Xà phòng được sản xuất nhờ phản ứng thủy phân chất béo bằng dung dịch kiềm:

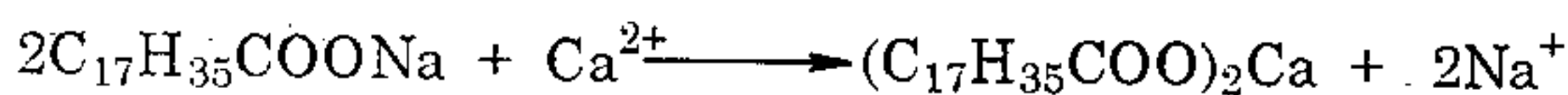


Trong công nghiệp, nguyên liệu đầu dùng sản xuất xà phòng là mỡ động vật chất lượng thấp, dầu bông, dầu dừa, dầu cá, v.v... và các chất béo đã được hiđro hoá. Sau khi đun nóng chất béo với dung dịch NaOH ta được keo xà phòng, có chứa glixerin tạo thành trong phản ứng thủy phân và một lượng lớn nước. Thêm muối ăn, xà phòng sẽ tách ra khỏi glixerin và nước và nổi lên trên. Xà phòng thô chứa 60-70% muối axit béo và 30% nước. Muốn sản xuất xà phòng tắm, cần dùng nguyên liệu tinh khiết, trung hoà hết lượng kiềm dư, sấy khô để đạt thành phần muối axit béo 80-85% và cho thêm chất thơm.

Dung dịch xà phòng trong nước có phản ứng kiềm:



Khi cho xà phòng vào nước cứng (giàu muối canxi, muối magie, và muối sắt) tạo thành muối Ca, Mg,...không tan, làm giảm hẳn tác dụng giặt rửa của xà phòng:



Các dung dịch xà phòng, kể cả dung dịch loãng, có sức căng

bề mặt nhỏ hơn nhiều so với nước nguyên chất (75 dyn/cm^2 đối với nước ở 25°C , $25\text{--}30 \text{ dyn/cm}^2$ đối với các dung dịch loãng của muối natri của axit lauric, axit panmitic và axit oleic). Dung dịch xà phòng là một hệ keo, khi đậm đặc có độ nhớt cao.

Tác dụng giặt rửa của xà phòng, chủ yếu là làm giảm sức căng bề mặt giữa chất bẩn và vải vóc, tăng khả năng nhúng ướt bề mặt chất bẩn và tích tụ chất bẩn trong màng xà phòng rồi tách ra khỏi vải vóc.

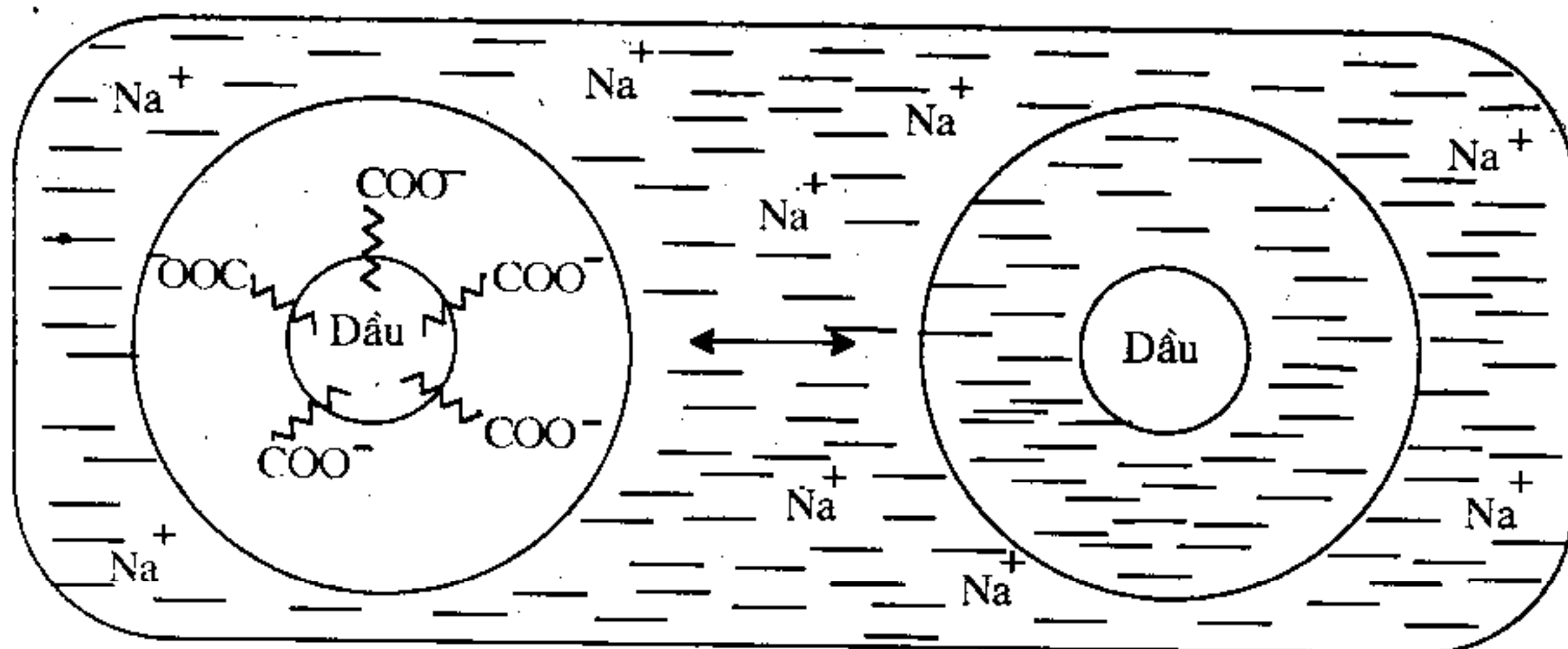
Xà phòng được đặc trưng bởi phân tử của chúng có hai phần: nhóm COO^- ở một đầu có tính ưa nước và một gốc hidrocacbon dài kỵ nước. Do đó các anion của phân tử xà phòng có khuynh hướng tích tụ trên bề mặt dung dịch và định hướng nhóm COO^- về phía trước.

Sự tích tụ các phân tử xà phòng trên bề mặt giới hạn dung dịch-không khí làm giảm sức căng bề mặt của dung dịch, do đó dung dịch xà phòng có khả năng thấm ướt nhanh. Nếu dung dịch xà phòng tiếp xúc với dung dịch chất lỏng không tan lẫn trong nước như giọt dầu, giọt mỡ, v.v...thì các phân tử xà phòng được định hướng thẳng góc với bề mặt giới hạn, bởi nhóm COO^- đối với nước và bởi gốc hidrocacbon đối với dầu, khi đó sẽ làm giảm sức căng bề mặt của dầu, chúng chuyển thành những giọt nhỏ, khi lắc hoặc vò xát và phân bố vào dung dịch xà phòng, tạo thành nhũ tương dễ dàng tan lẫn và trôi theo nước (*hình 3.2*). Như vậy, bản chất của quá trình tẩy giặt bằng xà phòng là quá trình nhũ tương hoá, và xà phòng đóng vai trò của chất nhũ hoá.

Khả năng tẩy giặt còn phụ thuộc nồng độ dung dịch xà phòng, phụ thuộc độ kiềm của môi trường (tốt nhất khi $\text{pH} = 9\text{--}11$) và vào nhiệt độ. Đối với đa số xà phòng, ở nhiệt độ thấp thì tốt

hơn.

Tính chất đặc biệt của xà phòng là do cấu tạo phân tử của nó, nên các chất giặt rửa tổng hợp cũng phải có nhóm ưa nước giống như nhóm COO^- và gốc hidrocacbon dài kỵ nước.



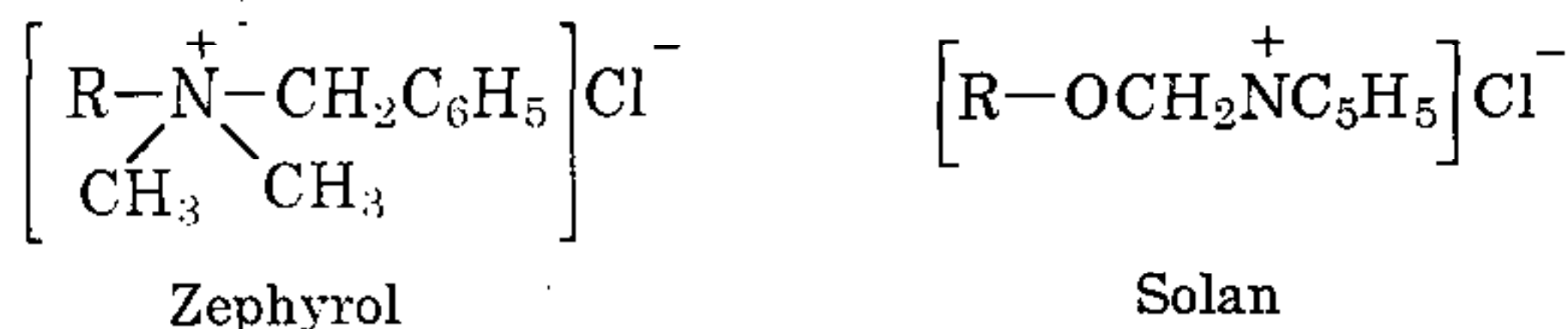
Hình 3.2 Sơ đồ ổn định nhũ tương nước - dầu bằng xà phòng.

Dựa vào bản chất và điện tích của nhóm ưa nước, người ta chia ra các loại chất giặt rửa anion và cation. Tính chất của xà phòng hay chất giặt rửa thay đổi phụ thuộc vào bản chất của ion tích điện ngược dầu tự do trong môi trường nước.

Để giặt quần áo, người ta thường dùng chất giặt rửa anion với gốc hidrocacbon có 7-18C, thí dụ natri lauryl sunfat $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$ (natri 1-đodexyl sunfat) hoặc natri ankylbenzensunfonat $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$. Nếu R là mạch phân nhánh thì xà phòng khó bị vi sinh vật phân huỷ, gây ô nhiễm nước thải. Vì vậy khuynh hướng hiện nay là dùng xà phòng có gốc R là mạch thẳng dễ bị vi sinh vật phân huỷ, nhằm bảo vệ môi trường. Các chất giặt rửa tổng hợp có thể dùng trong môi trường axit hay nước cứng.

Chất giặt rửa cation thường có nhóm amoni bậc bốn liên kết

với mạch cacbon dài ($R = C_{12} \div C_{18}$) như zephyrol hay solan là những chất sát trùng hiệu nghiệm vì chúng làm đông tụ protein của các vi khuẩn có điện tích âm:

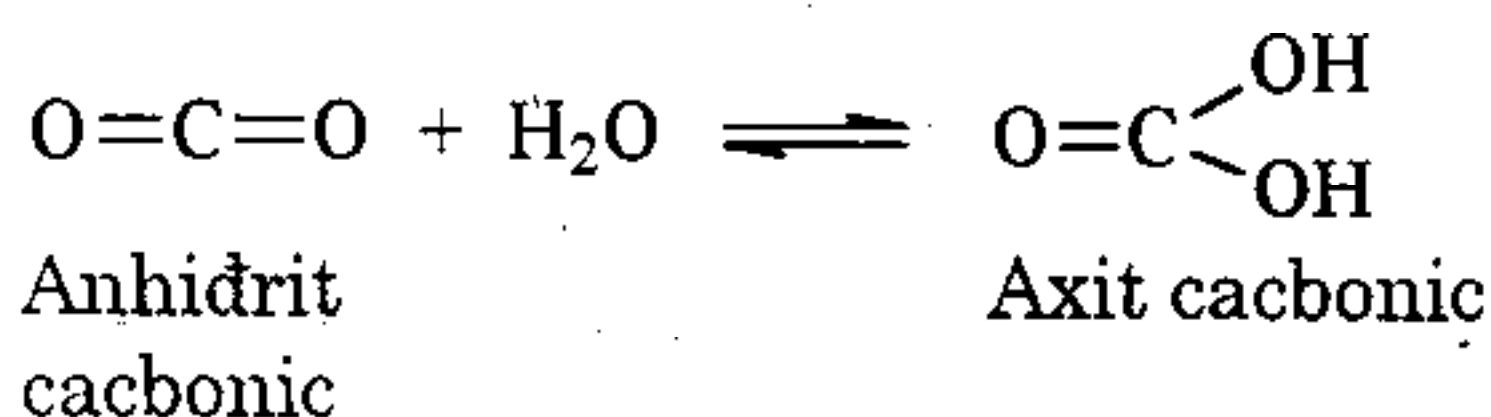


Ngoài ra cũng còn có loại xà phòng không ion hoá. Loại này có chứa nhóm không ion hoá, không phân cực, gồm một số nguyên tử oxi có các liên kết ete và nhóm hiđroxi ở đầu mạch. Thí dụ các ete của ancol cao với polietilenglicol $RO(CH_2CH_2O)_xCH_2CH_2OH$ với $R=C_{18}H_{37}$, $x=10$ ta được "igepal" là chất giặt rửa; $ArO(CH_2CH_2O)_xCH_2CH_2OH$ với $Ar = \text{phenyl}$ đã được ankyl hoá, $x=20$ ta có "emulfo" là chất nhũ hoá, và este của axit béo cao (như axit oleic) $RCOO(CH_2CH_2O)_xCH_2CH_2OH$ với $x=30$ ta có "dismulgan III" là chất phản nhũ hoá đối với dầu mỡ.

3.5.9 Khái niệm về một vài dẫn xuất của axit cacbonic

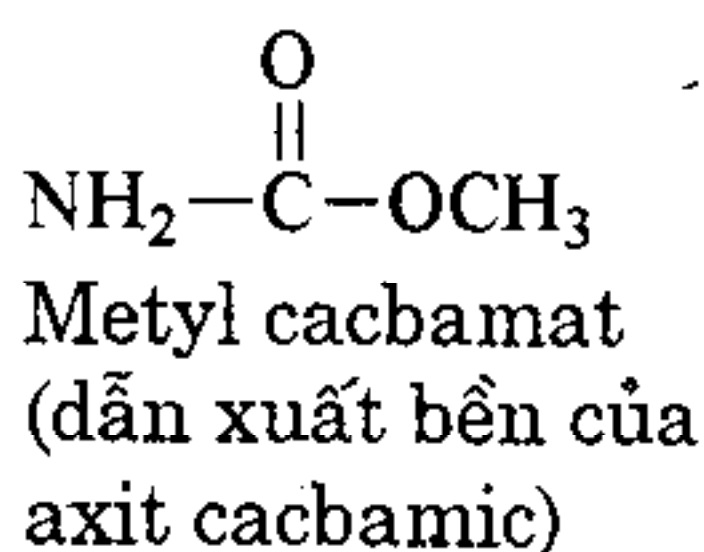
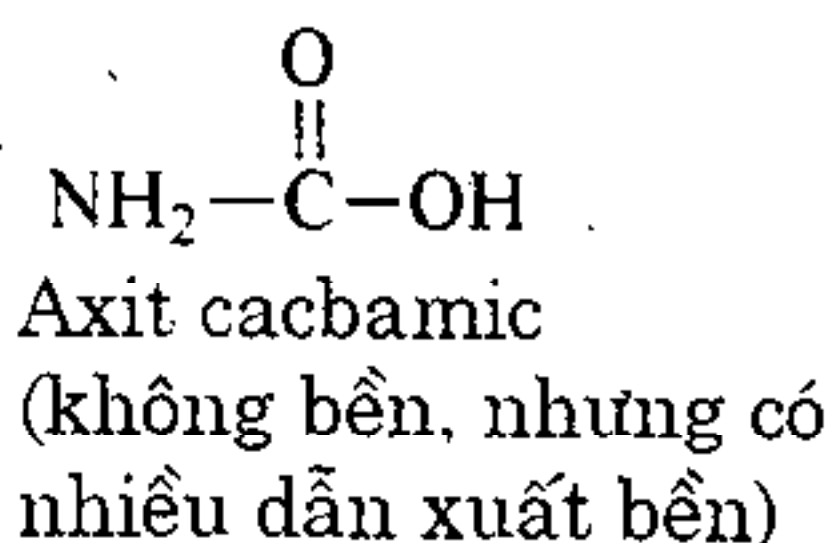
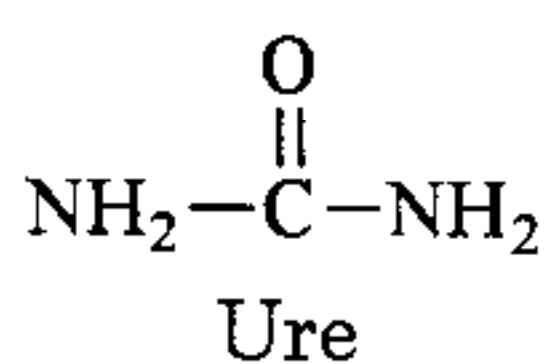
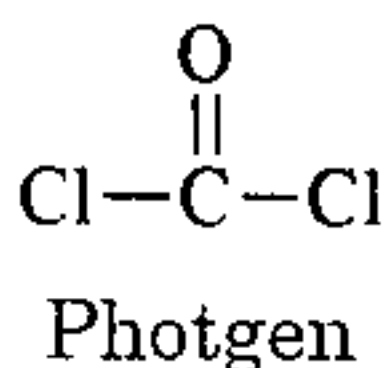
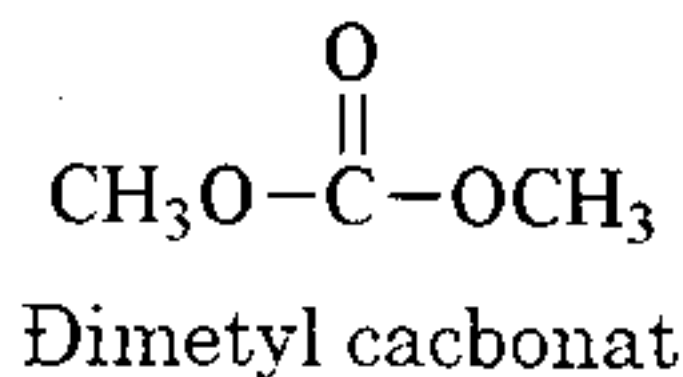
Axit cacbonic và muối của nó được viết trong các giáo trình hoá vô cơ, chỉ một số dẫn xuất của axit cacbonic có chứa liên kết cộng hoá trị là được xếp vào các hợp chất hữu cơ.

Axit cacbonic không bền và không có thể tách riêng ở dạng tự do, nhưng tồn tại trong dung dịch nước dưới dạng một cân bằng:



Cân bằng trên lệch hẳn về phía bên trái, do đó trong dung dịch chỉ có một lượng rất nhỏ H_2CO_3 .

Các dẫn xuất của axit cacbonic gồm nhiều loại. Dưới đây dẫn ra công thức của một số dẫn xuất quan trọng:



Bài tập

3.9 Vì sao CH_3COOH có tính axit? Nêu những thí nghiệm hóa học để chứng minh rằng CH_3COOH có tính axit mạnh hơn axit cacbonic nhưng yếu hơn axit clohidric.

3.10 Sắp xếp các chất trong mỗi dãy sau theo thứ tự tăng dần pK_a :

- a) CH_3COOH , ClCH_2COOH , BrCH_2COOH , Cl_3CCOOH
- b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$, $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$
- c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, $p\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$

3.6 AMIN

Amin là dẫn xuất của amoniac. Tùy theo số nguyên tử hiđro trong phân tử amoniac được thay thế bằng gốc hiđrocacbon,

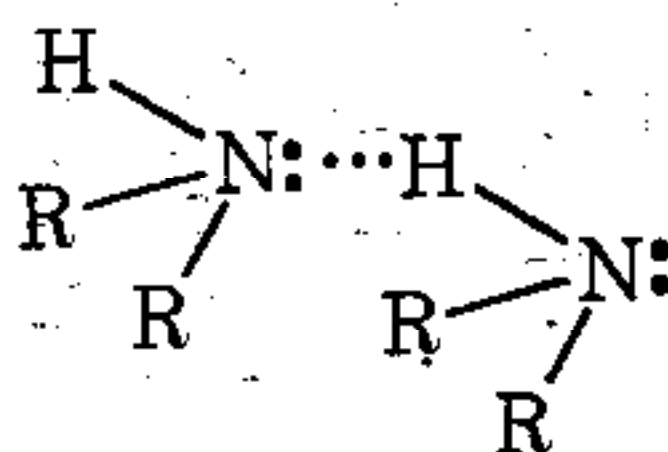
người ta phân biệt amin bậc một, bậc hai, và bậc ba. Ngoài ra còn có muối amoni bậc bốn.

NH_3	CH_3NH_2	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$
Amoniac	Metylamin (Amin bậc một)	Dimetylamin (Amin bậc hai)	Trimetylamin (Amin bậc ba)	Tetrametylaroni clorua (muối amoni bậc bốn)

3.6.1 Tính chất vật lý

Các amin thấp là những chất khí, tan trong nước. Các đồng đẳng cao hơn là chất lỏng, và chất rắn và độ tan trong nước của chúng cũng giảm dần. Các amin thấp có mùi khó chịu, gần giống mùi amoniac. Các amin cao hoặc không mùi, hoặc có mùi rất yếu.

Các arylamin là chất lỏng, chất rắn không màu nhưng ở ngoài không khí chúng dần thâm màu lại. Các arylamin có mùi khó chịu và rất độc. Bảng 3.6 dẫn ra tính chất vật lý của một số amin. Tương tự ancol, các phân tử amin có thể kết hợp với nhau nhờ liên kết hiđro, nhưng yếu hơn ở ancol rất nhiều do nitơ có độ âm điện kém hơn ở oxi:



Bảng 3.6 Hằng số vật lý của một số amin.

Tên hợp chất	Công thức	$t_{nc}^{\circ C}$	$t_s^{\circ C}$	d_4^{20}	pK_b 25°C
Metylamin	CH_3NH_2	-92	-7	—	3,38
Đimetylamin	$(CH_3)_2NH$	-96	7	—	3,27
Trimetylamin	$(CH_3)_3N$	-124	4	—	4,21
Etylamin	$CH_3CH_2NH_2$	-81	17	0,6934	3,36
Dietylamin	$(CH_3CH_2)_2NH$	-51	56	0,7054	3,06
Trietylamin	$(CH_3CH_2)_3N$	-115	90	0,7242	3,25
Etilendiamin	$H_2N(CH_2)_2NH_2$	8,5	116,5	0,8929	
Anilin	$C_6H_5NH_2$	-6	184	1,0248	9,42

3.6.2 Tính chất hóa học

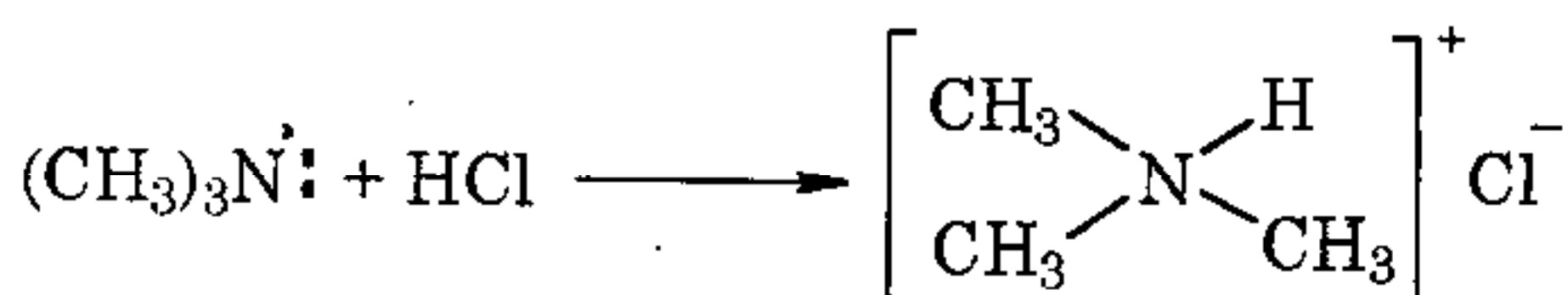
Tính chất hóa học của amin được quyết định bởi hai đặc điểm sau đây:

- Nguyên tử nitơ có một cặp electron tự do.
- Liên kết N-H của các amin bậc một và bậc hai là liên kết phân cực.

Dưới đây là một số tính chất hóa học chủ yếu của các amin:

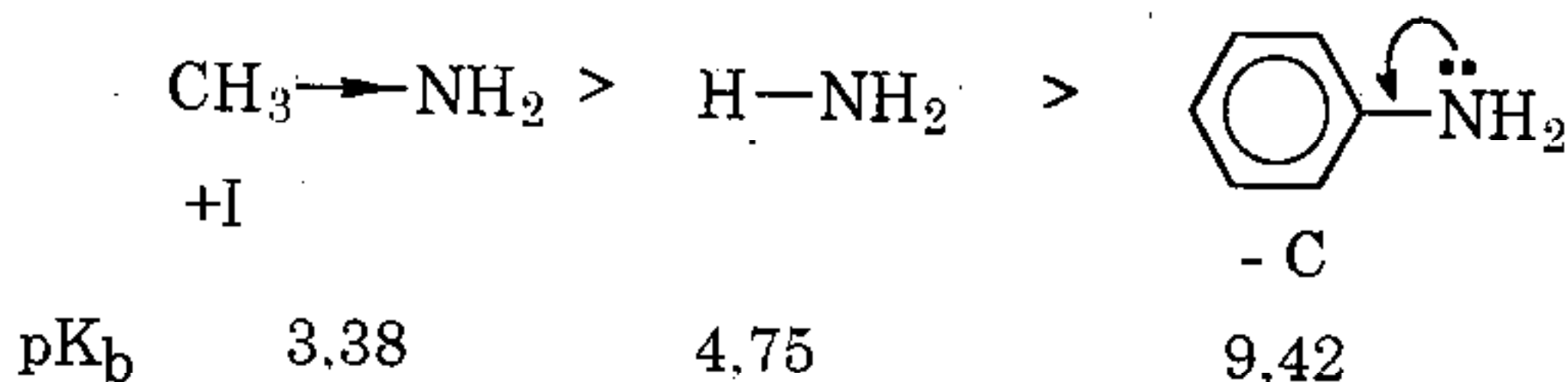
1. Tính bazơ

Do có cặp electron tự do trên nguyên tử nitơ mà các amin có tính bazơ, tạo muối với axit:

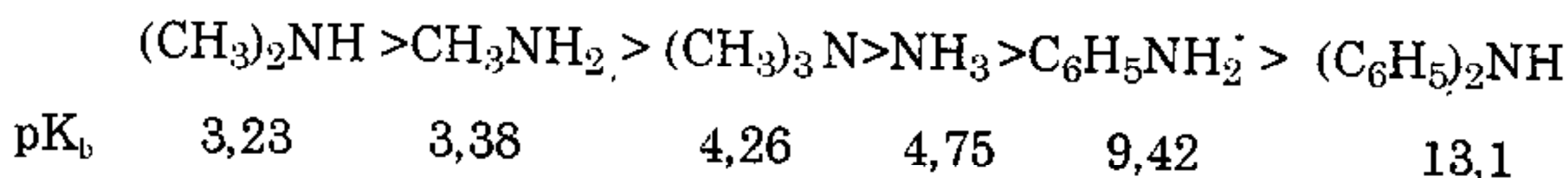


Trimetylamoni clorua

Như vậy, nếu thay thế nguyên tử hydro trong amoniac bằng các nhóm ankyl có hiệu ứng +I sẽ làm cho tính bazơ tăng lên, còn nếu bằng nhóm phenyl có hiệu ứng -C, tính bazơ sẽ giảm đi:

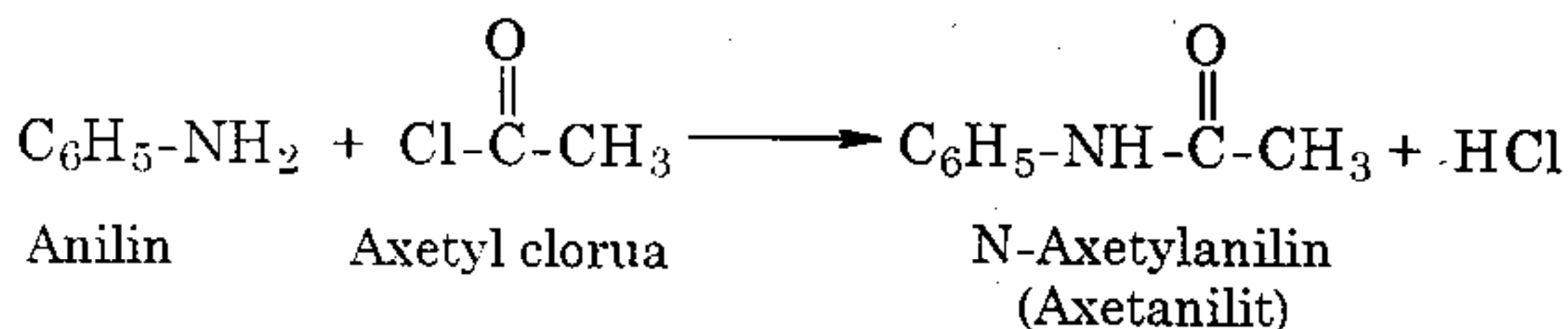


và ta cũng có dãy amin có tính bazơ giảm dần sau:



2. Phản ứng axyl hoá

Khi cho amin bậc một hay bậc hai phản ứng với một số dẫn xuất của axit cacboxylic (clorua axit, anhidrit axit,...) ta được amit (x. 3.5.6):

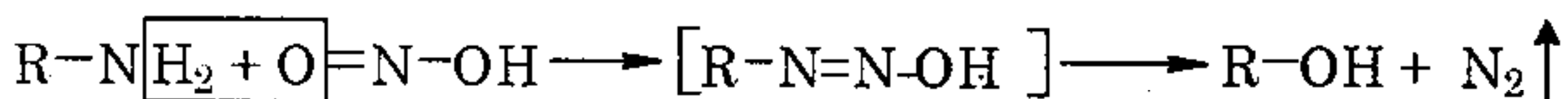


Các amin bậc ba không tham gia phản ứng axyl hoá.

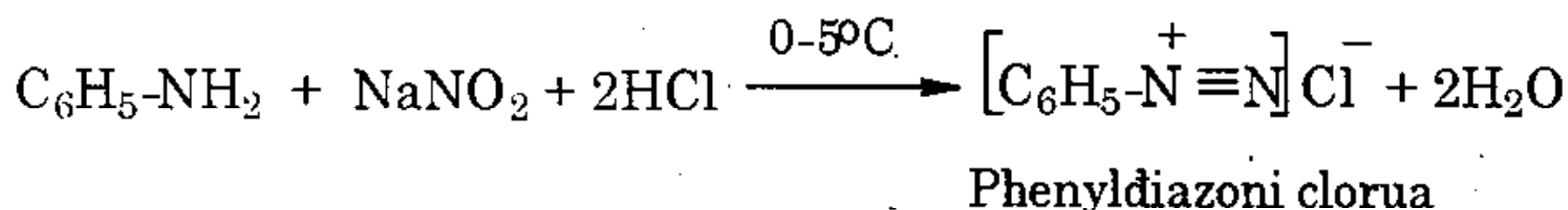
3. Phản ứng với axit nitơ

Khi phản ứng với axit nitơ, tùy thuộc vào amin bậc một, bậc hai hay bậc ba, là amin thơm hay amin béo mà ta có các sản phẩm khác nhau:

Dưới tác dụng của axit nitơ, các *amin béo bậc một* cho ancol:

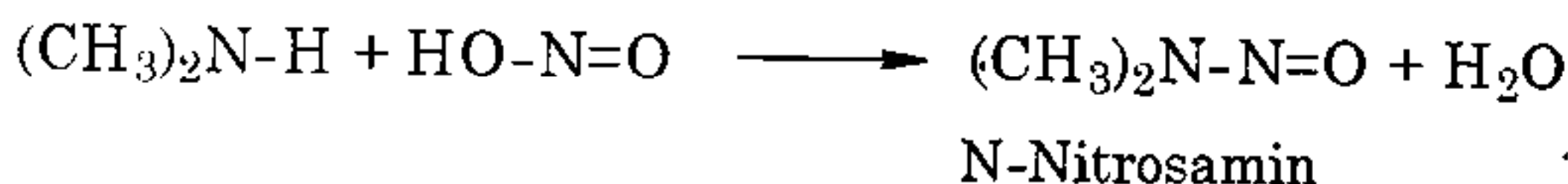


Các amin thơm bậc một phản ứng với axit axit nitơ ở lạnh cho muối diazoni:

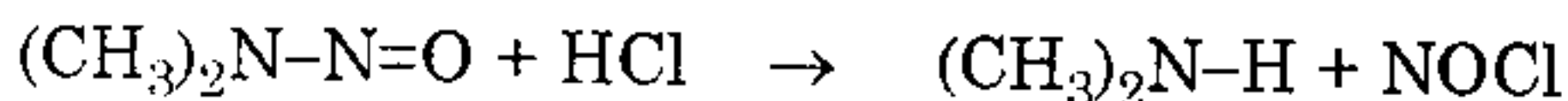


Phản ứng tạo muối aryldiazoni (muối ankyldiazoni không bền) là một trong những phản ứng quan trọng của hoá hữu cơ (x. 3.6.5).

Các amin bậc hai béo cũng như thơm đều cho N-nitrosamin là chất lỏng màu vàng, ít tan trong nước. *Các N-nitrosamin là tác nhân gây ung thư nguy hiểm:*



Khi chế hoá N-nitrosamin bằng axit clohidric đặc sẽ hồi lại amin ban đầu:

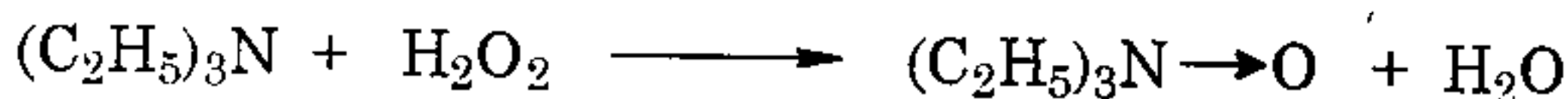


Các amin bậc ba không còn hiđro gắn với nitơ, nên không phản ứng với axit nitơ.

Phản ứng của amin với axit nitơ có ý nghĩa quan trọng trong phân tích, nó được dùng để phân biệt ba bậc amin.

4. Oxi hoá

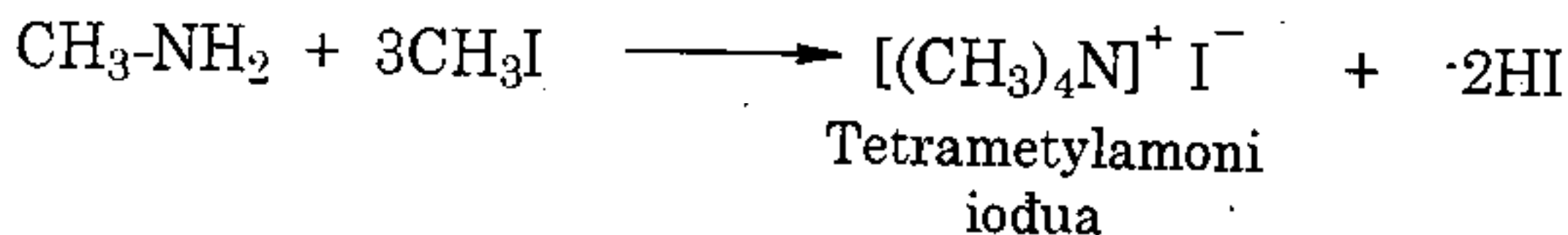
Dưới tác dụng của hiđro peoxit, amin bậc ba được chuyển thành amin oxit:



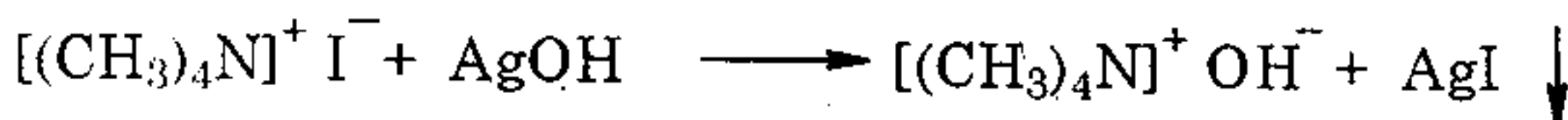
Trong các hợp chất này, liên kết giữa nitơ và oxi là liên kết bán cực.

5. Phản ứng ankyl hoá và muối amoni bậc bốn

Amin có thể phản ứng với ankyl halogenua cho muối amoni bậc bốn. Thí dụ:



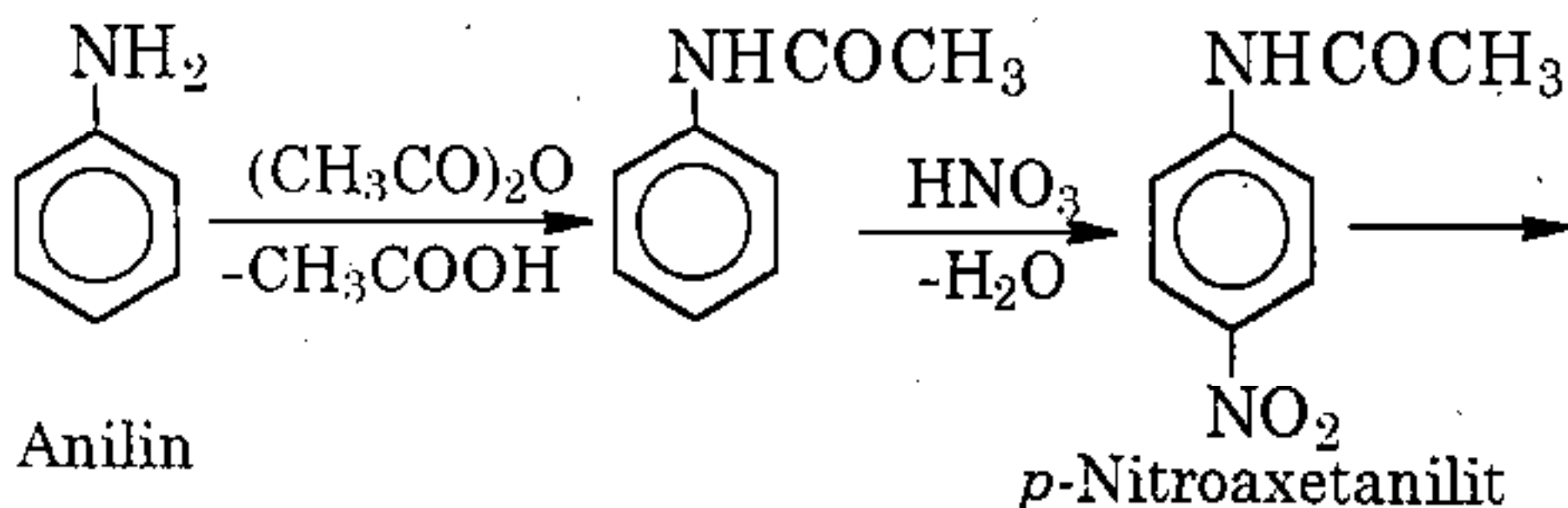
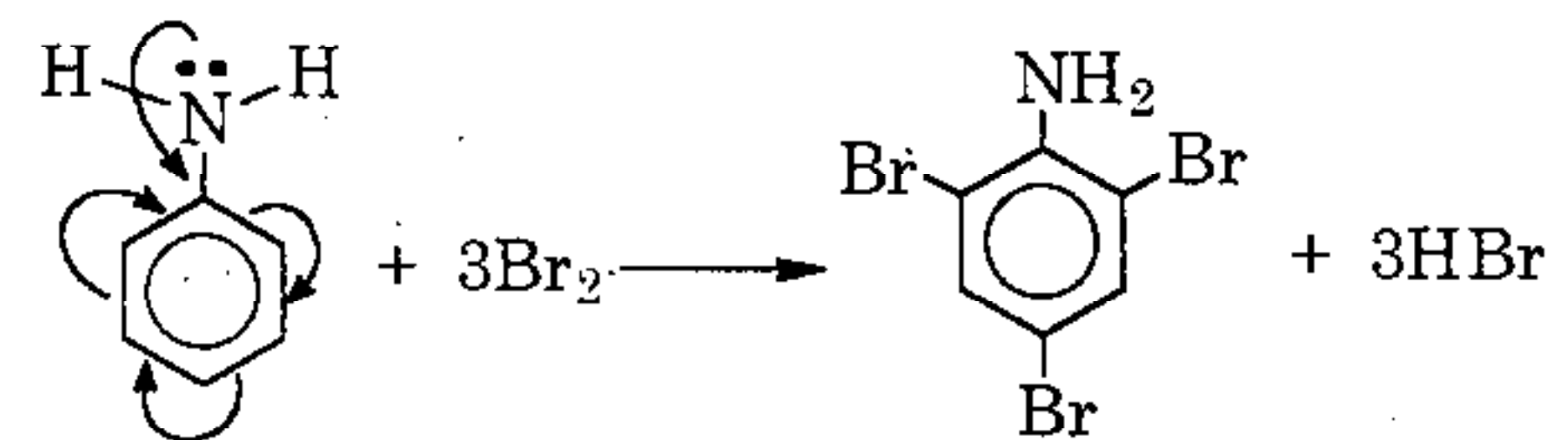
Muối amoni bậc bốn là chất rắn kết tinh, tan trong nước. Khi tác dụng với bạc hidroxít, các amoni halogenua chuyển thành amoni hidroxít:

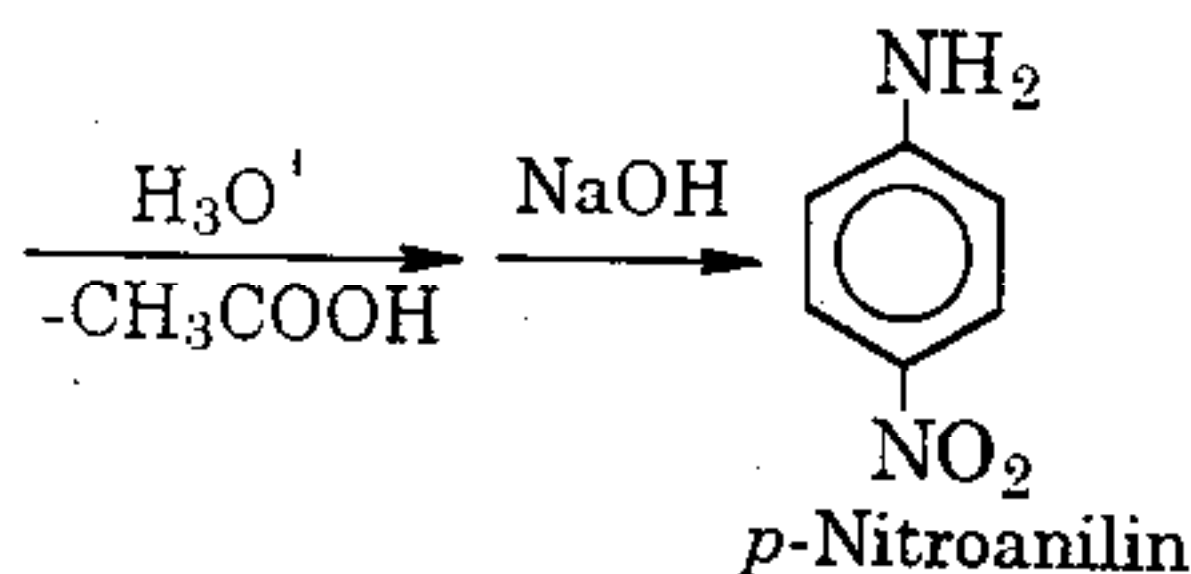


Các amoni hidroxit là bazơ rất mạnh, tương tự NaOH và KOH. Tetrametylamoni hidroxit là chất rắn màu trắng, đặc biệt giống NaOH và KOH.

6. Phản ứng thế electrophin ở nhân thơm

Do có hiệu ứng +C, nhóm amino là nhóm đẩy electron và có tác dụng hoạt hoá nhân thơm và định hướng cho nhóm thế mới vào các vị trí *ortho* và *para*. Các phản ứng thế electrophin ở amin thơm thường xảy ra trong các điều kiện êm dịu. Nước brom có thể brom hoá anilin tạo thành 2,4,6-tribromanilin là chất rắn không tan trong nước:





7. Phản ứng tạo isonitrin

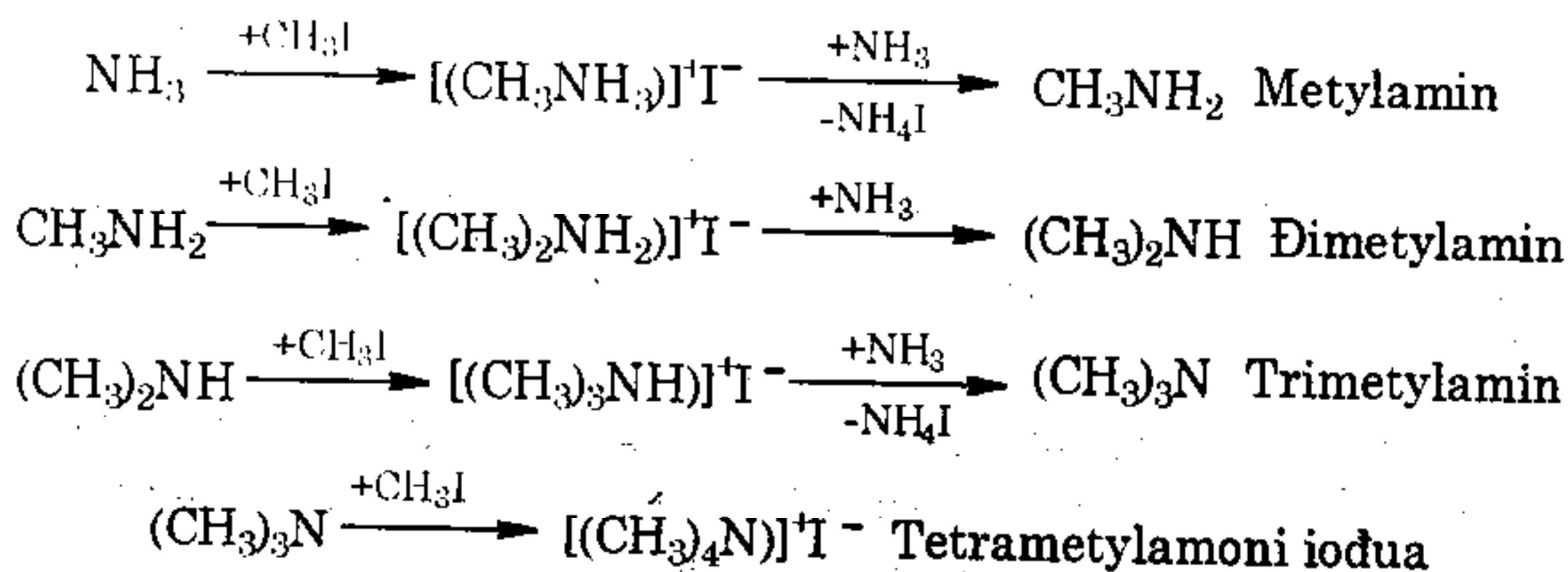
Các amin bậc một phản ứng với clorofom và kali hidroxit trong etanol tạo thành isonitrin:



Isonitrin $\text{R}-\overset{+}{\text{N}}\equiv\bar{\text{C}}:$ là đồng phân cấu tạo của nitrin $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$, là chất lỏng mùi khó chịu, độc. Isonitrin có mùi đặc trưng, nên phản ứng này được dùng để định tính amin bậc một.

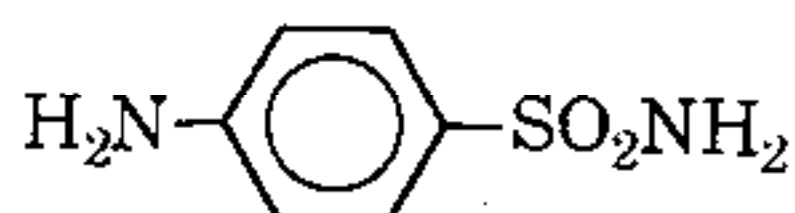
3.6.3 Phương pháp điều chế

1. Phản ứng của dẫn xuất halogen với amoniac hoặc amin (Hopman, 1850). Thí dụ:

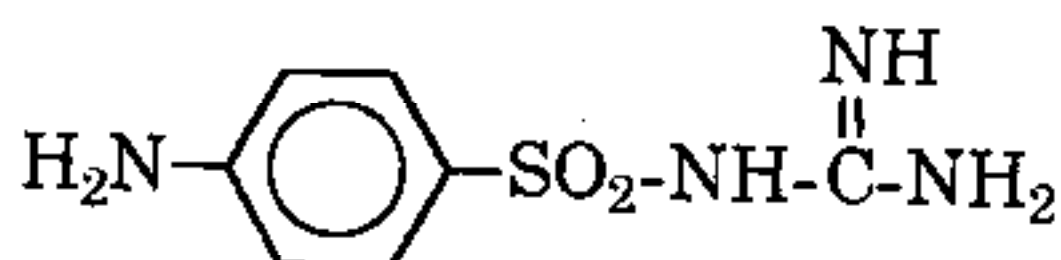


Sản phẩm của phản ứng là một hỗn hợp các amin bậc một, bậc hai, bậc ba và muối amoni bậc bốn.

dùng trong y học ta có thể kể là *p*-etoxiaxetanilit ($p\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{-NH-CO-CH}_3$, còn gọi là phenaxetin) có tác dụng hạ sốt. Nhiều amit của axit sunfanilic có tác dụng kìm hãm sự phát triển của vi khuẩn và do đó được dùng để trị bệnh với tên chung là các sunfamit.



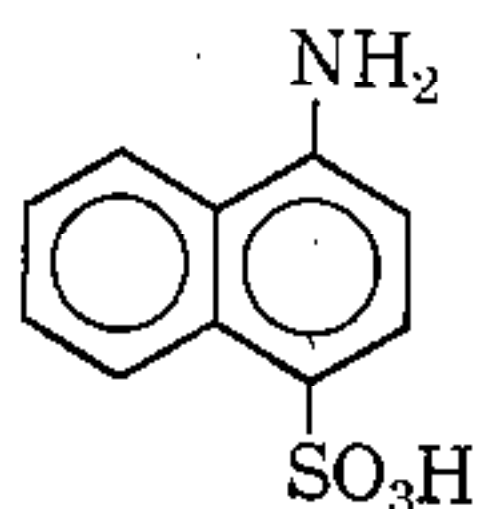
Sunfanilamit
(Streptoxit trắng)



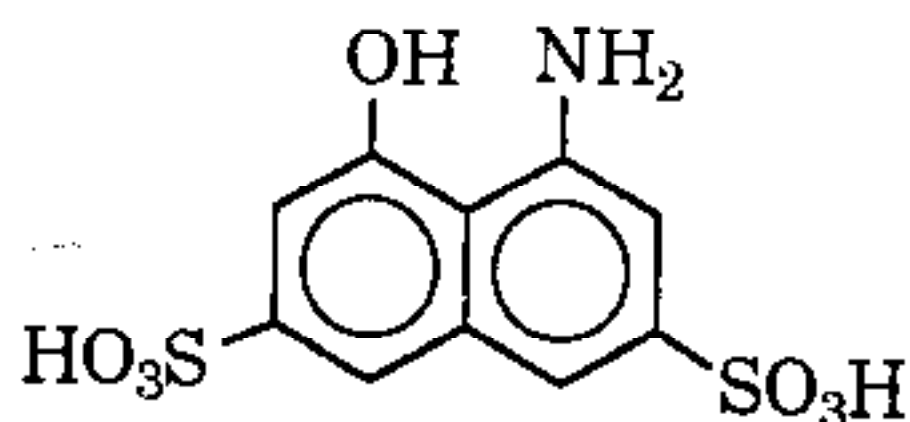
Sunfaguanidin

Các toludin, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$. Các toludin là những chất lỏng điều chế từ các nitrotoluen tương ứng, dùng để sản xuất phẩm nhuộm.

Các naphtylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$, gồm hai đồng phân vị trí là α - và β -naphtylamin. Các naphtylamin, và nhất là những dẫn xuất sunfo hoặc dẫn xuất hidroxi của chúng có ý nghĩa to lớn trong tổng hợp phẩm nhuộm.



Axit naphtionic



Axit H

3.6.5 Khái niệm về muối diazoni thơm

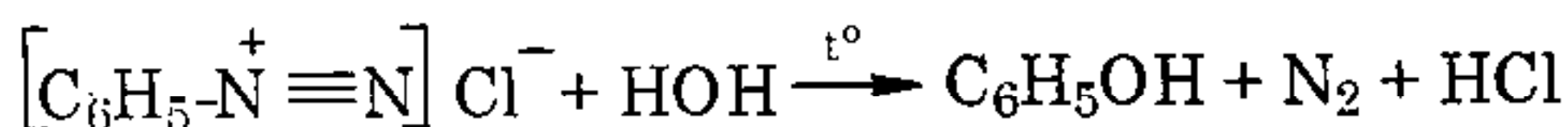
Khác với các hợp chất ankyldiazoni không tồn tại trong thực tế, muối aryldiazoni bền vững ở nhiệt độ $0\text{--}5^\circ\text{C}$. Các aryldiazoni được xem là những hợp chất chìa khoá để tổng hợp nhiều hợp chất thơm. Thí dụ tổng hợp các phẩm nhuộm azo. Các muối diazoni thơm là những tinh thể không màu, để ngoài không khí bị thâm màu lại. Hầu hết các muối aryldiazoni có khuynh hướng

kích nổ khi đun nóng, hay va đập; phải đặc biệt cẩn thận với muối nitrat và peclorat. Đa số các muối aryldiazoni tan tốt trong nước và các dung dịch nước của muối aryldiazoni là an toàn, kể cả khi đun nóng.

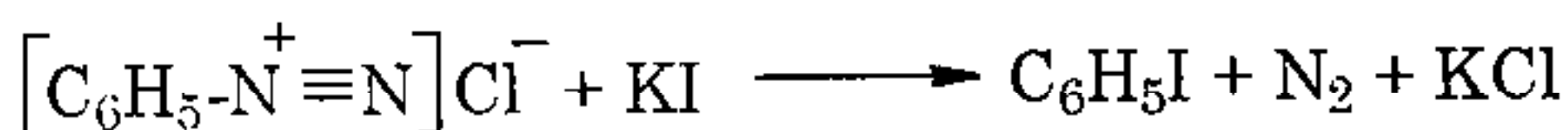
Các phản ứng của muối diazoni có thể được chia thành hai loại: loại phản ứng trong đó nitơ của nhóm diazoni bị tách đi và loại phản ứng trong đó nitơ vẫn còn lại trong sản phẩm phản ứng.

1. Các phản ứng xảy ra với sự phân cắt nhóm diazoni

a) Thế nhóm diazoni bằng nhóm hidroxi:

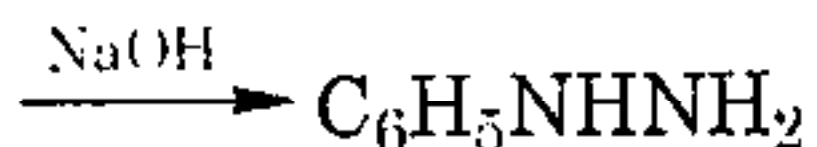
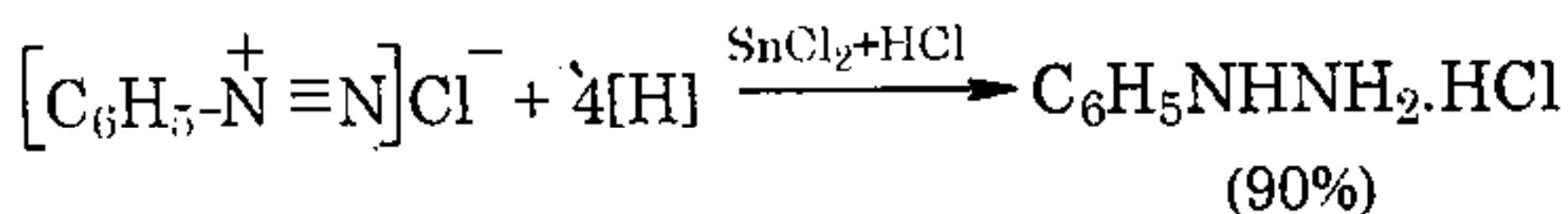


b) Thế nhóm diazoni bằng halogen:



2. Các phản ứng xảy ra với sự bảo toàn nitơ trong sản phẩm

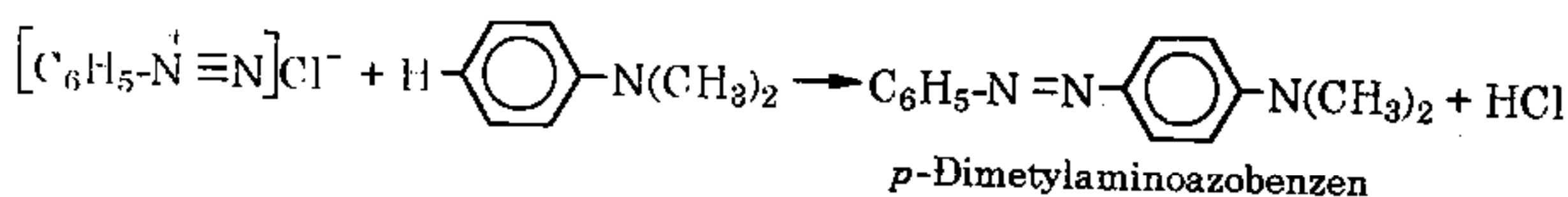
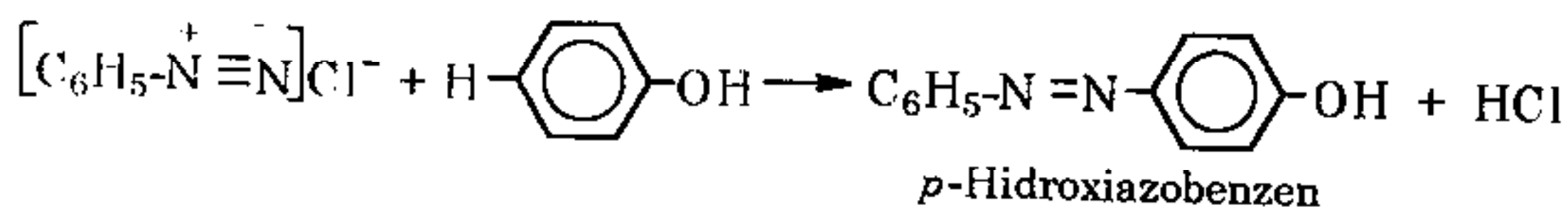
a) Phản ứng khử



Phenyldrazin

b) Phản ứng ghép đôi

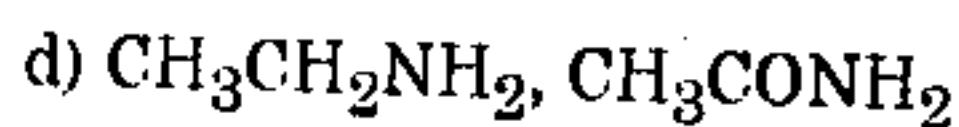
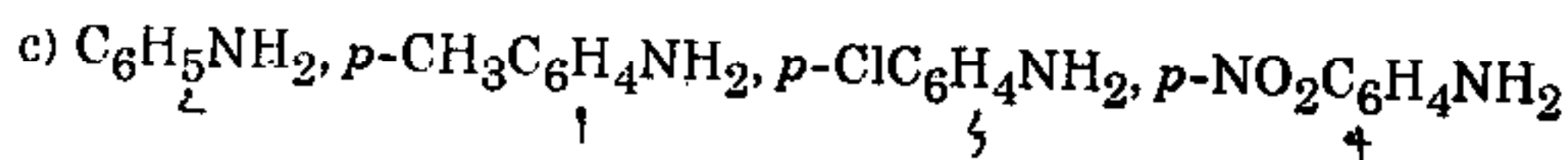
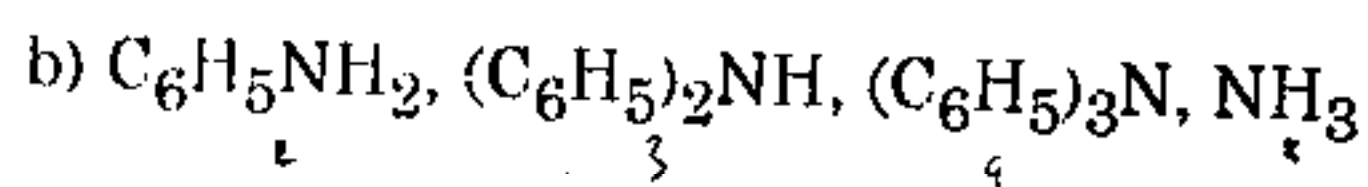
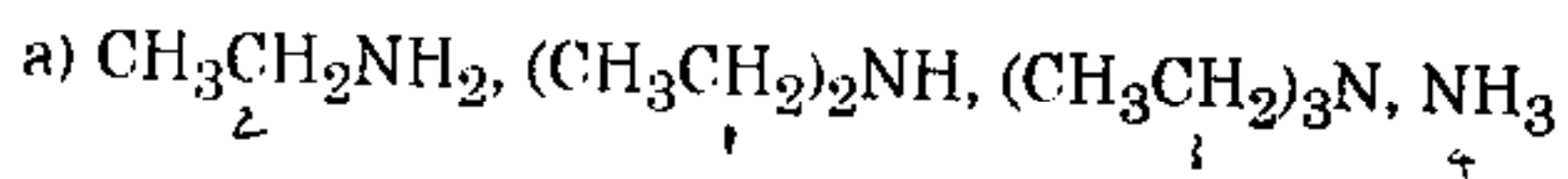
Khi cho muối aryldiazoni tương tác với các hợp chất thơm, có chứa nhóm thế đẩy electron mạnh (OH, NH₂, NHR, NR₂) thì sẽ xảy ra phản ứng ghép đôi tạo thành phẩm nhuộm azo có màu sáng. Thí dụ:



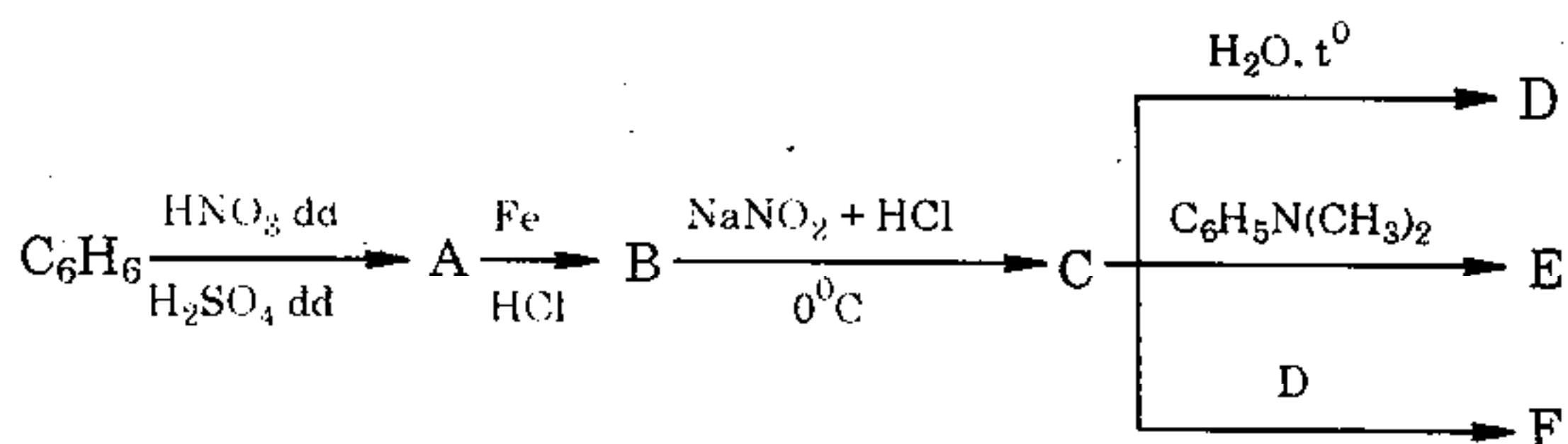
Bài tập

3.11 Amin là gì? Bậc của amin khác bậc của ancol như thế nào? So sánh hoá tính của amin có bậc khác nhau. Cho thí dụ minh hoạ.

3.12 Vì sao amin có tính bazơ? So sánh tính bazơ của các chất trong mỗi dãy sau:



3.13 Viết đầy đủ các phương trình phản ứng theo sơ đồ sau:



Chương 4

HỢP CHẤT TẠP CHỨC

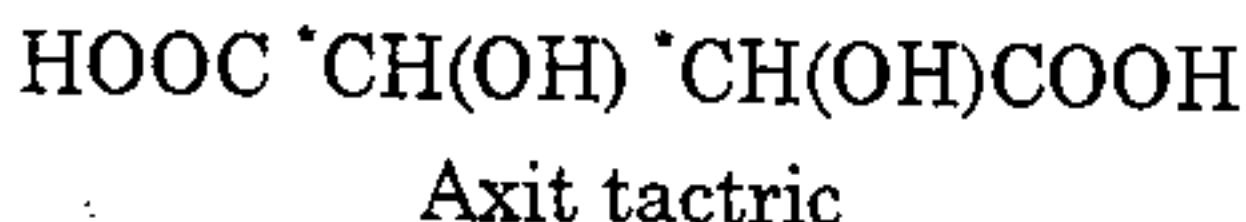
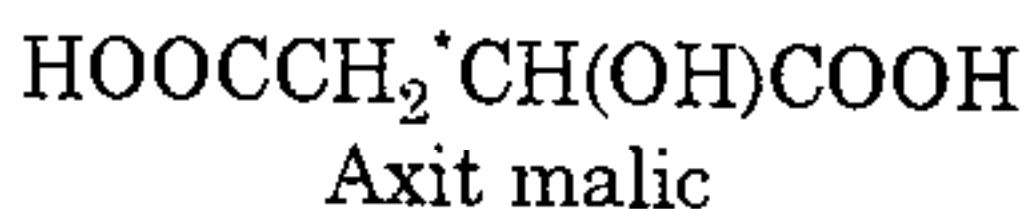
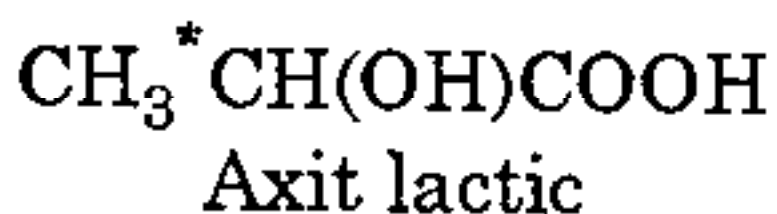
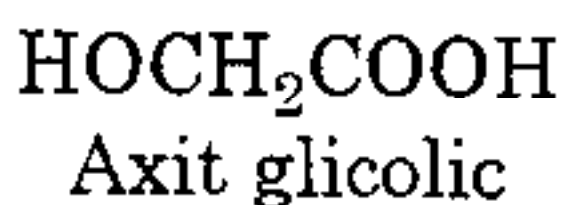
Hợp chất tạp chức là dẫn xuất của hidrocacbon trong đó hai hoặc nhiều nguyên tử hydro được thay thế bằng các nhóm chức khác nhau. Tên gọi của các hợp chất tạp chức ứng với tên gọi của các nhóm chức có trong phân tử. Thí dụ khi có mặt trong phân tử nhóm hidroxi và nhóm anđehit thì hợp chất được gọi là hidroxiandehit, khi có mặt nhóm amino và nhóm cacboxyl được gọi là aminoaxit, v.v...

4.1 HIĐROXIAXIT

Các hidroxi axit được chia làm hai nhóm lớn: các hợp chất có chứa nhóm hidroxi nối với mạch không vòng hay với mạch nhánh của vòng thơm và các hợp chất có chứa nhóm hidroxi nối trực tiếp với vòng thơm (hay axit phenolcacboxylic).

4.1.1 Hidroxi axit dây béo

Nhiều hidroxi axit có trong thiên nhiên và được gọi theo tên thông thường. Axit glicolic có trong thành phần nước ép cây mía. Axit lactic lần đầu tiên được phân lập từ sữa chua. Nhiều hidroxi axit quan trọng khác là axit đicacboxylic, như axit malic có trong nước ép trái cây, axit tactric có trong cặn rượu vang.

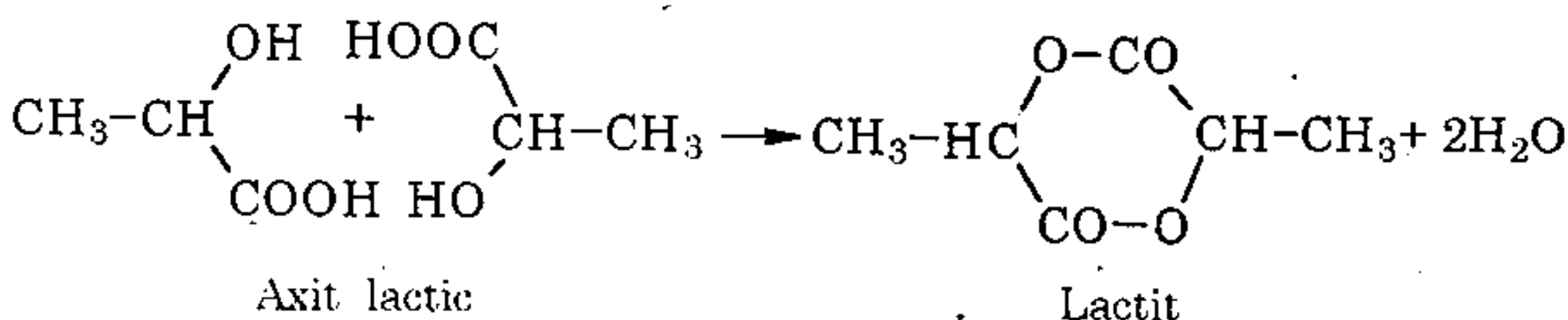


Đa số các hidroxiaxit có cacbon bất đối trong phân tử (cacbon có dấu sao $^*\text{C}$) và tồn tại trong thiên nhiên dưới dạng quang hoạt.

1. Tính chất hóa học

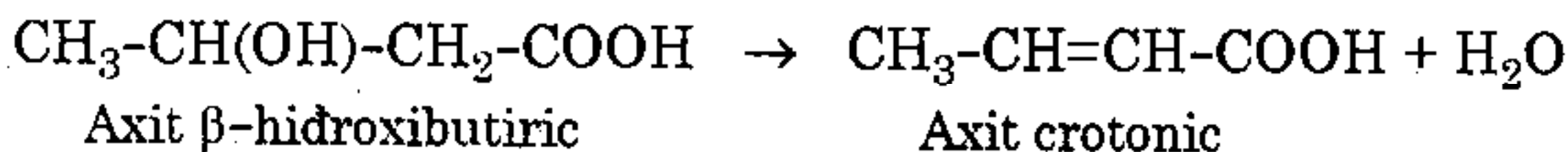
Tuỳ thuộc vào vị trí của nhóm hidroxi, các hidroxiaxit dễ dàng mất nước tạo thành các hợp chất hoàn toàn khác nhau:

Khi đun nóng, hai phân tử α -hidroxiaxit dễ dàng mất nước tạo thành este vòng được gọi là lactit:

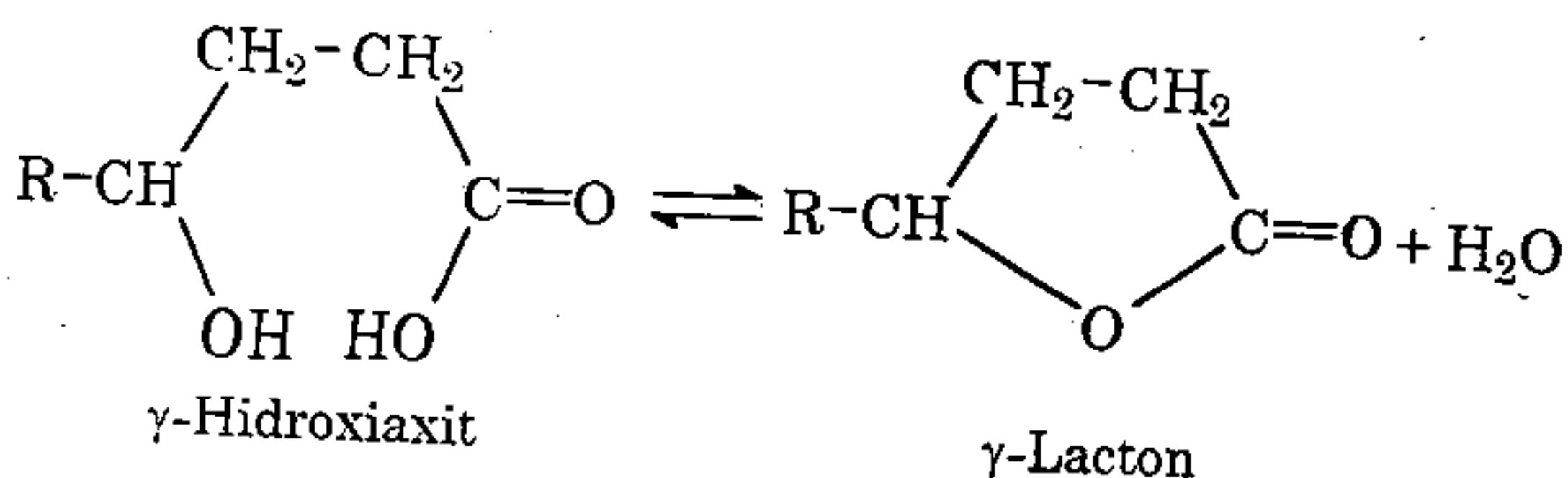


Lactit là chất rắn kết tinh; đun sôi với nước và có mặt của axit hay kiềm nó bị xà phòng hoá và tạo thành hidroxiaxit ban đầu.

Các β -hidroxiaxit khi đun nóng bị mất nước tạo thành axit không no:



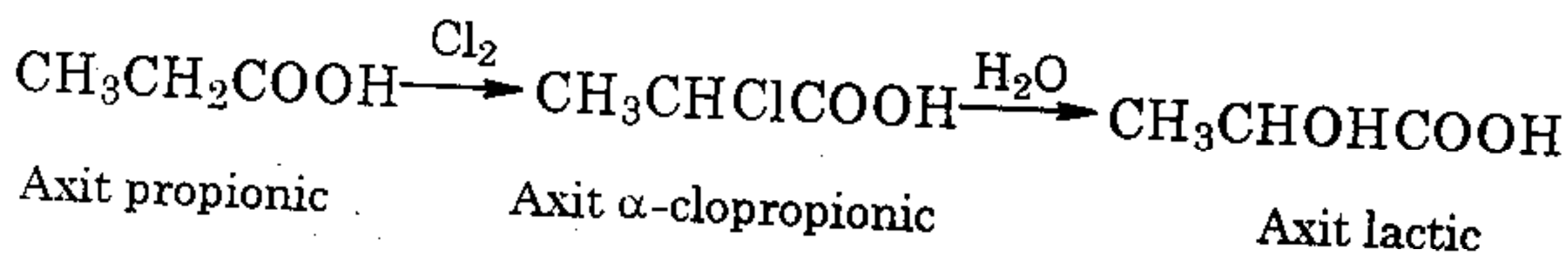
Các γ - và δ -hidroxiaxit ở trạng thái tự do rất không bền, chúng dễ dàng este hoá nội phân tử, cho γ - hay δ -lacton:



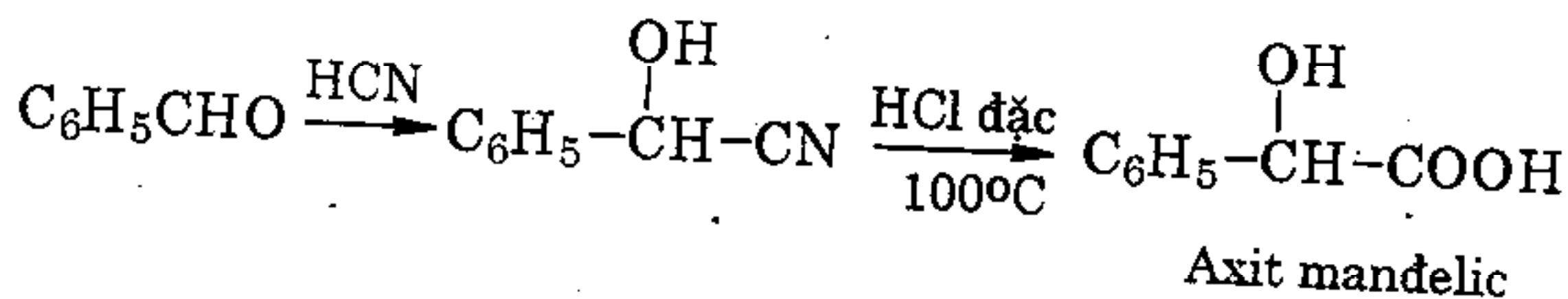
Tương tự như các phản ứng este hoá thông thường, sự lacton hoá là một quá trình cân bằng. Khi lacton tạo thành là một vòng năm hoặc sáu cạnh thì cân bằng chuyển dịch về phía phải là phía hình thành lacton.

2. Phương pháp điều chế

Các α -hidroxiacid thường được điều chế bằng cách thủy phân α -halogenacid. Thí dụ:



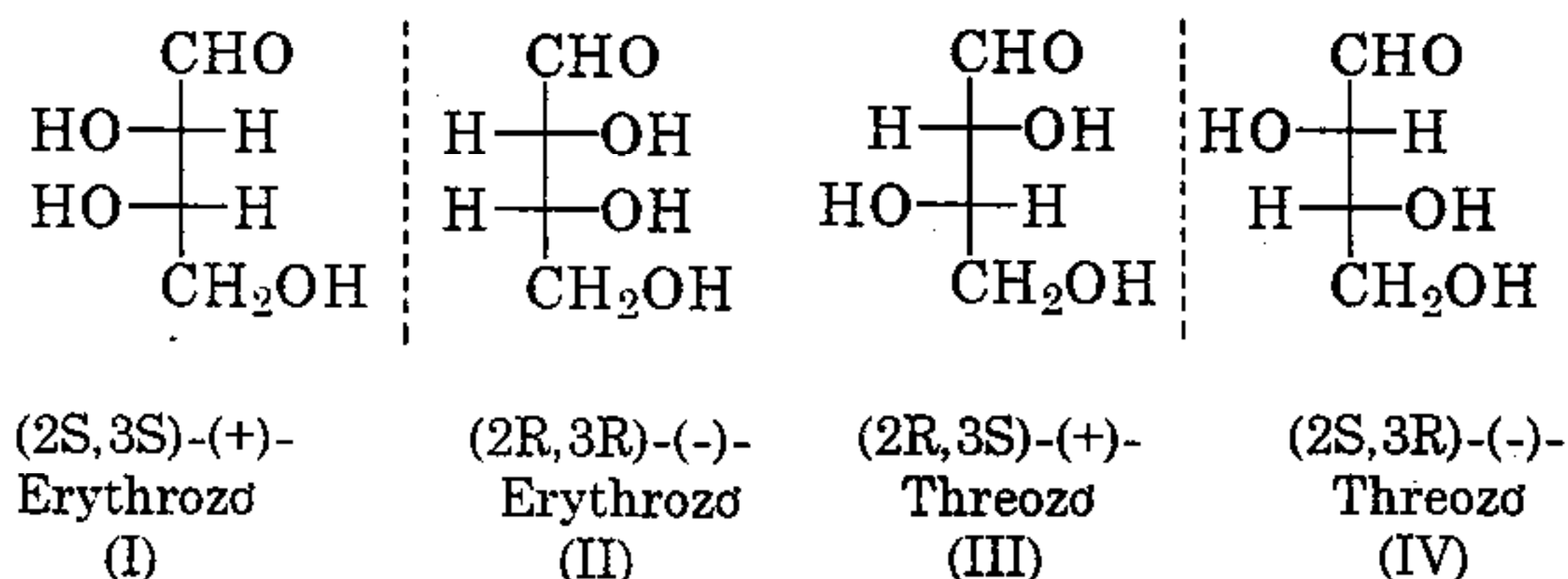
hoặc bằng cách thủy phân các xianhidrin. Thí dụ:



3. Đồng phân quang học của các hợp chất có hai hoặc hơn hai nguyên tử cacbon bất đối

Như đã nói ở phần trên (x. 1.2.2), khi trong phân tử có một nguyên tử cacbon bất đối thì chỉ tồn tại hai dạng đồng phân lập

thể (đồng phân quang học), còn khi có n nguyên tử cacbon bất đối thì số đồng phân quang học sẽ là 2^n . Ta có thể lấy andotetrozơ $\text{HOCH}_2^* \text{CH}(\text{OH})^* \text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$ làm thí dụ cho hợp chất có hai nguyên tử cacbon bất đối trong phân tử, và dưới đây là công thức chiếu Fisor của bốn đồng phân lập thể của andotetrozơ:



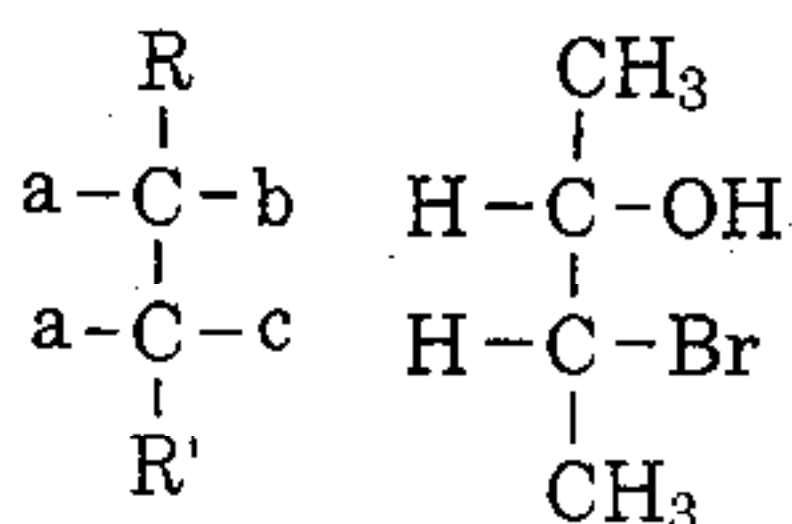
Như vậy, đối với andotetrozơ ta có hai đôi đối quang I-II và III-IV. Trong khi đó một tổ hợp bất kì nào khác của một erythrozơ và một threozơ chỉ là quan hệ của các *đồng phân lập thể không đối quang*. Như vậy, muốn có được các đồng phân lập thể không đối quang thì phân tử phải có ít nhất hai nguyên tử cacbon bất đối.

Đáng chú ý là ở trong môi trường đối xứng thì tính chất của các đối quang là đồng nhất. Trái lại ở các đồng phân lập thể không đối quang thì do khoảng cách giữa các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử trong phân tử là không giống nhau mà dẫn đến sự khác nhau về tính chất vật lý (điểm sôi, điểm nóng chảy, độ tan, độ quay cực, đặc tính phổ, v.v...) cũng như tính chất hóa học.

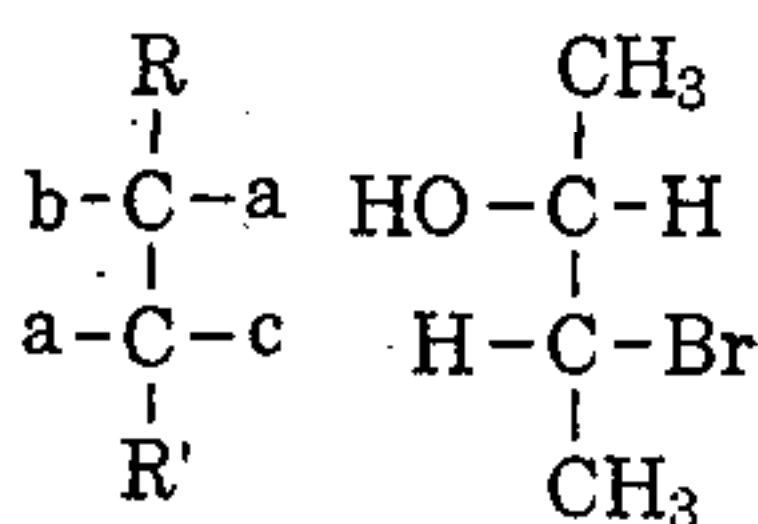
Các phân tử có hai nguyên tử cacbon bất đối được ứng dụng rộng rãi để nghiên cứu cơ chế phản ứng. Do đó đã có một danh

pháp riêng để gọi tên những hệ như vậy. Danh pháp này xuất phát từ tên gọi của erythrozo và threozo và được dùng cho tất cả các hệ kiểu R-^{*}Cab-^{*}Cac-R' ⁽¹⁾.

Nếu trong công thức chiếu Fiso có hai nhóm thế giống nhau ở cùng một phía của mạch chính của phân tử như các nhóm hiđroxi trong erythrozo thì đồng phân được gọi là có dạng *erythro*, còn nếu chúng ở khác phía nhau như các nhóm hiđroxi trong threozo thì đồng phân được gọi là có dạng *threo* ⁽¹⁾. Dưới đây là danh pháp chung cũng như thí dụ cụ thể đối với trường hợp 3-brombutanol-2:



Dạng *erythro*
(một đối quang)

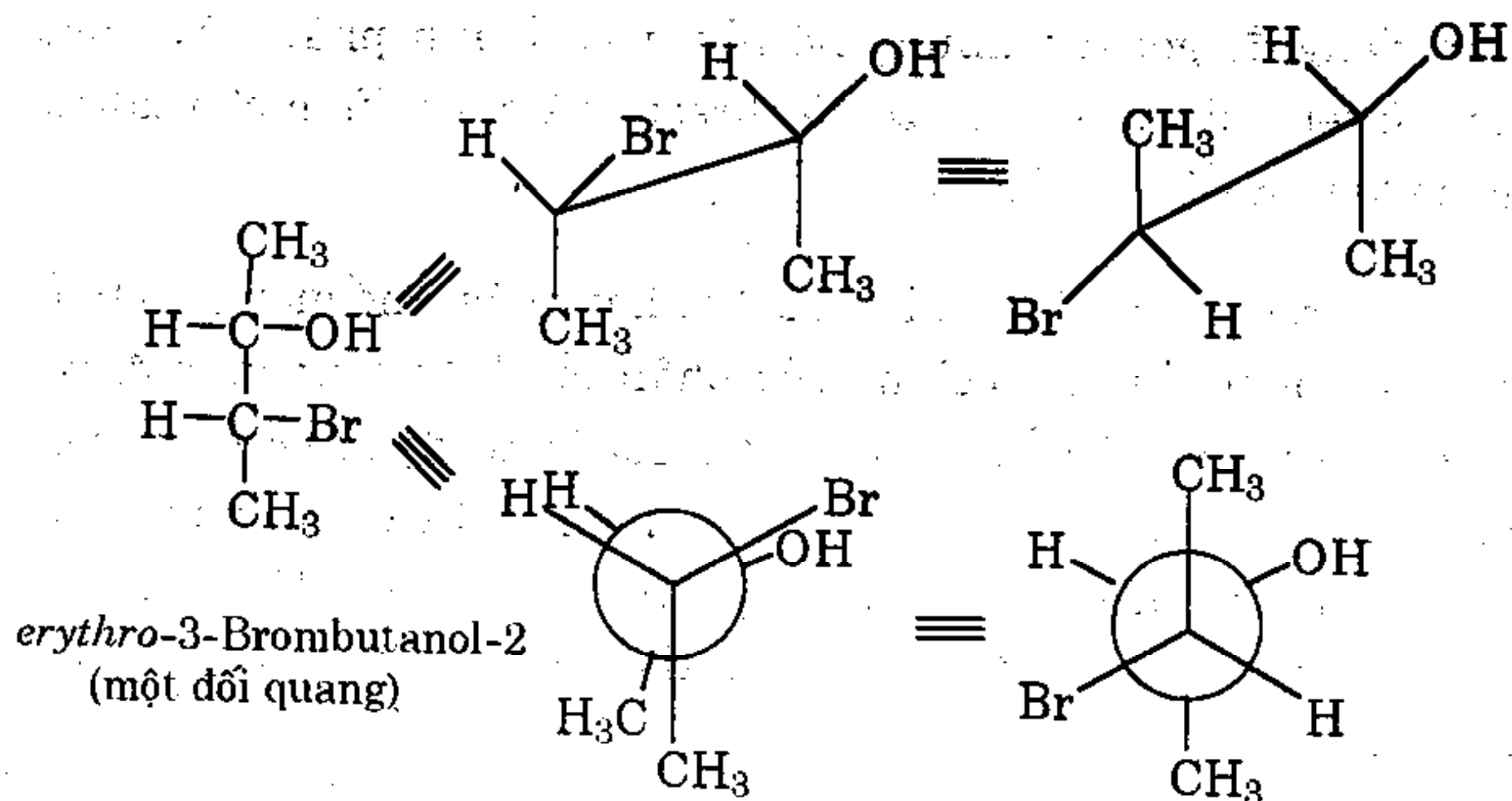


Dạng *threo*
(một đối quang)

Sơ đồ chuyển từ công thức chiếu Fiso của *erythro*-3-brombutanol-2 sang công thức phối cảnh và công thức chiếu Niumen:

⁽¹⁾ R-C-C-R' là mạch chính của phân tử.

⁽¹⁾ Dạng *erythro* là dạng trong đó hai đôi nhóm thế tương tự nhau có thể đưa về vị trí che khuất trong công thức chiếu Niumen; còn dạng *threo* là dạng chỉ có một đôi nhóm thế tương tự nhau là có thể đưa về vị trí che khuất được mà thôi.

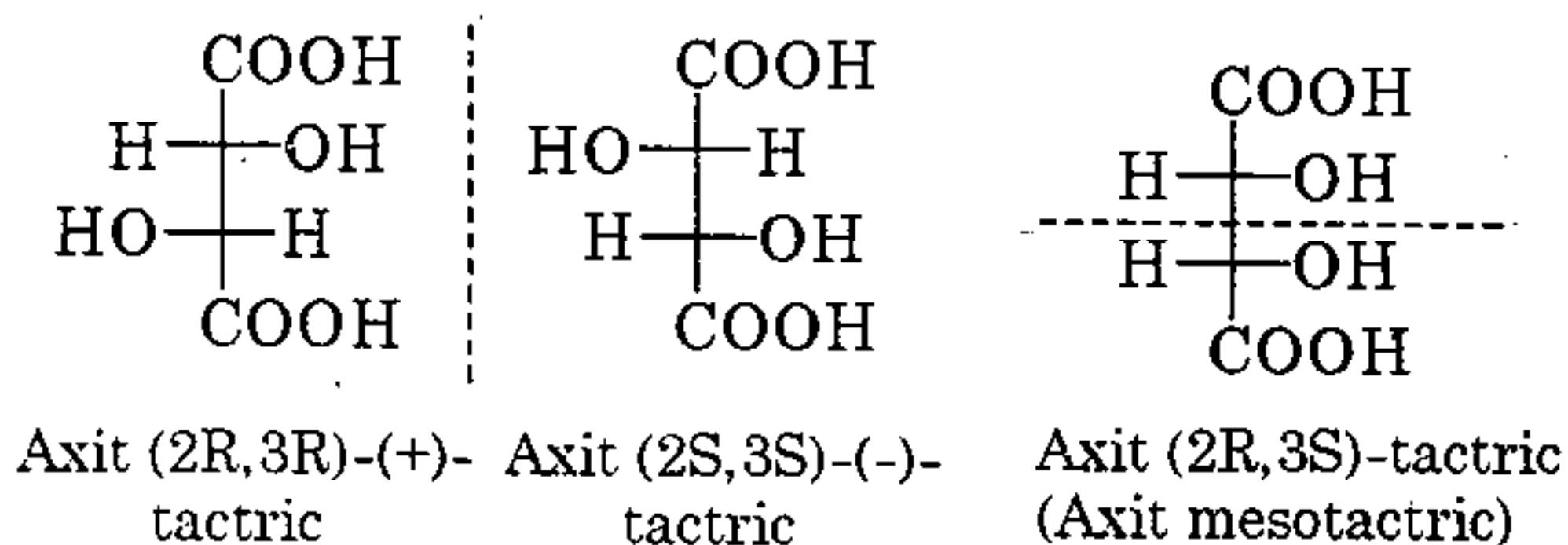


Trong trường hợp andotetrozo vừa xét ở trên, hai nguyên tử cacbon bất đối có cấu tạo hoàn toàn khác nhau, do đó số đồng phân lập thể là 4. Nhưng người ta cũng gặp trường hợp mà trong phân tử có hai nguyên tử cacbon bất đối có cấu tạo giống nhau như axit tactric $\text{HOOC}-^*\text{CHOH}-^*\text{CHOH}-\text{COOH}$ chẳng hạn. Ở đây hai nguyên tử cacbon bất đối C_2 và C_3 (có dấu sao $*$) đều nối với nguyên tử hiđro, nhóm hiđroxi, nhóm cacboxyl và nhóm $-\text{CHOH}-\text{COOH}$.

Theo dự đoán thì axit tactric có thể có bốn đồng phân lập thể, tạo thành hai đôi đối quang, nhưng trong thực tế người ta chỉ tìm thấy 3 đồng phân: axit (+)-tactric, axit (-)-tactric và một đồng phân không quang hoạt nữa là axit mesotactric. Dạng *meso* không quang hoạt do có sự bù trừ nhau nội phân tử (hai nửa phân tử đối xứng nhau qua một mặt phẳng).

Như vậy hợp chất meso là hợp chất trùng vật-ảnh mà trong phân tử có chứa các nguyên tử cacbon không trùng vật-ảnh

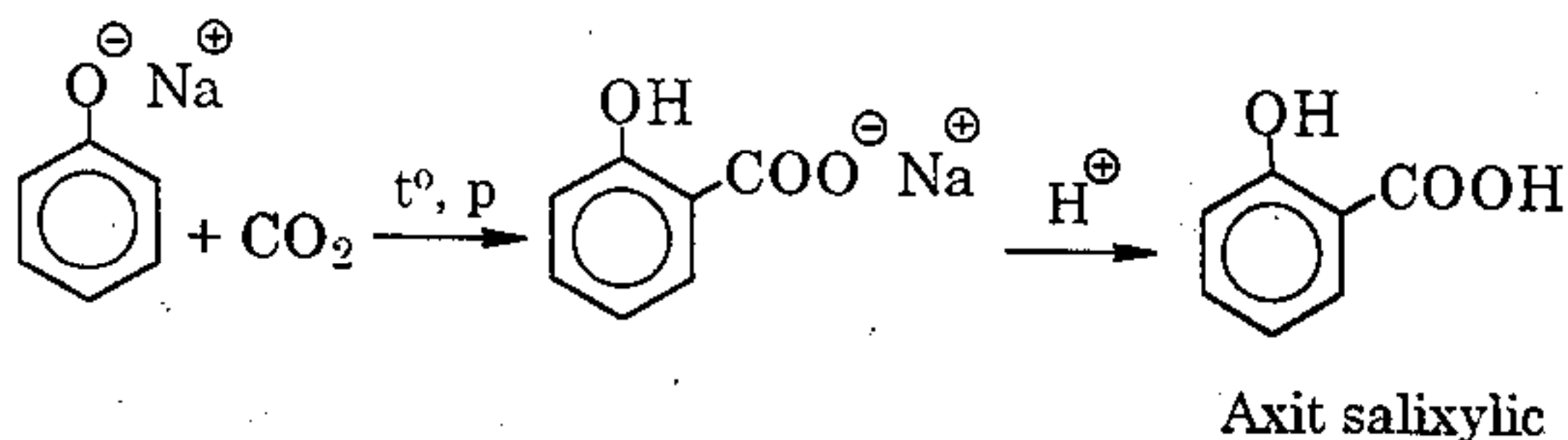
(cacbon bất đối).



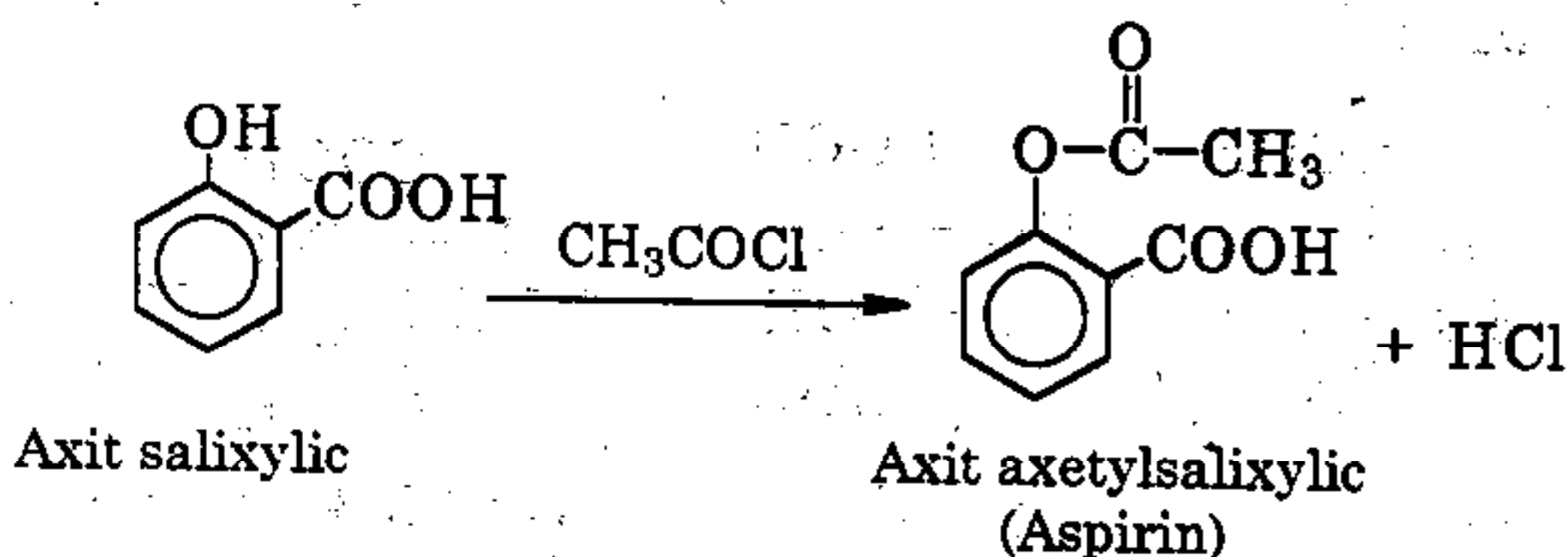
Cả hai đối quang của axit tactic đều có trong thiên nhiên, nhưng axit (+)-tactic phổ biến hơn nhiều.

4.1.2 Hidroxi axit dây thơm

Hidroxi axit dây thơm tiêu biểu và quan trọng nhất là axit salixylic (axit 2-hidroxi benzoic). Nó tồn tại trong thiên nhiên dưới dạng este trong thành phần của một số tinh dầu. Axit salixylic được điều chế từ natri phenolat và cacbon đioxit ở áp suất 5–6 kg/cm² và nhiệt độ 120–140°C theo phản ứng:



Axit salixylic có nhiều ứng dụng, thí dụ để điều chế các este dùng làm chất thơm, làm chất khử trùng trong y học, dưới dạng natri salixylat làm chất bảo quản thực phẩm. Dẫn xuất axetyl của axit salixylic được gọi là aspirin, là một loại thuốc giảm sốt và giảm đau thần kinh tốt:



Bài tập

4.1 a) Viết công thức cấu tạo của các hidroxiaxit có công thức phân tử $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$. Cho biết chất nào có đồng phân quang học.

b) * Viết phương trình phản ứng nhiệt phân mỗi axit đó.

4.2 Viết công thức thức chiếu Fiso của các hợp chất sau:

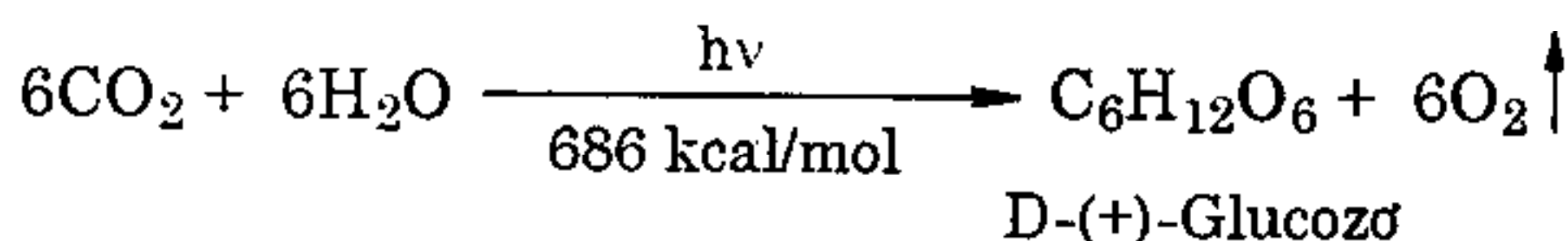
a) D- và L-Glixerandehit.

b) Các đồng phân quang học của $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_2\text{CHO}$.

4.2 GLUXIT

Gluxit (còn gọi là saccarit hay cacbohidrat) là các polihidroxianđehit và polihidroxixeton, mà đa số chúng có công thức chung $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ vì thế còn có tên gọi cacbohidrat hay hidrat cacbon. Gluxit là một trong những thành phần quan trọng nhất của cơ thể sinh vật, chiếm tới 80% chất khô của cây và vào khoảng 2% chất khô của cơ thể động vật. Cơ thể động vật không có khả năng tổng hợp gluxit và phải tiếp nhận chúng từ thực phẩm có nguồn gốc thực vật. Trong cây cỏ, gluxit được tạo thành từ khí cacbonic và nước. Quá trình đó gọi là sự quang hợp, xảy ra

được nhờ năng lượng ánh sáng mặt trời và nhờ vai trò xúc tác của clorophin có trong lá xanh:



Gluxit có vai trò đặc biệt quan trọng đối với đời sống con người. Từ lương thực, thực phẩm, nguyên liệu làm nhà, vải may quần áo,...đều từ nguồn gluxit thiên nhiên.

Người ta thường phân loại gluxit như sau:

a. Monosaccarit hay gluxit đơn giản là những gluxit không thể thủy phân được, đó là những polihidroxianđehit hay polihidroxixeton như glucosơ, fructosơ.

b. Polisaccarit hay poliozơ là những gluxit khi thủy phân đến cùng cho monosaccarit, trong phân tử chứa nhiều đơn vị monosaccarit kết hợp với nhau. Polisaccarit lại có thể chia thành hai nhóm:

– *Polisaccarit có tính chất đường* hay oligosaccarit có vị ngọt, tan trong nước. Những oligosaccarit chính hay gặp trong thiên nhiên là các disaccarit do hai gốc monosaccarit kết hợp với nhau như saccarozơ, mantozơ,...

– *Polisaccarit không có tính chất đường* là những polisaccarit không có vị ngọt, không tan trong nước. Thí dụ: tinh bột, xenlulozơ, glicogen.

c. Heteropolisaccarit là những chất khi thủy phân cho các monosaccarit và những chất không phải gluxit, thường gọi là aglicon.

4.2.1 Monosaccarit (Monozơ)

1. Định nghĩa, phân loại và cấu trúc

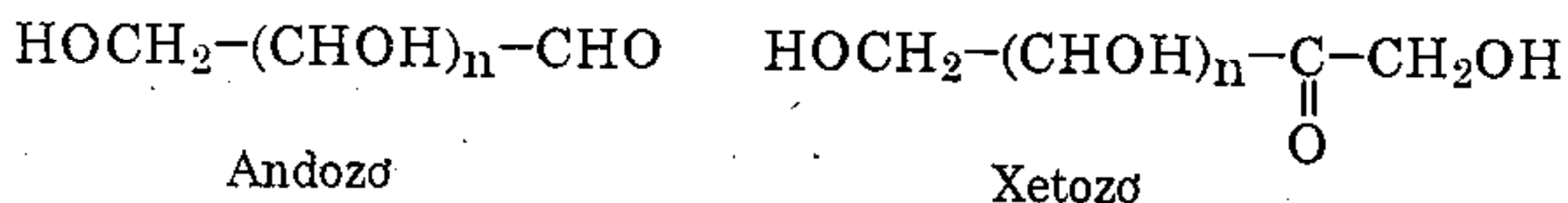
Monosaccarit (hay gluxit đơn giản) là những gluxit không thể thủy phân được.

Tuỳ thuộc nhóm cacbonyl ở dưới dạng anđehit hay dưới dạng xeton, các monosaccarit được chia thành andozơ (có nhóm anđehit) và xetozơ (có nhóm xeton).

Tương ứng với số nguyên tử cacbon trong phân tử, monosaccarit được gọi là trioze (3C), tetrozơ (4C), pentozơ (5C), hexozơ (6C), heptozơ (7C), v.v...

Như vậy, một andohexozơ là một monosaccarit có chứa nhóm anđehit và có 6 nguyên tử cacbon trong phân tử, một xetohexozơ là một monosaccarit có chứa nhóm xeton và cũng có 6 nguyên tử cacbon trong phân tử.

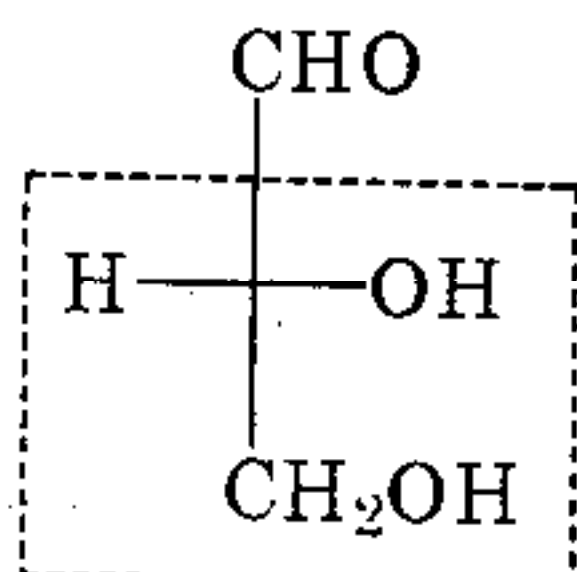
Dưới đây là công thức chung của andozơ và xetozơ:



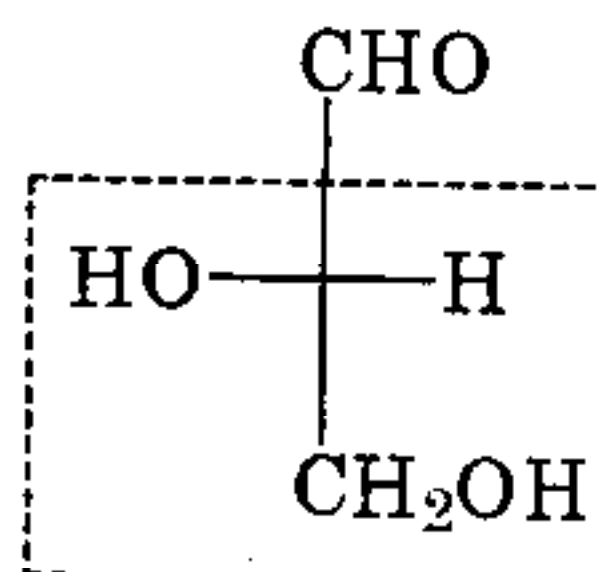
Tất cả các andozơ đều có chứa nguyên tử cacbon bất đối xứng, và tồn tại dưới dạng một số đồng phân quang học. Số các đồng phân này được tính theo công thức $N=2^n$, với n là số nguyên tử cacbon bất đối xứng.

Như vậy, hai (2^1) trioze tạo thành một đôi đối quang, bốn (2^2) tetrozơ – hai đôi, tám (2^3) pentozơ – bốn đôi, mười sáu (2^4) hexozơ – tám đôi đối quang.

Cấu hình không gian của tất cả các đồng phân quang học của andôzơ đều đã được thiết lập dựa trên sự so sánh với cấu hình các chất chuẩn D- và L-glixerandehit:



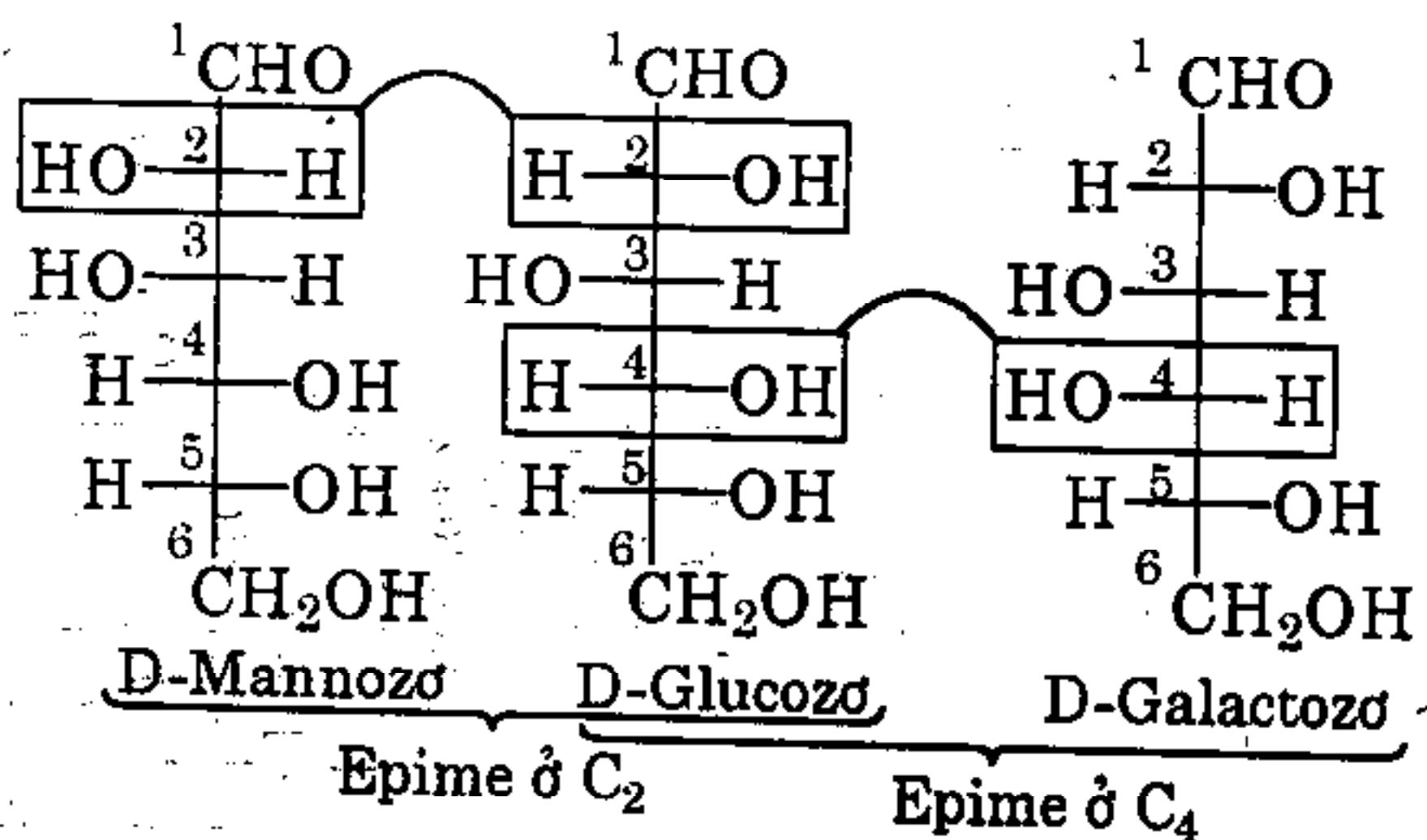
D(+)-Glixerandehit



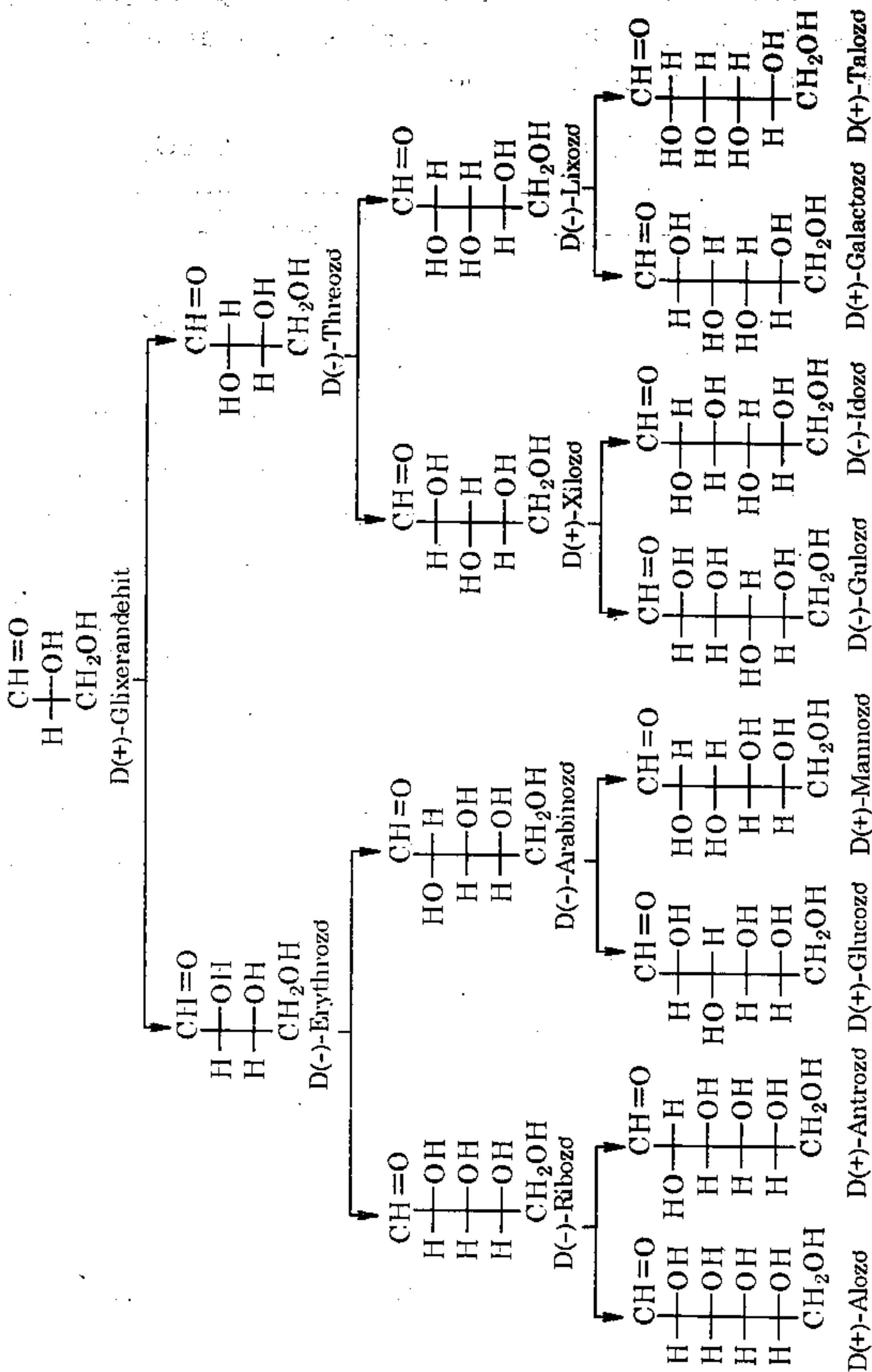
L(-)-Glixerandehit

Những monosaccarit có cấu hình ở nguyên tử cacbon bất đối xa nhóm cacbonyl nhất, nếu ứng với cấu hình của D-glixerandehit đều thuộc dãy D, nếu ứng với cấu hình của L-glixerandehit đều thuộc dãy L. Còn khả năng quay cực thực sự của monosaccarit thì đồng phân quay phải dùng dấu (+), quay trái dùng dấu (-). Bảng 4.1 dẫn ra một số andôzơ dãy D.

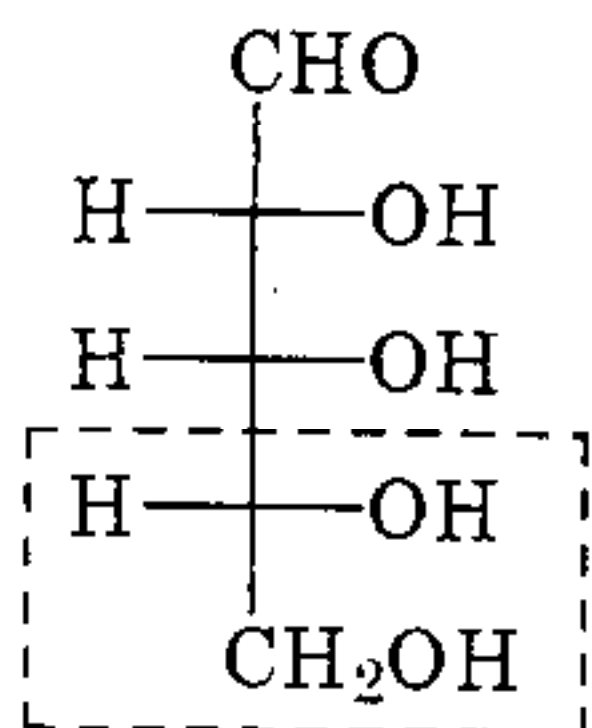
Các gluxit chỉ khác nhau ở cấu hình của một nguyên tử cacbon bất đối được gọi là các *epime*. Thí dụ D-glucôzơ và D-mannôzơ là các epime ở C₂, còn D-glucôzơ và D-galactôzơ là các epime ở C₄.



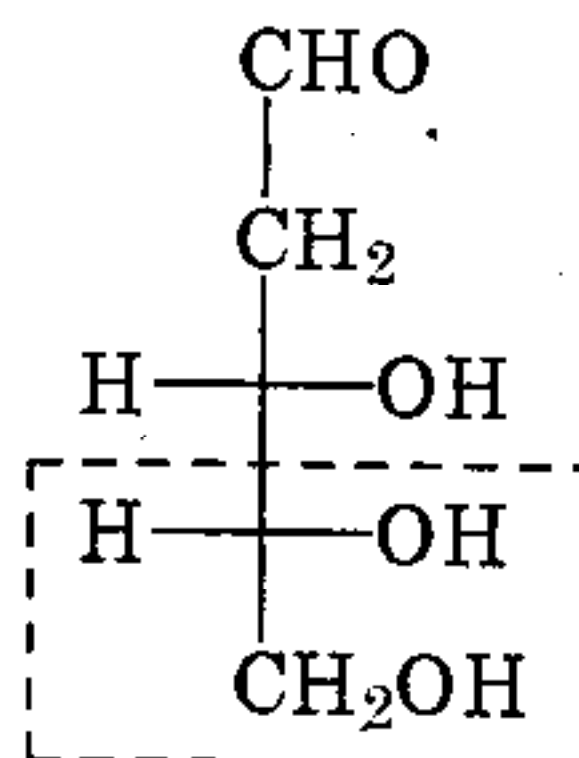
Bảng 4.1 Các andozer dãy D



Trong số các pentozơ, thì D-ribozơ và D-đeoxyziribozơ là đáng chú ý nhất vì chúng tham gia vào thành phần của axit nucleic:

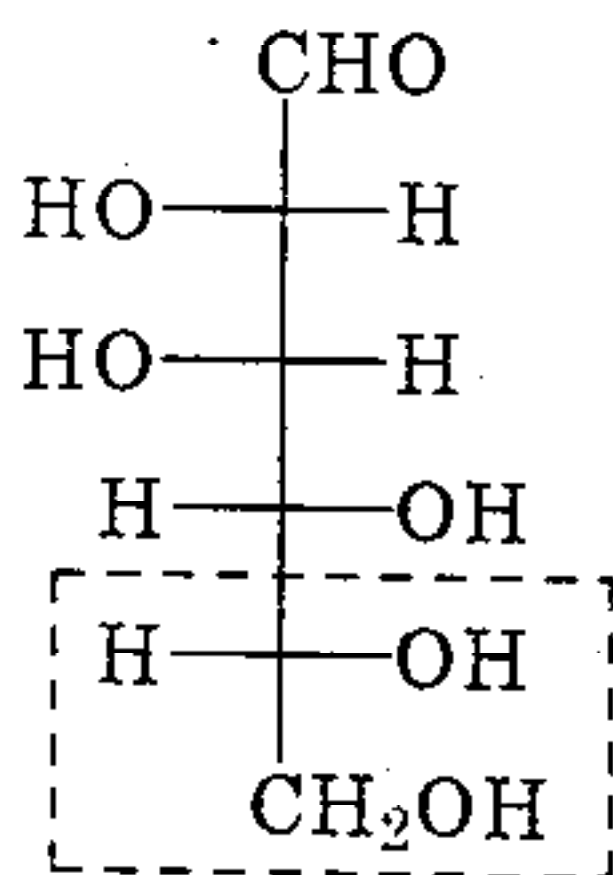


D-Ribozơ

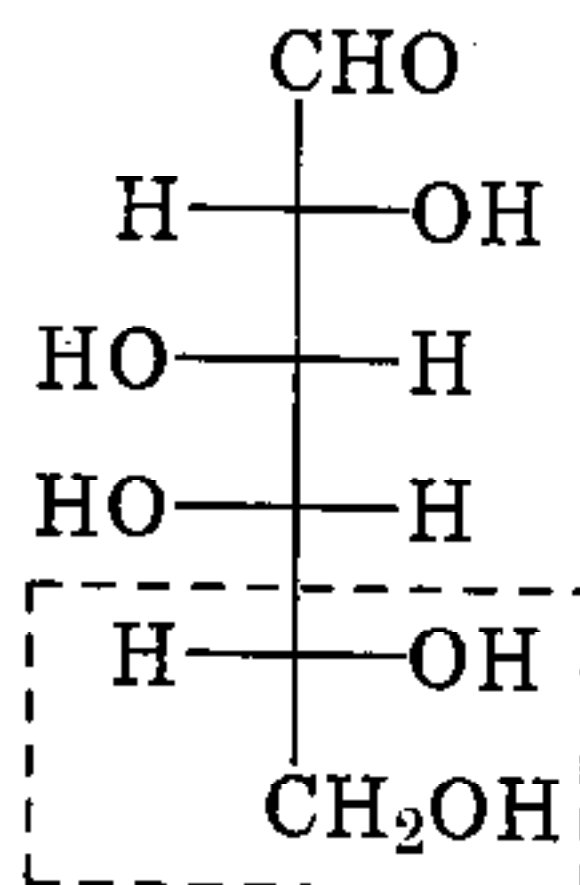


D-Đeoxyziribozơ

Trong số các hexozơ, ngoài D-glucozơ là phổ biến nhất, còn phải kể đến D-mannozơ và D-galactozơ:



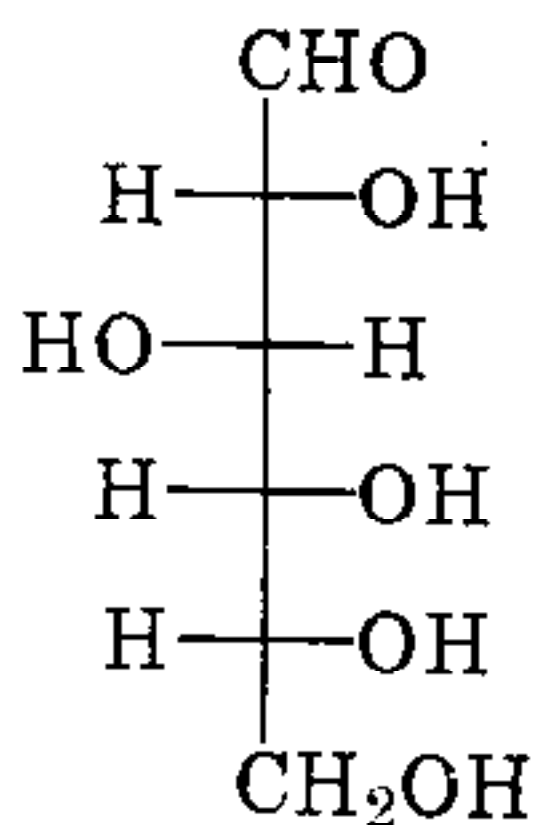
D-Mannozơ



D-Galactozơ

2. Dạng vòng của monosaccarit

Dựa vào các dữ kiện thực nghiệm, người ta đã thiết lập được công thức cấu tạo của D(+)-glucozơ:

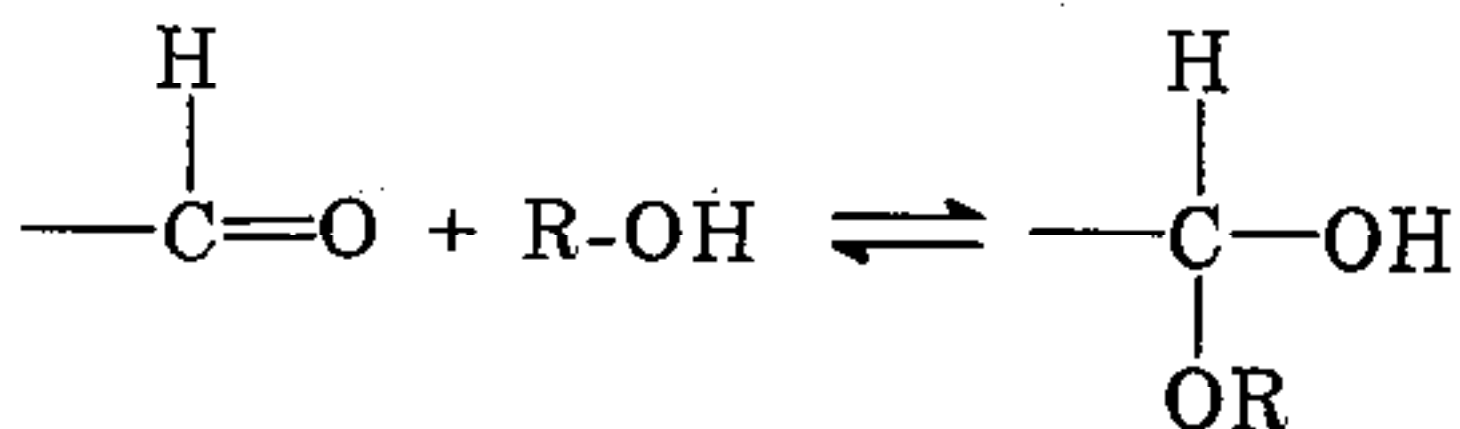


D(+)-Glucosơ

Nhưng công thức cấu tạo nêu trên không phù hợp với một số tính chất của D(+)-glucosơ, chẳng hạn như D(+)-glucosơ không tham gia một số phản ứng điển hình của anđehit : nó không cho phản ứng với axit fusin-sunfurơ và tác dụng rất chậm với natri hidrosunfit. Đồng thời trong phân tử D(+)-glucosơ có một nhóm OH đặc biệt, khác với các nhóm OH còn lại, v.v...

Tất cả các mâu thuẫn nêu trên chỉ có thể giải thích được dựa trên cơ sở thuyết cấu trúc vòng của D(+)-glucosơ.

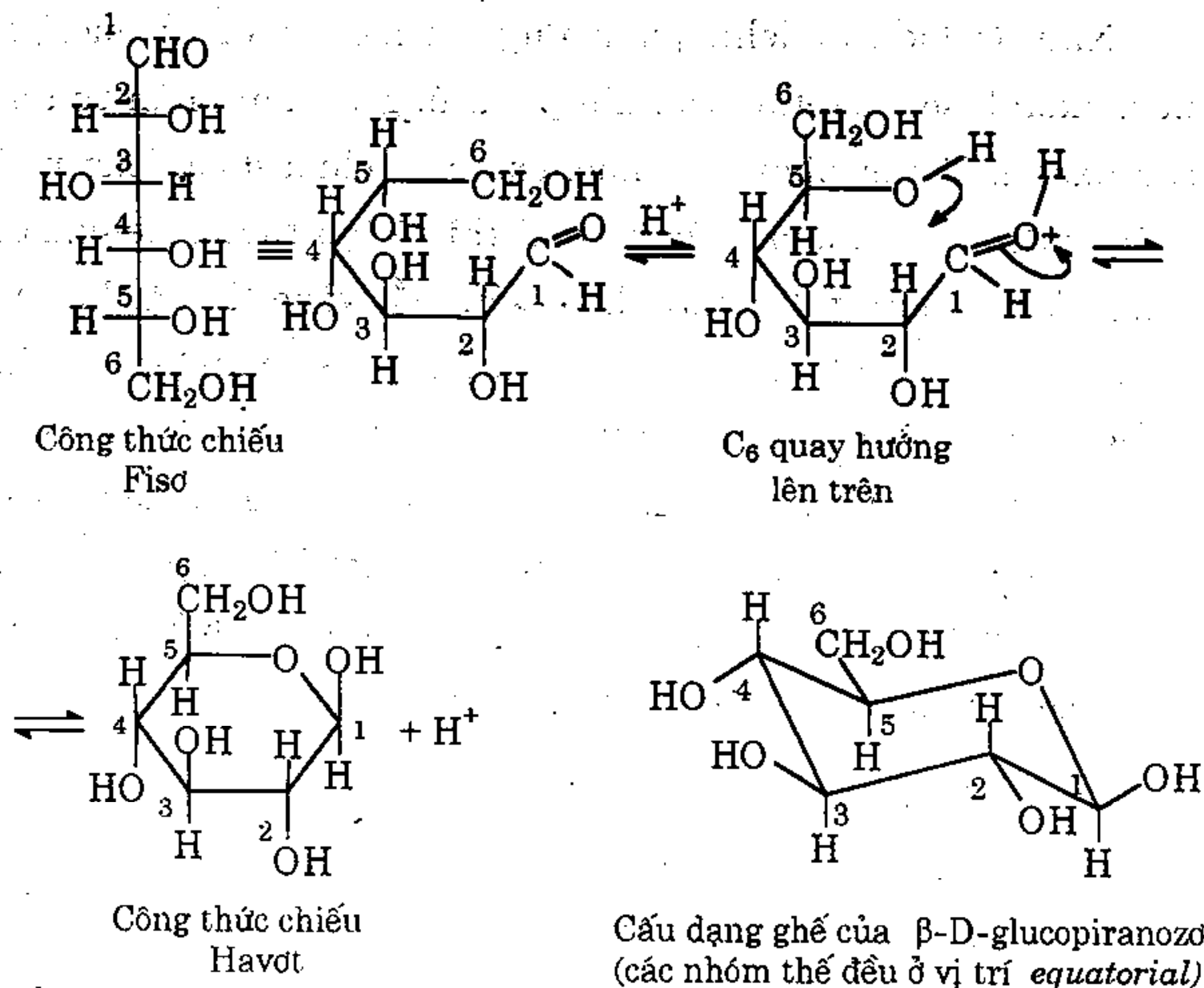
Sự vòng hoá của D(+)-glucosơ xảy ra do có sự tương tác của nhóm anđehit - CH=O với nhóm hidroxyl OH ở C₅, tương tự sự hình thành hemiaxetal khi cho anđehit phản ứng với một phân tử ancol:



Như đã biết, anđehit phản ứng với một phân tử ancol cho hemiaxetal (semiaxetal), còn khi phản ứng với hai phân tử ancol cho axetal. Trong phân tử andohexozơ có chứa đồng thời nhóm chức anđehit và nhóm chức hiđroxi thì sẽ tạo thành hemiaxetal vòng. Các hemiaxetal có năm hoặc sáu mắt vòng thì đặc biệt bền vững và bền hơn nhiều so với dạng mạch hở. Các andozơ có chứa trong phân tử một nhóm anđehit và một số nhóm hiđroxi. Ở trạng thái rắn, dạng tinh thể của andozơ thường là hemiaxetal vòng. Trong dung dịch, andozơ tồn tại ở một hỗn hợp cân bằng của hemiaxetal vòng và dạng mạch hở. Đối với hầu hết các gluxit, hemiaxetal vòng chiếm ưu thế trong cân bằng.

Các andohexozơ tiêu biểu như glucozơ thường tạo vòng sáu với liên kết hemiaxetal giữa cacbon anđehit và nhóm hiđroxi ở C_5 . Hình 4.1 dẫn ra sơ đồ sự tạo thành hemiaxetal vòng của glucozơ. Cần chú ý rằng hemiaxetal có một nguyên tử cacbon bất đối xứng mới ở C_1 . Trên hình 4.1, nhóm hiđroxi của C_1 hướng lên trên, nhưng ở một đồng phân lập thể khác, nhóm hiđroxi này hướng xuống dưới.

Cấu trúc vòng của hemiaxetal thường được biểu diễn bằng công thức chiếu Havot (Haworth) với việc mô tả vòng ở dạng phẳng. Công thức chiếu Havot được dùng rất phổ biến vì sự thuận tiện, mặc dù muốn cho chính xác phải dùng công thức ở dạng ghề. Hình 4.1 dẫn ra dạng vòng của glucozơ bằng cả công thức chiếu Havot và bằng cấu dạng ghề.



Hình 4.1 Glucozơ tồn tại gần như hoàn toàn ở dạng hemiaxetal vòng.

Biểu diễn các monosaccarit vòng. Các cấu trúc hemiaxetal vòng có thể được biểu diễn dễ dàng như ở hình 4.1:

1. Đặt công thức chiếu Fisco nằm nghiêng theo mé bên phải của nó. Các nhóm ở bên phải của công thức chiếu Fisco hướng xuống phía dưới của cấu trúc vòng, còn các nhóm ở bên trái hướng lên trên.
2. C₅ và C₆ được uốn về phía sau, xa người đọc. Liên kết C₄-C₅ phải quay như thế nào đó để nguyên tử oxi của nhóm hiđroxi ở C₅ có thể trở thành một mắt vòng. Đối với các gluxit thuộc

dãy D, sự quay này đặt phần đuôi $-\text{CH}_2\text{OH}$ (C_6 trong glucozơ) hướng lên trên.

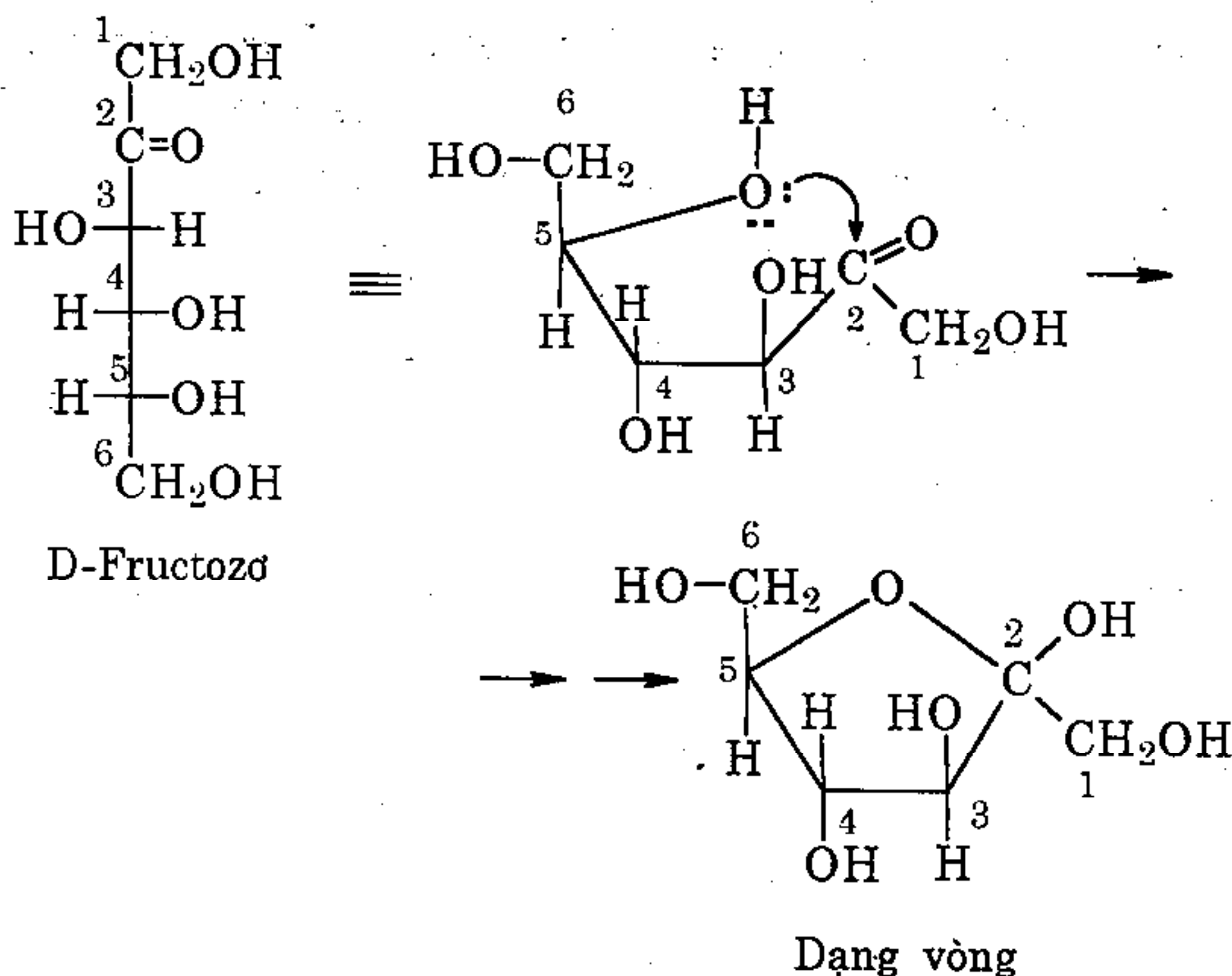
3. Khép vòng lại để hoàn thành việc biểu diễn. Công thức chiếu Havort hay cấu dạng ghế thường được vẽ với nguyên tử oxi ở phía sau, bên phải; với C_1 cũng ở bên phải. Nguyên tử C_1 được nhận dạng dễ dàng, bởi vì nó là *cacbon-hemiacetal*, nguyên tử cacbon duy nhất liên kết với hai oxi. Nhóm hidroxyl ở C_1 có thể hướng lên trên hoặc hướng xuống dưới. Trong trường hợp hoá lập thể ở C_1 chưa được xác định, liên kết nối với nhóm hidroxyl được vẽ bằng đường lượn sóng.

Các cấu dạng ghế cũng được biểu diễn một cách dễ dàng, phương pháp dưới đây thường được dùng để vẽ D-andohexozơ. Thí dụ trường hợp β -D-glucopiranozơ:

1. Vẽ cấu dạng ghế như ở hình 4.1, cacbon-hemiacetal (C_1) là chân ghế.
2. Glucozơ có các nhóm thế được sắp xếp luân phiên nhau và đều ở vị trí *equatorial* (trong công thức chiếu Havort, nhóm $-\text{OH}$ ở C_4 ngược hướng với nhóm $-\text{CH}_2\text{OH}$ ở C_5 và nhóm $-\text{OH}$ ở C_3 thì ngược hướng với $-\text{OH}$ ở C_4)
3. Vẽ biểu diễn các glucit thông thường khác, cần lưu ý là chúng khác glucozơ ở chỗ nào để có sự thay đổi tương ứng cho phù hợp.

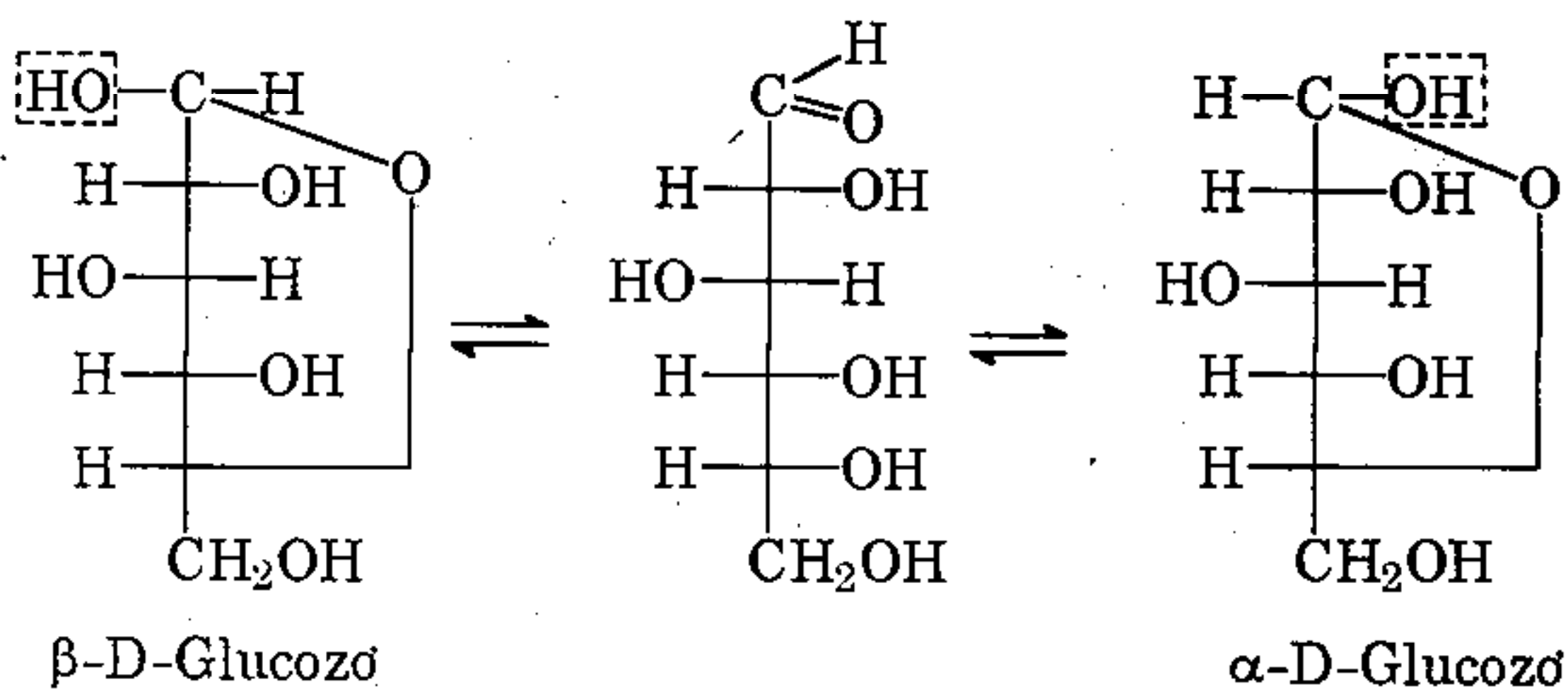
Dạng hemiacetal vòng năm cạnh của fructozơ. Không phải tất cả các glucit đều tạo thành vòng sáu cạnh ở dạng hemiacetal. Nhiều andopentozơ và xetohexozơ tạo thành vòng năm cạnh. Vòng năm cạnh của fructozơ được dẫn ra trên hình

4.2. Các vòng năm cạnh thì không bị uốn nhiều như vòng sáu cạnh, do đó thường được vẽ bằng công thức chiếu Havot. Cần lưu ý rằng vòng năm cạnh được vẽ với oxi của vòng ở phía sau và cacbon-hemiacetal (cacbon liên kết với hai oxi) ở bên phải người đọc. Nhóm $-\text{CH}_2\text{OH}$ ở bên trái (C_6) thì được hướng lên trên đối với dãy D của các xetohexozơ.



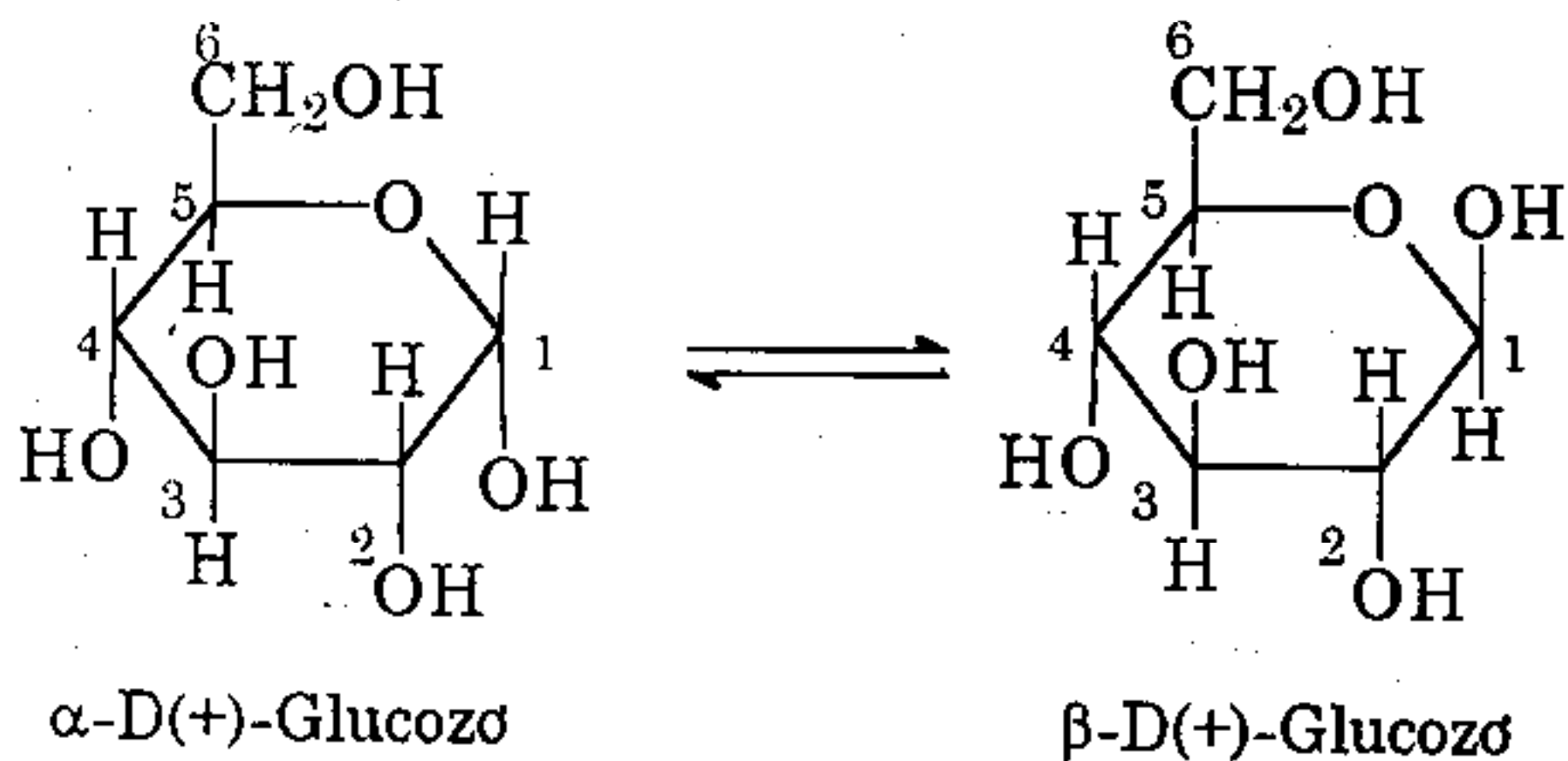
Hình 4.2 Fructozơ tạo hemiacetal vòng năm cạnh. Các vòng năm cạnh được biểu diễn bằng cấu trúc phẳng Havot.

Dạng hemiacetal vòng của D(+)-glucozơ tồn tại ở hai dạng đồng phân lập thể khác nhau về cấu hình ở cacbon số 1, hai đồng phân này gọi là các đồng phân α và β , chúng có thể chuyển hoá lẫn nhau khi ở trong dung dịch nước:



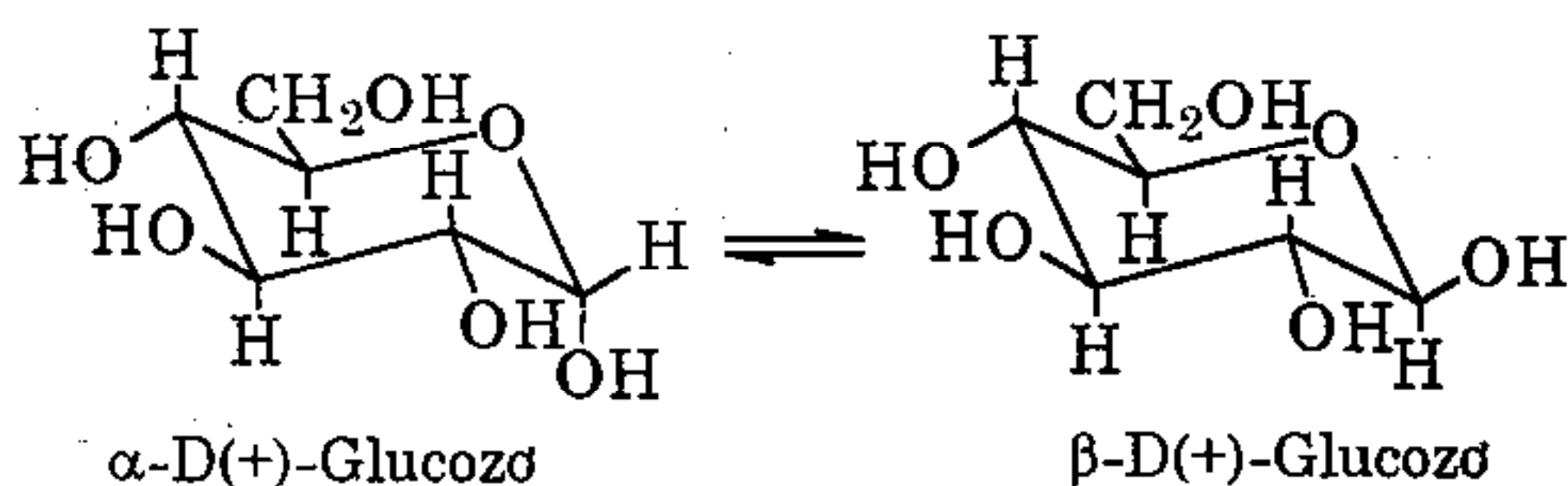
Các đồng phân α - và β -D(+)-glucozơ là hai đồng phân lập thể chỉ khác nhau ở cấu hình C-1. Chúng không phải là đôi đối quang, mà là những đôi *đồng phân lập thể không đối quang*. Những đồng phân lập thể không đối quang của các monosaccarit chỉ khác nhau ở cấu hình C-1 gọi là các **đồng phân anome**.

Cũng có thể biểu diễn các đồng phân $\alpha^{(1)}$ và β nói trên bằng các công thức vòng như sau:



hoặc có cấu dạng ghề:

⁽¹⁾ Kí hiệu α - dùng để chỉ cấu hình của trung tâm bất đối của các gluxit dãy D, trong đó nhóm -OH ở C1 (nhóm hiđroxi glicozit) được phân bố ở phía phải công thức chiếu, còn trong công thức vòng 6 cạnh, nhóm -OH ở phía dưới.

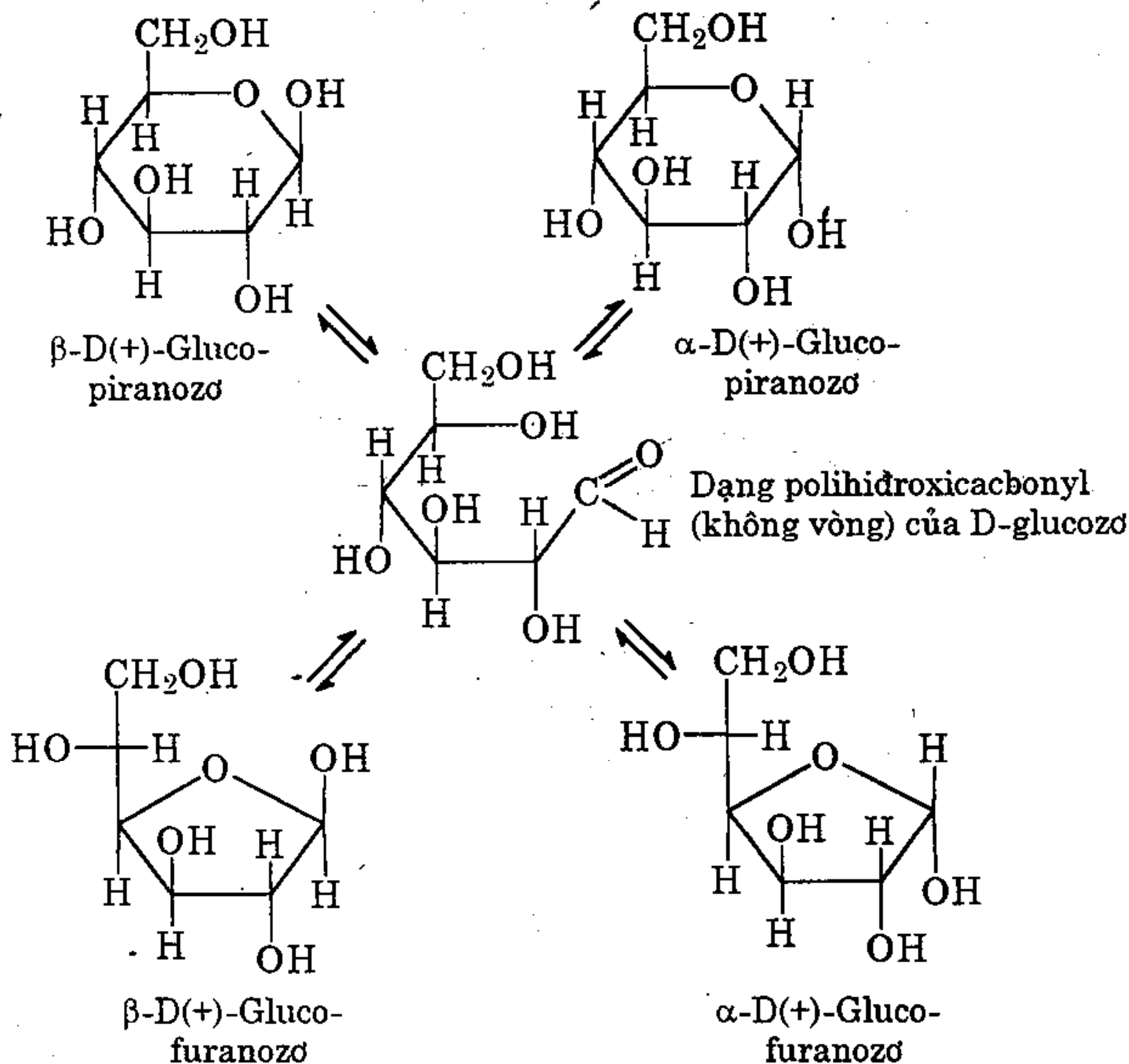


Sự đổi quay. Khi hoà tan $\alpha\text{-D-glucosơ}^{(2)}$ tinh khiết (t_{nc} 146°C , $[\alpha]_D^{20} +113^{\circ}$) vào trong nước thì độ quay cực của dung dịch lúc đầu bằng $+113^{\circ}$ nhưng dần dần đạt tới $+52,5^{\circ}$. Mặt khác, nếu hoà tan $\beta\text{-D-glucosơ}$ tinh khiết (t_{nc} 150°C , $[\alpha]_D^{20} +19$) vào trong nước thì độ quay cực của dung dịch lúc đầu bằng $+19^{\circ}$ nhưng dần dần tăng lên đến $+52,5^{\circ}$.

Sự thay đổi góc quay của dung dịch glucosơ mới điều chế được gọi là sự đổi quay. Hiện tượng đổi quay có thể giải thích bởi sự dễ dàng mở và khép vòng của các đồng phân $\alpha\text{-}$ và $\beta\text{-D-glucosơ}$ (các dạng hemiaxetal). Trong dung dịch nước, mỗi đồng phân đó đều chuyển hoá qua dạng anđehit không vòng, thành hỗn hợp cân bằng có chứa cả hai dạng đồng phân α và β mạch vòng. Đó là dạng vòng 6 cạnh gồm 5 nguyên tử cacbon và một nguyên tử oxi tạo nên. Về hình thức vòng đó tương tự vòng piran, nên đối với các dạng vòng của D(+)-glucosơ có thể gọi đầy đủ hơn là $\alpha\text{-}$ hoặc $\beta\text{-D(+)-glucopiranosơ}$. Dạng vòng 6 cạnh piran là dạng bền, ngoài ra cũng còn dạng không bền là dạng vòng 5 cạnh do sự kết hợp giữa C_1 và nhóm -OH ở C_4 tương tự vòng furan; đối với glucosơ, dạng vòng 5 cạnh này gọi là glucofuranosơ. Dưới đây dẫn

⁽²⁾ $\alpha\text{-D-glucosơ}$ tinh khiết thu được khi kết tinh lại D-glucosơ trong etanol tuyệt đối, còn dạng β thu được khi kết tinh lại D-glucosơ trong piridin.

ra sơ đồ chuyển hoá của D-glucơzơ:

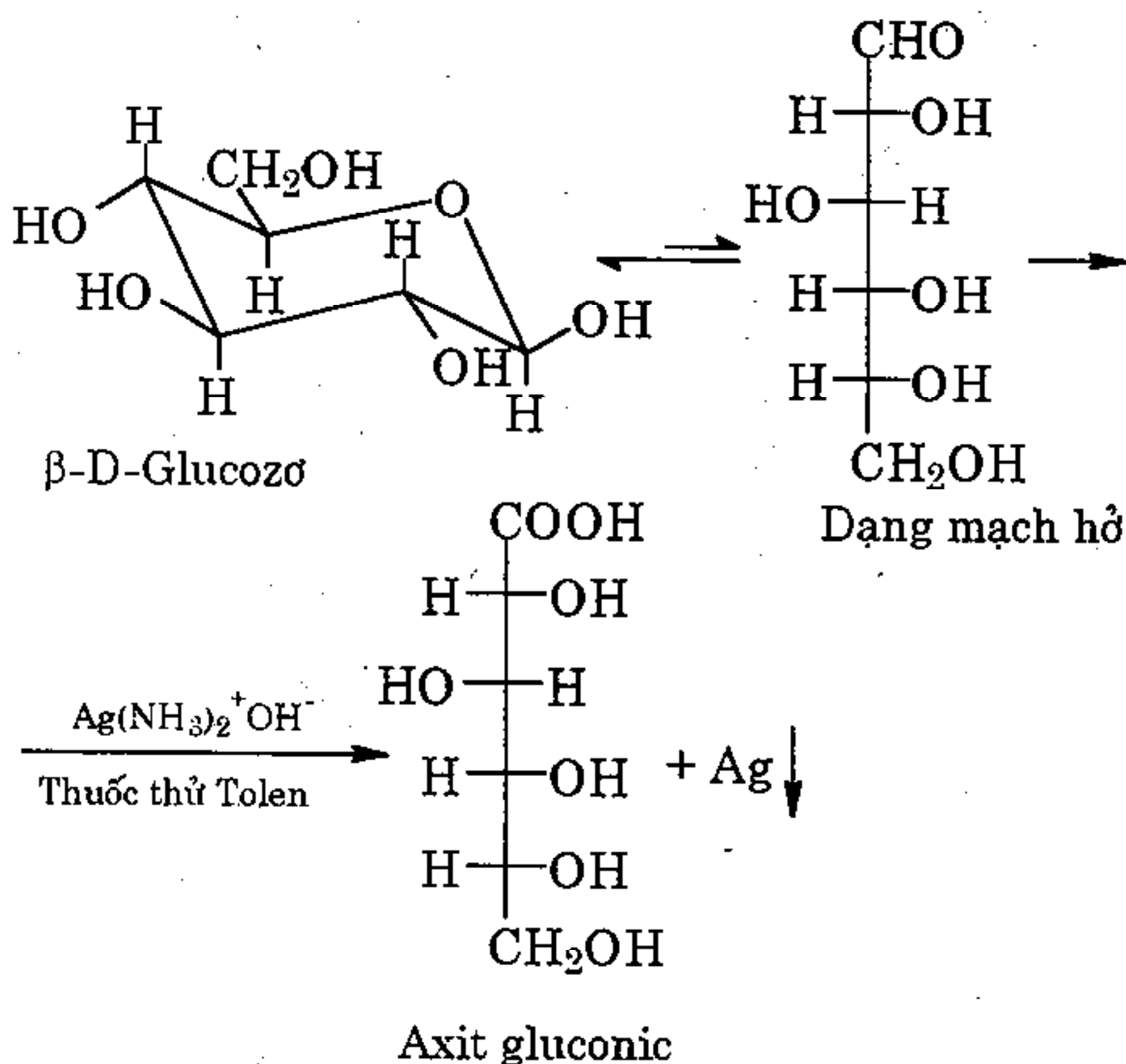


3. Tính chất của monosaccarit

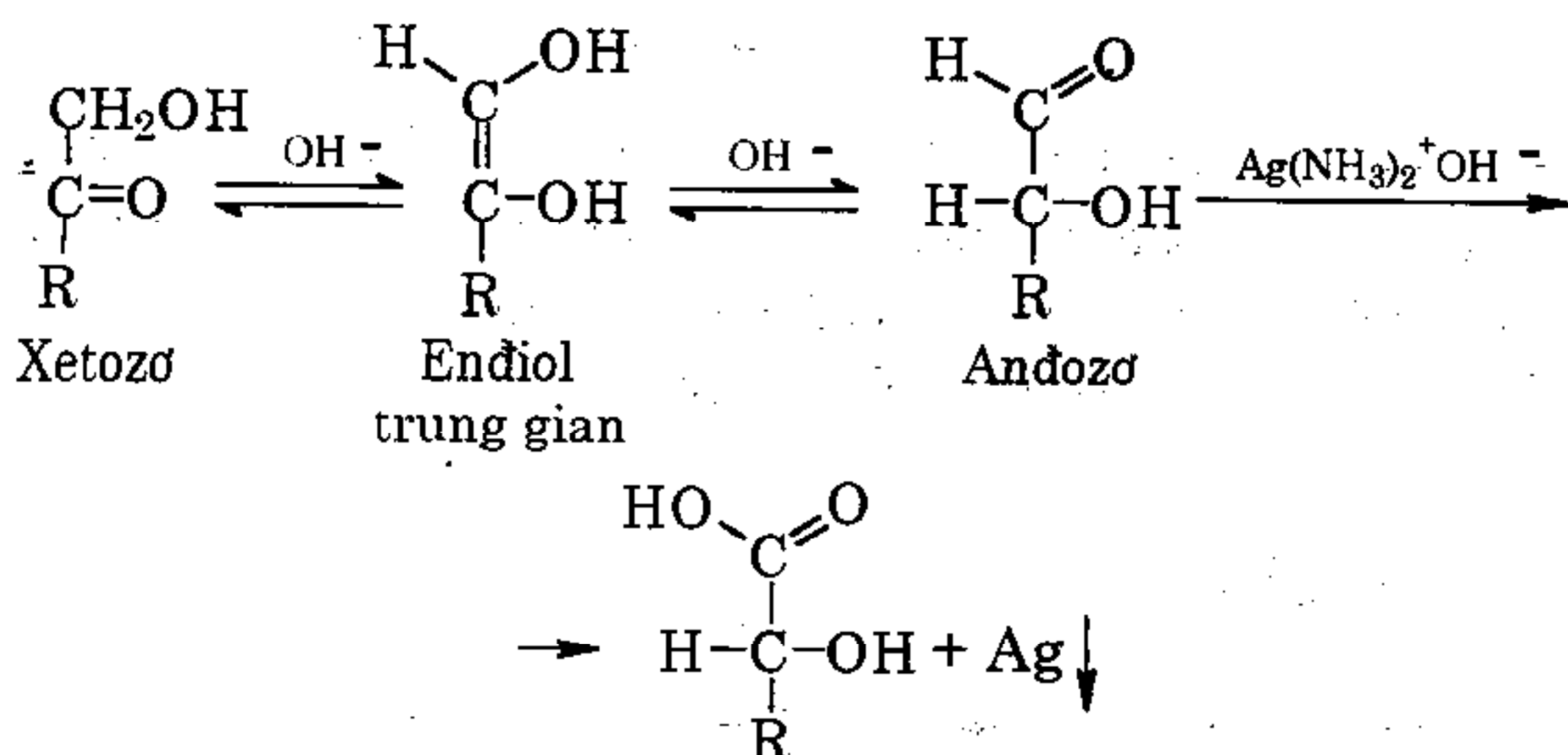
Các monosaccarit là những chất rắn kết tinh không màu, dễ tan trong nước, đa số có vị ngọt, khi đun nóng chúng bị phân huỷ. Các dung dịch monosaccarit đều có tính quang hoạt.

α - Do trong phân tử có nhóm anđehit và nhiều nhóm hiđroxi, các monosaccarit dễ bị chuyển hoá dưới tác dụng của chất oxi hoá, của axit và của kiềm.

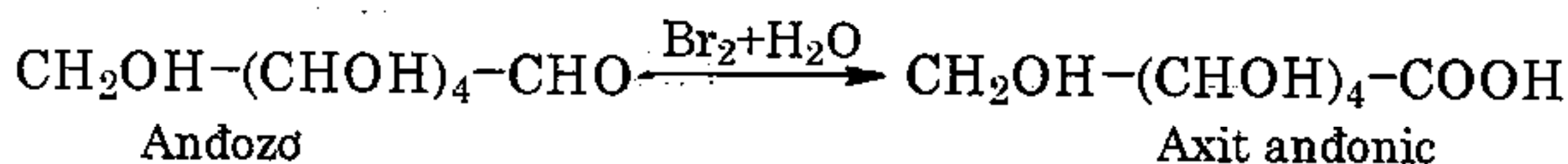
Chẳng hạn, chúng có thể khử dung dịch bạc nitrat trong amoniac (thuốc thử Tolen) và tách đồng (I) oxit ra khỏi dung dịch thuốc thử Fehling:



Phản ứng nêu trên không chỉ xảy ra đối với andozơ, mà cả với các xetozơ vì thuốc thử Tolen cũng như Fehling đều có môi trường kiềm loãng. Trong môi trường kiềm loãng, dạng mạch hở của xetozơ được chuyển thành andozơ, cho phản ứng với thuốc thử Tolen:

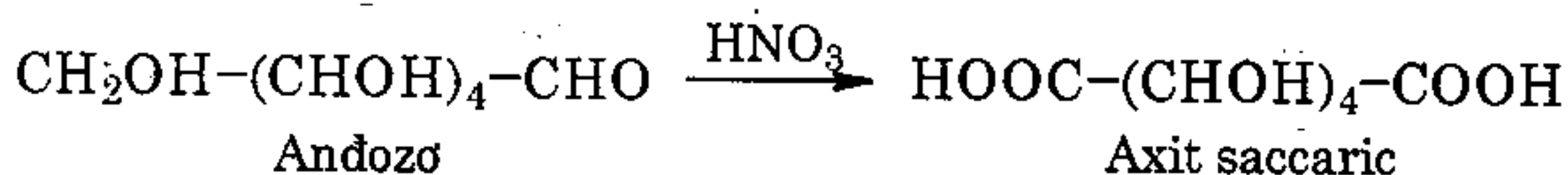


Nước brom có thể oxi hoá nhẹ nhàng các andôzơ thành axit polihidroximonocacboxylic, nhưng không oxi hoá được xetozơ, vì nước brom có tính axit nên không gây ra sự đồng phân hoá như kiềm:

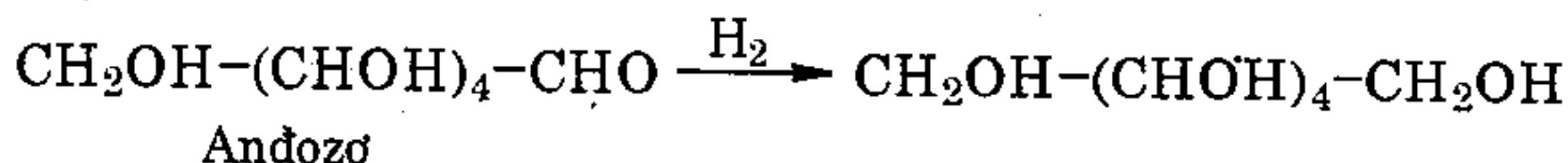


Như vậy từ glucozơ sẽ thu được axit gluconic, từ mannozơ thu được axit mannonic, v.v...

Khi oxi hoá andôzơ bằng các chất oxi hoá mạnh, như axit nitric đặc chẳng hạn sẽ tạo thành axit polihidroxicacboxylic gọi chung là axit saccaric:

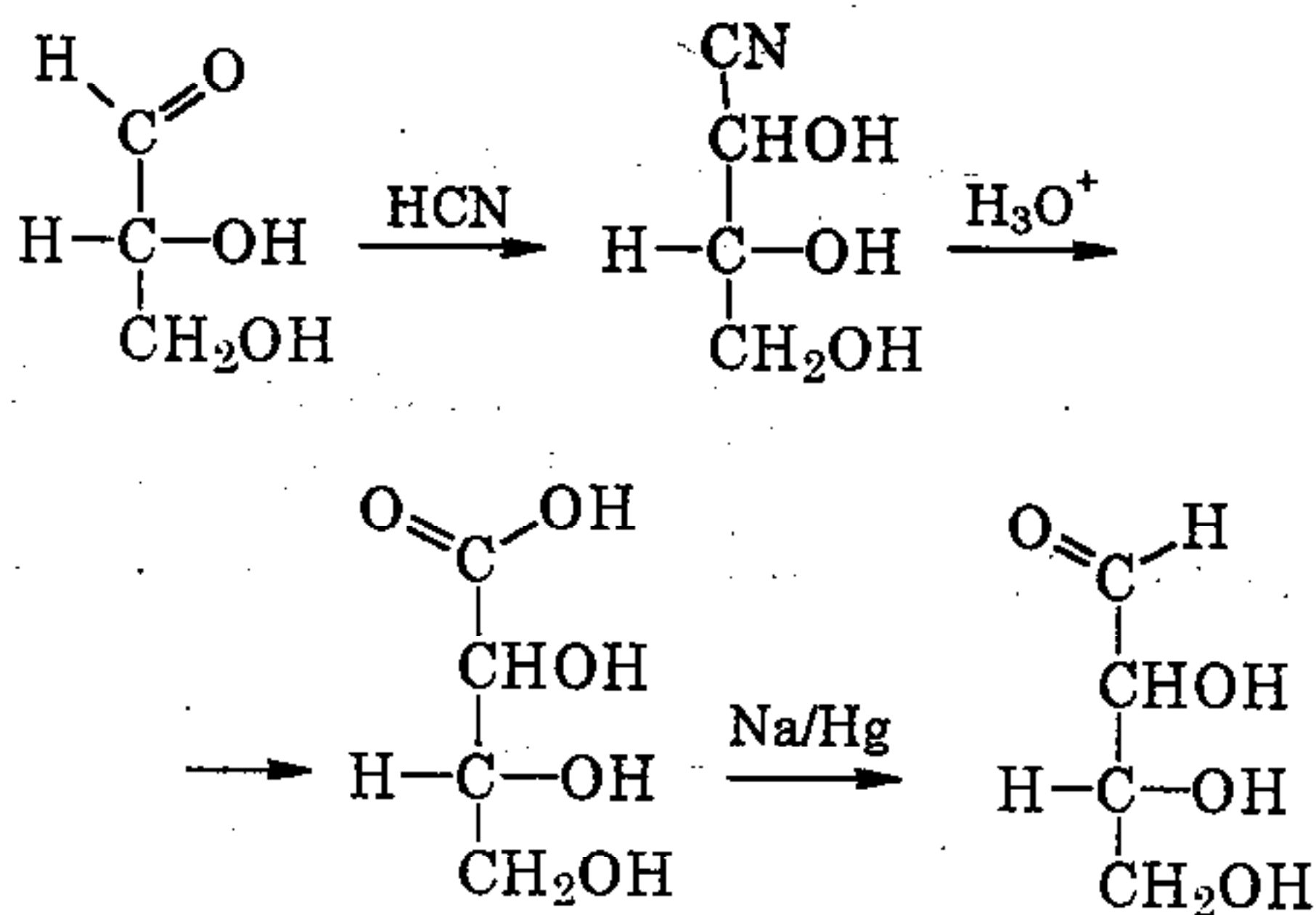


b- Khi khử các monosaccarit sẽ được các poliancol:

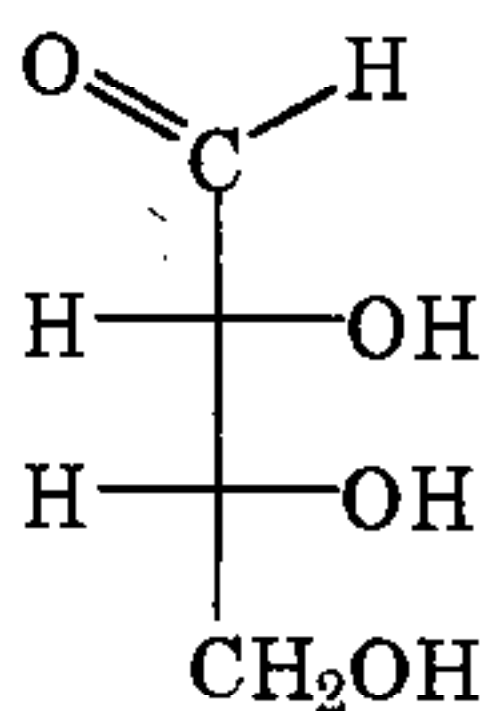


Glucose bị khử thành sobitol, mannose thành mannitol, v.v...

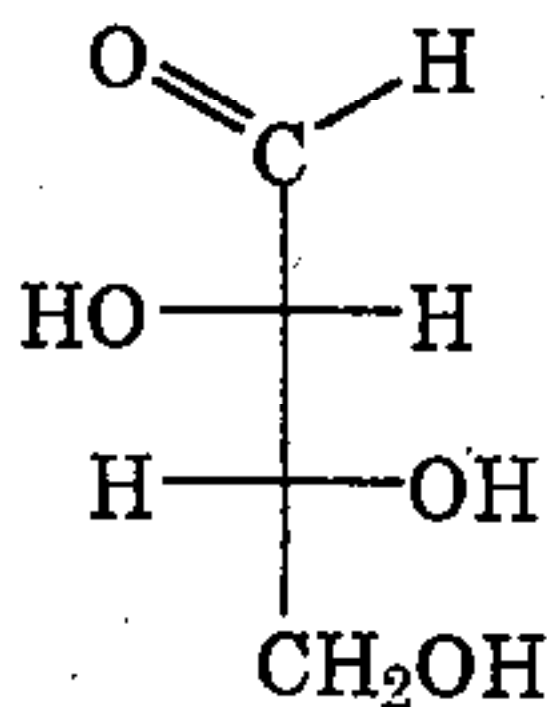
c- Mạch cacbon của andozơ có thể được nối dài bằng phản ứng cộng với axit xianhidric, sau đó thủy phân xianhidrin tạo thành và cuối cùng khử axit andonic sẽ thu được andozơ tương ứng. Thí dụ từ D(+)-glixerandehit ta có:



Trong phương pháp này, cấu hình C₂ của glixerandehit không bị thay đổi và sẽ thu được hai andotetrozơ là những đồng phân lập thể không đối quang:



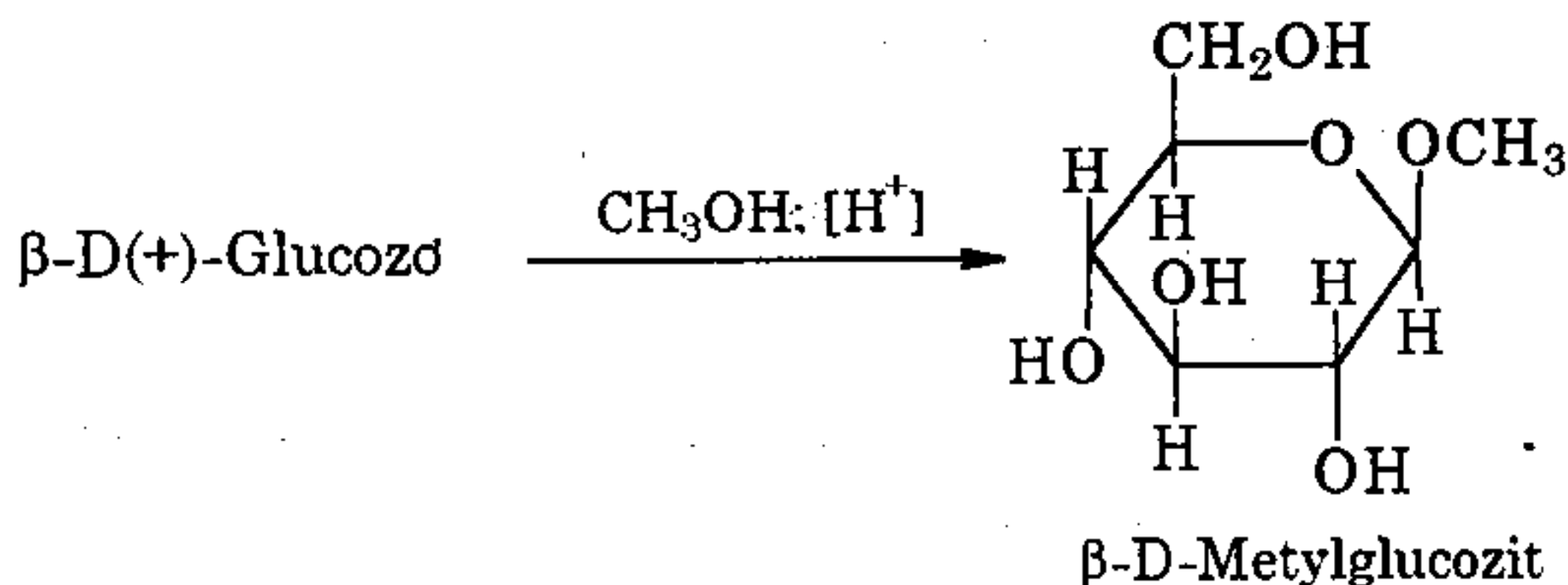
D(-)-Erythrozơ



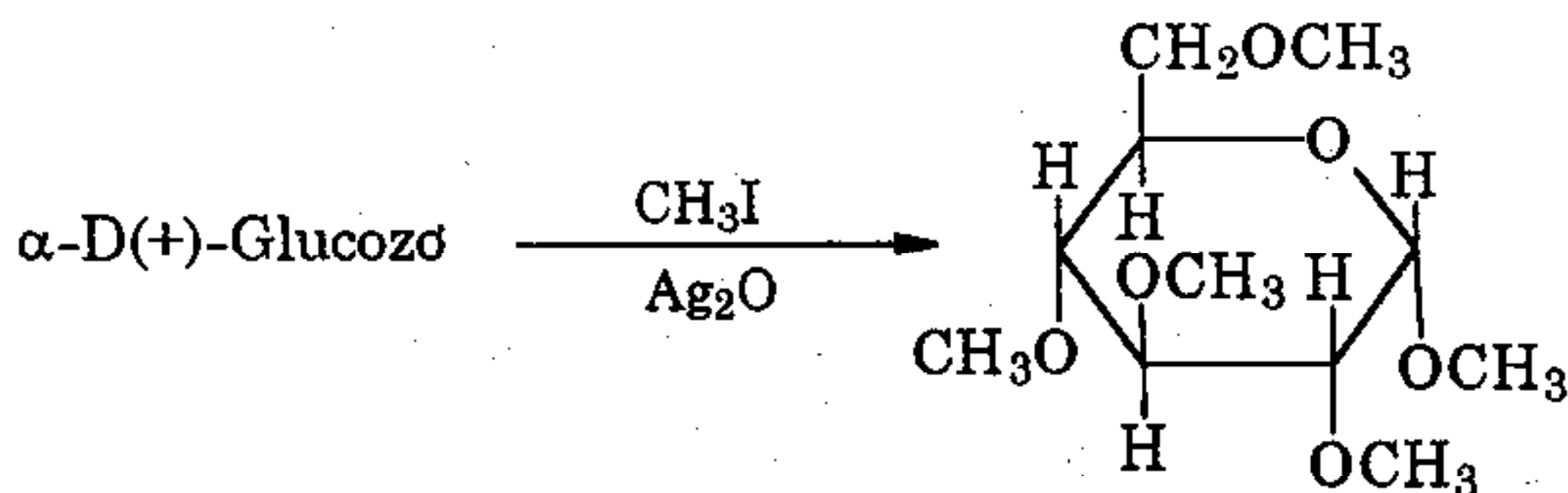
D(-)-Threozơ

d- Phản ứng tạo ete và este của monosaccarit:

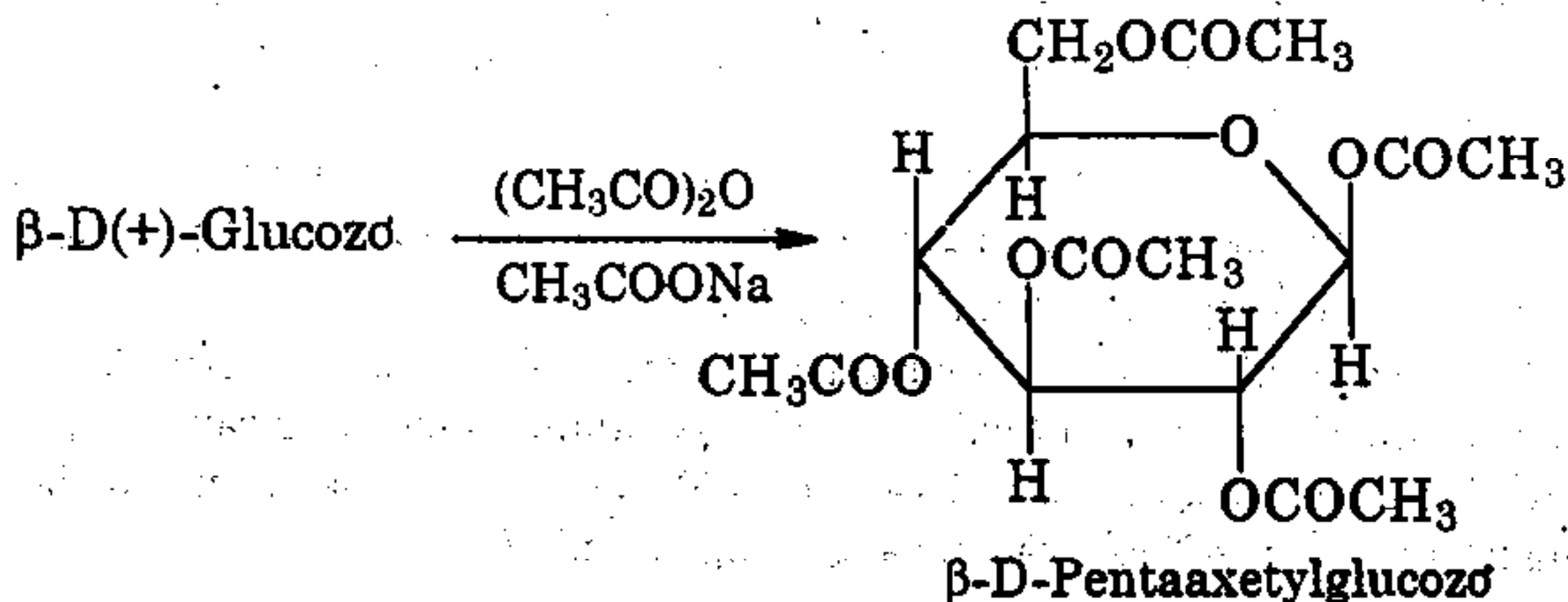
D(+)-Glucosơ phản ứng với metanol có mặt của hidro clorua sẽ cho metylglucozit:



Còn khi cho D(+)-glucosơ hoặc các D-metylglucozit phản ứng với các tác nhân metyl hoá sẽ tạo thành tetrametylmetylglucozit:

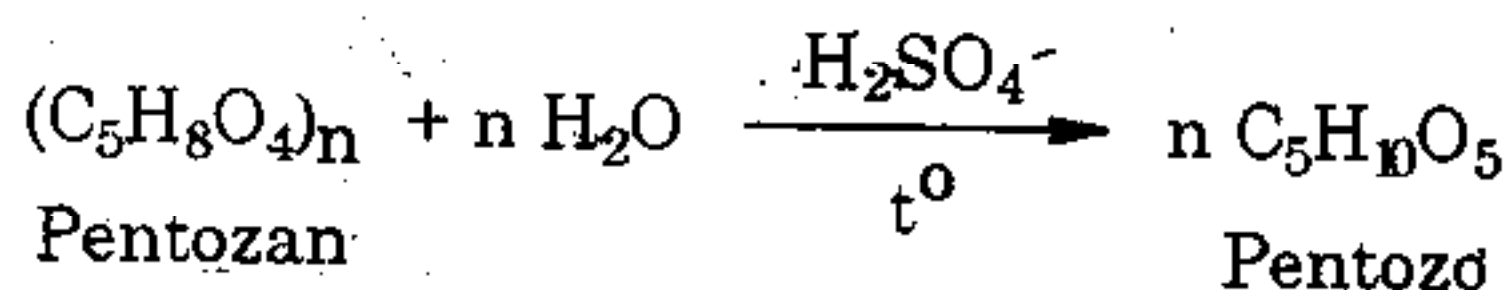


Khi chế hoá D(+)-glucosơ với anhidrit axetic có mặt natri axetat sẽ thu được các pentaaxetylglucosơ:



4. Các monosaccarit tiêu biểu

a) Các **pentozơ** là những monosaccarit có thành phần $C_5H_{10}O_5$, thường gặp trong thiên nhiên dưới dạng các polisaccarit gọi chung là pentozan $(C_5H_8O_4)_n$. Khi thủy phân pentozan bằng cách đun nóng trong môi trường axit sẽ thu được pentozơ:



Trong số 8 đồng phân lập thể của andopentozơ, chỉ có D-ribozơ và D-dezoxiribozơ là đáng chú ý nhất vì chúng tham gia vào thành phần của axit nucleic.

b) Các **hexozơ**. Andohexozơ có 4 cacbon bất đối và do đó có 16 đồng phân quang học. Còn xetohexozơ có ba cacbon bất đối và có tám đồng phân quang học. Những hexozơ tiêu biểu quan trọng nhất là D(+)-glucozơ, D(+)-mannozơ, D(-)-fructozơ, D(+)-galactozơ.

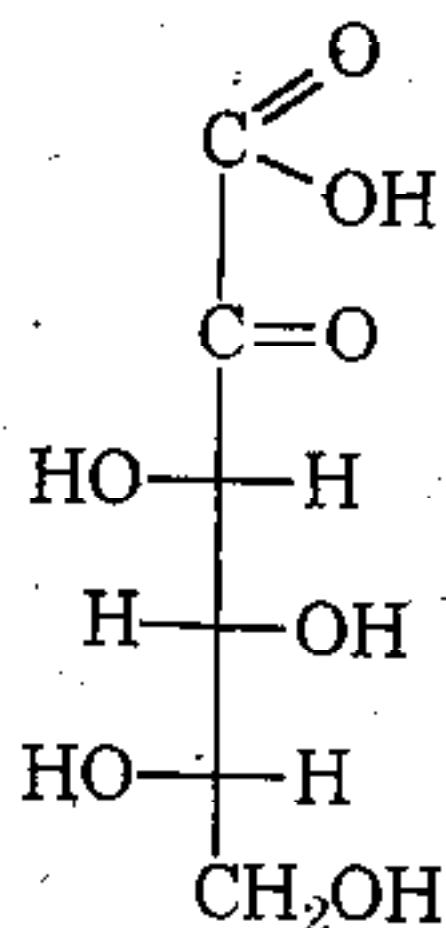
D(+)-Glucozơ là monosaccarit rất phổ biến trong thiên nhiên và có ý nghĩa quan trọng nhất trong số các monosaccarit. D-Glucozơ có dưới dạng tự do trong các quả chín và các hoa, cùng với D-fructozơ và saccarozơ. Trong máu người và động vật luôn luôn có một tỉ lệ nhất định D-glucozơ. D-Glucozơ có trong thành phần của các polisaccarit, nhất là trong thành phần của tinh bột và xenlulozơ. Trong công nghiệp, D-glucozơ được điều chế bằng cách thủy phân tinh bột. D-Glucozơ kết tinh thông thường là dạng α -piranozơ ngậm một phân tử nước. D-Glucozơ được dùng dưới dạng dung dịch (dạng xirô glucozơ 32-40%) hoặc dưới dạng kết tinh.

D(+)-Mannozơ và D(-)-galactozơ thường gặp trong thiên nhiên trong thành phần của các polisaccarit và có thể được điều chế bằng cách thủy phân các polisaccarit này.

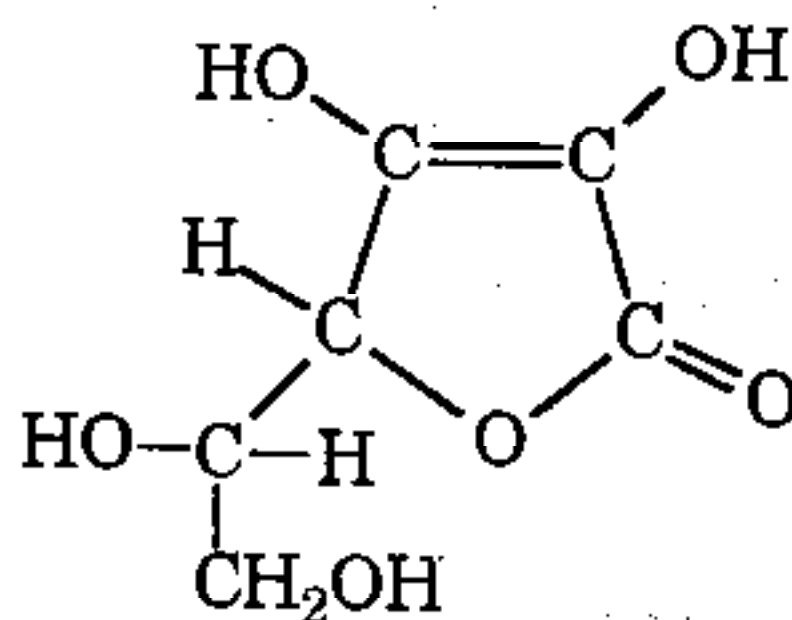
D(-)-Fructozơ có dưới dạng tự do trong nhiều quả ngọt cùng với D-glucozơ, trong mật ong, tham gia vào thành phần của các saccarit phức tạp. D(-)-Fructozơ có vị ngọt mạnh nhất trong tất cả các đường.

Trong thiên nhiên người ta cũng gặp những chất có quan hệ gần gũi với các monosaccarit, thí dụ như axit L-ascobic (vitamin C) có trong rau, quả, là yếu tố chống bệnh hoại huyết, có vai trò to lớn về trao đổi chất trong cơ thể. Trong 24 giờ, mỗi người cần vào khoảng 50mg vitamin C.

Axit ascobic có cấu tạo enol 1,4-lacton của axit 2-xeto-L-gulonic. Tính axit của axit ascobic là do nhóm OH enol:



Axit 2-xeto-L-gulonic



Axit L-ascobic

4.2.2 Disaccarit

Trong các polisaccarit có tính chất đường (hay oligosaccarit) mà phân tử gồm từ 2 đến 6 gốc monosaccarit thì các disaccarit có ý nghĩa quan trọng nhất.

Disaccarit là những glucit gồm hai gốc monosaccarit kết hợp với nhau. Khi thủy phân disaccarit sẽ thu được hai phân tử monosaccarit.

Các disaccarit đều là những chất kết tinh, dễ tan trong nước tạo thành các dung dịch thực, có vị ngọt khác nhau, không tan trong các dung môi hữu cơ.

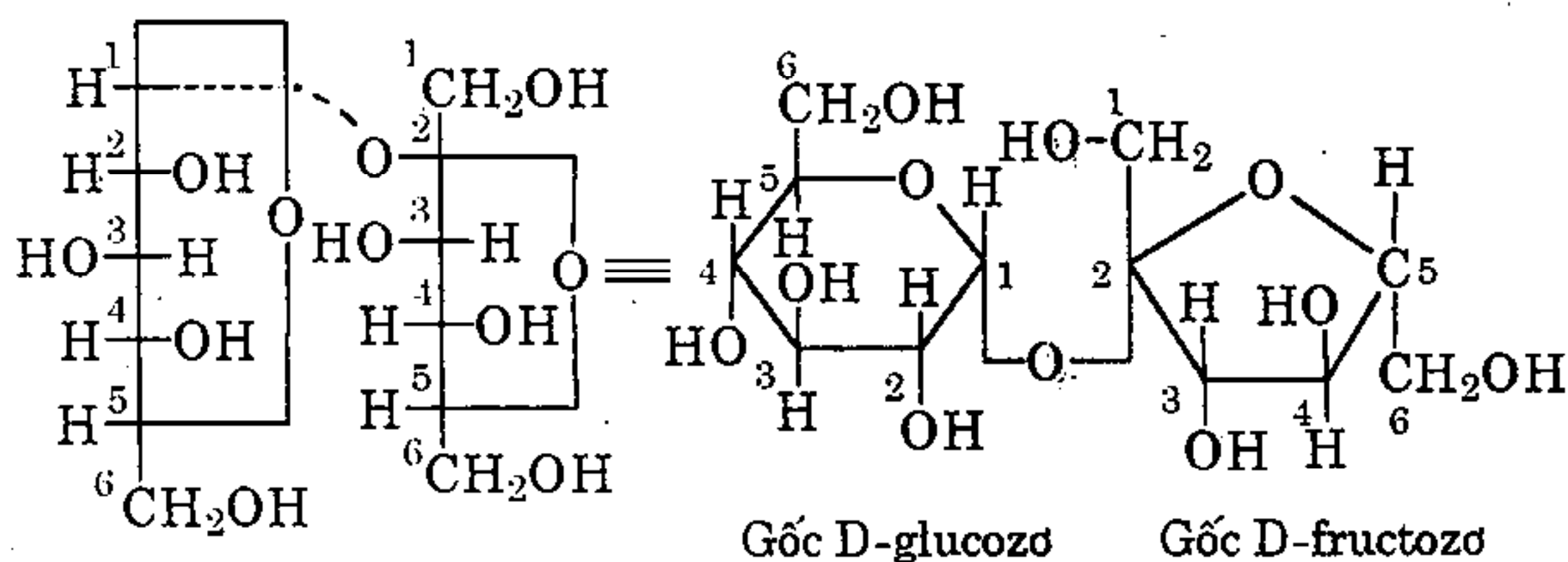
Các disaccarit khử có nhóm OH hemiaxetal tự do, thể hiện được tính chất của nhóm cacbonyl qua các phản ứng khử dung dịch Fehling, cộng HCN, tạo ozazon, v.v...

Các disaccarit không khử, không còn OH hemiaxetal, không

chuyển sang dạng andehit hoặc xeton, nên không cho những phản ứng trên.

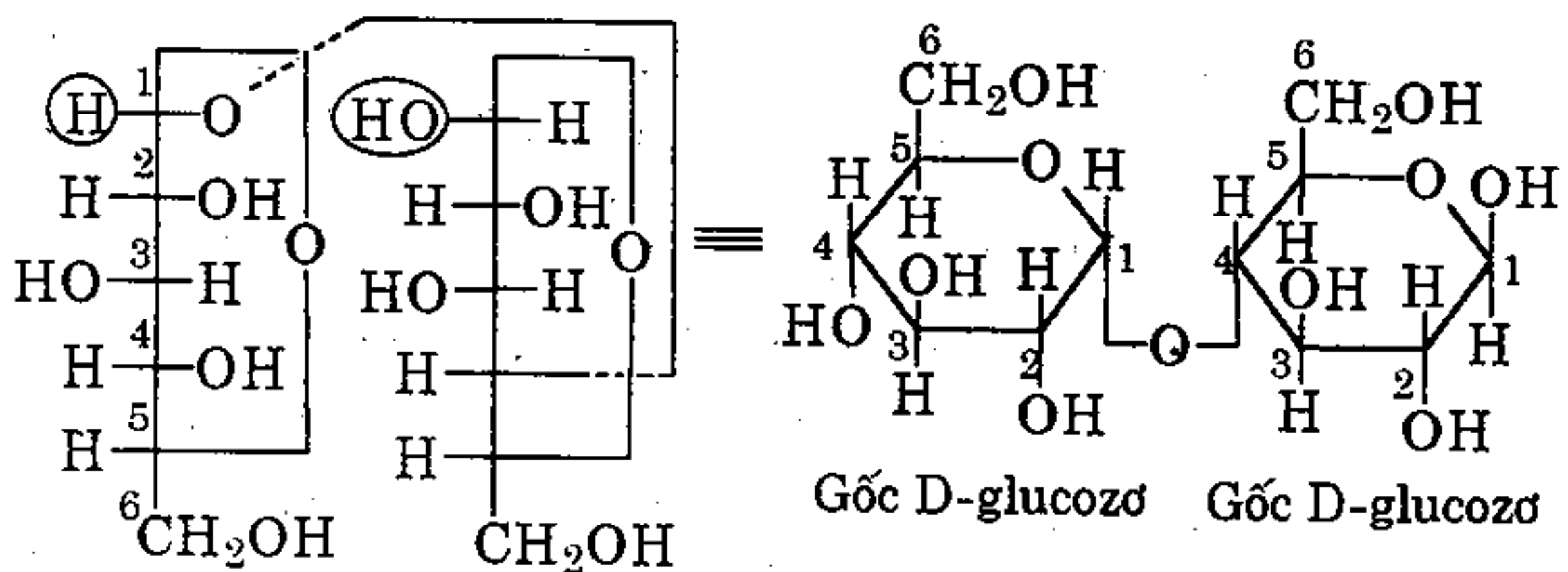
Các đisaccarit tiêu biểu là đường mía hay đường củ cải đỏ (saccarozơ), đường mạch nha hay mantozơ,...có chung một công thức cộng $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Saccarozơ thuộc loại đisaccarit không có tính khử, trong công thức cấu tạo của nó không có nhóm OH hemiaxetal tự do, không thể chuyển thành dạng andehit trong dung dịch. Do đó saccarozơ không cho phản ứng tráng gương, không khử dung dịch Fehling và không cho phản ứng tạo ozazon:



Mantozơ có thể nhận được khi thủy phân không hoàn toàn tinh bột bằng dung dịch axit, hoặc bằng tác dụng của enzym *amylaza* có mặt trong mầm lúa trong quá trình lên men rượu. Việc sản xuất kẹo mạch nha cũng dựa trên nguyên tắc này.

Mantozơ thuộc loại đisaccarit có tính khử. Nó khử được các dung dịch Tollen và Fehling, phản ứng với phenylhydrazin tạo ozazon. Điều đó chứng tỏ rằng mantozơ có chứa nhóm OH hemiaxetal tự do và trong dung dịch có thể chuyển hoá một phần thành dạng andehit:



4.2.3 Polisaccarit

Polisaccarit là các sản phẩm đa ngưng tụ của một số lớn (từ vài chục đến hàng trăm nghìn) phân tử monosaccarit. Các gốc monosaccarit được nối với nhau bằng cầu oxi thành mạch thẳng hay phân nhánh. Khi tạo thành mạch, nhóm hidroxyl glicozit của phân tử này tương tác với nhóm hidroxyl ancol (thường là nguyên tử cacbon số 4, hiếm hơn là cacbon số 6 và rất hiếm ở cacbon số 3) của phân tử kia. Thông thường sự kết hợp các phân tử xảy ra một cách liên tiếp.

Như vậy, trong polisaccarit, các gốc monozơ được nối với nhau bằng các liên kết glicozit. Do đó polisaccarit có thể được xem như là các poliglicozit. Tương tự như các glicozit (các axetal), các poliglicozit có thể bị thủy phân bằng axit và enzym thành các gluxit đơn giản hơn, đến các monozơ ban đầu. Không kể các đơn vị ở cuối mạch, tất cả các nguyên tử cacbon anomeric đều có liên quan với các liên kết axetal glicozit. Bởi vậy các polisaccarit không cho phản ứng với thuốc thử Tollen cũng như không có hiện tượng đổi quay.

Trong sự tạo thành các polisaccarit có thể có thể có sự tham gia của pentozơ cũng như hexozơ. Với sự tham gia của pentozơ sẽ tạo thành pentozan; araban từ arabinozơ; xilan từ xilozơ, v.v... Còn khi có sự tham gia của hexozơ sẽ tạo thành hexozan: tinh bột, glicogen và xenlulozơ từ glucôzơ, inulin từ fructozơ. Dưới đây chúng ta sẽ xem xét một số polisaccarit phổ biến và quan trọng.

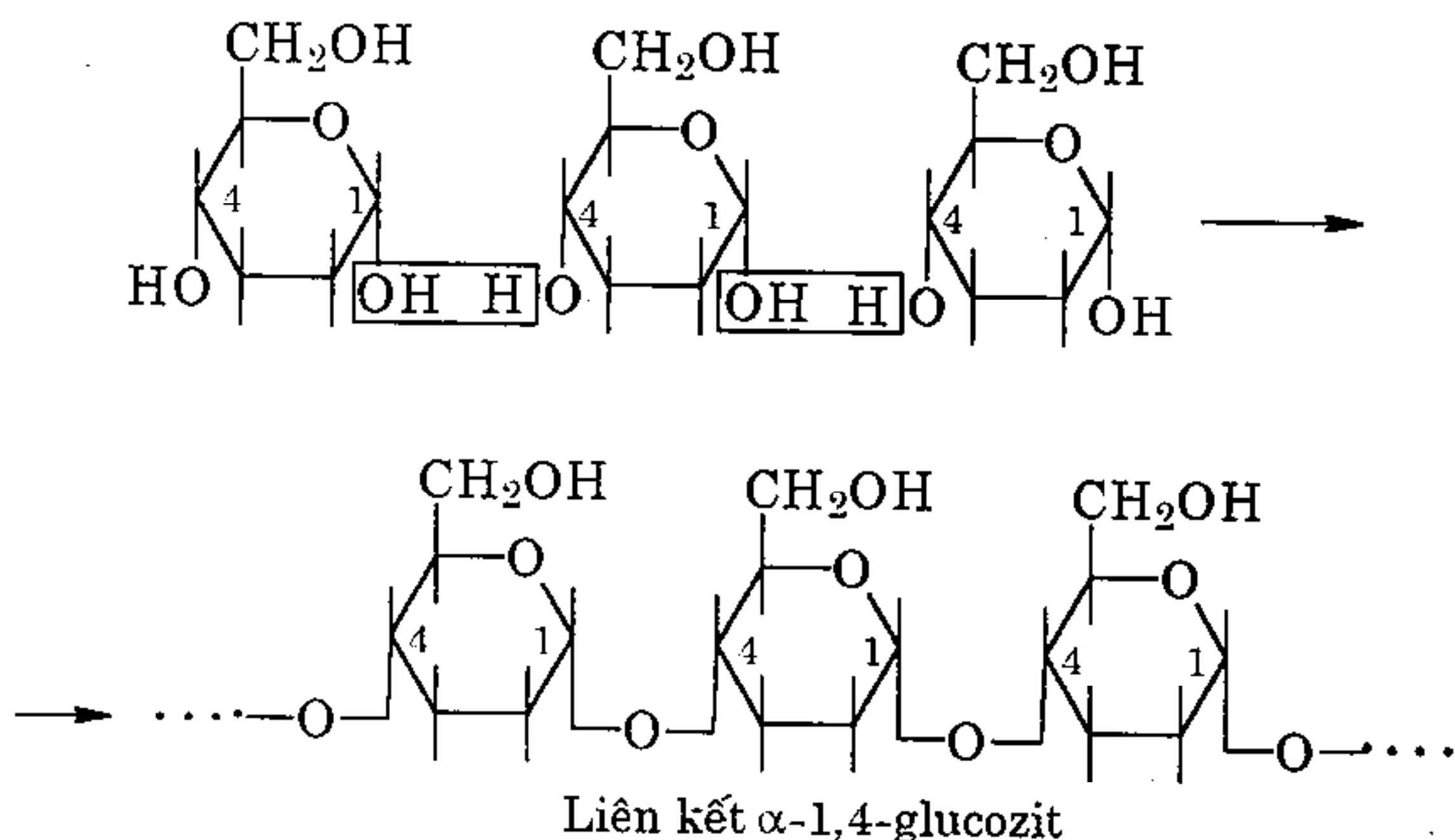
a) Tinh bột

Tinh bột là polisaccarit dự trữ thực vật phổ biến nhất, là chất dinh dưỡng chủ yếu của người. Về thành phần, nó không đồng nhất và là hỗn hợp các polisaccarit. Tất cả chúng đều được cấu tạo từ α -D-glucôzơ, khác nhau bởi cấu tạo của mạch, bởi số các gốc glucôzơ tham gia vào thành phần của chúng và bởi số lượng axit photphoric.

Tinh bột là hỗn hợp của hai loại polisaccarit: amilozơ và amilopectin. Hàm lượng amilozơ trong tinh bột có nguồn gốc khác nhau dao động từ 15 đến 25%, và hàm lượng amilopectin từ 75-85%.

Amilozơ là polime có mạch không phân nhánh hoặc ít phân nhánh được cấu tạo từ 200-1000 đơn vị D-glucôzơ và vào khoảng 0,05% axit photphoric.

Trong phân tử amilozơ, các đơn vị α -glucôzơ liên kết với nhau giữa nguyên tử C_1 ở đơn vị này và nguyên tử C_4 ở đơn vị khác (liên kết α -1,4-glucosit).



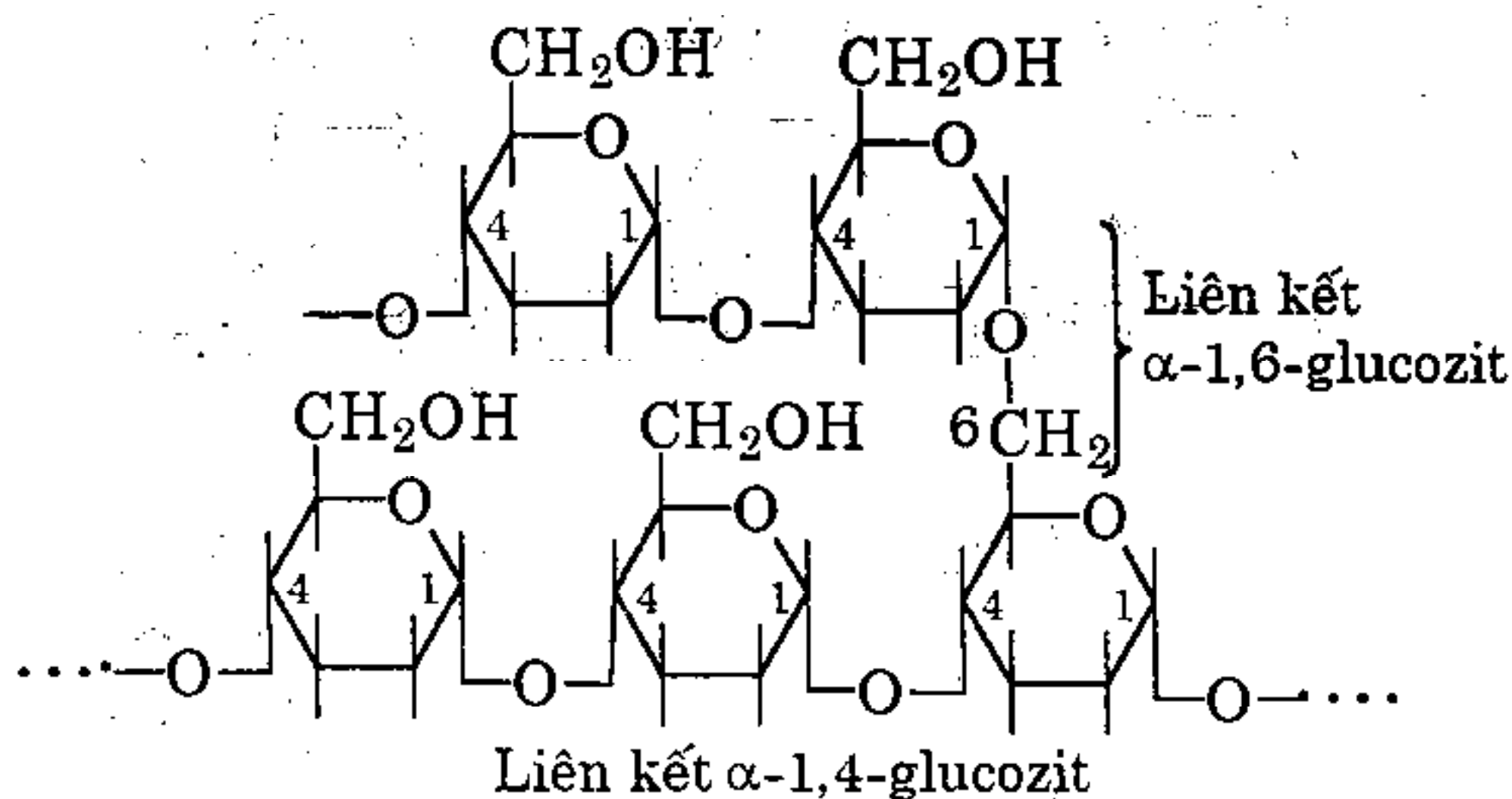
Amilozơ có cấu trúc tinh thể, tan trong nước nóng, cho màu xanh đặc trưng với dung dịch iot. Phản ứng màu này được dùng để nhận ra tinh bột bằng iot.

Bởi vì ở phân tử amilozơ, nhóm hidroxi hemiaxetal chỉ bảo toàn ở gốc glucozơ cuối mạch nên chúng không khử được các oxit kim loại.

Amilopectin có cấu trúc phân tử phức tạp hơn amilozơ, có mạch phân nhánh, được cấu tạo khoảng từ 4000 đơn vị glucozơ và 0,4% axit photphoric.

Tương tự amilozơ, các gốc glucozơ trong mạch thẳng của amilopectin được nối với nhau bởi cầu oxi, tạo thành liên kết α -1,4-glucozit. Ở chỗ mạch phân nhánh còn tạo cả liên kết α -1,6-glucozit⁽¹⁾

⁽¹⁾ Trong amilopectin, người ta còn phát hiện thấy liên kết α -1,3-glucozit.



Amylopectin không tan trong nước nóng, nhưng nở mạnh và tạo thành hồ tinh bột. Cho màu tím đặc trưng với dung dịch iot, và cũng không khử oxit kim loại.

Tất cả các polisaccarit của tinh bột đều làm quay ánh sáng phân cực sang phải, bởi vì chúng được tạo thành từ các (+)-glucozơ. Khi đun nóng với axit, tinh bột bị thủy phân ở liên kết glucozit cho lần lượt dextrin, mantozơ và cuối cùng là glucozơ.

b) Glicogen

Glicogen là polisaccarit dự trữ của cơ thể động vật. Glicogen được xem là tinh bột động vật.

Tương tự amylopectin, glicogen có cấu tạo phân nhánh, nhưng mức độ phân nhánh nhiều hơn amylopectin, với các mạch ngắn hơn. Các mắt xích glucozơ trong phân tử kết hợp với nhau qua liên kết α -1,4-glucozit, liên kết α -1,6-glucozit.

Glicogen là chất bột rắn trắng, tan trong nước nóng, cho màu đỏ tím hoặc đỏ nâu với iot.

Ở người và động vật, glicogen tập trung chủ yếu trong gan và trong cơ bắp.

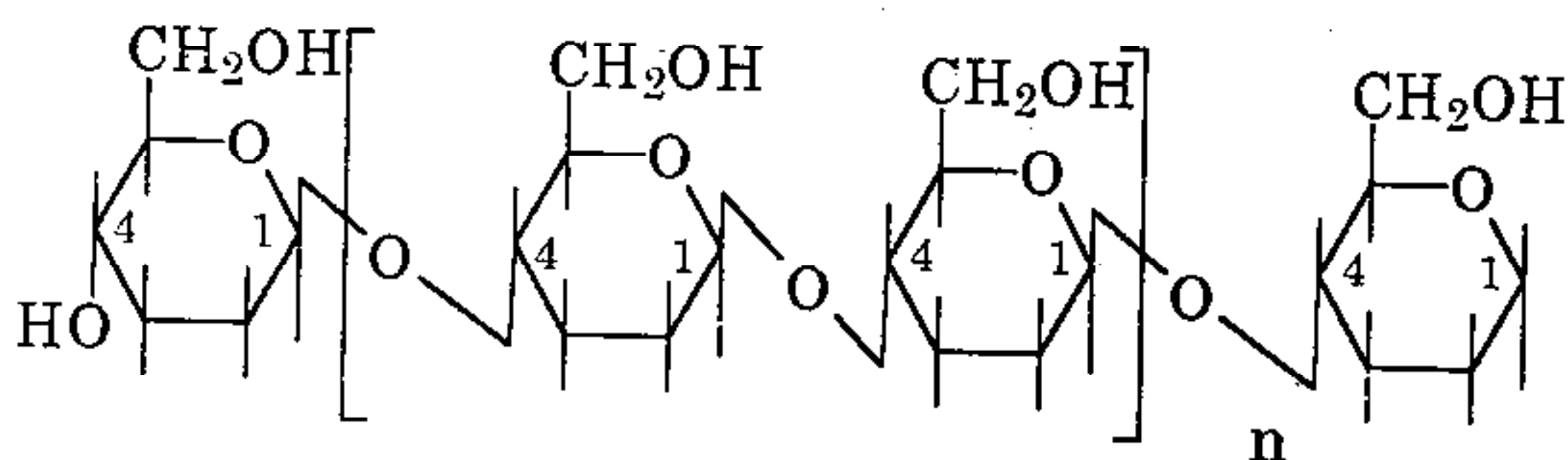
Khi thủy phân hoàn toàn glicogen bằng axit hay enzym sẽ nhận được α -D-glucosơ.

c) Xenlulozơ

Là thành phần cấu tạo chủ yếu của thành tế bào thực vật. Sợi bông là xenlulozơ thiên nhiên tinh khiết nhất (trên 90%); gỗ loài tùng bách (cây lá kim) có khoảng 50% xenlulozơ.

Việc tách xenlulozơ dưới dạng tinh khiết được thực hiện với lượng lớn trong công nghiệp sản xuất giấy.

Các phân tử xenlulozơ được cấu tạo từ vài nghìn đơn vị β -D-glucosơ, nối với nhau bởi liên kết β -1,4-glucozit.



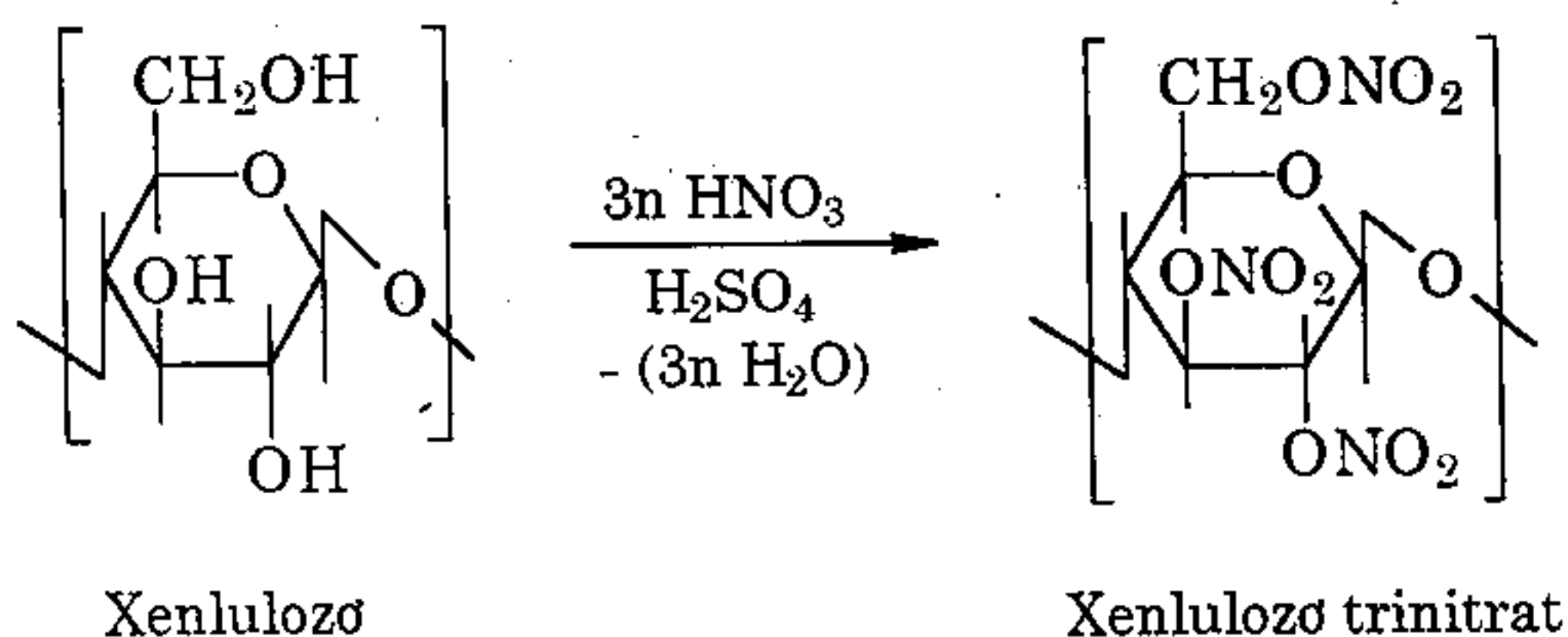
Liên kết β -1,4-glucozit

Xenlulozơ không tan trong các dung môi hữu cơ, trong dung dịch kiềm nước và trong axit vô cơ loãng. Nó chỉ tan trong axit clohidric và axit photphoric đặc, tan trong H_2SO_4 72% và trong một số dung dịch của bazơ hữu cơ bậc bốn.

Xenlulozơ dễ bị thủy phân bởi axit, và các sản phẩm thủy

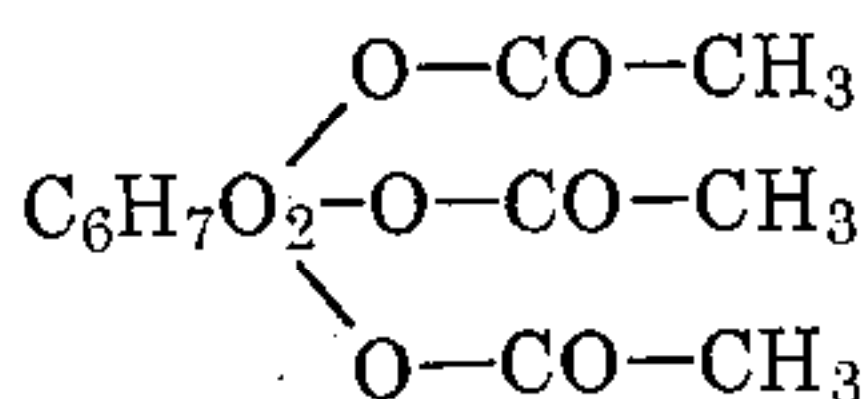
phân là xenlodextrin, xenlobiozơ, và glucozơ. Trong cơ thể người không có enzym thủy phân xenlulozơ do đó không tiêu hoá được xenlulozơ, nhưng ở động vật nhai lại (trâu, bò,...) lại có enzym *xenlulaza* thủy phân xenlulozơ. Vì vậy chúng có thể dùng xenlulozơ làm thức ăn.

Khi đun nóng xenlulozơ với hỗn hợp HNO_3 và H_2SO_4 sẽ thu được este xenlulozơ trinitrat (thường hay gọi nhầm là nitroxenlulozơ):

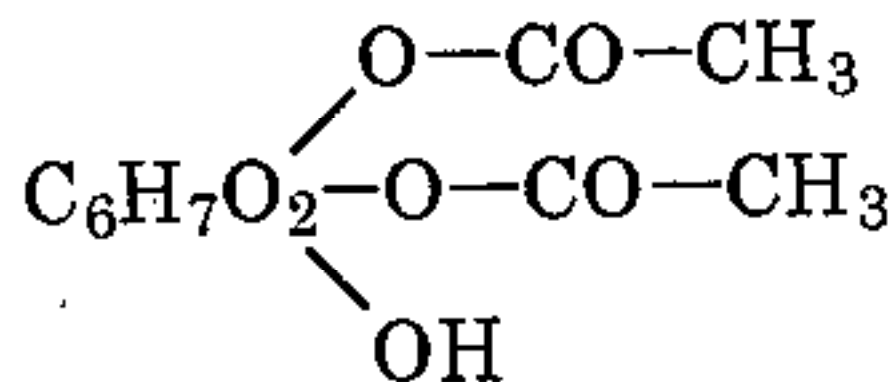


Xenlulozơ trinitrat là chất dễ cháy và nổ mạnh, được dùng làm thuốc súng không khói.

Este của xenlulozơ với axit axetic là xenlulozơ axetat:



Một mắt xích của phân tử
xenlulozơ triaxetat
 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_3]_n$



Một mắt xích của phân tử
xenlulozơ điaxetat
 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{OH}(\text{OCOCH}_3)_2]_n$

Người ta dùng dung dịch xenlulozơ axetat trong axeton để sản xuất tơ axetat. Xenlulozơ axetat cũng được dùng sản xuất phim ảnh không cháy, an toàn khi sử dụng.

Bài tập

4.3 a) Trình bày cấu trúc phân tử của D-glucozơ: dạng mạch hở và dạng mạch vòng.

a) Dạng mạch vòng được hình thành từ dạng mạch hở như thế nào?

b) α -Glucozơ và β -glucozơ khác nhau như thế nào?

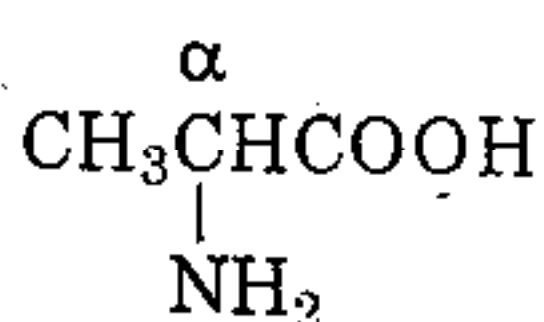
d) Tại sao cả glucozơ lẫn fructozơ đều khử được AgNO_3 trong amoniac?

4.4 So sánh cấu tạo và hoá tính của saccarozơ và mantozơ.

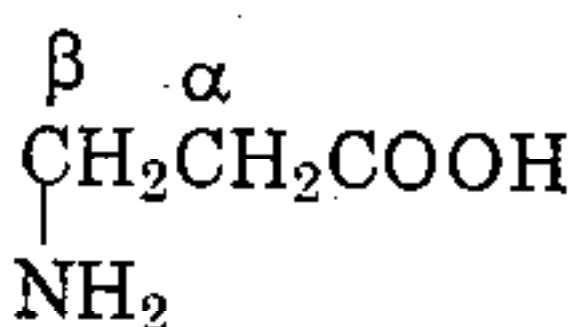
4.5 Nêu những điểm giống nhau và khác nhau về cấu trúc và hoá tính của tinh bột và xenlulozơ.

4.3 AMINOAXIT

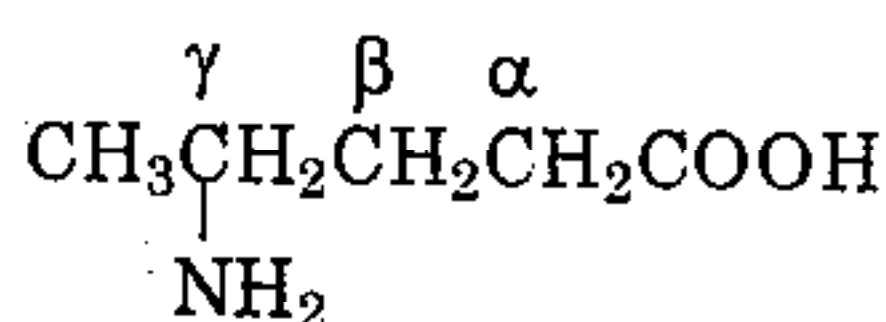
Các aminoaxit là những hợp chất trong phân tử có chứa đồng thời nhóm chức amino và nhóm chức axit. Chất đầu dãy đơn giản nhất là axit aminoaxetic (glyxin) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Tương tự như các hidroxiaxit, tùy thuộc vị trí tương đối của nhóm NH_2 đối với nhóm cacboxyl, người ta phân biệt các axit α -, β -, γ -, δ -aminocacboxylic:



Axit α -aminopropionic



Axit β -aminopropionic



Axit γ -aminovaleric

Các α -aminoaxit có vai trò đặc biệt quan trọng vì chúng là thành phần cấu tạo nên các phân tử protein. Các aminoaxit thiên nhiên có thể nhận được bằng cách thủy phân protein có nguồn gốc động vật và thực vật, trừ glyxin, chúng đều có tính quang hoạt, không phụ thuộc vào dấu của góc quay, đều có cấu hình L. Tất cả các α -aminoaxit thiên nhiên đều có tên gọi thông thường (x. bảng 4.2).

4.3.1 Tính chất vật lý

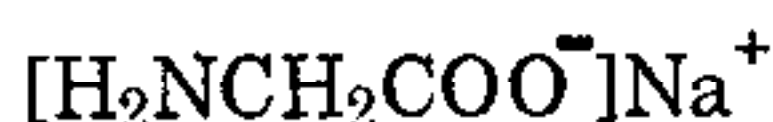
Các α -aminoaxit là những chất rắn kết tinh, vị ngọt, một số ít có vị đắng.

Các α -aminoaxit nóng chảy ở nhiệt độ tương đối cao, kèm theo sự phân huỷ, và nhiệt độ nóng chảy tương đối gần nhau. Do đó để nhận dạng các aminoaxit người ta thường xác định R_f của phương pháp sắc kí giấy.

Các aminoaxit vừa có tính bazơ, vừa có tính axit, nên có thể tạo muối cả với axit vô cơ, lẫn với kiềm, thí dụ:

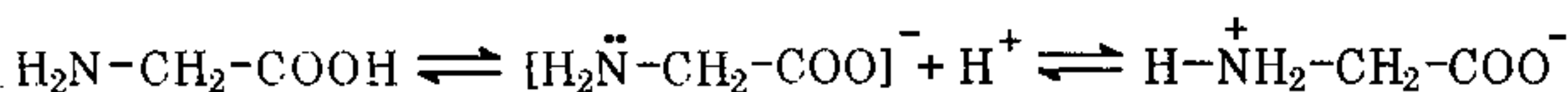


Clohidrat glyxin



Muối natri của glyxin

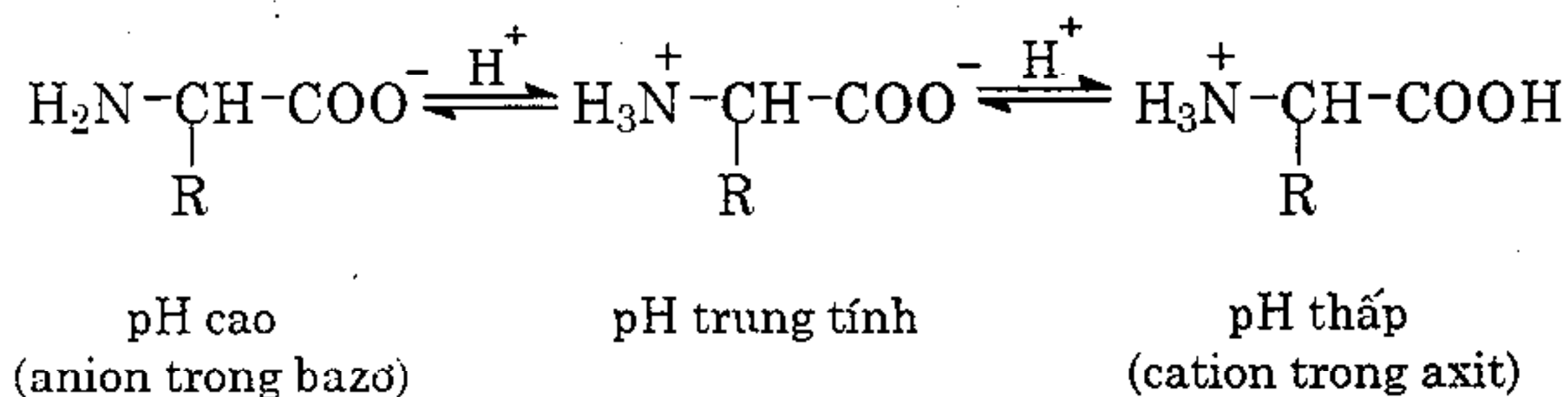
Dung dịch nước của axit monoaminomonocacboxylic gần như có phản ứng trung tính hoặc phản ứng axit rất yếu ($\text{pH} \sim 6,8$), và có cân bằng sau:



Muối nội

Có nhiều bằng chứng về cấu tạo muối nội của aminoaxit. Chẳng hạn như trong phổ hồng ngoại của aminoaxit vắng mặt dải hấp thụ đặc trưng cho nhóm cacboxyl (1650 cm^{-1}), cũng như dải hấp thụ đặc trưng cho nhóm amino tự do ($3320\text{--}3380\text{ cm}^{-1}$).

Điểm đẳng điện. Trong dung dịch, ở pH trung tính aminoaxit tồn tại chủ yếu ở dạng ion lưỡng cực (chỉ vào khoảng 1% ở dạng trung hoà). Ở dạng ion lưỡng cực, nhóm cacboxyl bị phân li, nhóm amino bị proton hoá. Trạng thái ion hoá của các nhóm này tùy thuộc vào pH của môi trường. Trong môi trường axit (pH 1) nhóm cacboxyl không ion hoá, nhóm amino proton hoá. Còn trong môi trường kiềm (pH 11) nhóm cacboxyl ion hoá, nhóm amino không ion hoá.

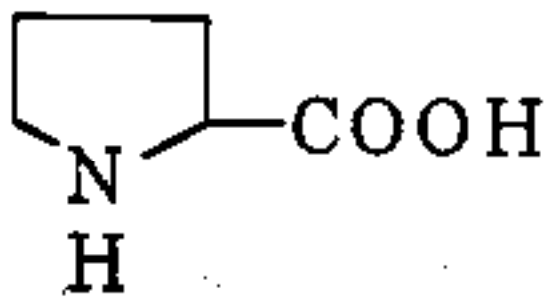


Khi đặt aminoaxit trong điện trường, tùy thuộc pH môi trường nó có thể di chuyển về catot hoặc anot. Ở một pH nào đó, aminoaxit không di chuyển trong điện trường, có nghĩa là tổng số điện tích trong phân tử của nó bằng không, pH này được gọi là **pH đẳng điện hay điểm đẳng điện** của aminoaxit (kí hiệu là pH_i). Điểm đẳng điện của các aminoaxit được dẫn ra trong bảng 4.2. Cần chú ý rằng pH đẳng điện phụ thuộc vào cấu trúc aminoaxit.

Bảng 4.2 Hằng số vật lý của một số α -aminoaxit.

Aminoaxit	Công thức	Viết tắt	t_{nc} °C	Điểm đẳng điện
Glyxin	H_2N-CH_2-COOH	Gly	233	6,0
Alanin	$CH_3-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Ala	297	6,0
Valin	$(CH_3)_2CH-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Val	315	6,0
Leuxin	$(CH_3)_2CHCH_2-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Leu	337	6,0
Isoleuxin	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ CH-CH-COOH \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{array} \underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}$	Ile	284	6,0
Axit aspactic	$HOOC-CH_2-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Asp	270	2,8
Axit glutamic	$HOOC-CH_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Glu	249	3,2
Onitin	$H_2N-(CH_2)_3-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Orn	140	9,5
Lysin	$H_2N-(CH_2)_4-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Lys	224	9,7

Bảng 4.2 (tiếp theo)

Aminoaxit	Công thức	Viết tắt	$t_{nc}, ^\circ C$	Điểm đẳng điện
Serin	$HO-CH_2-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Ser	228	5,7
Threonin	$CH_3-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Thr	253	5,9
Cystein	$HS-CH_2-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Cys	178	5,1
Methionin	$CH_3S-CH_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Met	283	5,7
Glutamin	$H_2N-CO-CH_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Gln	186	5,7
Phenylalanin	$C_6H_5-CH_2-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Phe	275	5,5
Tyrosin	$HO-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH_2-CH}-COOH$	Tyr	344	5,7
Tryptophan	$\text{Indol-3-yl}-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH_2-CH}-COOH$	Trp	382	5,9
Prolin		Pro	299	6,3
Histidin	$\text{Imidazol-5-yl}-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH_2-CH}-COOH$	His	277	7,5

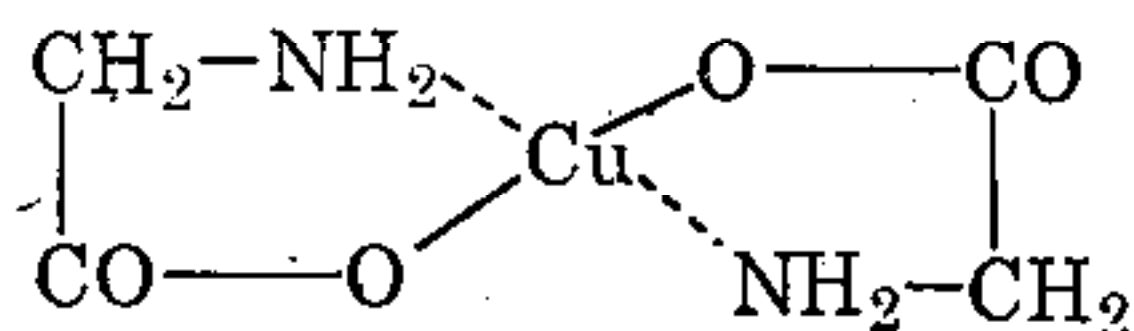
4.3.2 Tính chất hóa học

Tính chất muối của các α -aminoaxit cũng thể hiện rõ ở các tính chất vật lý của chúng: các α -aminoaxit có nhiệt độ nóng chảy tương đối cao, không bay hơi, dễ tan trong nước và hoàn toàn không tan trong các dung môi hữu cơ không phân cực.

Tương tự axit cacboxylic, các L- α -aminoaxit thiên nhiên có thể tham gia nhiều phản ứng đặc trưng cho axit cacboxylic như tạo muối, este, amit và clorua axit. Đồng thời, aminoaxit cũng tham gia các phản ứng đặc trưng cho nhóm amino.

1. Phản ứng tạo muối

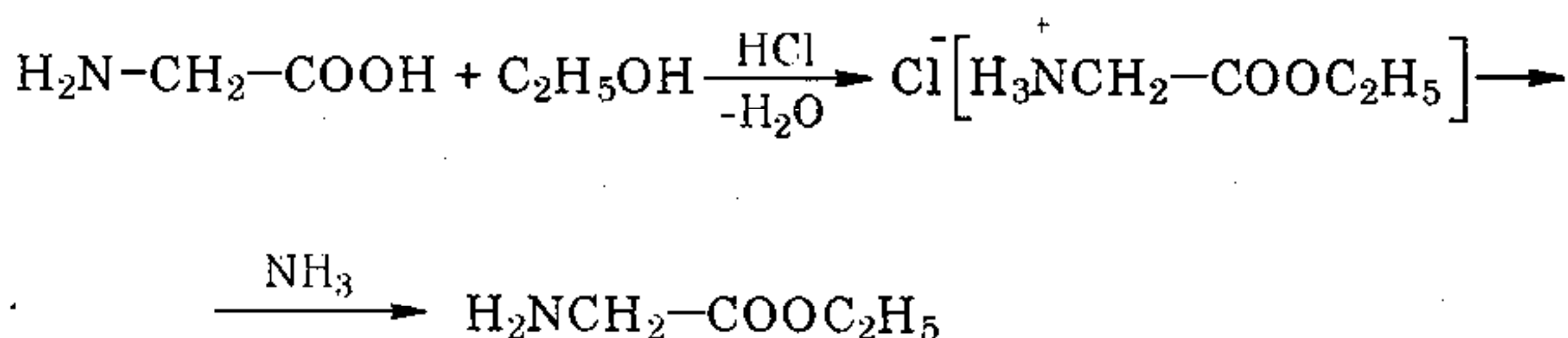
Ngoài muối thông thường, aminoaxit có thể tạo muối phức nội với các cation của kim loại nặng. Đối với tất cả các α -aminoaxit đều cho tinh thể muối phức nội của đồng có màu xanh đặc trưng:



Muối đồng của glyxin

2. Phản ứng tạo este

Các este của aminoaxit có thể nhận được bằng tác dụng của aminoaxit với ancol với sự có mặt của hiđro clorua:



3. Tạo dẫn xuất N-axyl

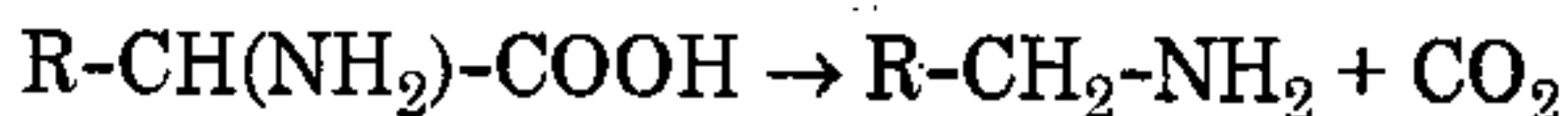
Aminoaxit phản ứng với clorua axit hay anhiđrit axit tạo thành dẫn xuất axyl của aminoaxit. Phản ứng được thực hiện trong môi trường kiềm. Thí dụ:



Các dẫn xuất N-axyl có vai trò quan trọng trong tổng hợp peptit.

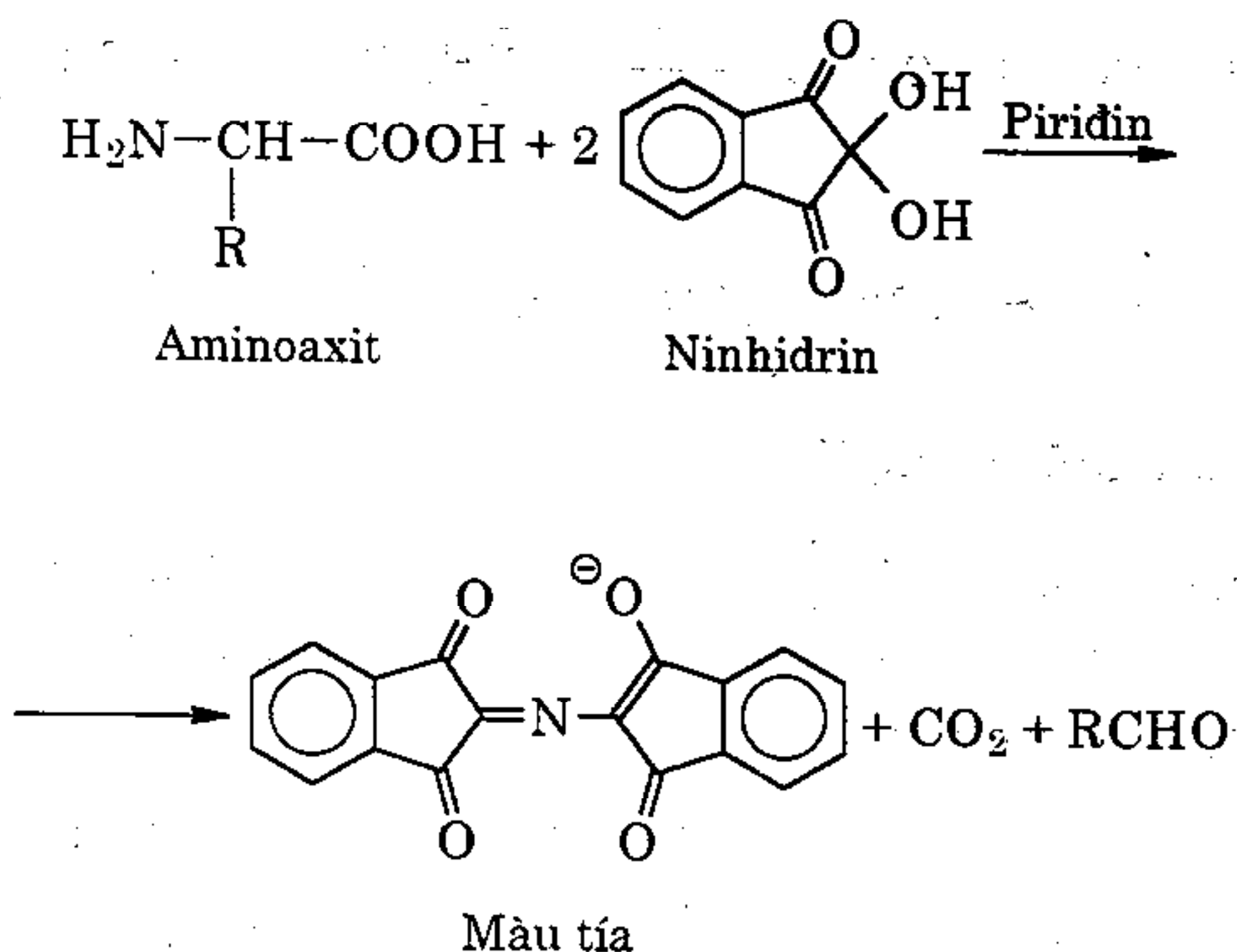
4. Phản ứng decarboxyl hoá

Dưới tác dụng của enzym *decaboxylaza* các α -aminoaxit được chuyển thành amin:



5. Phản ứng màu với ninhidrin

Khi đun nóng ninhidrin với các α -aminoaxit ta có màu tía (màu đỏ tím). Phản ứng xảy ra như sau:



Ninhidrin là thuốc thử đặc trưng để nhận biết α -aminoaxit trên sắc đồ của sắc kí giấy và trên giản đồ điện di.

Bài tập

- 4.6 Viết công thức cấu tạo và gọi tên các aminoaxit có công thức $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ và $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (chỉ chứa nhóm amino bậc 1). Chất nào có đồng phân quang học? Số lượng đồng phân là bao nhiêu?
- 4.7 Một hợp chất với công thức phân tử $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ có tính chất lưỡng tính, khi phản ứng với axit nitơ giải phóng khí nitơ, tác dụng với etanol (xúc tác H_2SO_4 đặc) sinh ra $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, khi đun khan cho sản phẩm $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Xác định công thức cấu tạo của hợp chất trên.

4.4 PROTEIN

4.4.1 Phân loại

Protein là polime sinh học của các α -aminoaxit. Chúng tham gia vào các thành phần của tất cả các cơ thể động vật và thực vật, nhưng trong cơ thể động vật, vai trò của chúng đa dạng hơn. Protein có trong mọi bộ phận của cơ thể động vật và thực vật như thịt, máu, sữa, tóc, sừng, hạt,... Chính các enzym cũng là protein.

Thực vật tổng hợp protein (và các bộ phận cấu thành chúng là α -aminoaxit) từ CO_2 và H_2O nhờ quang hợp và hấp thụ những nguyên tố khác của protein (N, P, S, Fe, Mg, Zn, Ca, v.v...) từ các muối tan có trong đất. Còn động vật, chủ yếu nhận các aminoaxit có sẵn từ thực vật và từ đó xây dựng nên protein của cơ thể. Trong số 20 aminoaxit thường gặp trong phân tử protein có một số aminoaxit mà cơ thể người và động vật không thể tự tổng hợp được, phải đưa từ ngoài vào qua thức ăn, gọi là *aminoaxit không thay thế*. Theo nhiều tài liệu, có 8 aminoaxit không thay thế. Hàm lượng các aminoaxit không thay thế và tỉ lệ giữa chúng trong phân tử protein được dùng làm tiêu chuẩn để đánh giá chất lượng protein.

Các protein được chia làm hai nhóm lớn:

- Protein đơn giản
- Protein phức tạp hay proteit

Protein đơn giản khi thủy phân đến cùng chỉ cho hỗn hợp aminoaxit (khoảng hơn 20 loại). Protein phức tạp khi thủy phân cho các aminoaxit và một thành phần khác không phải protein (phi protein) như các glucit, lipit, các axit nucleic,...

Phân tử protein gồm các chuỗi polipeptit liên kết với nhau và đôi khi còn liên kết thêm với một thành phần phi protein nữa.

Thuộc nhóm protein đơn giản có anbumin, globulin, histon, prolamin, glutelin, v.v...

Thuộc nhóm protein phức tạp có:

- Photphoproteit có phổ biến trong cơ thể sinh vật. Trong nhóm này có một số enzym (*photphoglucomutaza*, *photphorilaza* A, v.v...), casein của sữa, vitelin của lòng đỏ trứng.

- Nucleoproteit có trong nhân tế bào, khi thủy phân nhẹ nhàng, chúng phân li thành protein và axit nucleic.

- Cromoproteit: thành phần phi protein là các hợp chất có màu.

- Glicoproteit: thành phần phi protein là oligo- và polisaccarit.

- Lipoproteit: thành phần phi protein là các chất béo.

4.4.2 Tính chất

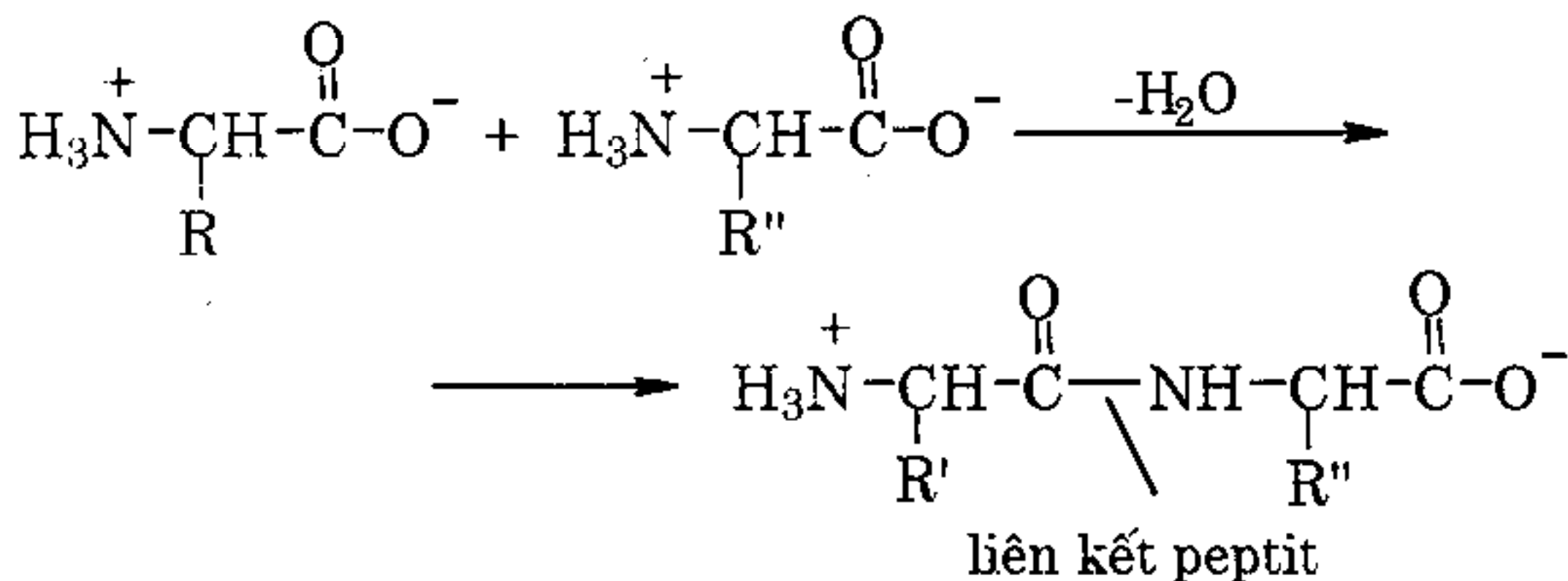
Protein có thể tồn tại dưới hai dạng chính: dạng hình cầu và dạng hình sợi. Hai nhóm protein này khác nhau về một số tính chất. Các protein hình cầu tan trong nước hoặc dung dịch muối loãng, rất hoạt động về mặt hóa học. Nhóm này gồm hầu hết protein là enzym có hoạt tính xúc tác như anbumin, globulin, mioglobin, hemoglobin, v.v... Các protein hình sợi tương đối trơ về mặt hóa học, chủ yếu có chức năng cơ học. Thí dụ collagen của da, xương, sụn, gân, răng; keratin của tóc, lông; fibroin của tơ;

miozin của cơ, v.v...

Tương tự aminoaxit, protein có tính chất điện li lưỡng tính. Tùy theo pH của môi trường, điện tích của các phân tử protein cũng thay đổi. Khi tổng điện tích của protein bằng không thì pH lúc đó gọi là điểm đẳng điện của protein, pH này được gọi là *pH điểm đẳng điện của protein*.

4.4.3 Liên kết peptit

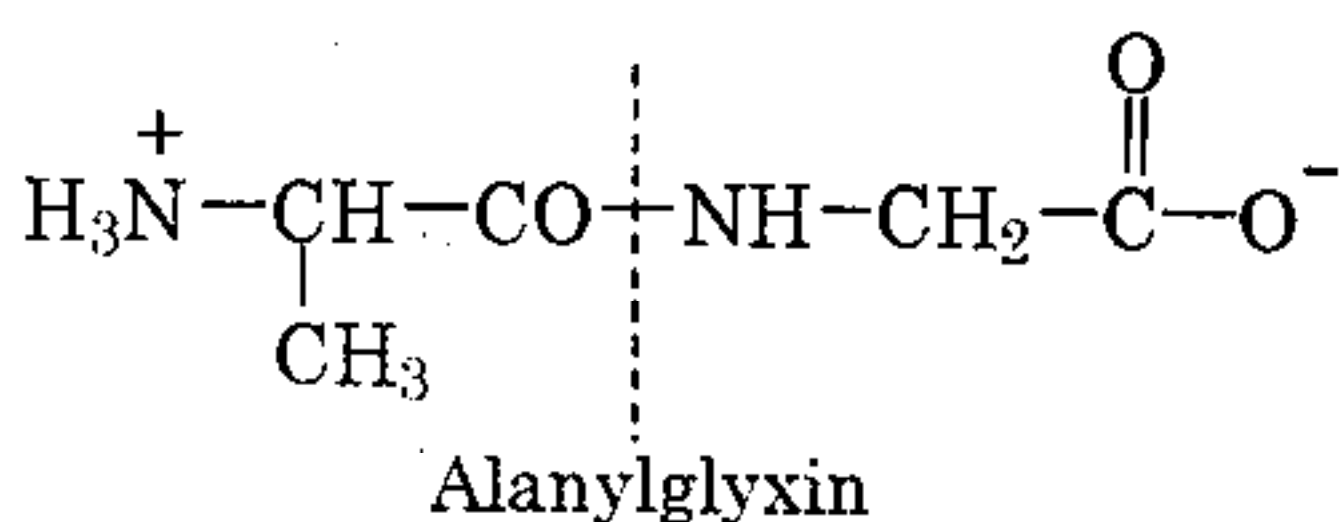
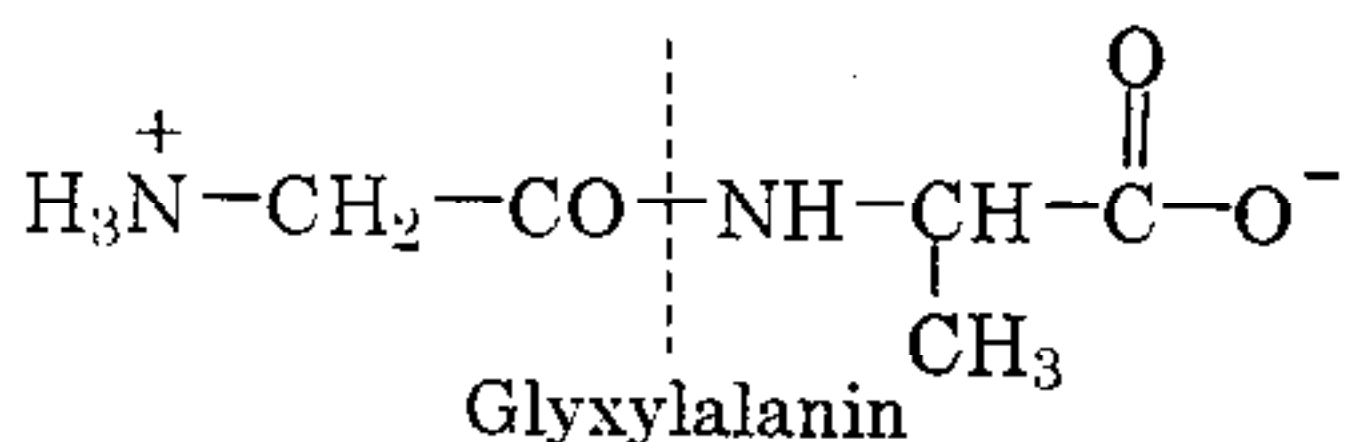
Ở những điều kiện xác định, nhóm amino của một phân tử aminoaxit có thể phản ứng với nhóm cacboxyl của phân tử aminoaxit khác, tách nước và sinh ra amit được gọi là **dipeptit**, bởi vì nó gồm từ hai phân tử aminoaxit; nhóm $-\text{CONH}-$ được gọi là **nhóm peptit**, còn liên kết C-N trong nhóm đó được gọi là **liên kết peptit**:



Mỗi đơn vị aminoaxit trong peptit được gọi là một gốc aminoaxit. Tùy thuộc vào số gốc aminoaxit tham gia vào phân tử peptit, người ta phân biệt dipeptit, tripeptit, tetrapeptit, v.v... Tên gọi của các peptit xuất phát từ tên các aminoaxit cấu tạo nên nó theo thứ tự sắp xếp của chúng trong chuỗi polipeptit bắt đầu từ

aminoaxit thứ nhất, nhưng aminoaxit nào có nhóm cacboxyl tham gia trong liên kết peptit thì đổi đuôi “-in” của nó thành “-yl”.

Thí dụ từ glyxin và alanin sẽ tạo thành 2 dipeptit khác nhau:



Với sự ngưng tụ theo kiểu này, các liên kết peptit nằm trên một mạch thẳng không phân nhánh, mỗi phân tử peptit có hai đầu khác nhau gọi là “đầu N” (có nhóm α -amino tự do) và “đầu C” (có nhóm α -cacboxyl tự do) và đánh số thứ tự các gốc aminoaxit trong chuỗi peptit bắt đầu từ “đầu N”.

Như vậy qua thí dụ trên ta thấy rằng từ các aminoaxit giống nhau có thể tạo thành các peptit khác nhau. Từ 3 aminoaxit khác nhau tạo thành 6 peptit khác nhau, từ 4 aminoaxit khác nhau sẽ có 24 peptit khác nhau, v.v...

Phân tử protein được cấu tạo từ 20 aminoaxit khác nhau, lại có số gốc aminoaxit lớn hơn 20, và như vậy có thể tạo thành một số rất lớn các protein khác nhau (khoảng 20^{18} protein). Điều này giải thích tính đa dạng của protein về cấu trúc.

Polipeptit là loại hợp chất có chứa nhiều gốc aminoaxit và thường có phân tử khối nhỏ hơn 5000. Các **protein** có chứa nhiều đơn vị aminoaxit hơn và có phân tử khối vào khoảng từ 6.000 đến 40.000.000. Thuật ngữ **oligopeptit** thường dùng để chỉ các peptit có chứa từ 4 đến 10 gốc aminoaxit.

4.4.4 Cấu trúc

Khi nghiên cứu cấu trúc của các phân tử protein người ta đặc biệt chú ý tới các kiểu phân bố của mạch peptit dẫn tới cấu dạng bền vững. Năm 1958, Paolinh đã chứng minh rằng sự phân bố thuận lợi nhất đối với nhiều peptit và protein là cấu dạng xoắn α . Đặc trưng chủ yếu của cấu dạng xoắn α là ở chỗ các mạch peptit bị xoắn như thế nào đó để có thể tạo thành các liên kết hiđro giữa các nguyên tử hiđro amit (N-H) và oxi cacbonyl của liên kết peptit thứ tư sau nó (cách nhau 3 gốc aminoaxit). Các liên kết hiđro gần như song song với trục xoắn, còn khoảng cách giữa các vòng xoắn vào khoảng 5,5Å (x. hình 4.3). Các nhóm bên của aminoaxit nằm ở phía ngoài của xoắn α . Tuy vậy protein không phải là các xoắn α lí tưởng, bởi vì sự án ngữ không gian sinh ra giữa các nhóm bên của một số aminoaxit có thể làm biến dạng xoắn α và gây ra sự uốn mạch. Ảnh hưởng của prolin và hiđroxiprolin trong trường hợp này là rất rõ rệt.

Đối với một phân tử protein bất kì, người ta thường phân biệt bốn bậc cấu trúc khác nhau: bậc I, bậc II, bậc III và bậc IV.

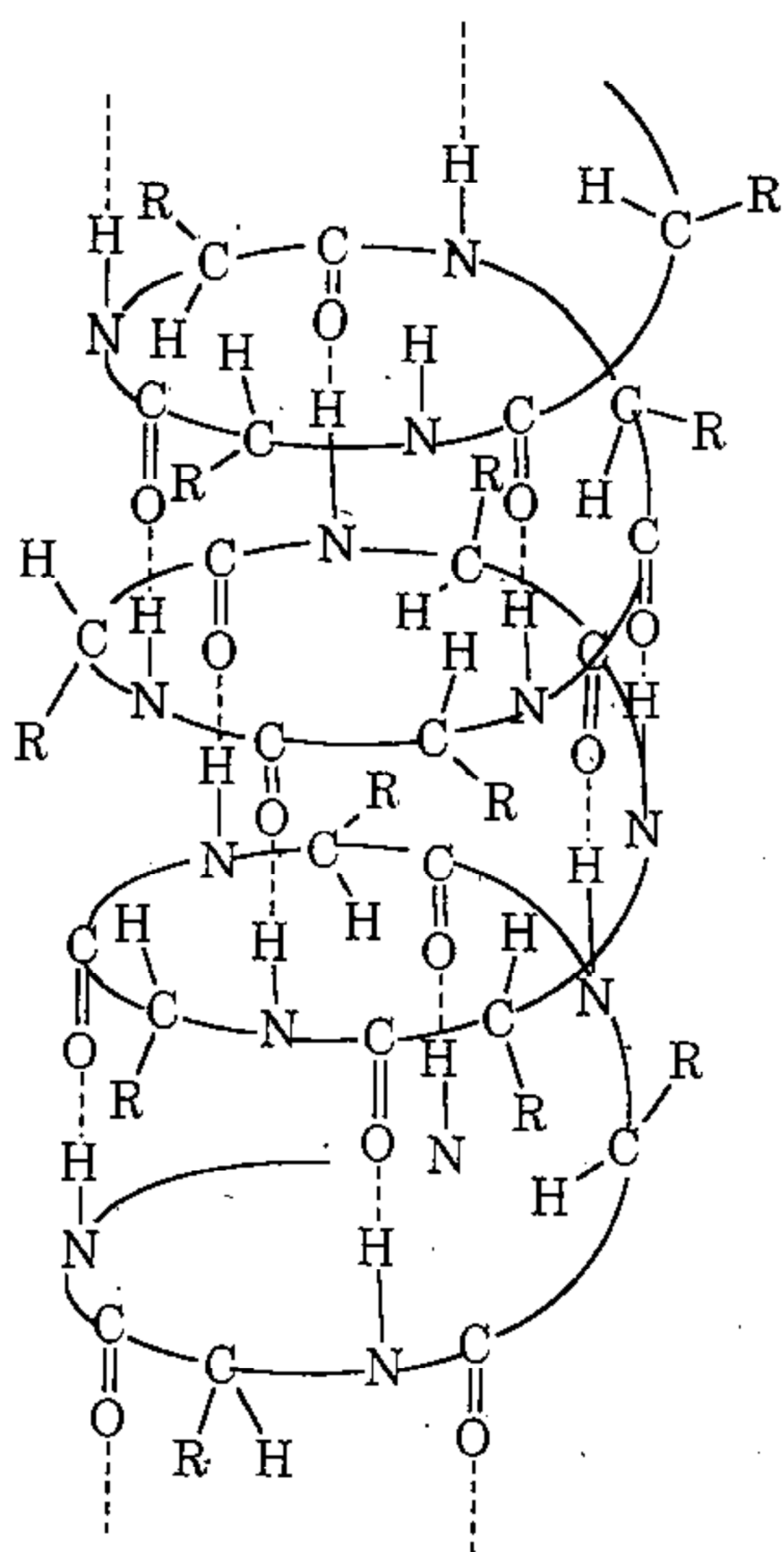
Cấu trúc bậc I là thứ tự sắp xếp các gốc aminoaxit trong các chuỗi polipeptit của mỗi phân tử protein. Người ta đã thiết lập được cấu trúc bậc I của một số loại protein như insulin chẳng hạn. Insulin là một protein của tụy tạng gồm 51 gốc aminoaxit,

chia thành hai chuỗi polipeptit, một chuỗi 21 gốc và một chuỗi 30 gốc aminoaxit nhờ hai liên kết disunfua (x. hình 4.4).

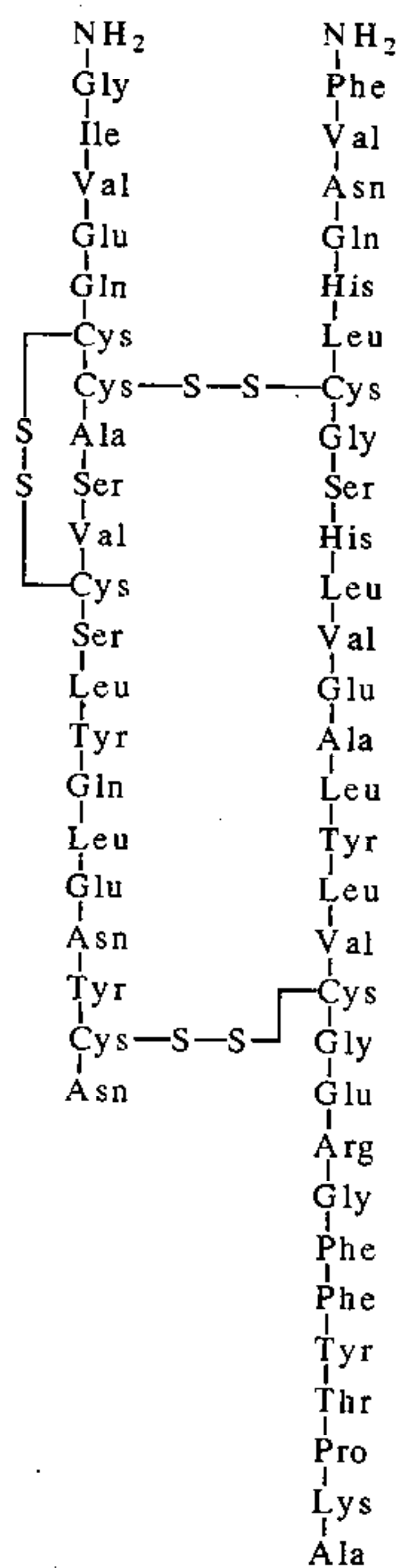
Cấu trúc bậc II là tương tác không gian giữa các gốc aminoaxit ở gần nhau trong mạch polipeptit. Cấu trúc được bền hoá chủ yếu nhờ liên kết hiđro được tạo thành giữa các liên kết peptit ở kề gần nhau.

Cấu trúc bậc III là tương tác không gian giữa các gốc aminoaxit ở xa nhau trong mạch polipeptit, là dạng cuộn lại trong không gian của toàn mạch polipeptit. Trong nhiều protein hình cầu có chứa các gốc Cys, sự tạo thành các liên kết disunfua giữa các gốc Cys ở xa nhau trong mạch polipeptit, làm cho mạch bị cuộn lại. Cấu trúc bậc III là kết quả tương tác của các cấu dạng xoắn của các chuỗi polipeptit trong phân tử protein. Đó là cấu trúc không gian ba chiều đặc thù đối với mỗi loại protein với chức năng sinh lí riêng biệt của nó. Cấu trúc bậc III được duy trì do tương tác của các nhóm chức trong các gốc aminoaxit của các chuỗi polipeptit. Chẳng hạn như khi nhóm cacboxyl gặp nhóm hiđroxi có thể tạo thành liên kết este; các nhóm sunfuhidryl $-SH$ lại gần nhau tạo thành liên kết disunfua $(-S-S-)$. Liên kết disunfua đóng vai trò quan trọng trong việc duy trì cấu trúc bậc III.

Cấu trúc bậc IV đề cập đến sự kết hợp hai hoặc nhiều mạch peptit trong một protein hoàn chỉnh. Chẳng hạn hemoglobin là cơ quan vận chuyển oxi trong máu của động vật có vú, gồm 4 mạch peptit kết hợp với nhau tạo thành protein hồng cầu.



Hình 4.3 Cấu dạng xoắn α của phân tử protein (cấu trúc bậc II).



Hình 4.4 Thứ tự sắp xếp các gốc aminoaxit trong phân tử insulin (cấu trúc bậc I).

Chức năng sinh học của protein rất đa dạng. Một số có các tính chất của hormon, điều hòa các quá trình trao đổi chất (thí dụ insulin điều chỉnh hàm lượng đường trong máu); các protein khác lại tác dụng như là các chất xúc tác (các enzym) của các quá trình sinh học và cuối cùng, nhiều protein là vật liệu xây dựng sinh học (thí dụ collagen bảo đảm độ bền và tính mềm dẻo của mô liên kết). Hemoglobin của động vật có vú làm nhiệm vụ chất vận chuyển oxi. Chức năng của một số protein trong máu là tạo ra các kháng thể chống lại bệnh tật.

Bài tập

4.8 Trình bày cấu trúc của protein.

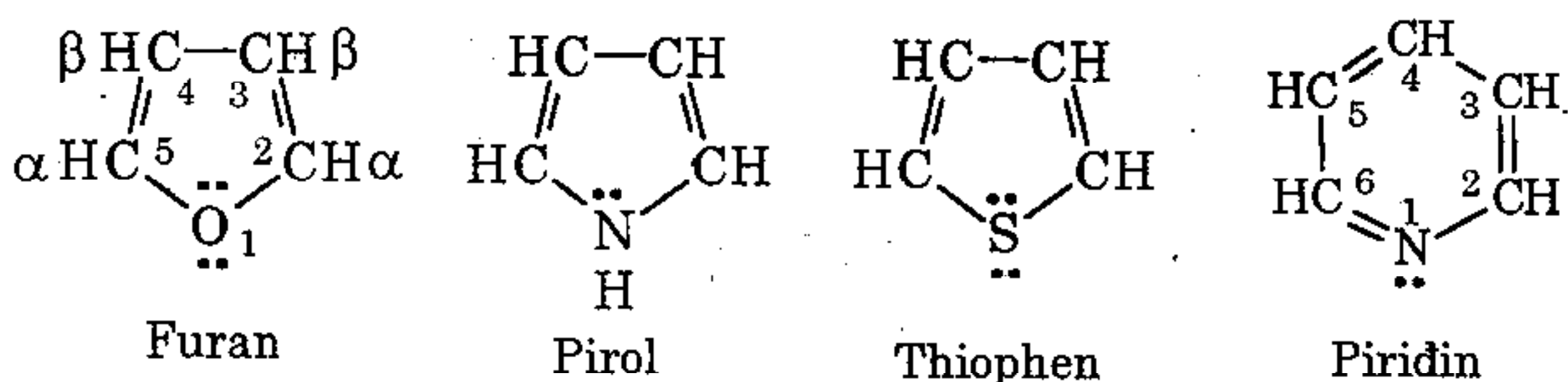
4.9 Polipeptit là gì? Khi thủy phân đến cùng polipeptit ta sẽ được sản phẩm gì? Để thực hiện phản ứng này cần dùng chất xúc tác gì?

Chương 5

HỢP CHẤT DỊ VÒNG

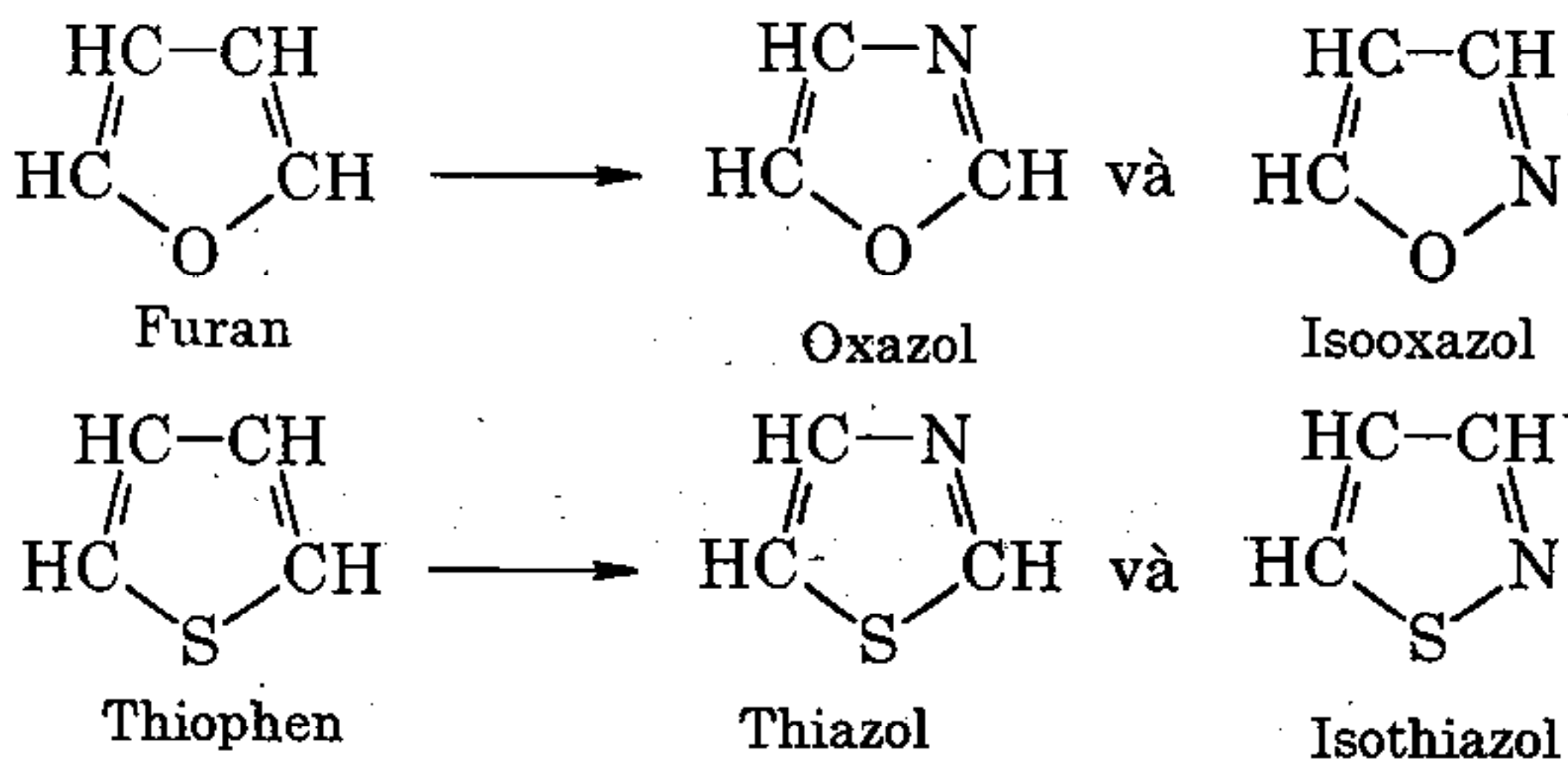
Hợp chất dị vòng là những hợp chất hữu cơ có vòng kín trong phân tử, nhưng trong vòng đó ngoài cacbon ra còn có một vài nguyên tử của nguyên tố khác được gọi là dị tử. Những hợp chất dị vòng quan trọng nhất thường chứa các dị tử là nitơ, oxi và lưu huỳnh. Tuy vậy, người ta cũng còn gặp các vòng có chứa dị tử selen, telua, photpho, silic và các nguyên tố khác.

Trong chương này chúng ta xét chủ yếu các hợp chất dị vòng 5 và 6 cạnh có chứa một dị tử, cụ thể là furan, pirol, thiophen và piridin:

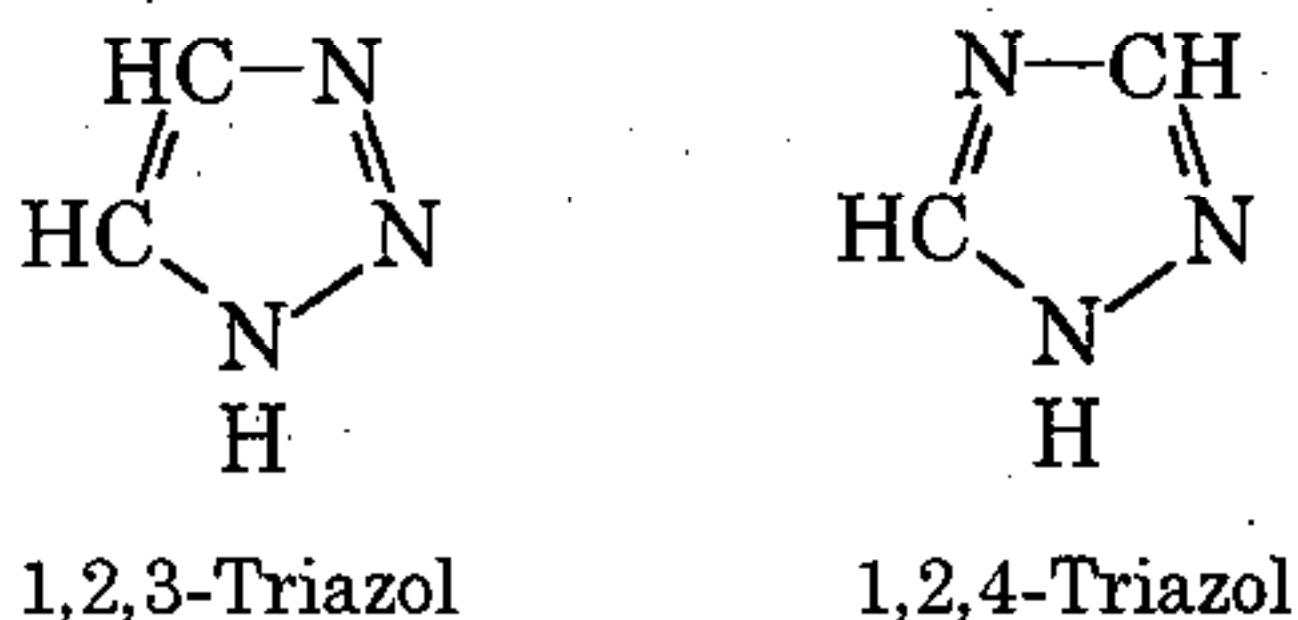


Các dị vòng 5 cạnh như furan, pirol và thiophen có thể coi như những dẫn xuất của xiclopentadien trong đó nhóm metylen CH_2 đã được thay thế bằng các dị tử O, NH và S.

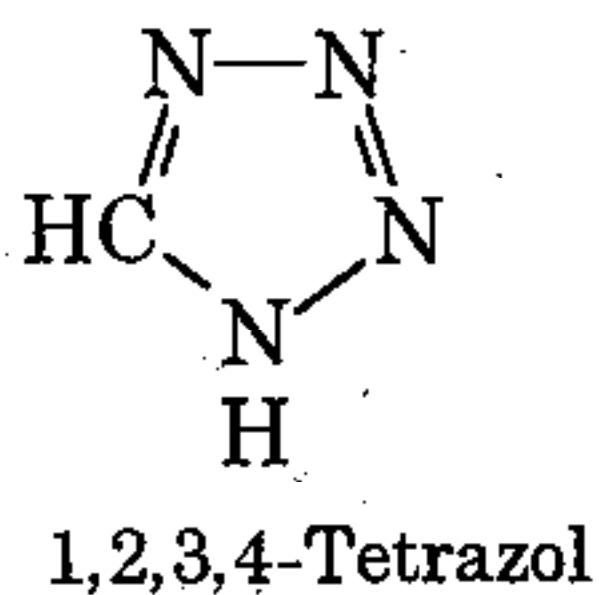
Nếu trong các dị vòng 5 cạnh ở trên, một nhóm CH được thay thế bằng một dị tử N ta sẽ được những dị vòng 2 dị tử là oxazol và isooxazol; thiazol và isothiazol; imidazol và pirazol:



Tiếp theo đó nếu đi từ pirazol, ta thay thế một nhóm $-\text{CH}=\text{}$ bằng một dị tử nitơ $-\text{N}=\text{}$ thứ ba ta sẽ có các triazol:

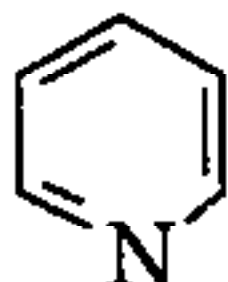
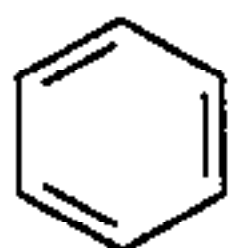


Nếu một dị tử nitơ thứ tư $-\text{N}=\text{}$ thế cho một nhóm $-\text{CH}=\text{}$ ta có một tetrazol:

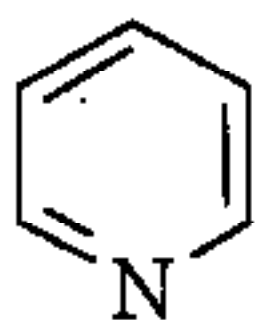


Người ta thường dùng đuôi “ol” hay “ole” cho tên các vòng 5 cạnh, chú ý là không nên nhầm với đuôi “ol” dành cho nhóm hiđroxi OH của ancol.

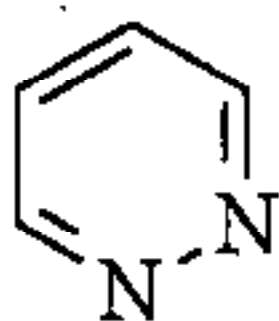
Ngoài các dị vòng 5 cạnh, người ta cũng biết các dị vòng 6 cạnh có một, hai, ba, bốn dị tử. Piridin là dị vòng 6 cạnh một dị tử N. Người ta thường coi dị vòng piridin như một nhân benzen có hình lục giác với 6 cạnh trên cùng một mặt phẳng, trong đó một nhóm $-CH=$ đã được thay thế bằng một nguyên tử nitơ $-N=$:



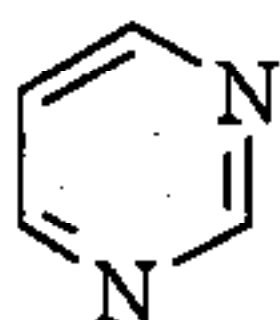
Nếu một nhóm $-CH=$ thứ hai trong vòng piridin được thay thế bằng một dị tử nitơ nữa ta sẽ được những diazin:



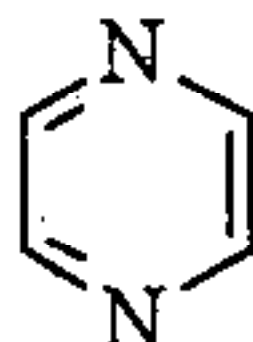
Piridin



Piridazin
(*o*-diazin)

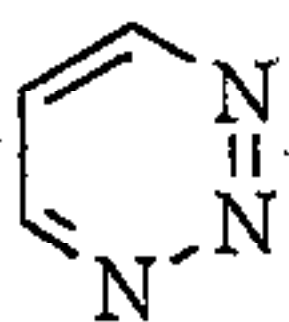


Pirimidin
(*m*-diazin)

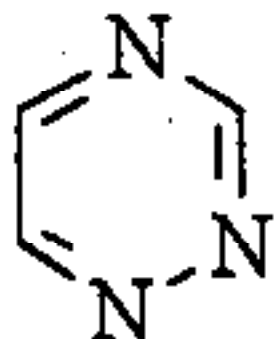


Pirazin
(*p*-diazin)

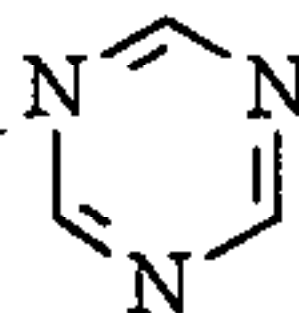
Nếu nhóm $-CH=$ thứ ba trong nhân benzen được thế bằng một dị tử nitơ $-N=$ thứ ba, ta sẽ được những triazin:



1,2,3-Triazin



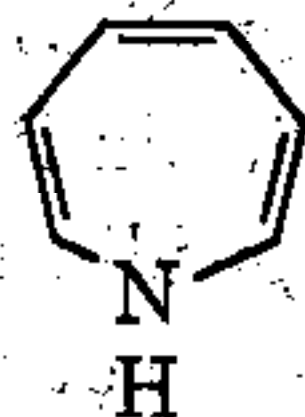
1,2,4-Triazin



1,3,5-Triazin

Theo lí thuyết ta phải có 3 đồng phân triazin như trên đây, nhưng trong thực tế chỉ mới biết được một số hợp chất của chúng mà thôi.

Ngoài ra, người ta cũng biết được dị vòng 7 cạnh một dị tử:

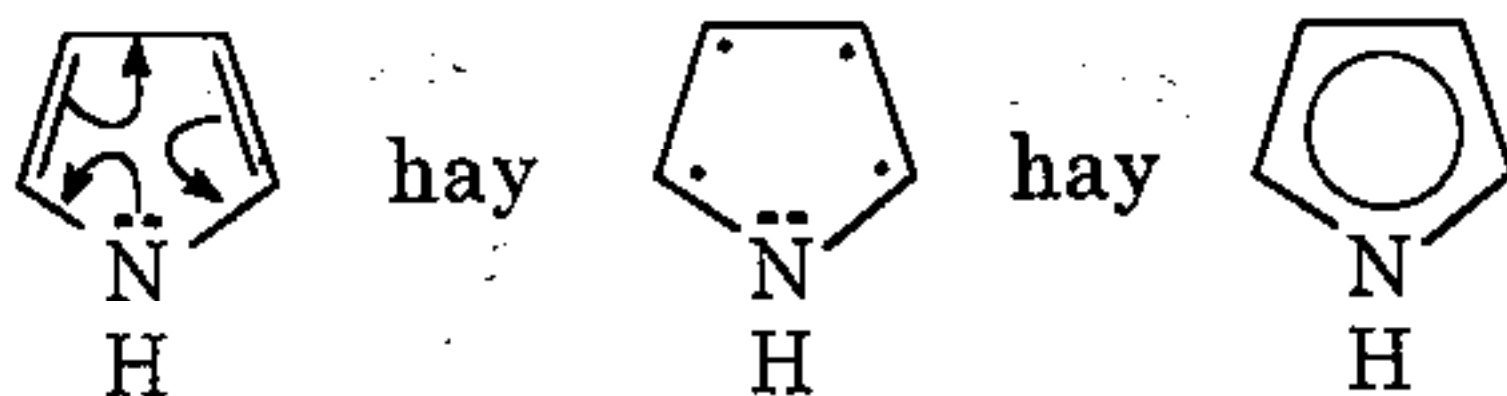


Azepin

5.1 DỊ VÒNG 5 CẠNH MỘT DỊ TỬ

5.1.1 Tính thơm

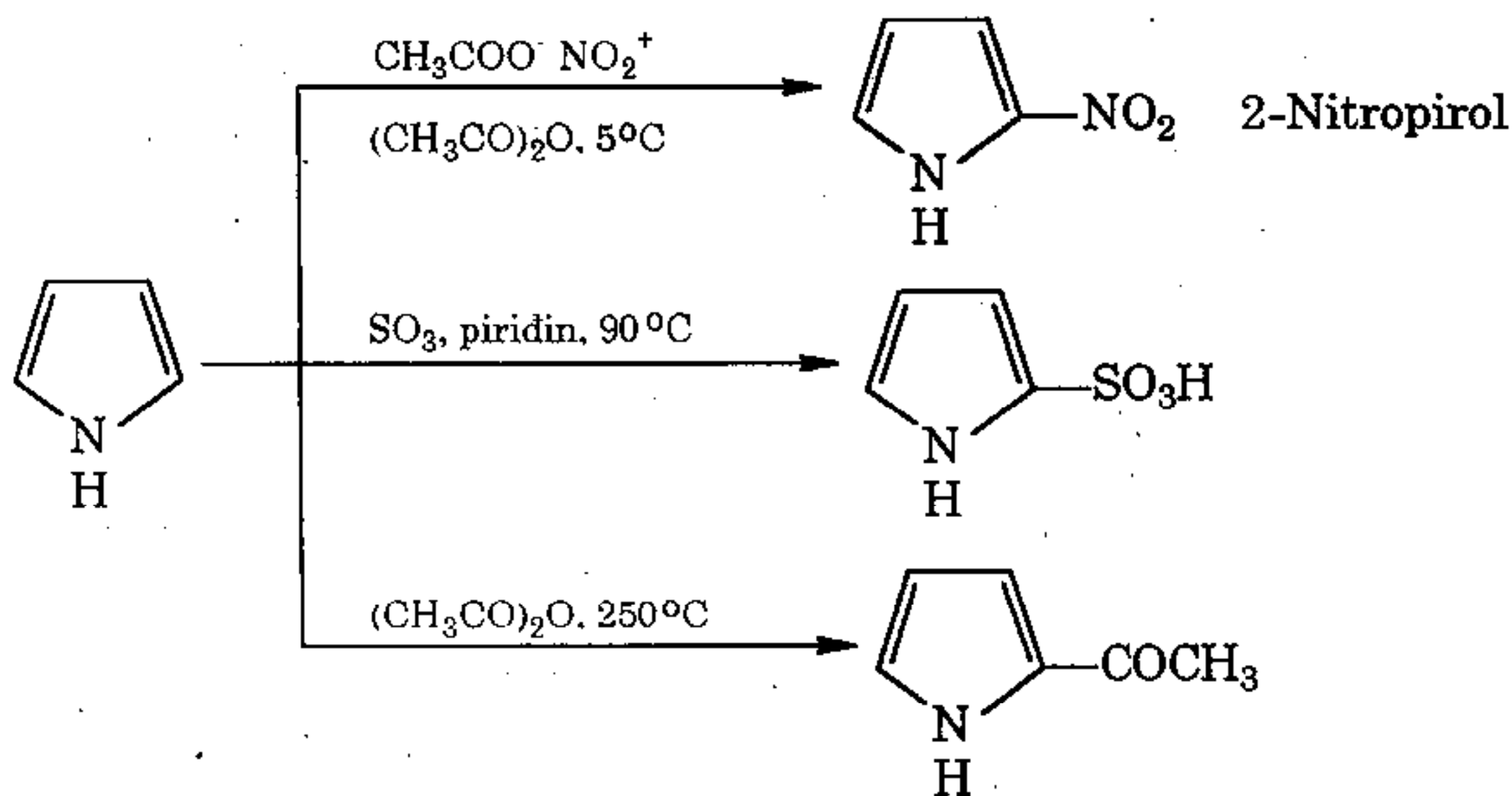
Các dị vòng 5 cạnh biểu lộ tính thơm là do sự liên hợp của hệ lục tử thơm. Thí dụ trong dị vòng pirol, sự hình thành hệ lục tử thơm là do sự liên hợp của 4 electron π với một cặp electron chưa sử dụng của nitơ. Đối với dị vòng furan và thiophen cũng vậy:



5.1.2 Hoá tính của các dị vòng 5 cạnh

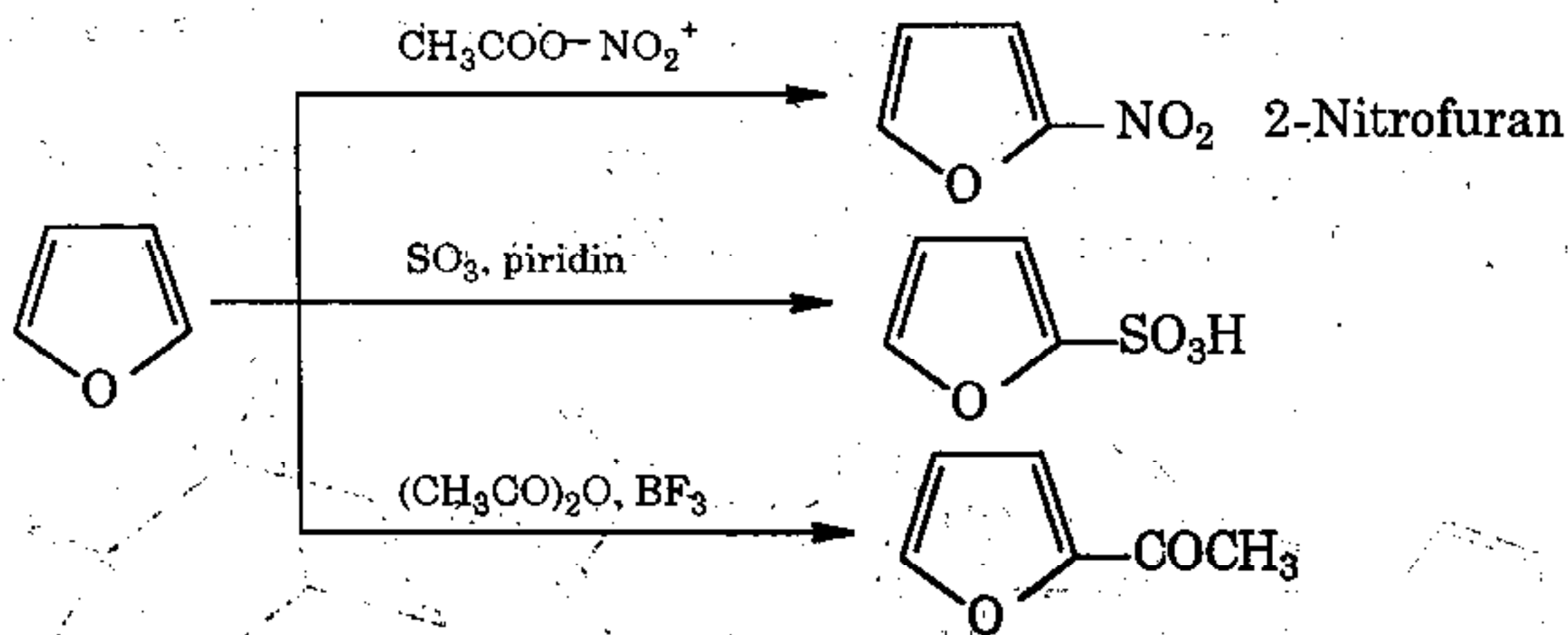
1. Phản ứng thế electrophin trong pirol

Đối với pirol thì sự thế electrophin chủ yếu vào vị trí 2, và cũng cần chú ý là có thể nitro hoá, sunfo hoá vòng pirol nhưng chỉ trong môi trường phản ứng không có axit, bởi vì nếu có mặt axit, pirol sẽ bị trùng hợp hoá. Mặt khác pirol có thể tiếp nhận phản ứng halogen hoá và axyl hoá mà không cần xúc tác. Tuy vậy, nếu trong phân tử pirol mà có chứa nhóm thế hút electron (nhóm NO_2 và -COOH) thì lúc đó khả năng phản ứng sẽ kém hơn pirol chưa có nhóm thế và đòi hỏi phải có xúc tác phản ứng mới chạy:



2. Phản ứng thế electrophin trong furan

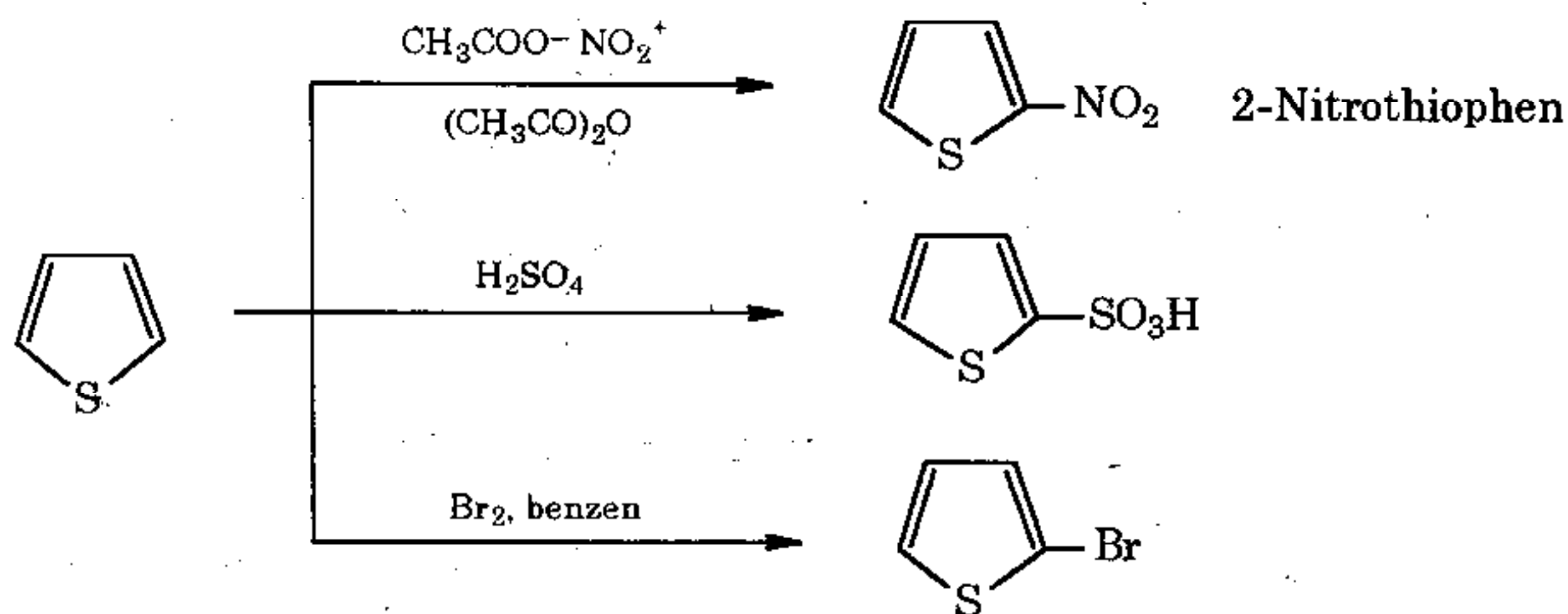
Về khả năng phản ứng thì furan tương tự pirol, nhưng có phần mạnh hơn pirol. Khi clo hoá furan ở -40°C có thể dẫn tới 2-clofuran và 2,5-điclofuran:



3. Phản ứng thế electrophin trong thiophen

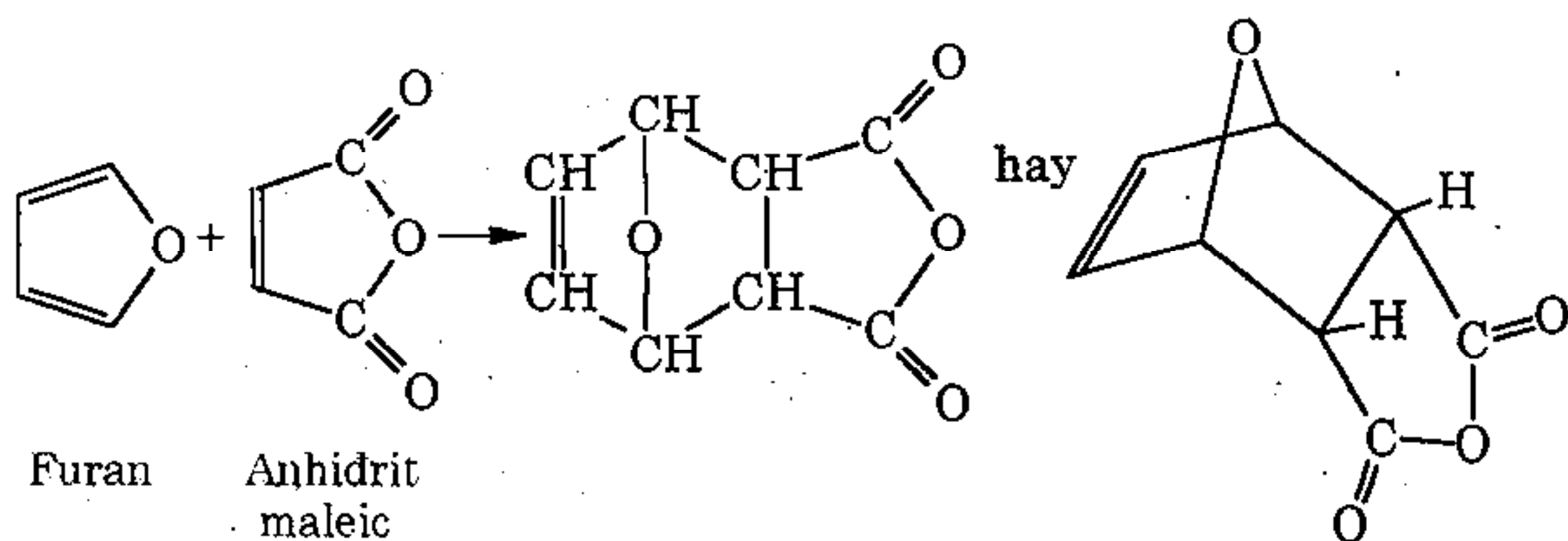
Khả năng phản ứng của thiophen kém hơn furan và pirol (nhất là khi tác dụng với các axit mạnh) do đó nó có thể tiếp nhận

phản ứng nitro hoá, sunfo hoá trong điều kiện độ axit cao. Clo hoá thiophen dẫn tới một hỗn hợp phức tạp của các sản phẩm tổng hợp, nhưng brom hoá và iot hoá có thể dẫn tới sự tạo thành 2-brom và 2-iotthiophen:



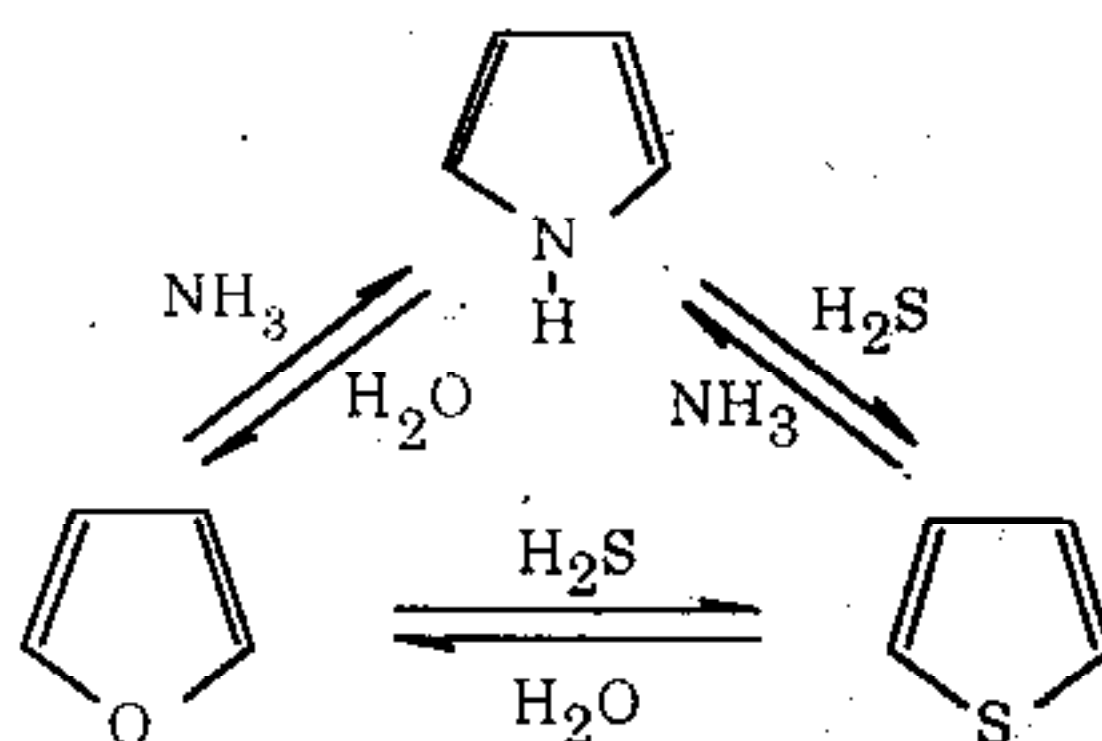
4. Phản ứng cộng hợp theo Đinxơ - Andơ (Diels - Alder)

Trong số các dị vòng thơm 5 cạnh, chỉ có furan có đặc tính liên hợp dien, nghĩa là có thể tham gia vào phản ứng cộng 1,4:



5. Phản ứng chuyển hoá lẫn nhau giữa các dị vòng 5 cạnh một dị tử (Iurep, 1936)

Ở nhiệt độ 300°C , với sự có mặt của chất xúc tác Al_2O_3 , sẽ xảy ra phản ứng sau:



5.1.3 Một số hợp chất thiên nhiên có dị vòng 5 cạnh

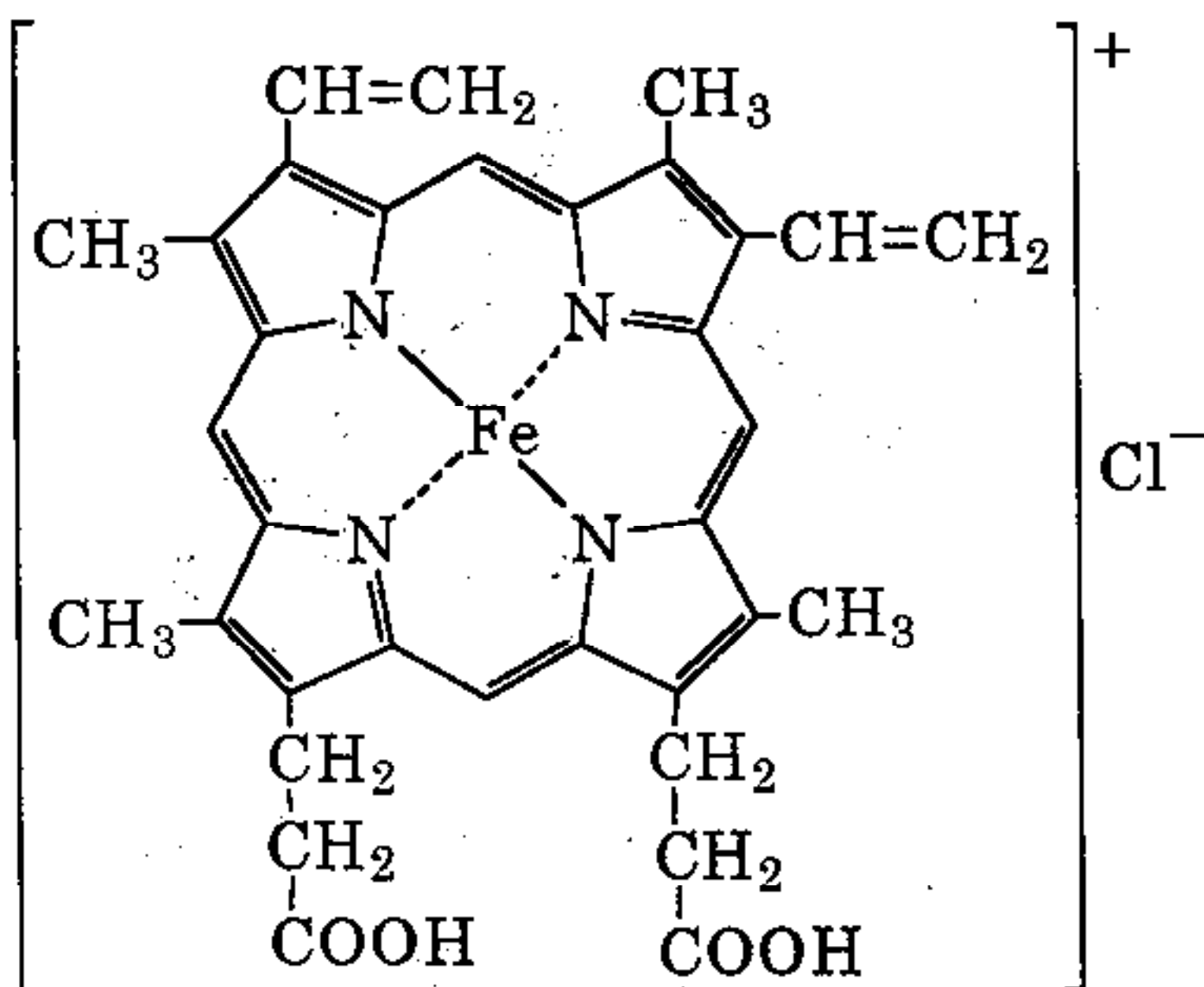
Trong số các hợp chất thiên nhiên có chứa dị vòng 5 cạnh, những dẫn xuất của pirol là lí thú và quan trọng hơn cả. Đó là những sắc tố của máu và của cây xanh: hemoglobin và clorophin.

Hemoglobin (huyết cầu tố), có ở trong máu đỏ; nó có nhiệm vụ vận chuyển oxi từ phổi đến khắp cơ thể. Khi thuỷ phân hemoglobin bằng axit ta được hemin. Cấu trúc của hemin đã được xác định năm 1929 và cũng chính năm 1929 Fiso (Hans Fischer) đã thành công trong tổng hợp hoàn toàn hemin và ông đã nhận giải thưởng Noben về công trình tổng hợp này (1930).

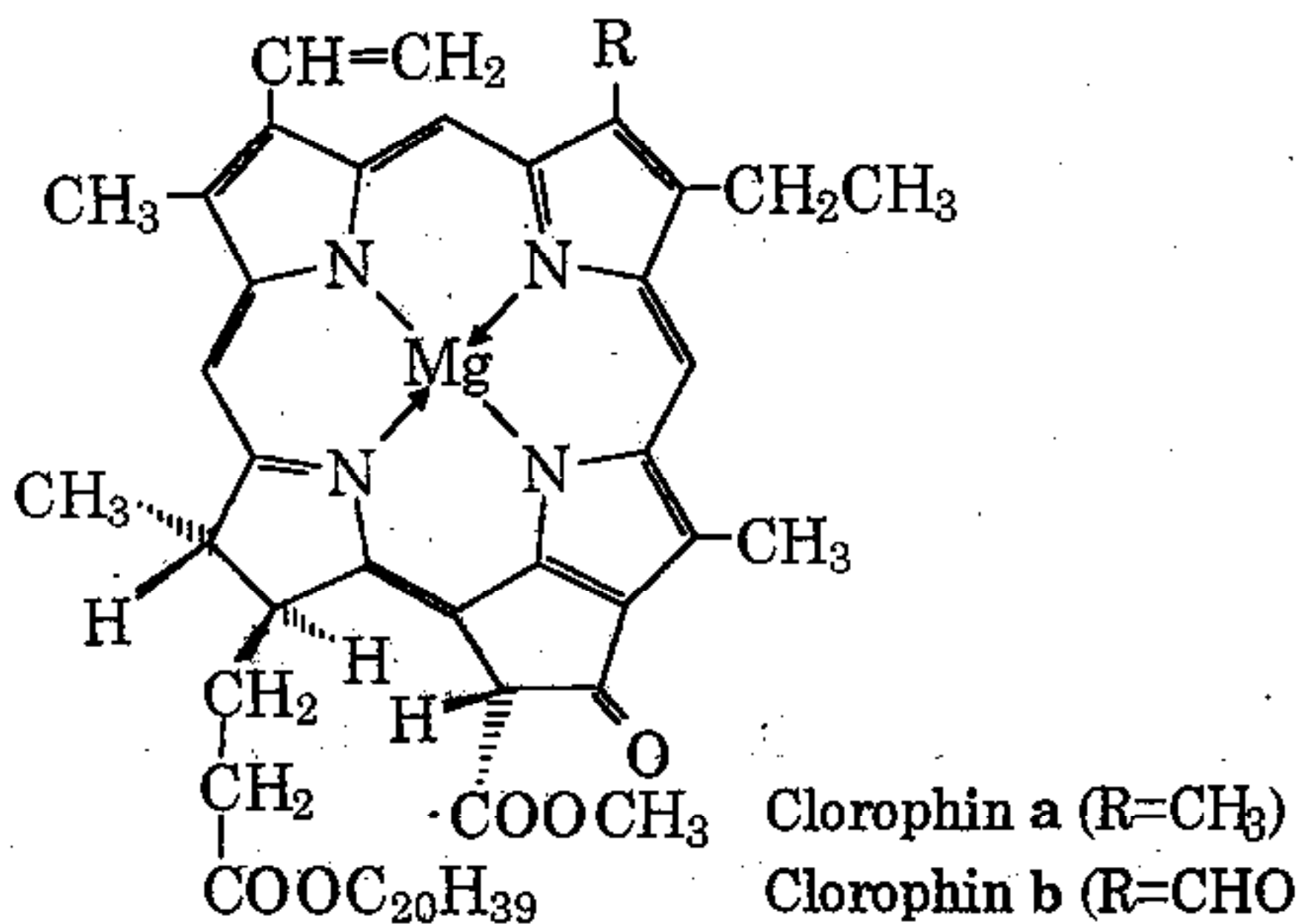
Trong phân tử hemin có chứa 4 nhân pirol nối với nhau bởi những nhóm metin $-\text{CH}=-$. Nguyên tử sắt trong hemin hoá trị 3.

Clorophin là sắc tố xanh của lá gồm 2 chất giống nhau về cấu tạo: clorophin a $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{Mg}$ và clorophin b $\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{O}_6\text{N}_4\text{Mg}$.

Clorophin đã được tổng hợp hoàn toàn bởi Utoat (R.B.Woodward) vào những năm 1958-1960. Nhân pophirin chứa hệ liên hợp các nối đôi, có 18 electron ($4n+2$, $n=4$) và theo qui tắc Hucken, nó là một hệ thơm.



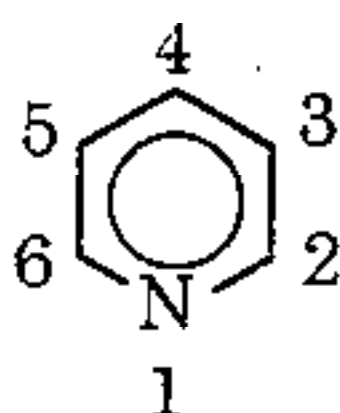
Hemin (hay Heme)



5.2 DỊ VÒNG 6 CẠNH 1 DỊ TỬ. PIRIDIN

5.2.1 Cấu trúc của piridin

Cấu trúc của piridin làm ta nhớ lại cấu trúc benzen. Tất cả các liên kết C-C nằm trên cùng một mặt phẳng, có độ dài giống nhau 1,39Å (độ dài của C-C 1,54Å và C=C 1,34Å). Hai liên kết C-N cũng có độ dài giống nhau 1,37Å (ngắn hơn độ dài của liên kết đơn C-N 1,4Å và dài hơn liên kết C=N 1,28Å).



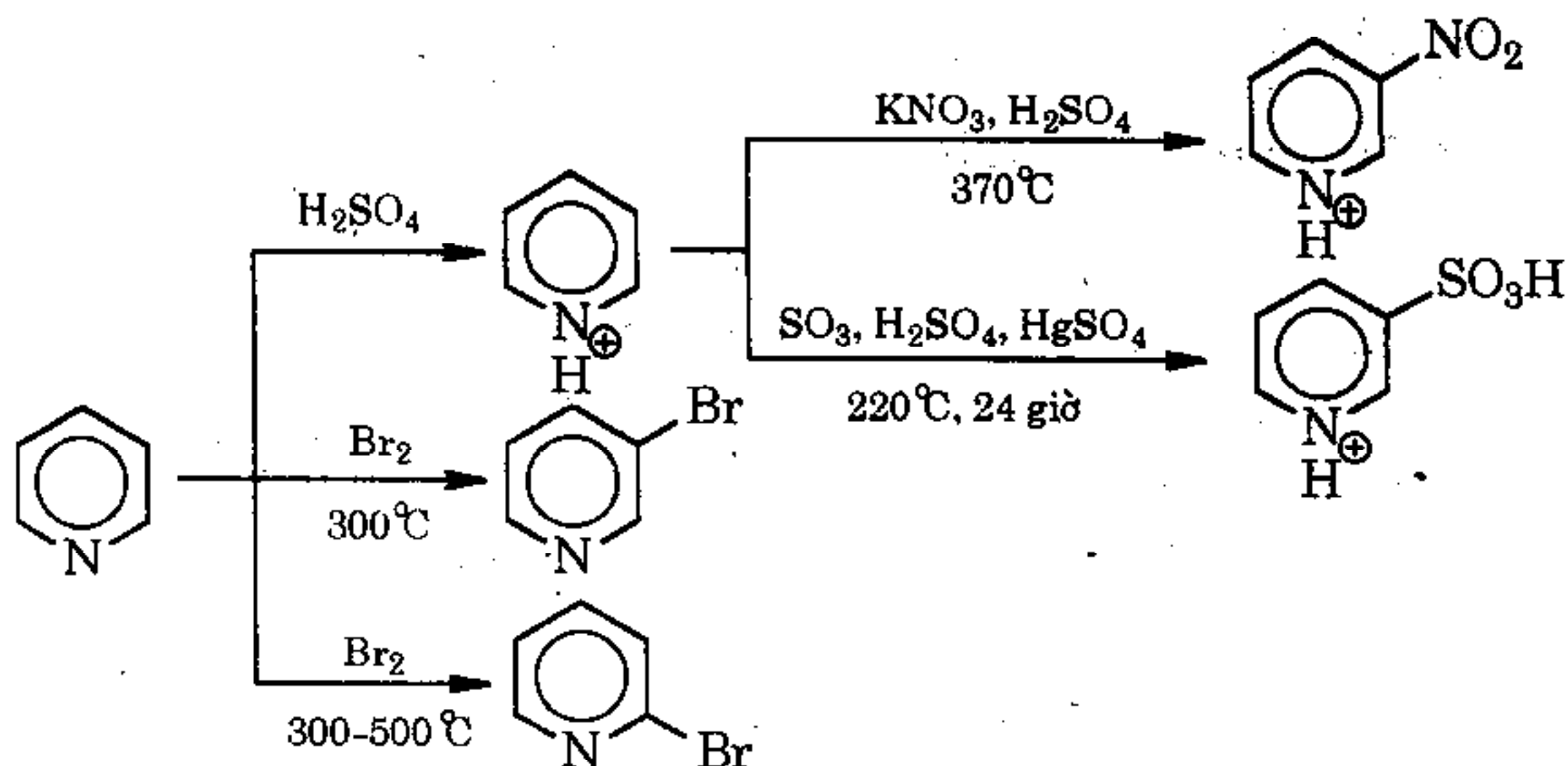
Các thông số của phân tử piridin và độ bền thơm đặc biệt của nó nói lên sự giải toả 6 electron $p-\pi$ của 5 nguyên tử C và của N).

5.2.2 Tính chất của piridin

Dựa trên cơ sở cấu trúc của piridin, ta có thể dự đoán được tính chất của nó. Phân nhân tham gia các phản ứng thế: thế electrophin và thế nucleophin và nguyên tử nitơ có ảnh hưởng rõ rệt đến các phản ứng này. Ngoài ra, piridin tác dụng như một bazơ hoặc tác nhân nucleophin. Các phản ứng này do nitơ trực tiếp tham gia và được gây ra do cặp electron chưa sử dụng của nó.

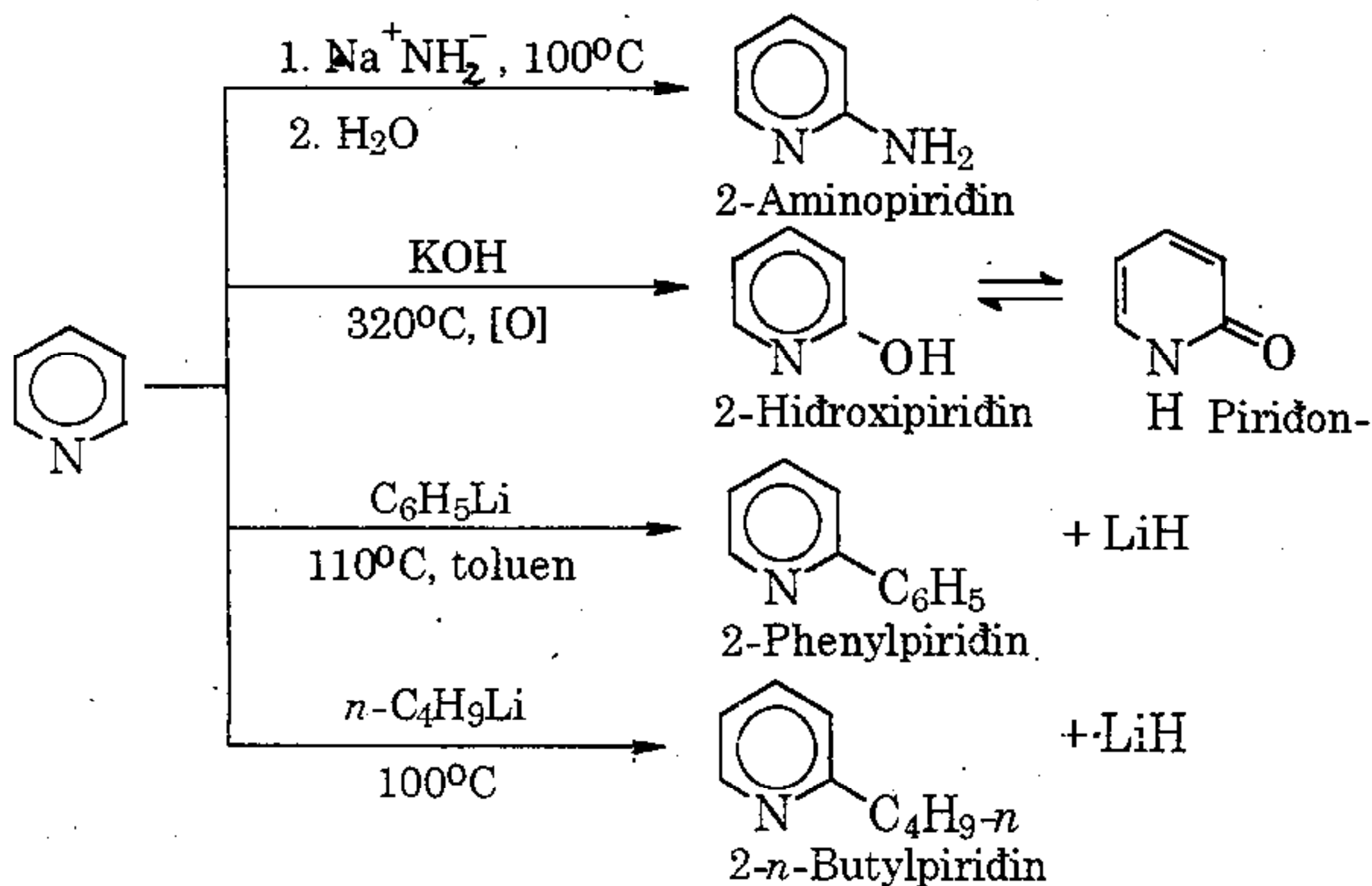
1. Phản ứng thế electrophin

Phản ứng thế electrophin trong nhân piridin thực hiện rất khó khăn, phần thì do tác dụng vô hoạt hoá của dị tử lên nhân, phần thì do trong môi trường axit, khi nitro hoá và sunfo hoá, vòng còn bị vô hoạt hoá do tạo thành ion piridin. Cũng vì vậy mà điều kiện thực hiện phản ứng thế khát khe, và đa số trường hợp cho hiệu suất thấp:



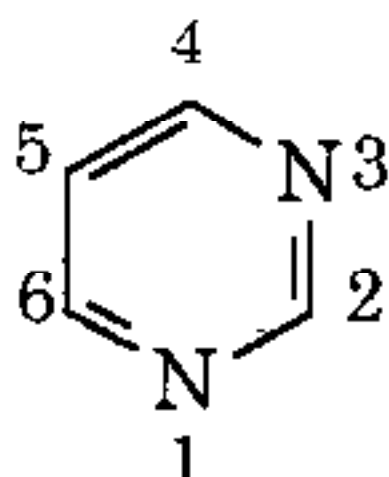
2. Phản ứng thế nucleophin

Phản ứng thế quan trọng nhất trong nhân piridin là phản ứng thế nucleophin. Piridin có thể được amin hoá (bằng natri amida khí đun nóng), hiđroxyl hoá (với tác dụng của KOH), cũng như ankyl hoá và aryl hoá:



5.3 Dị vòng 6 cạnh 2 dị tử. Pirimidin

Nhân pirimidin thường gặp trong nhiều sản phẩm thiên nhiên như trong các vitamin, trong coenzim và trong axit nucleic:

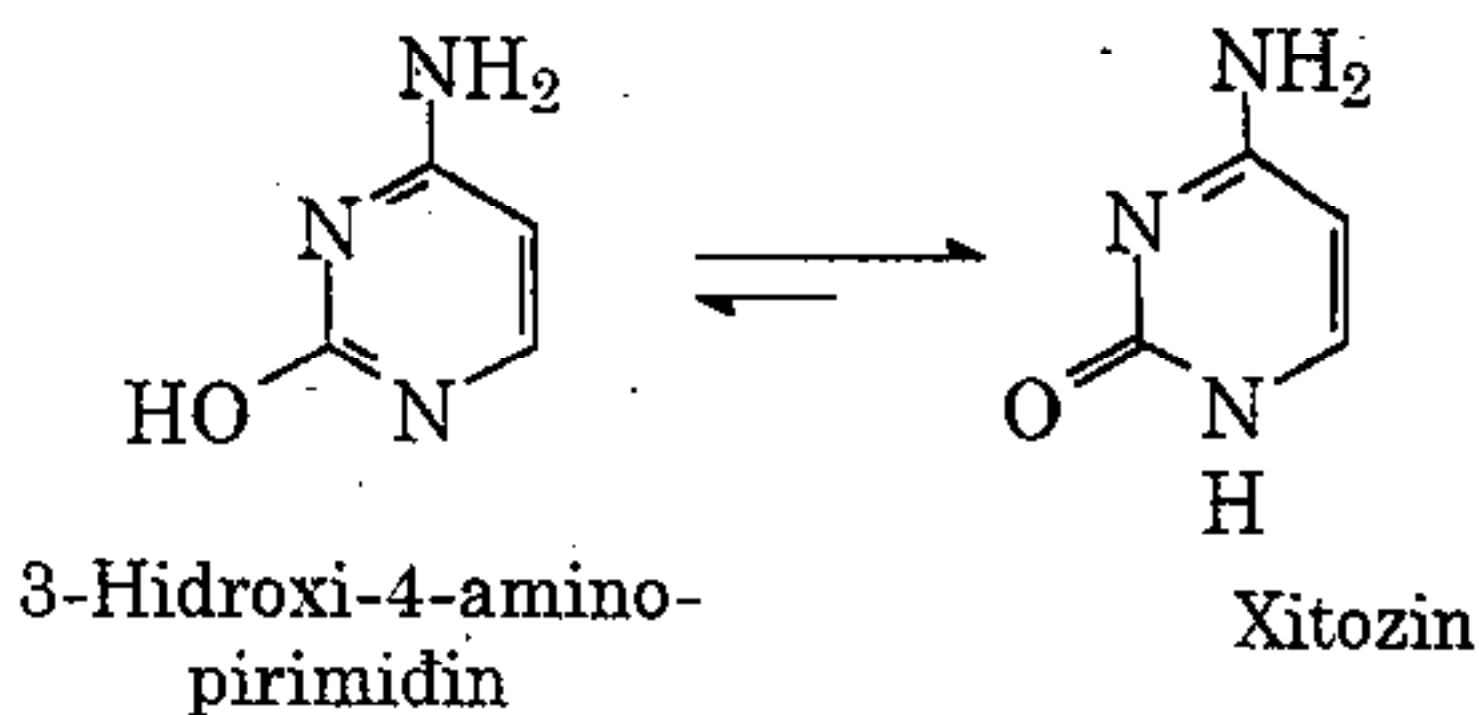
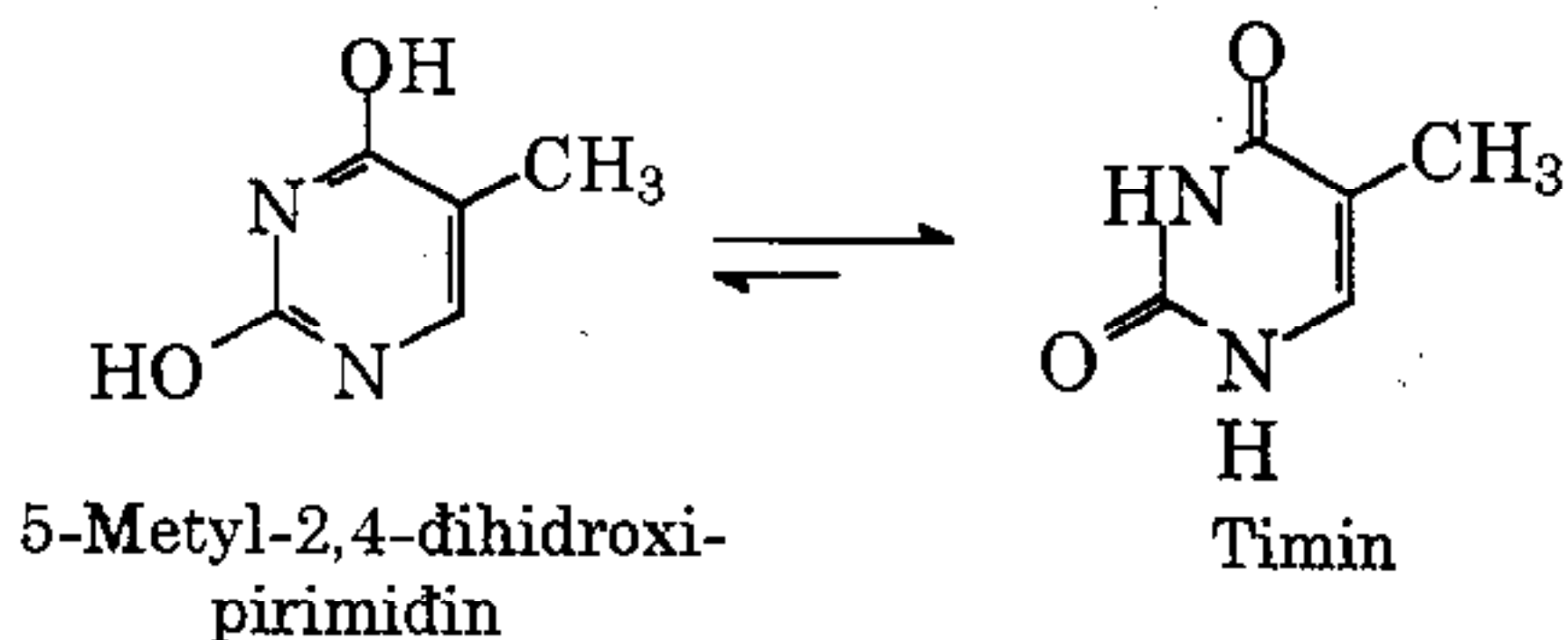
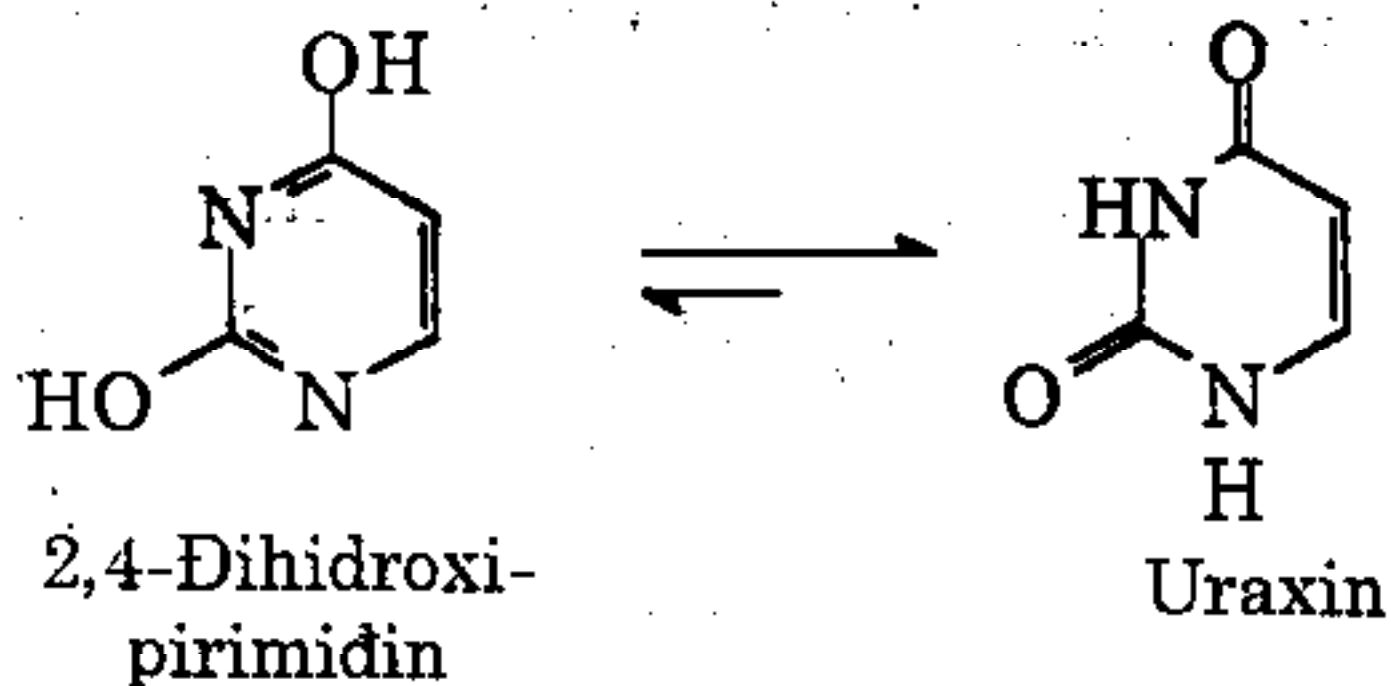


Pirimidin có tính thơm và là một chất bền vững có nhiệt độ nóng chảy thấp, t_{nc} 22°C và t_s 124°C , nó dễ tan trong nước và tạo muối với một đương lượng axit. Khả năng tạo muối đặc trưng cho tất cả các dị vòng chứa một số nguyên tử nitơ có cặp electron tự do. Sự proton hoá một trong số các nguyên tử nitơ làm giảm tính bazơ của nguyên tử nitơ khác do ảnh hưởng qua lại của toàn bộ hệ thống thơm, làm cho trong thực tế không có thể tạo muối thêm nữa.

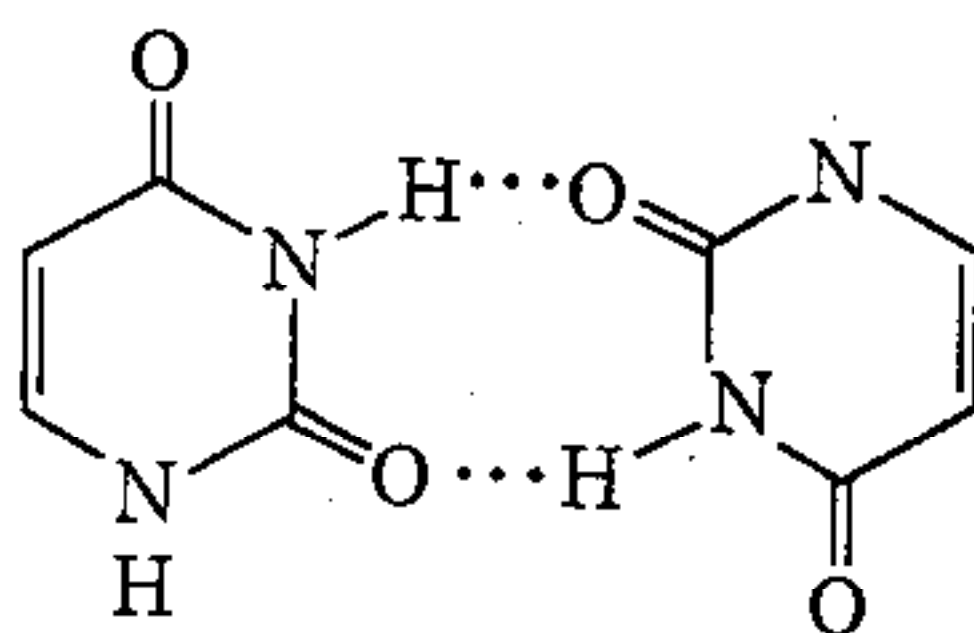
Tương tự piridin, sự thế electrophin đối với pirimidin là khó khăn và xảy ra ở vị trí 5; còn sự thế nucleophin thường xảy ra ở vị trí số 4.

Các dẫn xuất hiđroxi- và aminopirimidin có vai trò to lớn trong hóa học của axit nucleic : uraxin, timin và xitozin.

Tương tự 2-hiđroxipiridin, các hợp chất này tồn tại ở dạng lactam:



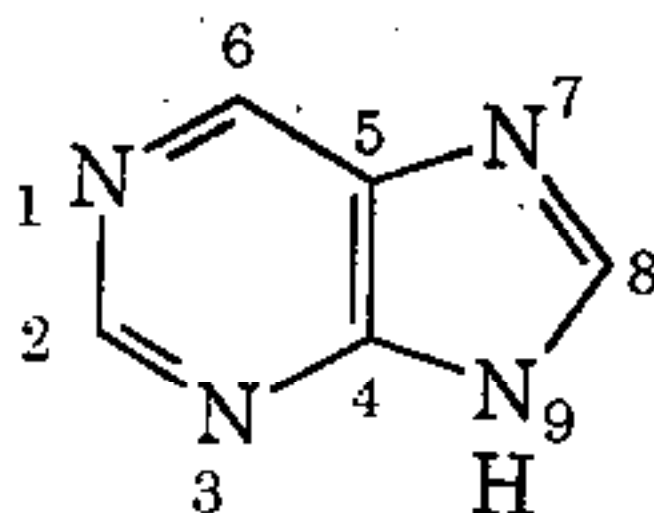
Ba hợp chất này đều có nhiệt độ nóng chảy cao ($t_{nc} > 300^{\circ}\text{C}$), chúng đều tan trong nước, không tan trong dung môi không phân cực. Nhiệt độ nóng chảy cao cho thấy sự có mặt của các liên kết hidro:



Cả 3 hợp chất này đều có thể điều chế bằng con đường tổng hợp.

5.4 Dị vòng 6 cạnh 2 dị tử ngưng tụ với dị vòng 5 cạnh hai dị tử. Purin

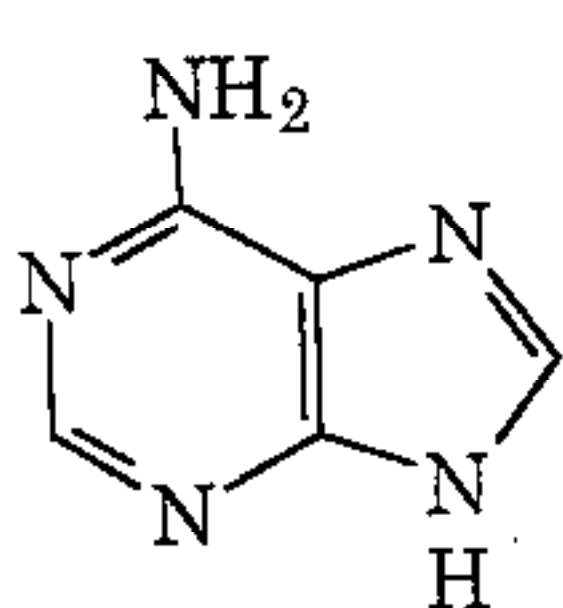
Purin là một dị vòng thơm được tạo thành bằng cách ghép chung một cạnh bên của hai nhân pirimidin và imidazol. Việc đánh số vòng không bình thường và không phù hợp với các qui tắc chung đối với các hệ vòng giáp:



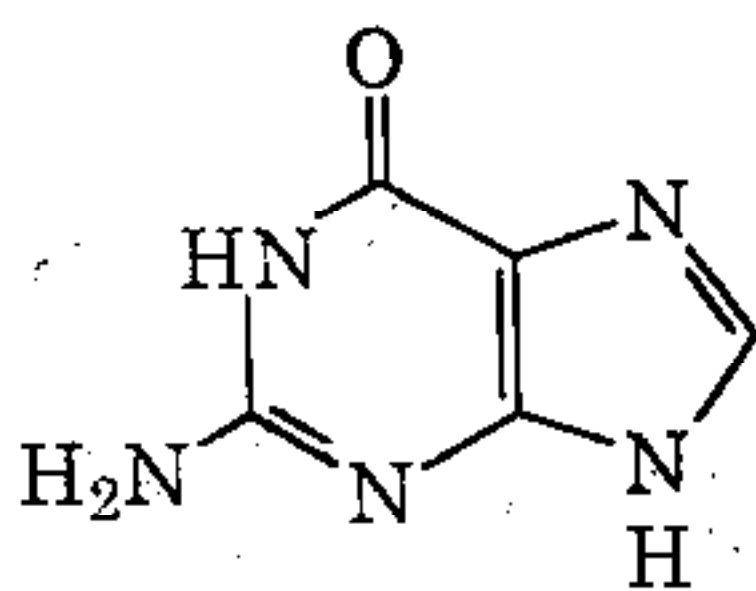
8 electron π và cặp electron chưa sử dụng của nitơ ở vị trí số 9 tạo thành đêxet của các electron thơm ($4n+2$, $n=2$).

Purin là một bazơ có lực trung bình, bền với chất oxi hoá, dễ tan trong nước, có t_{nc} 217°C .

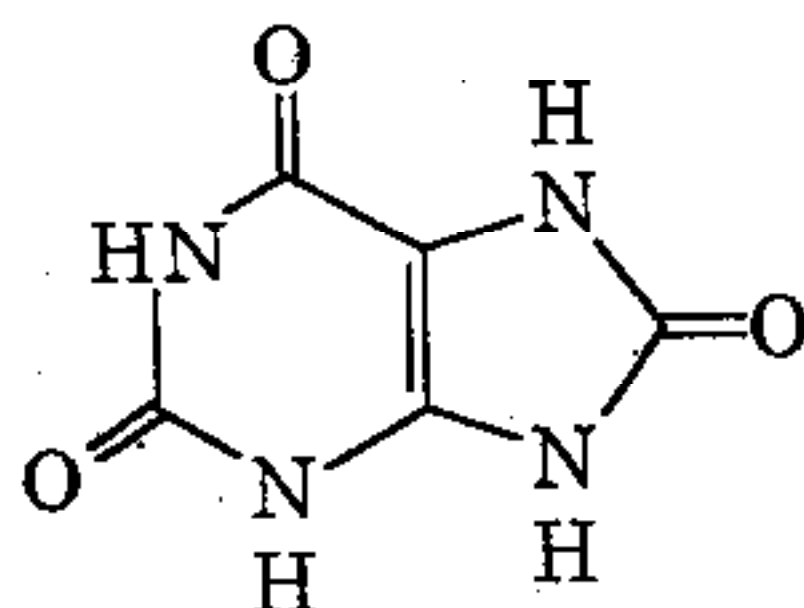
Các dẫn xuất hiđroxi- và aminopurin là quan trọng nhất. Dưới đây chúng được biểu diễn ở các dạng tautome, trong đó chúng tồn tại ở dạng tinh thể:



Adenin
(6-aminopurin)



Guanin
(6-hidroxi-2-aminopurin)



Axit uric
(2,6,8-trihidroxi-purin)

Các polihidroxi- hay aminopurin là những chất không màu, nóng chảy ở nhiệt độ cao ($>300^{\circ}\text{C}$), ít tan trong nước, nhưng dễ tan trong các dung dịch kiềm.

Nhiệt độ nóng chảy cao chứng tỏ rằng có sự tạo thành các tổ hợp bền vững do liên kết hidro.

Axit uric là sản phẩm cuối cùng của sự trao đổi purin trong cơ thể sống và được loại ra khỏi cơ thể cùng với nước tiểu.

Adenin và guanin có trong thành phần của axit nucleic, ngoài ra adenin còn tham gia vào thành phần của nhiều coenzim.

5.5 ANCALOIT

Ancaloit là nhóm các bazơ nitơ hữu cơ có trọng động và thực vật. Đặc tính bazơ của các ancaloit được phản ánh trong tên gọi của lớp các hợp chất này (ancaloit - tương tự chất kiềm). Trong thực vật, các ancaloit thường tồn tại dưới dạng muối với các axit hữu cơ.

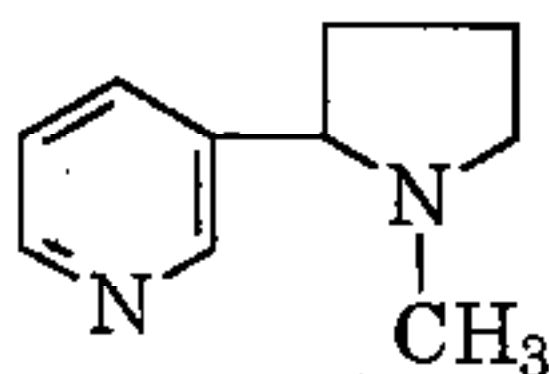
Đặc trưng nổi bật của các ancaloit là chúng có hoạt tính sinh lý cao đối với cơ thể người và động vật. Các chế phẩm có chứa ancaloit từ lâu đã được dùng làm thuốc chữa bệnh, làm gia vị và thuốc mê (ma túy).

Ancaloit thường phân bố trong các bộ phận khác nhau của cây như lá, hạt, vỏ hoặc rễ. Muốn tách ancaloit, người ta nghiền nhỏ các bộ phận thực vật hoặc nước chiết của nó cho chế hoá với kiềm. Khi đó ta giải phóng được các ancaloit ra khỏi muối, rồi tách riêng nhờ chiết bằng dung môi hữu cơ hoặc cất bằng hơi nước. Sản phẩm thu được thường là hỗn hợp nhiều ancaloit, hiện nay người ta thường dùng các phương pháp sắc kí khác nhau (sắc kí cột, sắc kí bản mỏng,...) để tách riêng các ancaloit ra khỏi hỗn hợp.

Đa số các ancaloit thuộc loại các hợp chất dị vòng, tuy vậy để thuận tiện cho việc giảng dạy và nghiên cứu, cần thiết phải xem ancaloit là một lớp hợp chất thiên nhiên. Dưới đây ta sẽ xét một vài ancaloit tiêu biểu.

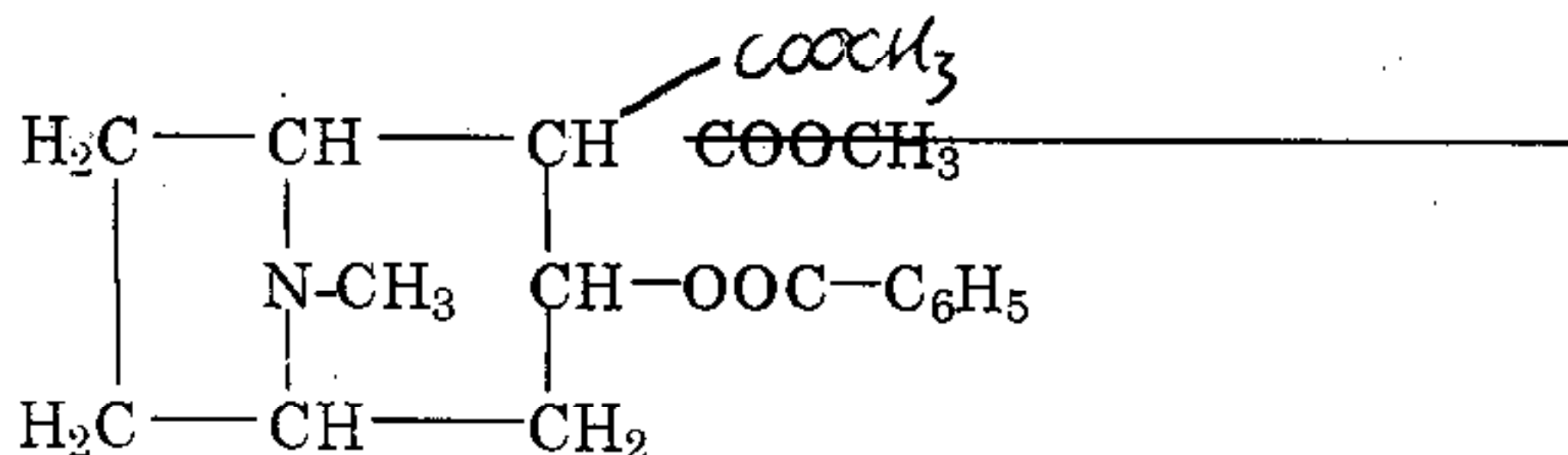
1. Nicotin

Có trong lá cây thuốc lá (khoảng 3%). Rất độc, do đó được dùng làm thuốc trừ sâu trong nông nghiệp.



2. Cocain

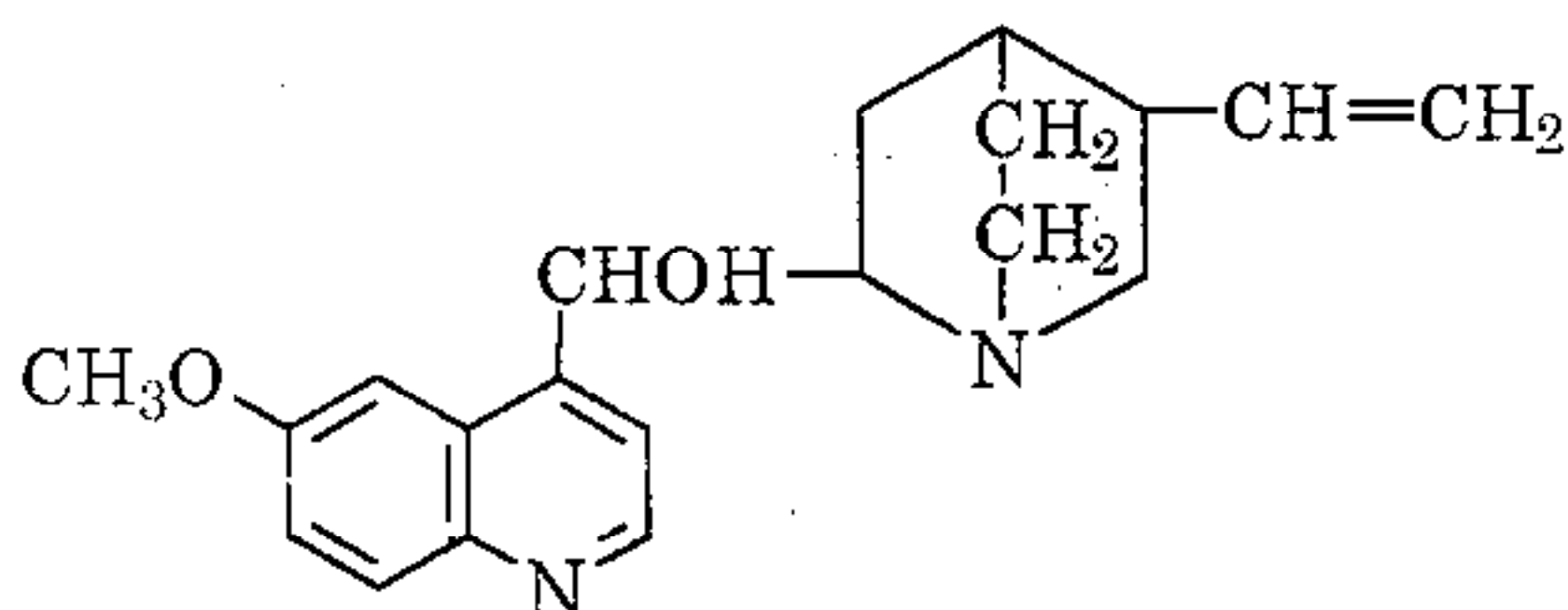
Là ancaloit chính của lá cây *Erythroxylon coca*, họ *Erythroxylaceae*, mọc hoang ở miền núi Nam Mỹ (Peru, Bolivia, Colombia,...). Cocain là chất rắn, t_{nc} 98°C . Cocain là một loại ma tuý nguy hiểm, rất khó cai. Với liều cao, cocain gây ngộ độc, làm tê liệt hệ thần kinh trung ương, làm giãn đồng tử, gây ảo giác, rối loạn thị giác, co giật.



3. Quinin

Cùng với nhiều ancaloit khác có chứa trong vỏ cây quinquina thường mọc ở vùng nhiệt đới. Quinin là chất rắn, t_{nc} 177°C . Nó có thể kết tinh với ba phân tử nước và có t_{nc} 57°C , dễ tan trong etanol và ete. Các dung dịch quinin có tính bazơ và có vị đắng.

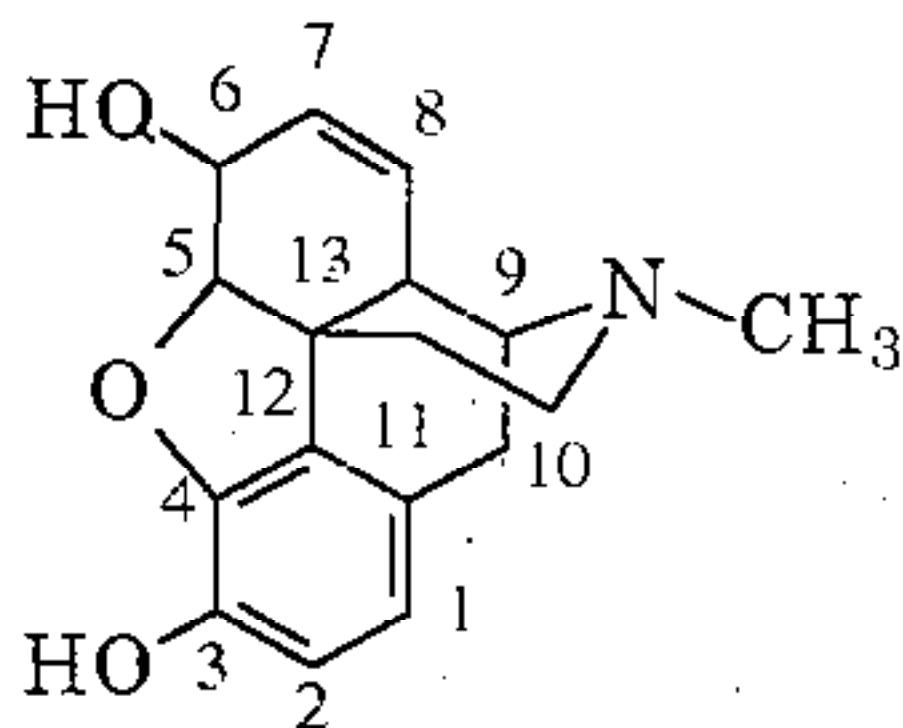
Quinin được dùng trong y học dưới dạng muối clohidrat hoặc sunfat. Nó là một loại thuốc tốt chống bệnh sốt rét và hạ sốt. Với liều lượng lớn, quinin là chất độc:



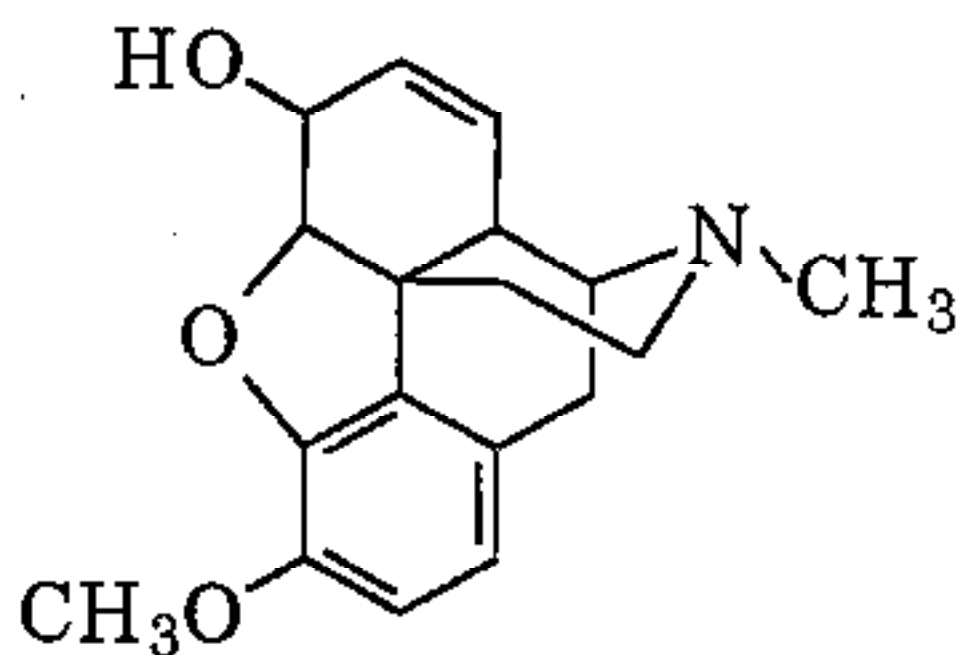
4. Mophin

Có trong cây thuốc phiện (cây anh túc). Là chất rắn kết tinh có t_{nc} 254°C , ít tan trong nước. Mophin tạo muối với HCl, muối clohidrat có phản ứng trung tính và tan nhiều trong nước. Khác với nhiều ancaloit khác, mophin không những có tính bazơ mà còn có tính axit yếu do sự có mặt của nhóm hidroxyl phenolic, nên tan được trong kiềm. Với liều lượng nhỏ, mophin được dùng làm thuốc giảm đau, thuốc ngủ. Codein (3-metylete của mophin) ít

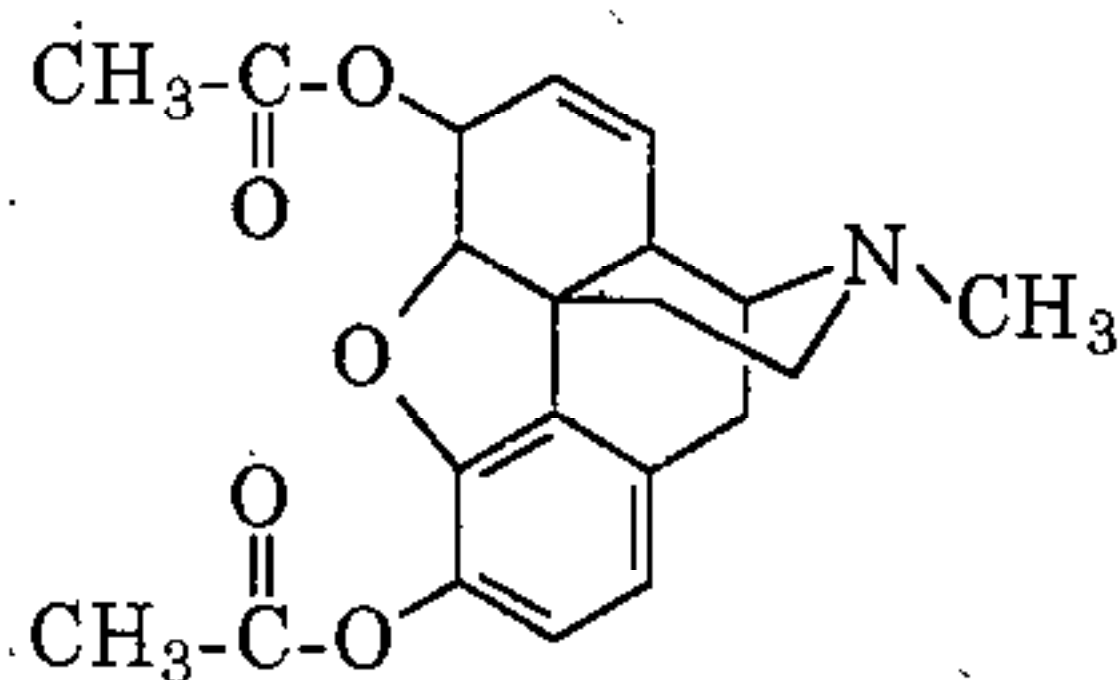
độc hơn mophin và được dùng làm thuốc ho. Mophin và dẫn xuất O-điaxetyl của mophin có tên heroin là những chất ma túy rất nguy hiểm, khó cai nghiện.



Mophin



Codein



Bài tập

- 5.1 Hợp chất dị vòng là gì? Trình bày sự phân loại hợp chất dị vòng kèm theo các thí dụ minh họa.
- 5.2 Viết công thức cấu tạo của các dị vòng furan, thiophen, pirol và piridin. Vì sao những dị vòng này có tính thơm? Đặc điểm chung về cấu tạo của hợp chất thơm là gì?
- 5.3 So sánh hoá tính của pirol, piridin và benzen.

MỤC LỤC

	<i>Trang</i>
Lời nói đầu	3
Chương 1 ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA HỌC HỮU CƠ	
1.1 Mở đầu	5
1.1.1 Hợp chất hữu cơ và hóa học hữu cơ	5
1.1.2 Phương pháp tách biệt và tinh chế chất hữu cơ	9
1.1.3 Phân tích nguyên tố và thiết lập công thức phân tử	12
Bài tập	19
1.2 Cấu trúc phân tử hợp chất hữu cơ	20
1.2.1 Cấu trúc electron. Liên kết cộng hoá trị và liên kết yếu	20
1.2.2 Cấu trúc không gian. Đồng phân lập thể	28
Bài tập	38
1.3 Khái niệm về một số phương pháp phổ khảo sát cấu trúc phân tử	39
1.3.1 Khái niệm về quang phổ điện từ	40
1.3.2 Phương pháp phổ electron	40
1.3.3 Phương pháp phổ hồng ngoại	42
1.3.4 Phương pháp phổ cộng hưởng từ proton	43

1.4 Hiệu ứng cấu trúc	45
1.4.1 Sự phân cực liên kết σ . Hiệu ứng cảm ứng	45
1.4.2 Sự phân cực của liên kết π . Hiệu ứng liên hợp	47
1.4.3 Hiệu ứng không gian	50
Bài tập	51
1.5 Phản ứng của hợp chất hữu cơ	53
1.5.1 Phân loại phản ứng hữu cơ	53
1.5.2 Các kiểu phân cắt liên kết cộng hoá trị và các tiểu phân trung gian kém bền của phản ứng	54
1.5.3 Phản ứng electrophin và phản ứng nucleophin	57
1.5.4 Khái niệm về cơ chế phản ứng	58
Bài tập	60
1.6 Danh pháp hợp chất hữu cơ	61
1.6.1 Danh pháp hidrocacbon và gốc hidrocacbon	61
1.6.2 Danh pháp các dẫn xuất của hidrocacbon	66
Bài tập	72

Chương 2 HIDROCACBON

2.1 Hidrocacbon no	73
2.1.1 Cấu trúc phân tử	73
2.1.2 Tính chất vật lý	75
2.1.3 Tính chất hóa học	76
2.1.4 Điều chế và ứng dụng hidrocacbon no	83

2.1.5 Giới thiệu chất tiêu biểu	84
Bài tập	85
2.2 Hidrocacbon không no	86
2.2.1 Cấu trúc phân tử	86
2.2.2 Tính chất vật lý	89
2.2.3 Tính chất hóa học	90
2.2.4 Điều chế và ứng dụng	100
2.2.5 Giới thiệu chất tiêu biểu	101
2.2.6 Khái niệm về tecpen	102
2.2.7 Khái niệm về steroid	107
Bài tập	110
2.3 Hidrocacbon thơm	111
2.3.1 Cấu trúc phân tử benzen và khái niệm về vòng thơm	112
2.3.2 Tính chất vật lý	115
2.3.3 Tính chất hóa học	116
2.3.4 Tính chất hóa học của stiren và naphtalen	122
2.3.5 Điều chế và ứng dụng của aren	124
2.3.6 Giới thiệu chất tiêu biểu	126
Bài tập	127
Chương 3 HỢP CHẤT HỮU CƠ ĐƠN CHỨC VÀ ĐA CHỨC	
3.1 Dẫn xuất halogen	129
3.1.1 Tính chất vật lý	130
3.1.2 Tính chất hóa học	130
3.1.3 Phương pháp điều chế	138

3.1.4	Giới thiệu các chất tiêu biểu	138
3.1.5	Các dẫn xuất đi-, tri- và polihalogen	139
	Bài tập	142
3.2	Hợp chất cơ nguyên tố	143
3.2.1	Hợp chất cơ magie	144
3.2.2	Hợp chất cơ photpho	147
	Bài tập	151
3.3	Ancol và phenol	152
3.3.1	Tính chất vật lý	153
3.3.2	Tính chất hóa học	156
3.3.3	Phương pháp điều chế	165
3.3.4	Giới thiệu các chất tiêu biểu	166
3.3.5	Enol	168
3.3.6	Ete	169
	Bài tập	172
3.4	Andehit và xeton (Hợp chất cacbonyl)	172
3.4.1	Tính chất vật lý	173
3.4.2	Tính chất hóa học	174
3.4.3	Phương pháp điều chế	180
3.4.4	Giới thiệu các chất tiêu biểu	182
3.4.5	Quinon	183
	Bài tập	184
3.5	Axit cacboxylic và dẫn xuất	185
3.5.1	Tính chất vật lý của axit cacboxylic	185
3.5.2	Tính chất hóa học của axit cacboxylic	187
3.5.3	Phương pháp điều chế axit cacboxylic	191
3.5.4	Giới thiệu các axit cacboxylic tiêu biểu	193
3.5.5	Dẫn xuất của axit cacboxylic	195
3.5.6	Axit đicacboxylic	201
3.5.7	Axit mono- và đicacboxylic không no	202

3.5.8 Lipit	206
3.5.9 Khái niệm về một vài dẫn xuất của axit cacbonic	213
Bài tập	214
3.6 Amin	214
3.6.1 Tính chất vật lý	215
3.6.2 Tính chất hóa học	217
3.6.3 Phương pháp điều chế	221
3.6.4 Giới thiệu các chất tiêu biểu	222
3.6.5 Khái niệm về muối diazoni thơm	223
Bài tập	225
 Chương 4 HỢP CHẤT TẠP CHỨC	
4.1 Hidroxiaxit	227
4.1.1 Hidroxiaxit dãy béo	227
4.1.2 Hidroxiaxit dãy thơm	233
Bài tập	234
4.2 Gluxit	234
4.2.1 Monosaccarit (Monozơ)	236
4.2.2 Disaccarit	253
4.2.3 Polisaccarit.	255
Bài tập	261
4.3 Aminoaxit	261

4.3.1 Tính chất vật lý	262
4.3.2 Tính chất hóa học	266
Bài tập	268
4.4 Protein	269
4.4.1 Phân loại	269
4.4.2 Tính chất	270
4.4.3 Liên kết peptit	271
4.4.4 Cấu trúc	273
Bài tập	276

Chương 5 HỢP CHẤT DỊ VÒNG

5.1 Dị vòng 5 cạnh một dị tử	280
5.1.1 Tính thơm	280
5.1.2 Hoá tính của các dị vòng 5 cạnh	280
5.1.3 Một số hợp chất thiên nhiên có dị vòng 5 cạnh	283
5.2 Dị vòng 6 cạnh 1 dị tử. Piridin	285
5.2.1 Cấu trúc của piridin	285
5.2.2 Tính chất của piridin	285
5.3 Dị vòng 6 cạnh 2 dị tử. Pirimidin	287
5.4 Dị vòng 6 cạnh 2 dị tử ngưng tụ với dị vòng 5 cạnh hai dị tử. Purin	289
5.5 Ancaloit	290
Bài tập	293

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Giám đốc Nguyễn Văn Thỏa

Tổng biên tập Nghiêm Đình Vỳ

Người nhận xét:

GS. TS Ngô Thị Thuận

PGS. PTS Nguyễn Văn Tòng

Biên tập và sửa bản in: Lê Kim Long

Trình bày bìa: Ngọc Anh

HÓA HỌC HỮU CƠ

Mã số: 01.31. ĐH99 - 302.99

In 2.000 cuốn tại Xưởng in Nhà xuất bản GTVT

Số xuất bản: 64/302/CXB. Số trích ngang 38/KH/XB.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 8/1999.

Thư viện - DHDL Hải Phòng



2000DV523

Giá: 22.500đ