

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC NÔNG NGHIỆP I - HÀ NỘI

ĐINH VĂN HÙNG - TRẦN VĂN CHIẾN
PGS.TS. ĐINH VĂN HÙNG (Chủ biên)

GIÁO TRÌNH
HOÁ HỌC HỮU CƠ

Năm 2007

LỜI NÓI ĐẦU

Giáo trình “ hoá hữu cơ” này được biên soạn theo đề cương môn học chính thức dùng cho khối ngành Nông- Lâm- Ngư nghiệp do bộ môn hoá trường Đại học Nông nghiệp I chủ trì và đã được hội đồng khối ngành thông qua. Giáo trình nhằm cung cấp cho sinh viên những kiến thức cơ bản về Hoá hữu cơ.

Trọng tâm của giáo trình là cấu tạo và tính chất của các hợp chất hữu cơ, cấu tạo và tính chất của một số loại hợp chất tự nhiên có liên quan nhiều đến các môn học cơ sở và chuyên môn của khối ngành.

Tuy nhiên, do thời lượng môn học rất ít (2 ĐVH), nên chúng tôi đã cải tiến chương mục sao cho gọn nhất. Cũng chính vì vậy không tránh khỏi sai sót khi biên soạn. chúng tôi rất mong nhận được những ý kiến đóng góp của bạn đọc và đồng nghiệp để giáo trình được hoàn thiện hơn cho lần tái bản sau.

Hà Nội, 2007

Các tác giả

Chương I.

ĐẠI CƯƠNG

Xưa kia, người ta không phân biệt chất vô cơ và chất hữu cơ, mặc dù từ thời cổ đại người ta đã biết dùng và sản xuất một số chất hữu cơ như người Ấn Độ đã biết lấy đường từ mía, biết lấy chàm từ cây chàm; người Ai Cập biết lấy tinh dầu thơm, cho lên men nước ngọt thành rượu. Cũng chính vì vậy, khi đó người ta chưa phân biệt hóa học vô cơ và hóa học hữu cơ.

Sự phát triển của hóa học hữu cơ bắt đầu từ thế kỷ XVII, khi các hợp chất lấy từ cây cối và động vật được đưa vào nghiên cứu. Đến giữa thế kỷ XVIII, trên cơ sở phản ứng đốt cháy người ta đã xác định được cacbon, hiđro, nitơ, oxi có trong các hợp chất tách từ động vật và thực vật, từ đó hóa học hữu cơ thực sự bắt đầu phát triển. Khái niệm hóa học hữu cơ do Beczeluyt (Bezelius) đề xuất năm 1807. Ông cho rằng cơ thể sinh vật là xưởng hóa học, ở đó có bộ phận riêng biệt sản xuất các sản phẩm quan trọng cho sự sống.

Năm 1824 Vuele (Wohler) đã tổng hợp được axit oxalic ($H_2C_2O_4$) từ xianogen (C_2N_2) và năm 1828 ông cũng đã tổng hợp được urê ($H_2N-CO-NH_2$) từ amoni xianat (H_4NOCN). Tiếp sau đó hàng loạt các công trình mới được công bố, kể cả các công trình tổng hợp các hợp chất hữu cơ không tách được từ tự nhiên. Đến đầu thế kỷ XIX người ta đã khẳng định rằng cacbon là thành phần cơ bản không thể thiếu được trong các hợp chất hữu cơ. Người ta đưa ra định nghĩa:

Hoá học hữu cơ là học thuyết về hoá học của các hợp chất của cacbon.

Trên cơ sở nghiên cứu các đặc điểm cấu tạo chung của các hợp chất hữu cơ, Soolemme (Soorlemmer) và một số tác giả đã định nghĩa:

Hoá học hữu cơ là ngành hoá học của hidrocarbon và các dẫn xuất của chúng.

Cho đến nay cả hai định nghĩa trên vẫn được công nhận.

Sự phát triển của hoá học hữu cơ không những có tác dụng trực tiếp đến các ngành kinh tế quốc dân có liên quan đến hoá học hữu cơ, mà còn ảnh hưởng sâu sắc đến các ngành khoa học khác như sinh học, hoá sinh, y học, dược học, nông nghiệp ... làm cho con người ngày càng làm chủ thiên nhiên và bắt thiên nhiên, điều khiển thiên nhiên phục vụ đời sống con người.

Hoá học hữu cơ là hoá học về những hợp chất của cacbon. Đối tượng nghiên cứu của môn học này là các hidrocarbon và các dẫn xuất của chúng. Đối tượng này được khảo sát riêng là do một số nguyên nhân sau đây:

- Số lượng các hợp chất hữu cơ rất lớn và tăng rất nhanh. Khoảng trên 10 triệu hợp chất hữu cơ đã được biết. Trong đó có những hợp chất đóng vai trò vô cùng quan trọng đối với các quá trình hoạt động sống của cơ thể sinh vật như các hợp chất gluxit, các hợp chất protein, các axit nucleic, các vitamin, các hocmon...

- Vai trò to lớn và ứng dụng phong phú của hoá học hữu cơ trong đời sống hàng ngày và trong các ngành kinh tế quốc dân: Nhiên liệu và dầu nhờn, các loại nông dược, thuốc chữa bệnh, các chất hoạt động bề mặt, các chất màu và phẩm nhuộm...

- Đối với các ngành sinh học nói chung và các ngành Nông-Lâm-Ngư nói riêng, hoá học hữu cơ được coi như là môn học cơ sở để nghiên cứu các quy luật và cơ chế của các quá trình chuyển hoá các chất trong cơ thể, từ đó có thể đề ra những biện pháp kỹ thuật thích hợp tác động làm tăng năng suất, chất lượng của cây trồng và vật nuôi.

1. CẤU TẠO VÀ ĐẶC ĐIỂM CỦA CACBON

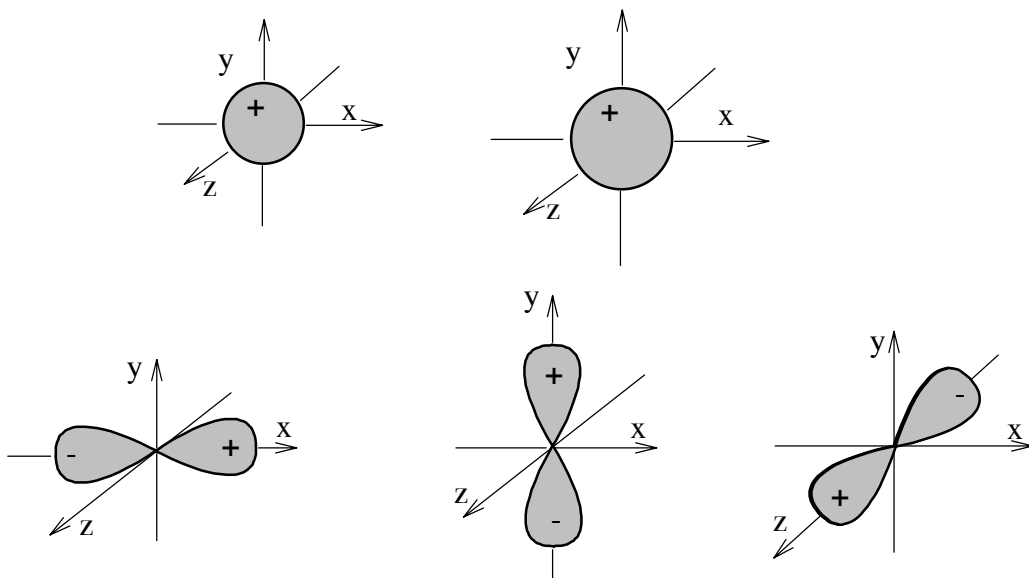
Như trên đã nói, hoá học hữu cơ là ngành hoá học dành riêng cho nguyên tố cacbon. Số lượng các hợp chất hữu cơ rất nhiều và ngày càng được tăng lên rất nhanh bởi những hợp chất mới tìm được trong thế giới tự nhiên và bằng con đường tổng hợp trong các phòng thí nghiệm.

Vấn đề đặt ra là tại sao nguyên tố cacbon lại có khả năng hình thành nhiều hợp chất đến như vậy? Muốn giải quyết vấn đề này trước hết chúng ta nghiên cứu cấu tạo và đặc điểm của nguyên tố cacbon.

Cacbon là nguyên tố thuộc chu kì hai, phân nhóm chính nhóm bốn của bảng hệ thống tuần hoàn. Lớp vỏ điện tử của nó có 6 điện tử được chia thành 2 lớp : lớp trong có 2 điện tử ($1s^2$); lớp ngoài có 4 điện tử ($2s^2 2p^2$).



Các lớp điện tử s và p sẽ tạo nên những đám mây điện tử (orbitan) khác nhau. Orbitan s có dạng hình cầu. Các orbitan p có dạng số 8 nổi. Các orbitan p phân chia trong không gian theo 3 chiều px, py và pz.



Sự phân bố điện tử trên các orbitan như vậy chính là cấu tạo của nguyên tử cacbon ở trạng thái cơ bản hay trạng thái tĩnh. Ở trạng thái này, cacbon có 2 điện tử độc thân ($2p^2$), do vậy ta có thể nghĩ rằng cacbon có hoá trị 2.

Thực tế thì trong các hợp chất hữu cơ, cacbon bao giờ cũng có hoá trị 4. Điều này có thể giải thích được trên cơ sở thuyết lượng tử. Theo quan niệm của thuyết này, trước khi tạo thành các liên kết, dưới tác dụng của năng lượng, một điện tử ở phân lớp 2s sẽ được kích thích để chuyển lên phân lớp 2p :



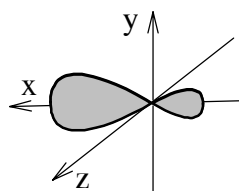
Năng lượng cần thiết để dùng cho quá trình này gọi là năng lượng kích thích và nó sẽ được bù lại sau khi hình thành liên kết.

Ở trạng thái kích thích, nguyên tử cacbon có 4 điện tử độc thân, vì thế cacbon có hoá trị 4.

Bốn điện tử độc thân của cacbon được phân bố ở hai trạng thái khác nhau về mặt năng lượng. Một điện tử 2s ở trạng thái năng lượng thấp hơn, khả năng đi vào liên kết khó hơn. Ba điện tử 2p tồn tại ở trạng thái năng lượng cao hơn, khả năng đi vào liên kết dễ dàng hơn. Do vậy, một trong bốn liên kết của cacbon tạo bởi điện tử 2s phải khác với ba liên kết còn lại tạo bởi các điện tử 2p.

Tuy nhiên, trong thực tế hoá học hữu cơ lại khác. Người ta gặp các hợp chất hữu cơ, trong đó bốn liên kết của nguyên tử cacbon hoàn toàn giống nhau.

Để giải thích vấn đề này người ta cho rằng, obitan 2s đã trộn lẫn với các obitan 2p để tạo thành các obitan mới có năng lượng và hình dạng không gian giống nhau. Đó là sự lai hoá (hay còn gọi là sự lai tạo) của các obitan.



Hình dạng của obitan lai hoá

Trong các hợp chất hữu cơ, nguyên tử cacbon có thể tham gia vào ba trạng thái lai hoá khác nhau.

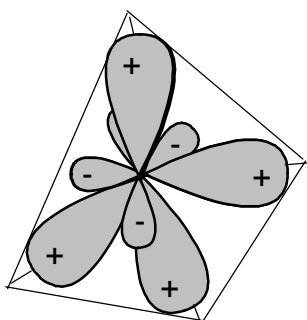
Lai hoá sp^3 hay lai hoá tứ diện : Ở trạng thái này, một obitan 2s đã trộn lẫn với ba obitan 2p để được bốn obitan lai hoá giống hệt nhau hướng về bốn đỉnh của một hình tứ diện đều. Trục của các obitan lai hoá tạo với nhau những góc bằng nhau và bằng $109^{\circ}28'$ (góc hoá trị). Đây chính là góc hoá trị bền vững nhất của nguyên tử cacbon.

Trạng thái lai hoá sp^3 là cơ sở giải thích khái niệm của Lơ Ben và Van Hốp (1874) về thuyết tứ diện của nguyên tử cacbon. Trạng thái lai hoá sp^3 gặp trong các hợp chất no, trong đó mỗi liên kết giữa nguyên tử cacbon với nguyên tử của nguyên tố khác hoặc với chính nguyên tử cacbon là những mối liên kết đơn (nối đơn).

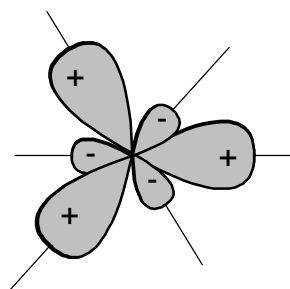
Lai hoá sp^2 hay lai hoá tam giác: Ở trạng thái này, orbital 2s trộn lẫn với hai orbital 2p để tạo thành ba orbital lai hoá. Ba orbital lai hoá này nằm trên cùng một mặt phẳng và trục của chúng tạo với nhau những góc 120° . Ở trạng thái lai hoá sp^2 nguyên tử cacbon còn lại một điện tử 2p không tham gia vào sự lai hoá, trục của nó vuông góc với mặt phẳng chứa ba orbital lai hoá. Điện tử p này sẽ tham gia vào sự hình thành liên kết π cùng với các điện tử p của các nguyên tử cacbon bên cạnh. Trạng thái lai hoá sp^2 thường gặp trong các hợp chất chứa liên kết đôi (nối đôi).

Lai hoá sp hay lai hoá đường thẳng: Ở trạng thái này, orbital 2s trộn lẫn với một orbital 2p để được hai orbital lai hoá giống hệt nhau. Hai orbital này cùng nằm trên một mặt phẳng và trục của chúng tạo với nhau góc 180° . Ở trạng thái lai hoá sp , nguyên tử cacbon còn hai orbital p không tham gia vào sự lai hoá. Cũng giống như điện tử p ở trạng thái lai hoá sp^2 , các điện tử p này sẽ tham gia vào sự hình thành các liên kết π . Trạng thái lai hoá sp thường gặp trong các hợp chất chứa liên kết ba (nối ba).

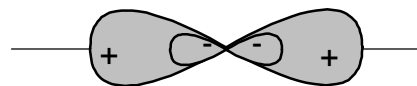
Dưới đây mô tả hình dạng và sự phân bố đám mây điện tử ở các trạng thái lai hoá khác nhau.



Lai hoá sp^3



Lai hoá sp^2

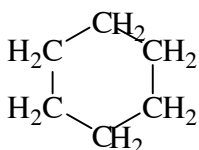
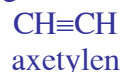
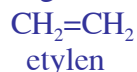
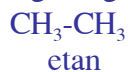


Lai hoá sp

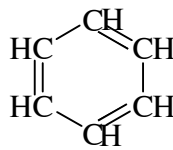
Như vậy nguyên tử cacbon hoá trị bốn là viên gạch để xây dựng nên toàn bộ hoá hữu cơ cấu tạo. Trừ một vài ngoại lệ, ta có thể biểu diễn những hợp chất của cacbon bằng những công thức trong đó cacbon có bốn liên kết cộng hoá trị (bất kể là nguyên tử cacbon đó liên kết với nguyên tử cacbon hay nguyên tử của nguyên tố khác).

Để biểu diễn công thức của các hợp chất hữu cơ, ngày nay người ta thường dùng công thức cấu tạo, trong đó quy ước rằng một vạch nối liền các kí hiệu nguyên tử tượng trưng cho một liên kết đơn, hai vạch cho một liên kết đôi và ba vạch cho một liên kết ba.

Cách hay được dùng nhất là biểu diễn dưới dạng công thức nửa cấu tạo. Cách này cho phép tiết kiệm chỗ và thời gian, nhưng đồng thời cũng khá rõ ràng:



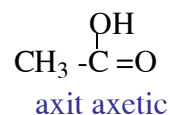
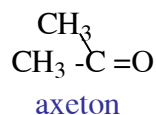
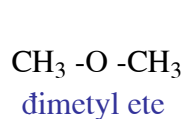
xiclohexan



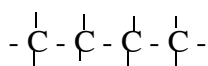
benzen



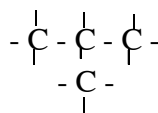
ancol etylic



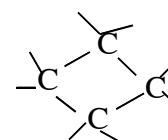
Khác với các nguyên tố khác, ngoài khả năng có thể tham gia vào cả ba trạng thái lai hoá để sau đó hình thành nên các liên kết khác nhau, nguyên tố cacbon còn có những đặc điểm mà các nguyên tố khác không có được để làm tăng khả năng hình thành các hợp chất khác nhau, làm cho số lượng các hợp chất hữu cơ rất lớn. Những đặc điểm đó là các nguyên tử cacbon có khả năng kết hợp với nhau để tạo thành mạch, trong đó liên kết cacbon- cacbon rất bền. Mạch cacbon có thể là mạch không phân nhánh (mạch thẳng), mạch phân nhánh hoặc mạch vòng. Những mạch đó có thể rất ngắn chỉ gồm vài nguyên tử cacbon nối với nhau, nhưng cũng có thể rất dài, bao gồm hàng trăm, hàng ngàn nguyên tử:



mạch không phân nhánh



mạch phân nhánh

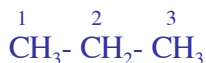


mạch vòng

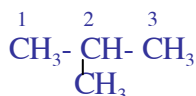
Khi tạo thành mạch, các nguyên tử cacbon liên kết với nhau. Các nguyên tử cacbon ở đầu mạch chỉ liên kết trực tiếp với một nguyên tử cacbon khác, các nguyên tử cacbon giữa mạch có thể liên kết với hai, ba hoặc bốn nguyên tử cacbon khác. Tùy thuộc số liên kết mà một nguyên tử cacbon đó liên kết trực tiếp với các nguyên tử cacbon khác, người ta phân biệt thành cacbon bậc 1, cacbon bậc 2, cacbon bậc 3 hoặc cacbon bậc 4. Thí dụ, trong phân tử etan:



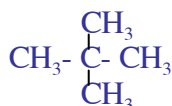
hai nguyên tử cacbon đều là bậc 1, bởi vì mỗi nguyên tử cacbon trong đó chỉ được liên kết trực tiếp với một nguyên tử cacbon khác. Trong phân tử propan:



các nguyên tử cacbon số 1 và số 3 là cacbon bậc 1 do chúng chỉ liên kết trực tiếp với một nguyên tử cacbon khác. Nguyên tử cacbon số 2 là cacbon bậc 2 vì nó liên kết trực tiếp với hai nguyên tử cacbon số 1 và số 3. Trong phân tử isobutan:



nguyên tử cacbon số 2 là cacbon bậc 3 vì nó liên kết trực tiếp với ba nguyên tử cacbon khác. Tương tự như vậy chúng ta có thể dễ dàng nhận thấy, trong phân tử neopentan:



nguyên tử cacbon số 2 là cacbon bậc 4.

Khả năng phản ứng của các nguyên tử liên kết với các nguyên tử cacbon có bậc khác nhau sẽ khác nhau. Vì vậy, việc nhận biết bậc của các nguyên tử cacbon cho phép phán đoán được khả năng phản ứng của các phân tử hợp chất hữu cơ. Điều này sẽ được chúng ta đề cập tới ở các chương sau.

2. LIÊN KẾT HOÁ HỌC TRONG CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ

Nguyên tử của các nguyên tố, trừ các khí trơ, đều có thể phản ứng với nhau để tạo nên phân tử, tức là liên kết với nhau để tạo nên các hợp chất. Nói một cách khác, các nguyên tử đều có khuynh hướng bão hoà lớp vỏ điện tử ngoài cùng để trở thành lớp vỏ điện tử bên vững (lớp vỏ của khí trơ).

Có nhiều kiểu liên kết hoá học với những đặc điểm khác nhau: liên kết ion, liên kết cộng hoá trị, liên kết phối trí, liên kết hiđro, liên kết kim loại...các loại liên kết này đều đã được nghiên cứu trong môn cơ sở lý thuyết hoá học.

Trong các loại liên kết trên, liên kết cộng hoá trị là phổ biến và quan trọng nhất đối với các hợp chất hữu cơ. Vì vậy chúng ta nhắc lại một số điểm cơ bản về loại liên kết này.

2.1. LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ

Liên kết hoá học thực hiện bằng những cặp điện tử dùng chung gọi là liên kết cộng hoá trị. Cặp điện tử dùng chung này tất nhiên phải có spin ngược chiều nhau và khi đó nó thuộc về cả hai nguyên tử.

Theo quan điểm hiện đại thì liên kết hoá học được hình thành khi có sự xen phủ tối đa của hai obitan nguyên tử. Obitan xen phủ nhau nhận được khi ấy gọi là obitan phân tử.

Tùy theo kiểu xen phủ của các obitan nguyên tử, người ta phân biệt liên kết cộng hoá trị thành liên kết xíchma (σ) và liên kết pi (π).

a. Liên kết σ

Liên kết σ là liên kết mà các obitan nguyên tử xen phủ nhau theo kiểu “nối đuôi”. Obitan phân tử bao quanh trục nối hai nhân nguyên tử. Liên kết σ có thể tạo bởi các obitan nguyên tử s với s, s với p, p với p hoặc sp^3 , sp^2 , sp với nhau.

Dưới đây giới thiệu sơ đồ phân bố mật độ điện tử khi tạo thành liên kết σ giữa hiđro-hiđro, giữa cacbon-hiđro và giữa cacbon-cacbon.



Liên kết σ giữa H-H, H-C, C-C

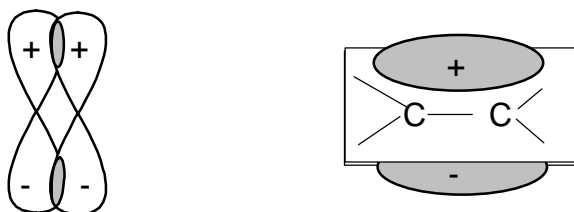
Vùng xen phủ của các orbital nguyên tử là cực đại, do vậy liên kết σ là loại liên kết bền vững.

Liên kết σ có đối xứng trục, do vậy hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử có thể quay tương đối tự do quanh trục đối xứng làm xuất hiện các cấu dạng khác nhau trong một số hợp chất hữu cơ.

b. Liên kết π

Liên kết π là liên kết mà các orbital nguyên tử xen phủ nhau theo kiểu “cạnh sườn”. Orbital phân tử đối xứng nhau qua mặt phẳng nút (mặt phẳng chứa trục nối hai nhân nguyên tử và vuông góc với trục của orbital nguyên tử).

Liên kết π chỉ tạo thành giữa hai orbital p với nhau, p với d hoặc d với d. Hình dưới đây là sơ đồ phân bố mật độ điện tử của liên kết π tạo bởi các orbital nguyên tử p.



Sơ đồ phân bố mật độ điện tử của liên kết π

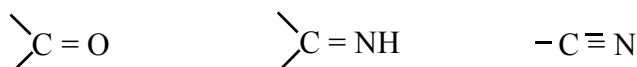
Các orbital nguyên tử xen phủ nhau ít, do vậy các liên kết π thường kém bền, dễ bị phá vỡ để tham gia trong các phản ứng hoá học.

Liên kết π không có đối xứng trục, do vậy các nhóm thế không có khả năng quay tự do xung quanh trục đối xứng. Đây chính là nguyên nhân làm xuất hiện đồng phân hình học cis- trans trong các hợp chất có nối đôi C=C.

Trong các hợp chất hữu cơ, liên kết π được thực hiện giữa hai nguyên tử cacbon với nhau như trong các hợp chất hữu cơ chưa no chứa liên kết đôi và liên kết ba:

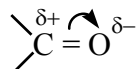


giữa cacbon và nguyên tử của nguyên tố khác như oxi, nitơ...



Trường hợp các liên kết π hình thành giữa hai nguyên tử của hai nguyên tố có độ âm điện chênh lệch nhau thì nó sẽ bị phân cực.

Thí dụ:



Ở những hợp chất có liên kết đôi liên hợp, chẳng hạn như trong phân tử butadien ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), các điện tử π linh động, chúng thường được giải toả trên toàn bộ mạch liên hợp làm cho các hợp chất thuộc loại này thường có những tính chất đặc biệt so với các hợp chất chứa nối đôi bình thường.

c. Một số đặc điểm của liên kết cộng hoá trị

Liên kết cộng hoá trị có một số đặc tính khác với những loại liên kết khác:

- Độ dài liên kết

Bằng thực nghiệm người ta đã xác định được rằng, khoảng cách giữa hai hạt nhân nguyên tử trong liên kết cộng hoá trị là một đại lượng không đổi. Khoảng cách đó được gọi là độ dài liên kết. Độ dài liên kết thường được kí hiệu là d , đơn vị tính bằng angstrom (A^0) hay nanomet (nm) ($1\text{nm} = 10\text{A}^0$; $1\text{A}^0 = 10^{-8}\text{cm}$).

Độ dài liên kết không phải là tổng bán kính của hai nguyên tử, mà là tổng bán kính cộng hoá trị của hai nguyên tử liên kết với nhau.

Biết bán kính cộng hoá trị của nguyên tử ta có thể tính được một cách gần đúng độ dài liên kết. Thí dụ, bán kính của nguyên tử hydro là $0,54\text{A}^0$, bán kính cộng hoá trị của nó là $0,37\text{A}^0$, thì độ dài liên kết H-H là $0,37\text{A}^0 + 0,37\text{A}^0 = 0,74\text{A}^0$, chứ không phải là $0,54\text{A}^0 + 0,54\text{A}^0 = 1,08\text{A}^0$.

Như vậy khi tạo thành phân tử hydro đã có sự xen phủ nhau giữa hai obitan 1s của hai nguyên tử hydro.

Các công trình nghiên cứu đã chứng tỏ rằng, sự xen phủ giữa hai nguyên tử càng nhiều, độ dài liên kết càng ngắn, liên kết càng bền, càng khó bị phá vỡ. Song, độ dài liên kết không phải là đại lượng cơ bản để đánh giá sự bền vững của một liên kết hoá học.

- Độ phân cực của liên kết

Trong liên kết cộng hoá trị, nếu obitan phân tử có cấu tạo cân đối, nghĩa là mật độ điện tử của obitan phân tử phân bố đều giữa hai hạt nhân, trọng tâm điện tích dương và âm trùng nhau thì liên kết là không phân cực.

Liên kết cộng hoá trị không phân cực chỉ tạo thành giữa hai nguyên tử của cùng một nguyên tố. Thí dụ, liên kết H- H trong phân tử H_2 , liên kết Cl- Cl trong phân tử Cl_2 , liên kết C- C trong phân tử CH_3-CH_3 và $\text{CCl}_3-\text{CCl}_3$...là những liên kết cộng hoá trị không phân cực.

Trong trường hợp nếu obitan phân tử có cấu tạo không cân đối, nghĩa là mật độ điện tử của obitan phân tử lệch về phía một trong hai nguyên tử thì liên kết cộng hoá trị đó là phân cực.

Liên kết cộng hoá trị phân cực tạo thành do các nguyên tử có độ âm điện khác nhau liên kết với nhau. Khi ấy, mật độ điện tử của orbital phân tử sẽ lệch về phía nguyên tử nào có độ âm điện lớn hơn, làm cho nguyên tử đó giàu điện tử hơn, tức nó mang một phần điện tích âm (kí hiệu δ^-). Ngược lại, nguyên tử kia nghèo điện tử hơn, mang một phần điện tích dương (kí hiệu δ^+). Như vậy, trọng tâm điện tích dương và âm không trùng nhau, mà cách nhau một khoảng l nào đó. Thí dụ, trong liên kết C- F, flo có độ âm điện là 4, còn của cacbon là 2,5, nghĩa là flo có độ âm điện lớn hơn, liên kết C- F bị phân cực về phía nguyên tử flo, flo mang một phần điện tích âm, còn cacbon mang một phần điện tích dương:

Để đặc trưng cho liên kết cộng hoá trị phân cực người ta dùng đại lượng mômen lưỡng cực, kí hiệu là μ . Mômen được tính bằng công thức:

$$\mu = e.l$$

e là điện tích điện tử

l là độ dài lưỡng cực (khoảng cách giữa các trọng tâm điện tích dương và âm)

Đơn vị của mômen lưỡng cực là đơbai (D) hay culong.met (C.m), $1\text{C.m} = 3.10^{29}\text{D}$.

Thí dụ, mômen lưỡng cực μ của một vài liên kết như sau: $\mu_{\text{C-C}} = 0$, $\mu_{\text{C-H}} = 0,4\text{D}$, $\mu_{\text{C-N}} = 1,2\text{D}$, $\mu_{\text{C-O}} = 1,6\text{D}$, $\mu_{\text{C-Cl}} = 2,3\text{D}$. Mômen lưỡng cực đặc trưng cho độ phân cực của liên kết cộng hoá trị. Liên kết không phân cực có $\mu = 0$, liên kết phân cực có $\mu \neq 0$. Mômen lưỡng cực càng lớn liên kết càng phân cực và ngược lại. Nói chung, liên kết càng phân cực, càng kém bền, càng dễ bị phá vỡ trong quá trình tham gia phản ứng. Song, cũng có khá nhiều trường hợp ngoại lệ. Trong những trường hợp đó, người ta phải xét tới độ “khả phân cực” của liên kết hay đúng hơn là xét tới năng lượng liên kết.

Độ phân cực của liên kết quyết định trước hết bởi độ âm điện của các nguyên tử liên kết với nhau. Hai nguyên tử có độ âm điện chênh lệch nhau càng lớn liên kết với nhau thì liên kết ấy càng phân cực và ngược lại.

Cần chú ý thêm rằng, đại lượng mômen lưỡng cực không phải là đại lượng cố định mà nó thay đổi do ảnh hưởng của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử trong phân tử, ảnh hưởng của môi trường. Độ phân cực của liên kết C- H còn phụ thuộc vào trạng thái lai hoá của nguyên tử cacbon.

Thí dụ, $\mu_{\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}} = 0,307\text{D}$ (metan), $\mu_{\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}} = 0,629\text{D}$ (etylen), $\mu_{\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}} = 0,754\text{D}$ (axetilen)

2.2. NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT

Trong quá trình hình thành phân tử các chất từ các nguyên tử tự do có sự giải phóng năng lượng. Năng lượng đó gọi là năng lượng nguyên tử và được tính bằng Kcal/mol.

Vậy năng lượng nguyên tử hình thành phân tử là năng lượng giải phóng ra khi hình thành một phân tử gam chất từ các nguyên tử tự do ở điều kiện tiêu chuẩn.

Thí dụ, khi tạo thành một phân tử gam HCl từ các nguyên tử tự do H và Cl giải phóng ra một năng lượng 102 Kcal/mol, nên năng lượng nguyên tử hình thành phân tử bằng 102 Kcal/mol.

Đối với phân tử hai nguyên tử thì năng lượng nguyên tử hình thành phân tử cũng chính là năng lượng liên kết.

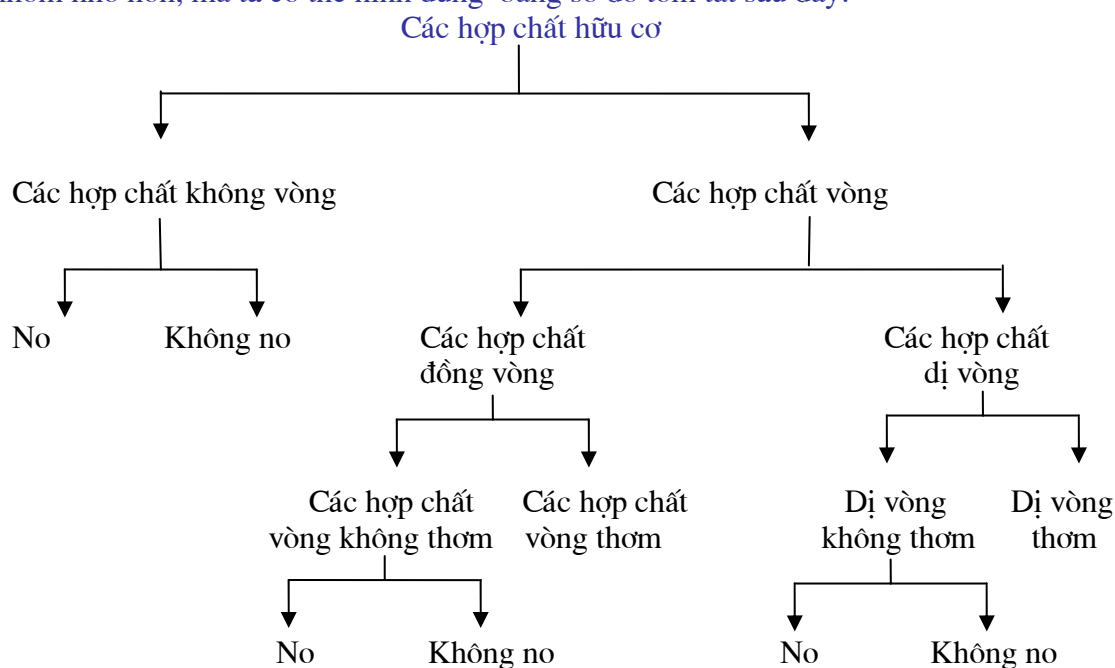
Vậy năng lượng liên kết chính là năng lượng cần thiết để phá vỡ liên kết đó. Năng lượng liên kết càng nhỏ, liên kết càng kém bền, càng dễ bị phá vỡ và ngược lại.

Đối với phân tử nhiều nguyên tử như CH₄, C₂H₆... người ta dùng khái niệm năng lượng liên kết trung bình bởi vì trong phân tử nhiều nguyên tử dù rằng gồm những liên kết giống nhau, các liên kết đó vẫn có năng lượng liên kết khác nhau tùy theo thứ tự hình thành trước hoặc sau. Thí dụ, trong phân tử metan (CH₄) có 4 liên kết C-H. Liên kết thứ nhất có năng lượng 102 Kcal/mol, liên kết thứ hai là 83 Kcal/mol, liên kết thứ ba là 128 Kcal/mol, liên kết thứ tư là 80 Kcal/mol. Do vậy năng lượng nguyên tử hình thành phân tử CH₄ là 102 + 83 + 128 + 80 = 393 Kcal/mol. Năng lượng liên kết trung bình của liên kết C- H là 393:4 = 98,25 Kcal/mol.

3. PHÂN LOẠI CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ VÀ PHẢN ỨNG HỮU CƠ

3.1. PHÂN LOẠI CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ

Theo cách phân loại phổ biến nhất, các hợp chất hữu cơ được phân thành dãy các hợp chất không vòng và dãy các hợp chất vòng. Mỗi dãy lại được phân chia thành những nhóm và những phân nhóm nhỏ hơn, mà ta có thể hình dung bằng sơ đồ tóm tắt sau đây:



Hệ thống phân loại trên đây lấy hydrocacbon hoặc hợp chất dị vòng đơn giản nhất làm hợp chất cơ sở. Nếu ta thay thế nguyên tử hydro của hợp chất cơ sở đó bằng một nguyên tử hoặc nhóm

nguyên tử khác ta sẽ được các hợp chất có nhóm định chức. Mỗi nhóm định chức này lại được chia thành các phân nhóm theo mạch không vòng, mạch vòng...

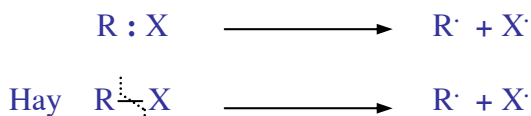
3.2. PHÂN LOẠI CÁC PHẢN ỨNG HỮU CƠ

Các phản ứng hữu cơ được phân loại theo nhiều cách khác nhau: Theo đặc điểm của sự biến đổi liên kết, theo đặc điểm của tác nhân phản ứng, theo số lượng các tiểu phân tham gia vào giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng, theo hướng của phản ứng hoặc phối hợp tất cả các cách phân loại nói trên.

a. Phân loại theo đặc điểm của sự biến đổi liên kết

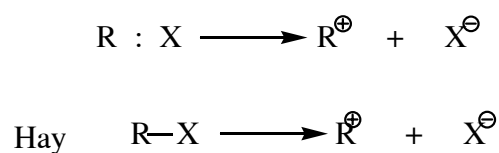
Các phản ứng hữu cơ thông thường xảy ra bằng cách làm đứt liên kết cộng hoá trị cũ và tạo thành liên kết cộng hoá trị mới. Một liên kết cộng hoá trị có thể bị đứt theo hai cách khác nhau.

Theo cách thứ nhất, sau khi liên kết cộng hoá trị bị đứt mỗi nguyên tử đem theo nó một electron của đôi electron liên kết. Khi đó trong môi trường phản ứng xuất hiện những gốc tự do hay nguyên tử hoạt động.



Cách đứt như vậy được gọi là đứt đối xứng hay đồng li và phản ứng tương ứng được gọi là phản ứng đồng li hay phản ứng gốc tự do.

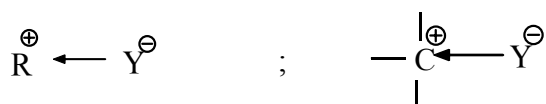
Theo cách thứ hai, sau khi liên kết cộng hoá trị bị đứt thì đôi electron liên kết ở lại một nguyên tử, còn nguyên tử kia không đem theo electron liên kết nào.



Đó chính là cách đứt không đối xứng hay dị li và phản ứng xảy ra trong trường hợp này là phản ứng dị li hay phản ứng ion.

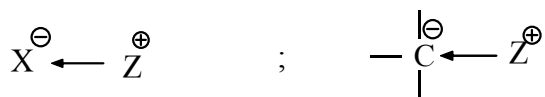
b. Phân loại theo đặc điểm của tác nhân phản ứng

Những tác nhân phản ứng (Y^-) là các anion, các phân tử trung hoà trong đó có nguyên tử còn cặp electron tự do có thể cho đi một cách dễ dàng, một số phân tử có chứa electron π có ái lực mạnh đối với trung tâm mang điện tích dương.



Những tác nhân như vậy được gọi là các tác nhân nucleophin (tác nhân ái nhân). Phản ứng xảy ra với sự tham gia của các tác nhân nucleophin gọi là phản ứng nucleophin.

Các tác nhân là những ion dương, những phân tử có chứa nguyên tử không có bát tử đầy đủ (axit liuyt), các lưỡng cực hoặc phân tử bị phân cực dưới ảnh hưởng của môi trường phản ứng thường có ái lực đối với trung tâm mang điện tích âm.

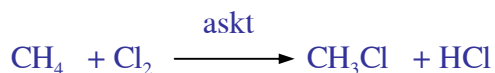


Đó là các tác nhân electrophin (tác nhân ái điện tử). Phản ứng xảy ra với sự tham gia của tác nhân electrophin được gọi là phản ứng electrophin.

c. Phân loại theo hướng của phản ứng

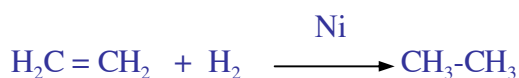
Theo cách này người ta chia các phản ứng hữu cơ thành phản ứng thế, phản ứng cộng hợp và phản ứng tách.

Phản ứng thế (kí hiệu là S) là phản ứng trong đó một nguyên tử hay một nhóm nguyên tử trong phân tử này được thay thế bằng một nguyên tử hay một nhóm nguyên tử khác. Thí dụ, phản ứng:

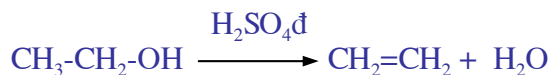


Ở đây một nguyên tử hydro trong phân tử metan đã được thay thế bằng nguyên tử clo.

Phản ứng cộng hợp (kí hiệu là A) là phản ứng trong đó hai hay nhiều phân tử kết hợp với nhau để tạo thành phân tử mới. Thí dụ, phản ứng cộng hợp phân tử hydro vào phân tử etylen để tạo thành etan.



Phản ứng tách (kí hiệu là E) là phản ứng trong đó một phân tử bị loại đi một số nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử để tạo thành hợp chất mới có nối kép. Thí dụ, phản ứng loại nước của ancol etylic để tạo thành etylen.



Trong các loại phản ứng nói trên, tùy thuộc vào đặc điểm của tác nhân phản ứng chúng còn có thể được phân chia chi tiết và cụ thể hơn. Chẳng hạn, phản ứng thế có thể gồm phản ứng thế gốc (S_R), phản ứng thế electrophin (S_E), phản ứng thế nucleophin (S_N).

Cần chú ý thêm rằng, trong quá trình phản ứng của cả ba loại phản ứng trên đều có thể xảy ra sự đổi chỗ một nguyên tử hay một nhóm nguyên tử trong phân tử được gọi là “sự chuyển vị”. Sự chuyển vị cũng có thể được coi là loại phản ứng thứ tư.

d. Phân loại theo số lượng tiểu phân tham gia vào giai đoạn quyết định vận tốc của phản ứng

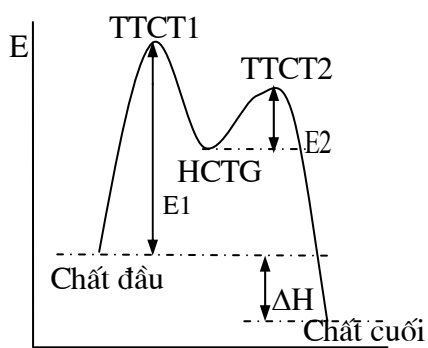
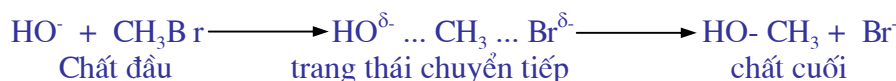
Theo cách phân loại này ta phân biệt thành phản ứng đơn phân tử, phản ứng lưỡng phân tử, phản ứng tam phân tử và phản ứng đa phân tử.

4. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

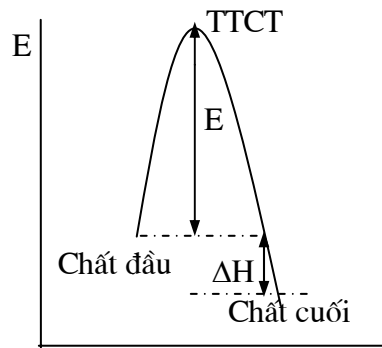
Cơ chế phản ứng là con đường chi tiết mà phản ứng diễn ra từ chất đầu đến chất cuối qua các hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp.

Hợp chất trung gian (hay sản phẩm trung gian) là các gốc tự do hay các ion ứng với các cực tiểu năng lượng, còn trạng thái chuyển tiếp (hay phức hoạt động) là trạng thái có năng lượng cực đại của hệ phân tử trước khi phản ứng.

Thí dụ:



Tiến trình phản ứng



Tiến trình phản ứng

E là năng lượng hoạt hóa, ΔH là hiệu ứng nhiệt của phản ứng trong điều kiện đẳng áp. Phản ứng xảy ra khi ΔH < 0.

5. CẤU TRÚC PHÂN TỬ HỢP CHẤT HỮU CƠ

Trong hoá học hữu cơ ta thường gặp nhiều hợp chất khác nhau về tính chất, song lại có cùng một công thức phân tử. Hiện tượng một công thức phân tử ứng với hai hoặc nhiều hợp chất khác nhau được gọi là hiện tượng đồng phân. Hiện tượng đồng phân đã được giải thích trên cơ sở thuyết cấu tạo hoá học của nhà bác học Nga A. M. Butlêrôp. Do có hiện tượng đồng phân mà số lượng các hợp chất hữu cơ được tìm thấy tăng lên gấp bội. Có hiện tượng đồng phân là do các chất có cấu trúc khác nhau.

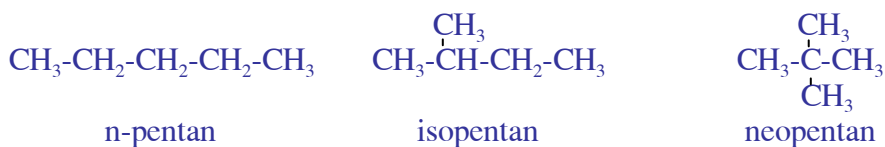
Người ta đã biết rất nhiều loại đồng phân khác nhau, nhưng chung quy lại dựa vào các đặc điểm về cấu trúc ta có thể phân chúng thành hai loại chính, đó là đồng phân cấu tạo (đồng phân mặt phẳng) và đồng phân không gian (đồng phân lập thể).

5.1. ĐỒNG PHÂN CẤU TẠO

Các đồng phân cấu tạo phân biệt nhau về trật tự sắp xếp của các nguyên tử trong phân tử hoặc về loại liên kết giữa các nguyên tử, tức là phân biệt nhau về mặt cấu tạo. Sau đây là một số đồng phân cấu tạo chủ yếu.

a. Đồng phân mạch cacbon

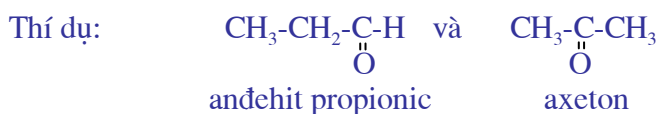
Các đồng phân loại này phân biệt nhau về cách sắp xếp các nguyên tử cacbon trong mạch. Thí dụ, n-pentan; isopentan và neopentan đều có công thức phân tử là C_5H_{12} , nhưng có cấu tạo mạch cacbon khác nhau:



Số đồng phân mạch cacbon tăng lên rất nhanh theo số nguyên tử cacbon có trong phân tử. Thí dụ, butan C_4H_{10} có 2 đồng phân, heptan C_7H_{16} có 9 đồng phân, decan $C_{10}H_{22}$ có 159 đồng phân, tridecan $C_{13}H_{28}$ có 803 đồng phân, tricontan $C_{30}H_{62}$ có 411846763 đồng phân ...

b. Đồng phân nhóm định chức

Các đồng phân nhóm định chức có cùng thành phần phân tử, nhưng khác nhau về nhóm định chức.



Hai chất này cùng có thành phần phân tử C_3H_6O , nhưng có nhóm định chức khác nhau. Nhóm định chức của anđehit propionic là $-CH=O$, còn của axeton là $>C=O$. Anđehit propionic có điểm sôi ở $50^\circ C$, tham gia được phản ứng tráng bạc và phản ứng với thuốc thử Phêlinh. Axeton sôi ở $40^\circ C$, không tham gia được phản ứng tráng bạc cũng như phản ứng với thuốc thử Phêlinh.

c. Đồng phân vị trí nhóm định chức

Các đồng phân loại này có cùng thành phần phân tử, cùng nhóm định chức, nhưng phân biệt nhau về vị trí của nhóm định chức trong mạch cacbon.

Thí dụ:



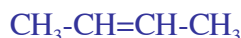
propan-1-ol

propan-2-ol

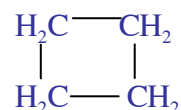
Hai đồng phân này có cùng thành phần phân tử C_3H_8O , cùng nhóm định chức rượu (nhóm -OH), nhưng vị trí của nhóm -OH trong mạch cacbon khác nhau.

d. Đồng phân liên kết

Các đồng phân này phân biệt nhau về loại liên kết giữa các nguyên tử cacbon. Thí dụ, buten-2 và xiclôbutan.



But-2-en

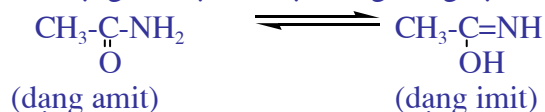


xiclobutan

Trong phân tử hai đồng phân này các nguyên tử cacbon liên kết với nhau theo các cách khác nhau.

Ngoài bốn loại đồng phân cấu tạo chính trên đây, hiện tượng hổ biến hay hiện tượng tautome là hiện tượng tự chuyển hoá qua lại giữa hai dạng đồng phân không bền cũng được xếp vào một loại của đồng phân cấu tạo.

Thí dụ, hai dạng cấu tạo tồn tại trong dung dịch của axetamid:



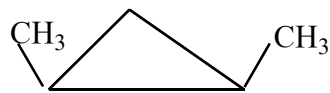
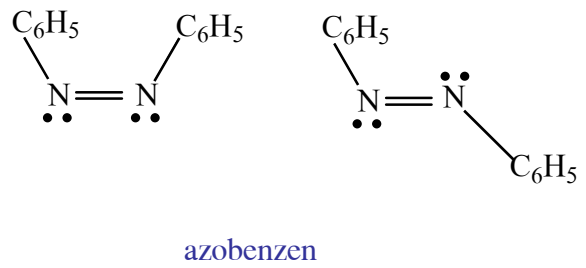
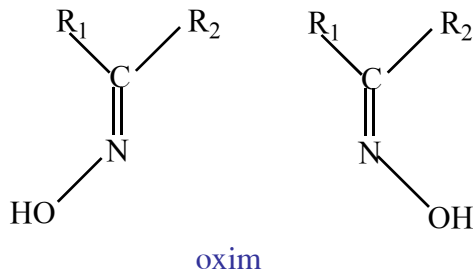
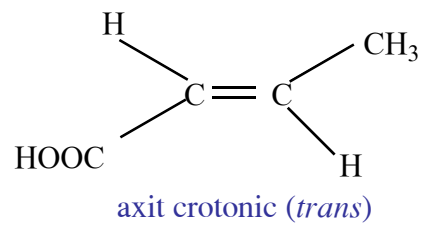
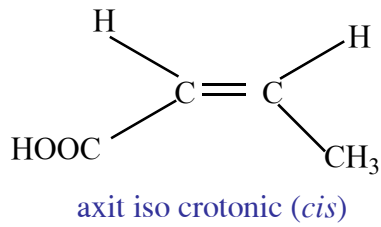
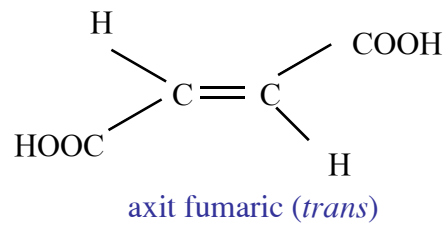
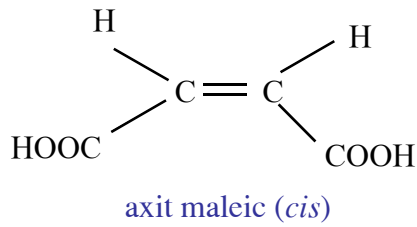
5.2. ĐỒNG PHÂN KHÔNG GIAN

Các đồng phân không gian có cùng thành phần phân tử, cùng một cấu tạo, nhưng khác nhau về sự phân bố không gian của các nguyên tử hoặc các nhóm nguyên tử trong phân tử. Hai loại đồng phân không gian chính là đồng phân hình học và đồng phân quang học. Ở hai loại này các chất đồng phân phân biệt nhau về “cấu hình”, tức là sự phân biệt trong không gian của các nguyên tử hay các nhóm nguyên tử xung quanh phân “cứng nhắc” hoặc phân “không trùng với ảnh” của phân tử. Ngoài ra, các đồng phân cấu dạng cũng có thể được coi là loại đồng phân không gian thứ ba. Tất cả các loại đồng phân không gian này nhiều khi xuất hiện xen kẽ nhau.

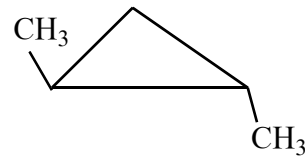
a. Đồng phân hình học

Nếu có hai nguyên tử nối với nhau bằng một liên kết cộng hoá trị “cứng nhắc”, nghĩa là không có sự quay của hai phần phân tử quanh trục nối của hai nguyên tử này thì hai nhóm thế nối với chúng có thể có những cách phân bố không gian khác nhau: Nếu chúng ở cùng phía đối với nhau ta gọi là đồng phân cis, khác phía là đồng phân trans.

Dựa trên cơ sở đó, đồng phân hình học thường có ở các hợp chất có nối đôi cacbon-cacbon, nối đôi giữa cacbon và một số dị tố nào đó hoặc giữa các dị tố với nhau và ở các hợp chất mạch vòng. Đó là những phân cứng nhắc, làm cho các nhóm thế nối với chúng không có khả năng quay tự do. Sau đây là một số thí dụ:



cis-1,2-đimetylxiclopropan



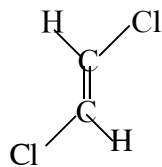
trans-1,2-đimetyl xiclopropan

Các đồng phân hình học khác nhau rõ rệt về tính chất vật lí và hoá học.

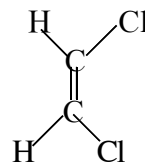
Để phân biệt các đồng phân dạng *cis* và dạng *trans* người ta có thể căn cứ vào:

- Mômen lưỡng cực: mômen lưỡng cực của đồng phân dạng *cis* luôn luôn lớn hơn mômen lưỡng cực của dạng *trans*.

Thí dụ, phân tử 1,2-đicloeten:



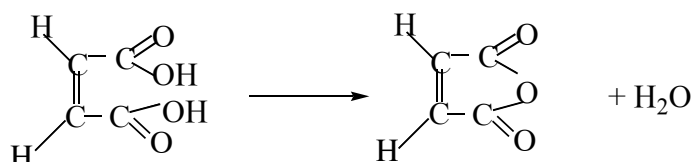
trans-1,2-đicloeten
 $\mu = 0$



cis-1,2-đicloeten
 $\mu = 1,89D$

- Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, tỉ khối khác nhau. Chẳng hạn, *cis*-1,2-đicloeten sôi ở 60,8⁰C, tỉ trọng là 1,283, còn *trans*- 1,2-đicloeten sôi ở 47,9⁰C và tỉ trọng là 1,256.
- Khả năng tham gia phản ứng hoá học của đồng phân dạng *cis* thường mạnh hơn đồng phân dạng *trans*.

Thí dụ, axit maleic (dạng *cis*) dễ dàng tham gia phản ứng loại nước để tạo thành anhidrit maleic.

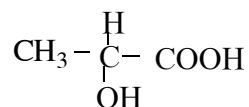


trong khi đó dạng *trans* (axit fumaric) không thể tham gia phản ứng này.

b. Đồng phân quang học

Điều kiện cần và đủ để xuất hiện đồng phân quang học ở các hợp chất hữu cơ là phân tử của chúng phải có các trung tâm bất đối xứng. Trung tâm bất đối xứng phổ biến nhất đối với các hợp chất hữu cơ là nguyên tử cacbon bất đối, tức là nguyên tử cacbon mà bốn hoá trị của nó được liên kết với bốn nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử hoàn toàn khác nhau.

Thí dụ: Trong phân tử axit lactic:

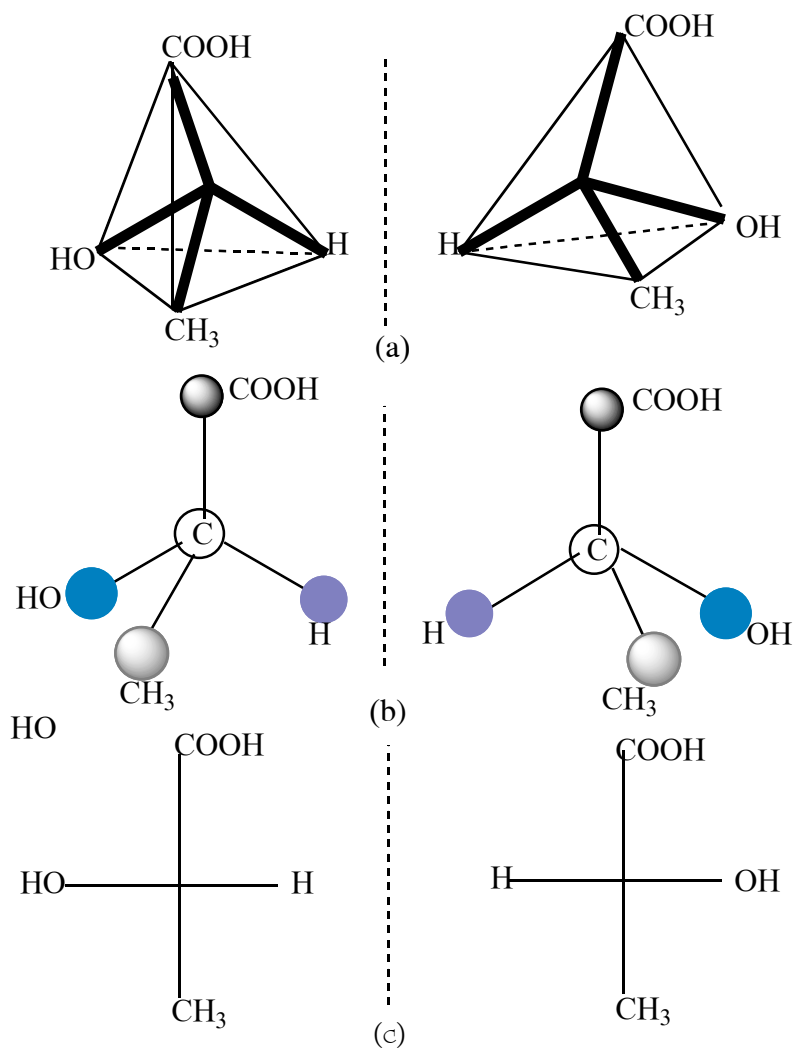


Nguyên tử C₂ được liên kết với các nguyên tử và nhóm nguyên tử -H, -OH, -CH₃, -COOH hoàn toàn khác nhau, do vậy C₂ là nguyên tử cacbon bất đối.

Người ta kí hiệu nguyên tử cacbon bất đối là C*.

Những phân tử hợp chất hữu cơ có chứa nguyên tử cacbon bất đối có thể tồn tại ở những cấu hình không gian khác nhau và để biểu diễn chúng người ta có thể dùng các kiểu mô hình hoặc công thức khác nhau, phổ biến nhất là các mô hình tứ diện, mô hình quả cầu và đặc biệt là công thức chiếu Fisor (Fisher)..

Phân tử axit lactic trên đây có hai cấu hình không gian đối xứng nhau qua mặt phẳng gương.



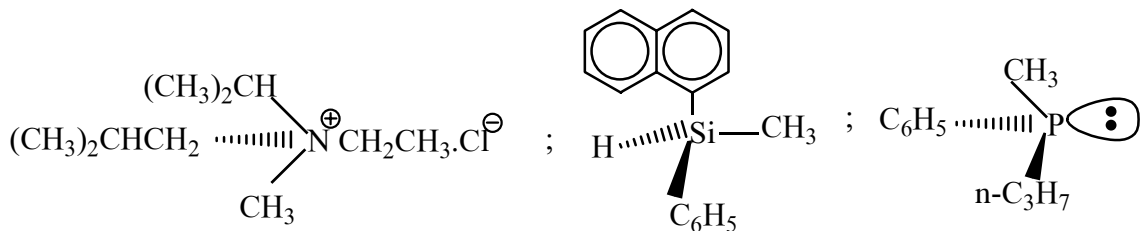
Cấu hình không gian của axit lactic

- a) Mô hình tứ diện
- b) Mô hình khối cầu và thanh nối
- c) Công thức chiếu Fiso

Hai cấu hình này trông chúng rất giống nhau, song không bao giờ có thể trùng khít lên nhau được, mà chúng luôn luôn đối xứng nhau như vật và ảnh trong gương, như bàn tay trái và bàn tay phải, như hai chiếc giày của một đôi... Khi ở trạng thái lỏng, khí hoặc trong dung dịch chúng đều có khả năng làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực. Góc quay đối với cả hai dạng đều bằng nhau về giá trị tuyệt đối, nhưng hướng quay thì đối lập nhau. Người ta gọi đó là những đồng phân quang học.

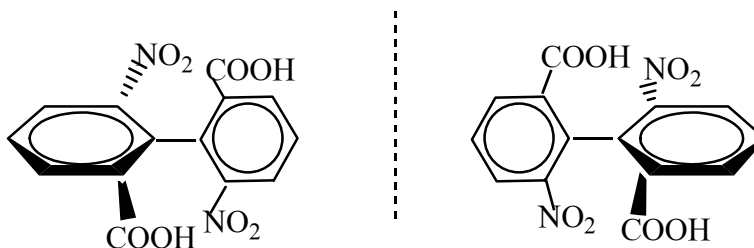
Vậy, đồng phân quang học là những chất có cùng thành phần phân tử, có cùng cấu tạo, nhưng có cấu hình không gian khác nhau do đó có khả năng làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực khác nhau.

Ngoài nguyên tử cacbon, còn một số nguyên tử khác như nitơ, photpho, silic cũng có thể đóng vai trò trung tâm bất đối xứng. Chẳng hạn, người ta đã phân lập được các muối amoni, các hợp chất silic và các photphin quang hoạt của các hợp chất sau đây:



Tính quang hoạt còn được tìm thấy ở cả một số trường hợp phân tử không trùng với ảnh mà không có các trung tâm bất đối xứng.

Thí dụ: axit 6,6'- đinitro điphenic



Hai đồng phân quang học có trị số tuyệt đối của góc quay cực bằng nhau nhưng khác dấu được gọi là hai chất nghịch quang và chúng tạo thành một cặp nghịch quang.

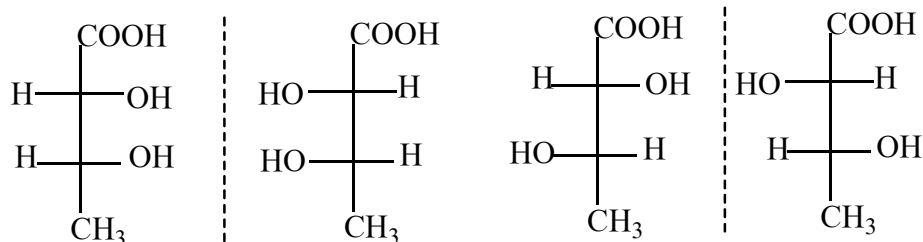
Trong tự nhiên và trong các phản ứng tổng hợp nhiều khi người ta nhận được các đồng phân đối quang cùng với nhau. Một tập hợp gồm các lượng bằng nhau của các đồng phân quay phải và đồng phân quay trái gọi là biến thể raxemic. Ở trạng thái rắn ta còn phân biệt hỗn hợp raxemic và hợp chất raxemic. Hỗn hợp raxemic là một hỗn hợp với lượng bằng nhau các tinh thể của dạng quay phải và dạng quay trái, khi hình thành tinh thể từ một dung dịch biến thể raxemic thì các dạng này kết tinh riêng rẽ. Trái lại, khi hình thành hợp chất raxemic thì các phân tử nghịch quang kết hợp từng đôi một thành tế bào cơ bản của tinh thể, trong tế bào này luôn có một lượng bằng nhau của các đồng phân quay phải và quay trái.

Trong trường hợp phân tử có nhiều trung tâm bất đối xứng thì số đồng phân quang học tăng lên rất nhanh. Chẳng hạn, với phân tử có n nguyên tử cacbon bất đối khác nhau thì số đồng phân quang học là 2^n , số cặp nghịch quang và số biến thể raxemic sẽ là 2^{n-1} . Tuy nhiên, nếu có những trung tâm bất đối xứng giống nhau trong phân tử thì số đồng phân quang học, cũng như số cặp nghịch quang và số biến thể raxemic sẽ ít hơn so với cách tính trên.

Thí dụ, phân tử α, β -đihydroxybutyric.



Trong phân tử của nó có hai nguyên tử cacbon bất đối, do vậy sẽ có 4 đồng phân quang học, tạo thành hai cặp nghịch quang và hai biến thể racemic. Công thức chiếu Fisor của các đồng phân quang học đó như sau:

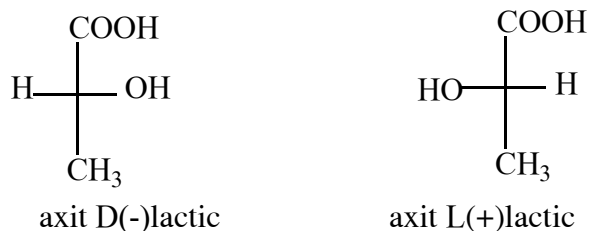


Căn cứ vào cấu hình, các chất hoạt quang có thể được chia thành hai dãy lớn: Dãy D và dãy L. Đó là những kí hiệu dùng để chỉ cấu hình của phân tử chất hoạt quang. Căn cứ để xếp một chất hoạt quang nào đó vào dãy D hay dãy L là các cấu hình chuẩn của phân tử glixerandehit. Phân tử glixerandehit có một C*, do đó có hai cấu hình không gian khác nhau, ứng với hai đồng phân quang học.



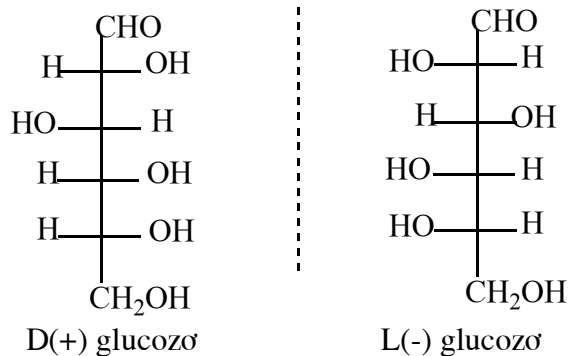
Những chất hoạt quang có 1 C*, nếu sự sắp xếp H và OH quanh nguyên tử C* giống sự sắp xếp của D-glixerandehit thì chất đó thuộc dãy D, nếu sự sắp xếp đó giống L-glixerandehit thì thuộc dãy L.

Thí dụ:



Đối với những chất có nhiều nguyên tử C* người ta cũng xếp tương tự, nhưng phải căn cứ vào cấu hình của nguyên tử C* xa nhóm chức, trong đó nguyên tử cacbon có chỉ số oxi hoá cao nhất.

Thí dụ:



Dấu (+), (-) trong các công thức chiếu là dùng để chỉ chiều quay của mặt phẳng ánh sáng phân cực.

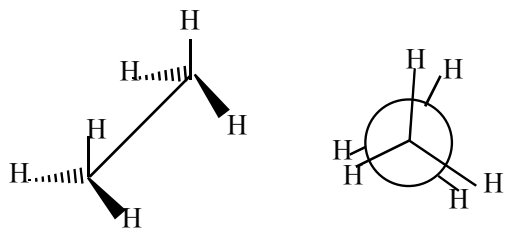
Trong các hợp chất khác, nhóm chuẩn có thể là SH, NH₂, X, CH₃.

Hiện tượng quang hoạt rất phổ biến trong các hợp chất hữu cơ, đặc biệt trong các hợp chất tự nhiên và có ý nghĩa sinh học rất lớn. Trong tự nhiên, có nhiều chất (gluxit, axit amin, protein, ankaloit...) là những chất quang hoạt.

c. Cấu dạng

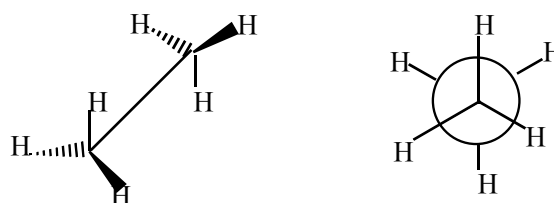
Khái niệm các cấu dạng hay còn gọi là các hình thể của một phân tử dùng để chỉ các dạng cấu trúc không gian của nó chỉ phân biệt nhau do quay quanh một liên kết đơn và không thể đưa về trùng khít lên nhau. Chẳng hạn, ở phân tử etan, hai nhóm metyl có thể quay quanh trục liên kết carbon-carbon và do đó phân tử có thể có vô số cấu dạng khác nhau, trong đó hai cấu dạng điển hình là cấu dạng che khuất và cấu dạng xen kẽ. Để biểu diễn các cấu dạng người ta dùng công thức phối cảnh hoặc thuận tiện hơn là công thức Niemen.

Cấu dạng che khuất:



công thức phối cảnh công thức Niemen

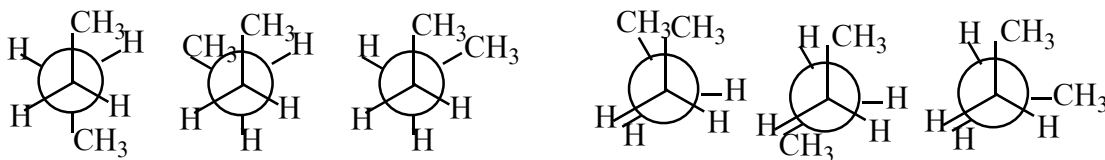
Cấu dạng xen kẽ:



công thức phối cảnh công thức Niemen

Ở cấu dạng che khuất, các nguyên tử hydro của hai nhóm metyl che khuất nhau. Ở cấu dạng xen kẽ, các nguyên tử hydro của hai nhóm metyl ở vào chỗ trống của nhau. Cấu dạng xen kẽ bền hơn cấu dạng che khuất, hiệu số năng lượng giữa hai dạng này là 2,8 kcal/mol.

Ở các dẫn xuất thế 1,2 của etan ta cũng xét tương tự. Tuy nhiên, số cấu dạng điển hình ở đây không phải là hai, mà là sáu, trong đó có ba là dạng xen kẽ và ba là dạng che khuất. Thí dụ, ở n-butan ta có ba cấu dạng xen kẽ và ba cấu dạng che khuất như sau:



dạng đối (anti)

các dạng lệch

dạng khuất

các dạng nửa khuất

Các dạng lệch và nửa khuất ở mức năng lượng như nhau. Cấu dạng ưu tiên là cấu dạng đối. Cấu dạng này bền hơn cấu dạng lệch 0,8 kcal/mol, bền hơn cấu dạng nửa khuất 3,4 kcal/mol và cấu dạng khuất khoảng 4,4 - 6,1 kcal/mol.

Ta gọi các cấu dạng có thể tồn tại bền vững là các đồng phân cấu dạng.

Các đồng phân cấu dạng thực tế có tồn tại và có thể nhận biết được thông qua việc khảo sát các tính chất vật lí và hoá học, song không thể phân lập được chúng riêng biệt bởi vì chúng rất dễ dàng chuyển hoá lẫn nhau qua việc quay quanh trục liên kết đơn.

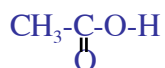
6. ẢNH HƯỞNG TƯƠNG HỖ GIỮA CÁC NGUYÊN TỬ VÀ NHÓM NGUYÊN TỬ TRONG PHÂN TỬ HỢP CHẤT HỮU CƠ

Vấn đề ảnh hưởng tương hỗ giữa các nguyên tử và nhóm nguyên tử trong phân tử hợp chất hữu cơ đã được nhà bác học Nga A. M. Butlêrôp trình bày trong thuyết “cấu tạo hoá học” năm 1861. Sau đó, Maccôpnhicôp đã phát triển thành học thuyết gọi là thuyết “ảnh hưởng tương hỗ giữa các nguyên tử và nhóm nguyên tử trong phân tử hợp chất hữu cơ”. Nội dung của học thuyết này được trình bày dưới dạng một số “hiệu ứng” điện tử sau đây.

6.1. HIỆU ỨNG CẢM ỨNG

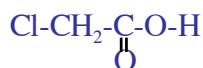
Để hiểu thế nào là hiệu ứng cảm ứng, trước hết chúng ta xét một số thí dụ sau đây.

Thí dụ 1, so sánh mức độ linh động của nguyên tử hydro trong nhóm hydroxyl của axit axetic và axit cloaxetic.



axit axetic

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

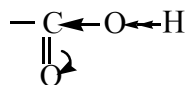


axit cloaxetic

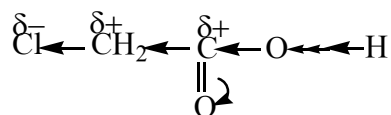
$$K_a = 155 \cdot 10^{-5}$$

Ở cả hai axit trên đều có nhóm cacboxyl (-COOH). Trong nhóm này liên kết O-H vốn là liên kết phân cực về phía nguyên tử oxi do nó có độ âm điện lớn hơn. Mặt khác, nhóm cacboxyl (>C=O) cũng hút electron dùng chung trong liên kết C-O về phía mình, khiến cho nguyên tử oxi

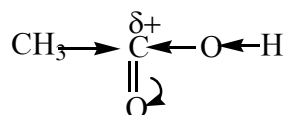
càng hút cặp electron dùng chung của liên kết O-H về phía nó mạnh hơn. Kết quả là liên kết O-H càng phân cực mạnh và nguyên tử H trong nhóm -OH trở nên linh động. Ta có thể biểu diễn quá trình đó như sau:



Qua hằng số Ka ta thấy tính axit của axit cloaxetic mạnh hơn rất nhiều so với axit axetic. Nói một cách khác, nguyên tử H trong nhóm OH của axit cloaxetic linh động hơn của axit axetic. Nguyên nhân của điều đó được giải thích như sau: Trong phân tử axit cloaxetic, nhóm cacboxyl được liên kết trực tiếp với nhóm -CH₂Cl, do ảnh hưởng của nguyên tử clo có độ âm điện lớn mà liên kết C-Cl bị phân cực về phía nguyên tử clo. Nhờ sự phân cực này mà nguyên tử clo mang phần điện tích âm (kí hiệu δ⁻), nguyên tử cacbon trong nhóm CH₂ mang phần điện tích dương (kí hiệu δ⁺), nguyên tử cacbon này lại hút cặp electron dùng chung giữa nó và nguyên tử cacbon trong nhóm cacboxyl về phía nó, từ đó gây ảnh hưởng tiếp theo và cuối cùng dẫn đến liên kết O-H trở nên rất phân cực.

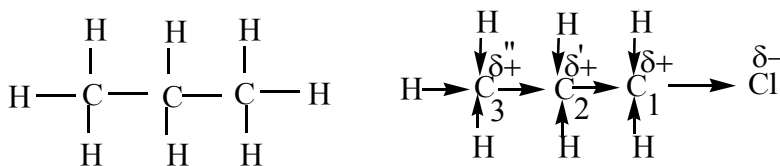


Ngược lại, trong phân tử axit axetic, nhóm cacboxyl liên kết với nhóm methyl (-CH₃). Người ta đã chứng minh được rằng nhóm methyl có khả năng đẩy lùi cặp electron ra xa mình. Trong trường hợp đó nhóm methyl trung hoà bớt phần điện tích dương của nguyên tử cacbon trong nhóm cacboxyl, từ đó gây ảnh hưởng tiếp theo làm giảm bớt sự phân cực của liên kết O-H.



Ảnh hưởng của nguyên tử clo và nhóm methyl theo kiểu như vậy được gọi là hiệu ứng cảm ứng. Nguyên tử clo và nhóm methyl là những trung tâm gây nên hiệu ứng cảm ứng.

Thí dụ 2, xét hai phân tử propan và n-propyl clorua ta thấy rằng, khác với propan, phân tử n-propyl clorua có liên kết C₁-Cl bị phân cực mạnh về phía nguyên tử clo là nguyên tử có độ âm điện lớn hơn.



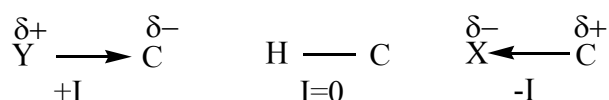
Do đó nguyên tử clo mang một phần điện tích âm, còn nguyên tử C₁ mang một phần điện tích dương. Vì nguyên tử C₁ mang một phần điện tích dương nên liên kết C₁-C₂ cũng bị phân cực về phía C₁, rồi đến liên kết C₂-C₃ cũng bị phân cực về phía C₂, mặc dù sự phân cực đã yếu hơn

nhiều. Sự phân cực cũng xảy ra ở cả các liên kết C-H trong phân tử. Kết quả chung là phân tử n-propyl clorua là phân tử phân cực.

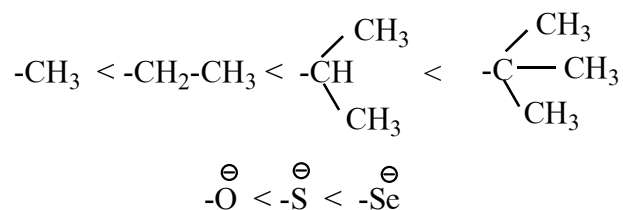
Từ những thí dụ trên ta có thể hiểu về hiệu ứng cảm ứng như sau: Hiệu ứng cảm ứng là sự di chuyển mây electron dọc theo mạch cacbon dưới tác dụng hút hoặc đẩy của các nguyên tử thế hay nhóm thế; hay hiệu ứng cảm ứng là sự phân cực lan truyền các liên kết liên tiếp theo mạch liên kết σ do sự phân cực của một liên kết nào đó.

Người ta thường dùng mũi tên thẳng (\rightarrow) để chỉ hướng lan truyền của hiệu ứng cảm ứng.

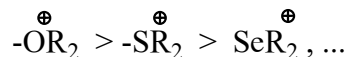
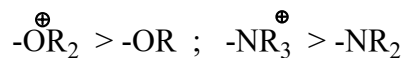
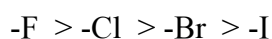
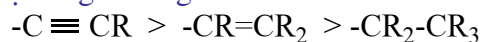
Hiệu ứng cảm ứng được kí hiệu bằng chữ I (Inductive effect). Nếu quy ước rằng trong liên kết σ (C-H), nguyên tử H có I=0 thì những nhóm thế có khả năng hút electron mạnh hơn H được coi là những nhóm có hiệu ứng cảm ứng âm (-I), còn những nhóm có khả năng đẩy electron mạnh hơn H là những nhóm có hiệu ứng cảm ứng dương (+I).



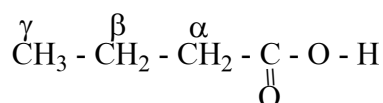
Hiệu ứng +I thường thấy ở các nhóm ankyll và các nhóm mang điện tích âm. Nhóm ankyll càng lớn, càng phân nhánh hiệu ứng +I càng lớn. Trong các nhóm mang điện tích âm, độ âm điện càng nhỏ hiệu ứng +I càng lớn.



Hiệu ứng -I thường thấy ở các nhóm không no, các nhóm mang điện tích dương và các nhóm ứng với những nguyên tố có độ âm điện lớn. Nói chung, các nhóm càng không no, có độ âm điện càng lớn thì hiệu ứng -I càng lớn.



Đặc tính quan trọng nhất của hiệu ứng cảm ứng là nó giảm rất nhanh khi mạch các liên kết σ kéo dài. Thí dụ, phân tử axit butyric:



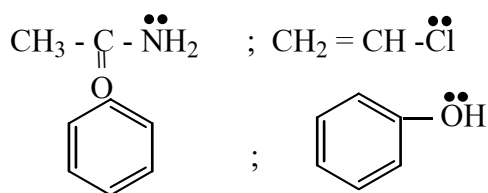
Nếu thay thế một nguyên tử H ở các vị trí α , β , γ bằng nguyên tử clo thì làm cho lực axit tăng lên. Nếu nguyên tử clo ở vị trí α lực axit tăng 92 lần, nếu ở vị trí β lực axit tăng 6 lần, còn nếu ở vị trí γ lực axit chỉ tăng có 2 lần so với lực axit của axit butyric.

6.2. HIỆU ỨNG LIÊN HỢP

Hiệu ứng liên hợp chỉ đặc trưng cho các phân tử có chứa hệ liên hợp.

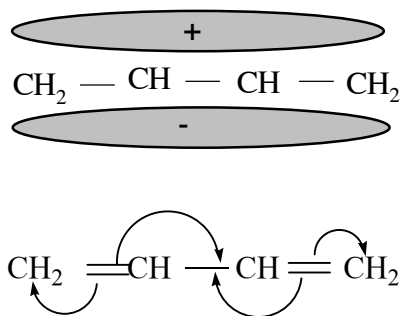
Phân tử có chứa hệ liên hợp là những phân tử trong đó có các liên kết bội luân phiên liên kết đơn (π - π) hoặc những phân tử trong đó còn nguyên tử hay nhóm nguyên tử có cặp electron không phân chia (cặp electron tự do, chưa tham gia liên kết) cách liên kết π bằng một liên kết đơn.

Thí dụ: Các phân tử sau đây có chứa hệ liên hợp:

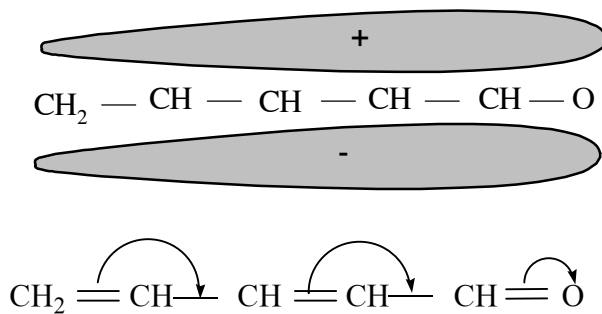


Ở các hệ liên hợp như vậy có một cơ chế chuyển dịch electron đặc trưng cho orbital phân tử của hệ liên hợp, khác hẳn cơ chế chuyển dịch cảm ứng ở trên. Để biểu diễn chiều chuyển dịch điện tử trong hệ liên hợp người ta dùng mũi tên cong.

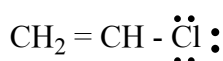
Thí dụ: Phân tử liên hợp but-1,3-đien ở trạng thái bình thường không phân cực, 4 electron p của 4 nguyên tử cacbon đã xen phủ lẫn nhau, pha hoà chung vào nhau để tạo thành một orbital phân tử π duy nhất giải tỏa đều trên cả 4 nguyên tử cacbon.



Nếu thay thế một nguyên tử H ở nhóm $-\text{CH}_2$ bằng nhóm $-\text{CHO}$ chẳng hạn thì nhóm này sẽ tham gia liên hợp với orbital phân tử π của butadien. Nhờ đặc tính phân cực sẵn có của nhóm $-\text{CHO}$, toàn bộ orbital phân tử π mới hình thành của phân tử bị dịch chuyển một phần về phía nguyên tử ôxi. Ta nói ở đây có hiệu ứng liên hợp π - π .



Một thí dụ khác, trong phân tử vinyl clorua:



Nguyên tử clo còn ba cặp electron p tự do chưa tham gia liên kết. Một trong ba cặp này có trục song song với trục của các electron tại vùng nối đôi, vì vậy chúng sẽ tham gia liên hợp với nhau để tạo thành obitan phân tử mới. Toàn bộ obitan phân tử mới này bị đẩy lệch về phía nguyên tử C_2 .



Hiệu ứng liên hợp trong trường hợp này là hiệu ứng liên hợp p- π .

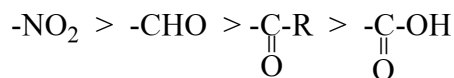
Vậy, hiệu ứng liên hợp là hiệu ứng dịch chuyển mây electron π trong hệ liên hợp dưới ảnh hưởng hút hoặc đẩy electron của các nhóm thế.

Hiệu ứng liên hợp được kí hiệu bằng chữ C (conjugate effect). Người ta cũng phân biệt hiệu ứng liên hợp thành hai loại: Hiệu ứng liên hợp âm (-C) và hiệu ứng liên hợp dương (+C).

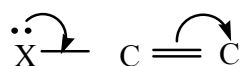
Những nhóm thế có khả năng hút electron gây ra hiệu ứng liên hợp âm, thường là những nhóm thế không no như các nhóm $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{NH}$... Hướng chuyển dịch electron trong hệ liên hợp có chứa nhóm với hiệu ứng -C được mô tả như sau:



Dãy nhóm thế sau đây gây ra hiệu ứng -C giảm dần:



Các nhóm thế có khả năng đẩy electron gây ra hiệu ứng liên hợp dương, đó là các nhóm thế có cặp electron p tự do như các halôgen (-X), $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, ... Hướng chuyển dịch electron theo hướng đi về phía liên kết π .

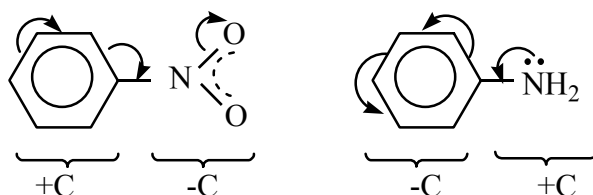


Dãy nhóm thế sau đây gây ra hiệu ứng +C giảm dần:



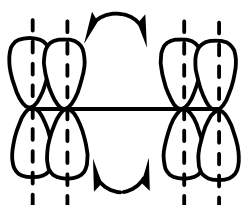
Ngoài những nhóm thế luôn luôn biểu hiện hiệu ứng -C hoặc +C, còn có một số nhóm có hiệu ứng liên hợp với chiều thay đổi tùy thuộc vào bản chất của nhóm thế liên kết với chúng. Đó là các nhóm như vinyl ($CH_2=CH-$), phenyl (C_6H_5-), etinyl ($CH \equiv C-$) ...

Thí dụ:

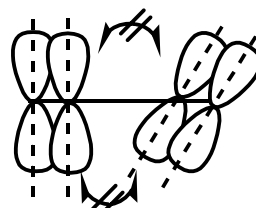


Một số nhóm thế như các halogen, $-NH_2$, $-OH$, vv... đồng thời gây hai hiệu ứng +C và -I ngược chiều nhau. Trong những trường hợp như vậy, nói chung +C > -I và hiệu ứng +C quyết định cả khả năng lẫn chiều hướng phản ứng. Riêng trường hợp các halogen, do có độ âm điện lớn nên $-I > +C$, hiệu ứng -I quyết định khả năng phản ứng, nhưng hiệu ứng +C quyết định chiều hướng của phản ứng.

Xét về đặc tính của hiệu ứng liên hợp người ta thấy rằng khác với hiệu ứng cảm ứng, hiệu ứng liên hợp chỉ thay đổi rất ít nếu tăng chiều dài mạch liên hợp. Đặc tính nữa là hiệu ứng liên hợp chỉ xuất hiện trên hệ liên hợp phẳng hay gần phẳng, tức là hệ liên hợp trong đó trục của các orbital π và p song song hay gần như song song với nhau.



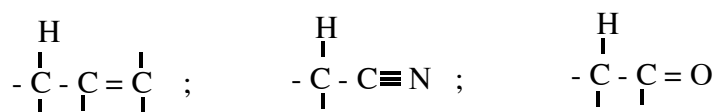
Hệ $\pi-\pi$ phẳng
xen phủ



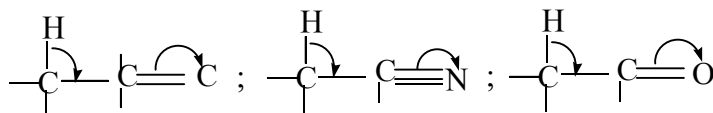
Hệ $\pi-\pi$ không phẳng
không xen phủ

6.3. HIỆU ỨNG SIÊU LIÊN HỢP

Trong hệ thống những phân tử có chứa những liên kết C-H đứng cách liên kết kép bởi liên kết đơn C-C như:



Ở những hệ thống như vậy có sự liên hợp giữa cặp electron π của liên kết kép với cặp electron σ của liên kết C-H (dùng mũi tên cong đi từ liên kết C-H đến liên kết C-C để chỉ sự liên hợp đó). Sự liên hợp như vậy được gọi là hiệu ứng siêu liên hợp hay hiệu ứng liên hợp σ - π .



Hiệu ứng siêu liên hợp được kí hiệu bằng chữ H (hyperconjugate effect). Hiệu ứng siêu liên hợp tăng theo số lượng liên kết C-H ở vị trí α của nhóm ankyt.



Trên đây chúng ta đã đề cập đến ba loại hiệu ứng chính thường được biểu hiện trong các hợp chất hữu cơ. Việc xem xét các hiệu ứng này cho phép ta tiên đoán được khả năng phản ứng và những chiều hướng chính sẽ xảy ra của các phản ứng hữu cơ, đồng thời còn cho phép giải thích được nhiều tính chất của các hợp chất hữu cơ. Vì vậy hiểu được chúng là rất cần thiết để nghiên cứu về các hợp chất hữu cơ và các phản ứng hữu cơ.

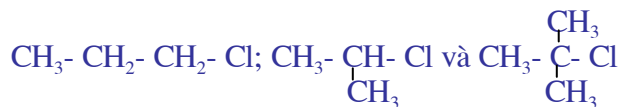
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Các loại đồng phân? Biểu diễn các đồng phân bằng công thức cấu tạo hoặc cấu hình không gian thích hợp.
2. Các loại hiệu ứng điện tử trong phân tử hợp chất hữu cơ. Ứng dụng của việc xét các hiệu ứng điện tử trong hoá học hữu cơ.
3. Viết công thức cấu tạo các đồng phân có thể có của các hợp chất có công thức phân tử C_6H_{12} ; C_4H_8 ; $C_2H_4O_2$; C_3H_6O .
4. Cấu hình không gian và gọi tên các đồng phân hình học của các hợp chất sau:
 But-2-en
 2-metylbut-2-enoic
 1,2- điclo xiclopropan
 But-2-endioic
5. Công thức chiếu Fisor và gọi tên các đồng phân quang học của các hợp chất sau:
 Axit lactic
 Alanin
 Anđehit glixeric
 Serin
 Glucozơ
 Fructozơ
6. So sánh tính linh động của nguyên tử H trong nhóm -OH của các hợp chất sau và giải thích bằng các hiệu ứng điện tử:



7. So sánh tính axit của các axit sau và giải thích:
 $HCOOH$; CH_3-CH_2-COOH ; $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ và $CH_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-COOH$

 $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$; $CH_2=CH-CH_2-COOH$ và $CH_3-CH=CH-COOH$
 CH_3-CH_2-COOH ; $CH_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-COOH$ và $\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}-CH_2-COOH$
8. So sánh sự phân cực của liên kết C-Cl giữa các hợp chất sau và giải thích.



9. Xét chiều phân cực của các liên kết π trong các hợp chất sau đây và giải thích.
 Pent-2-en
 2-metylbut-2-en
 Vinyl clorua
 Allyl clorua

Chương II

HIDROCACBON

Hidrocarbon là hợp chất hữu cơ trong phân tử chỉ gồm các nguyên tử cacbon và hidro. Các nguyên tử cacbon liên kết với nhau thành mạch cacbon.

Tùy theo cấu tạo mạch cacbon người ta chia hidrocarbon thành: Hidrocarbon dây không vòng (hidrocarbon aliclic) và hidrocarbon dây vòng (hidrocarbon xiclic).

Trong mỗi dây, tùy thuộc bản chất của liên kết giữa cacbon và cacbon có thể chia hidrocarbon thành ankan, anken, ankadien, ankin, xiclo anken, xiclo anken, hidrocarbon thơm.

Trong chương này chúng ta chỉ đề cập đến một số hidrocarbon chính, đó là hidrocarbon no, hidrocarbon không vòng chưa no và hidrocarbon thơm.

1. HIDROCACBON NO (ANKAN, XICLOANKAN)

Hidrocarbon no bao gồm ankan và xicloankan.

Trong phân tử hidrocarbon no, các nguyên tử cacbon liên kết trực tiếp với nhau bằng liên kết xích ma (σ).

Ankan là hidrocarbon mạch không vòng có công thức chung là C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$).

Xicloankan là hidrocarbon mạch vòng có công thức chung là C_nH_{2n} ($n \geq 3$).

1.1. CÁCH GỌI TÊN VÀ ĐỒNG PHẦN

a. Tên gọi thông thường

Các ankan có tận cùng là đuôi “an” (nghĩa là no). Bốn chất đầu của dãy đồng đẳng có tên gọi không hệ thống:

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
metan	etan	propan	butan

Những ankan tiếp theo gọi tên theo thứ tự:

Chữ số Hilạp chỉ số nguyên tử cacbon + an

Thí dụ:

C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}
pentan	hexan	heptan
C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$
octan	nonan	đecan

Để chỉ hiđrôcacbon không phân nhánh thường thêm tiếp đầu ngữ “n” (normal) hoặc không có. Tiếp đầu ngữ “iso” để gọi những hợp chất có hai nhóm methyl ở đầu mạch không phân nhánh, còn tiếp đầu ngữ “neo” để chỉ hợp chất có 3 nhóm methyl ở đầu mạch không phân nhánh.

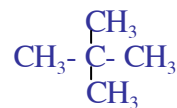
Thí dụ:



n-pentan



isopentan



neopentan

b. Tên gốc và bậc của gốc

Trong hợp chất hữu cơ thường gặp những nhóm nguyên tử được xem như một đơn vị cấu trúc có thành phần, số lượng tương tự ankan, chỉ ít hơn một nguyên tử hiđro được gọi là gốc ankyl (công thức chung $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$). Tên gốc ankyl giống ankan tương ứng chỉ thay đuôi “an” bằng đuôi “yl”.

Thí dụ:

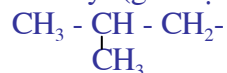


Dựa vào bậc của nguyên tử cacbon mang hoá trị tự do, các gốc ankyl lại được chia thành: gốc ankyl bậc I, gốc ankyl bậc II, gốc ankyl bậc III.

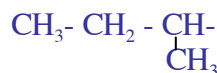
Thí dụ:



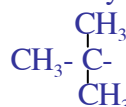
n- butyl (gốc bậc I)



iso- butyl (gốc bậc I)



sec- butyl (gốc bậc II)



tert- butyl (gốc bậc III)

c. Tên gọi IUPAC

Danh pháp hệ thống hoá đầy đủ nhất là danh pháp IUPAC của hiệp hội hoá học quốc tế và ứng dụng (International Union of Pure and Applied Chemistry). Nguyên tắc gọi tên ankan theo IUPAC bao gồm các điểm sau:

- Tên của ankan được kết thúc bằng “an”.
- Mạch chính được chọn là mạch cacbon dài nhất không phân nhánh. Những nhóm ankyl kết hợp với mạch chính được xem như nhóm thế.
- Việc đánh số mạch chính được tiến hành từ phía nào đó sao cho tổng các chỉ số của nhóm thế là bé nhất. Mỗi nhóm thế có chỉ số tương ứng với vị trí của nó trong mạch.
- Trường hợp có các nhóm thế giống nhau ở cùng một nguyên tử cacbon hoặc ở các nguyên tử cacbon khác nhau thì phải ghi số chỉ của mỗi một nhóm thế trong chúng.
- Gọi tên theo thứ tự:

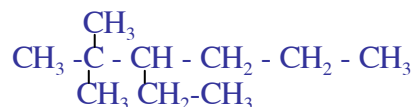
Vị trí nhánh + tên nhánh + tên mạch chính

Khi có mặt nhiều nhóm thế khác nhau thì thứ tự gọi tên có thể theo thứ tự tăng dần tính phức tạp của nhóm thế hoặc theo a, b, c.

Thí dụ:



2,3 -đimetyl hexan

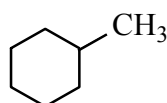


2,2-đimetyl-3-etyl-hexan

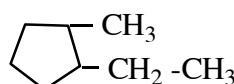
Các xicloankan được gọi tên theo cách gọi IUPAC. Mạch chính luôn phải là mạch vòng. Việc đánh số chỉ được tiến hành đối với các xicloankan có hai nhánh trở lên. Bắt đầu đánh số từ nguyên tử cacbon liên kết với nhánh đơn giản nhất và theo chiều sao cho tổng số số chỉ vị trí mạch nhánh là nhỏ nhất, sau đó gọi tên theo thứ tự:

Vị trí nhánh + tên nhánh + xiclo + tên ankan tương ứng

Thí dụ:



mêtylxiclohexan



1-mêtyl-2-êtylxiclopentan

d. Đồng phân

Các ankan có ba loại đồng phân chính là đồng phân mạch cacbon, đồng phân quang học và đồng phân hình thể.

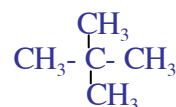
Thí dụ 1: Các đồng phân về cấu tạo mạch cacbon của pentan.



n- pentan

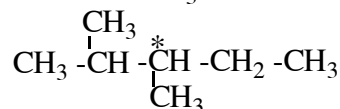
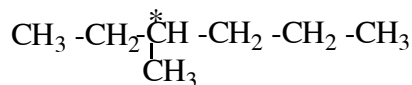


isopentan

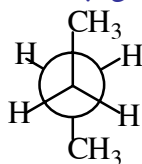


neopentan

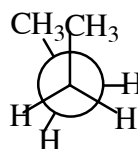
Thí dụ 2: C_7H_{16} có hai công thức cấu tạo chứa nguyên tử cacbon bất đối, do đó có các đồng phân quang học.



Thí dụ 3: Đồng phân cấu dạng của n-butan



dạng đối của butan

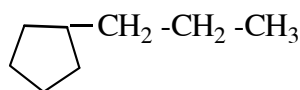


dạng khuất của butan

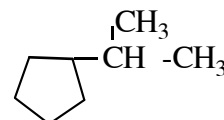
Xicloankan có số đồng phân nhiều hơn số đồng phân của ankan. Xicloankan có các loại đồng phân sau:

- Đồng phân về cấu tạo mạch cacbon ở phần nhánh

Thí dụ:



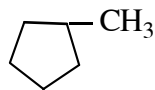
n propylxiclopentan



isopropylxiclopentan

- Đồng phân về cấu tạo mạch vòng

Thí dụ:



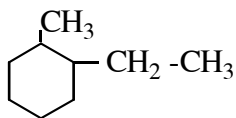
metylxiclopentan



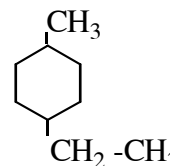
xiclohexan

- Đồng phân về vị trí nhánh

Thí dụ:



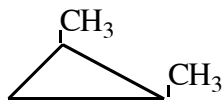
1-metyl-2-etyl xiclohexan



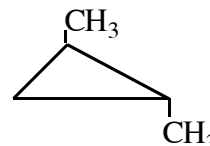
1-metyl-4-etyl xiclohexan

- Đồng phân hình học

Thí dụ:



cis -1,2-đimetyl
xiclopropan

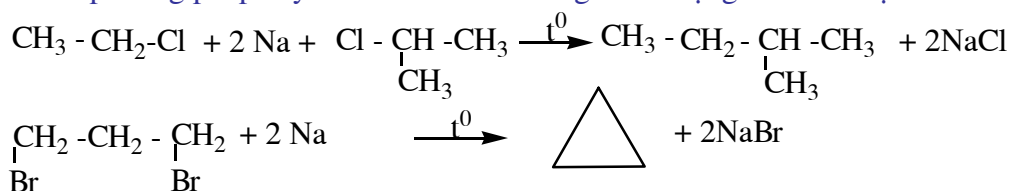


trans -1,2-đimetyl
xiclopropan

1.2. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

a. Phản ứng Vuyêc- Fittic

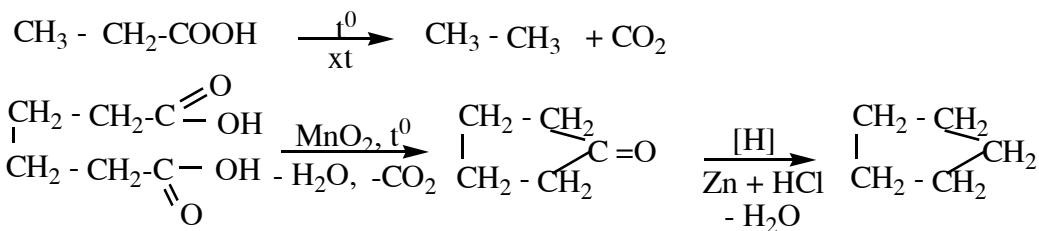
Nguyên tắc của phương pháp này là cho dẫn xuất halôgen tác dụng với kim loại Na.



b. Phản ứng decarboxyl hoá

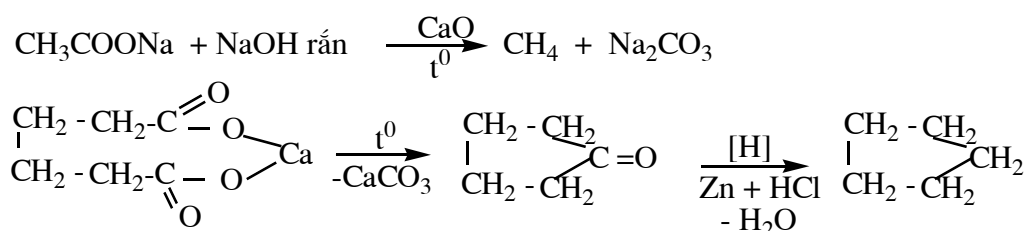
Ở điều kiện nhiệt độ cao và có xúc tác, axit cacboxylic bị loại CO₂ tạo thành ankan.

Thí dụ:

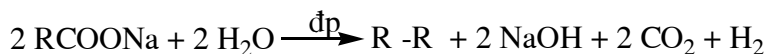


Thông thường người ta tiến hành đêcacboxyl hoá muối cacboxylat.

Thí dụ:



c. Điện phân dung dịch muối natri của axit monocarboxylic



1.3. TÍNH CHẤT VẬT LÝ

Ankan là những chất không màu, không mùi, ít tan trong nước, tan nhiều trong dung môi hữu cơ, có khối lượng riêng nhỏ hơn 1,0.

Bốn chất đầu của dãy đồng đẳng là chất khí, những ankan có từ 5-17 nguyên tử cacbon trong phân tử là chất lỏng, từ $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ trở lên là những chất rắn.

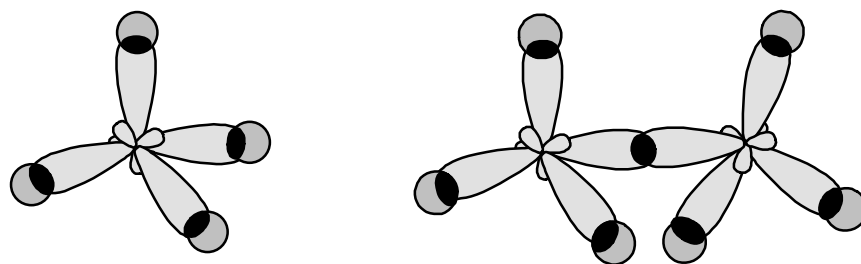
Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy tăng dần theo chiều tăng mạch cacbon. Các đồng phân mạch nhánh có nhiệt độ sôi thấp hơn đồng phân mạch thẳng. nhiệt độ sôi càng thấp nếu số nhánh càng nhiều và càng gần đầu mạch chính.

Xicloankan cũng là những chất không màu, không mùi có nhiệt độ sôi cao hơn nhiệt độ sôi của ankan tương ứng. Xiclopentan và xiclohexan là những chất lỏng, còn các xicloankan cao hơn là những chất rắn.

1.4. CẤU TẠO

Trong phân tử ankan và xicloankan các nguyên tử cacbon đều ở trạng thái lai hoá sp^3 . Bốn obitan lai hoá sp^3 của nguyên tử cacbon có hình dạng, mức năng lượng như nhau hướng về bốn đỉnh của một tứ diện đều. Góc hoá trị là $109^{\circ}28'$. Bốn obitan lai hoá sp^3 của nguyên tử cacbon này tạo với obitan sp^3 của nguyên tử cacbon khác hoặc với obitan s của nguyên tử hiđrô bốn liên kết

σ . Do trong phân tử ankan chỉ gồm các liên kết σ bền vững nên ankan khó tham gia các phản ứng hoá học.



Hình 2.1. Các liên kết σ trong phân tử metan và etan

Trong phân tử xicloankan cũng chỉ gồm các liên kết σ bền vững, nhưng do mạch cacbon đóng vòng làm cho góc liên kết bị thay đổi so với góc hoá trị $109^{\circ}28'$, dẫn đến độ bền của các xicloankan thay đổi. Các xicloankan có số cạnh của vòng khác nhau, góc liên kết khác nhau, độ bền sẽ khác nhau.

Để giải thích độ bền khác nhau của các xicloankan, năm 1885 Andônphơ Bayer đã đưa ra thuyết sức căng Bayer. Nội dung của thuyết sức căng Bayer như sau:

- Mọi nguyên tử cacbon tạo vòng cùng nằm trên một mặt phẳng, nghĩa là vòng có cấu tạo phẳng.
- Góc hoá trị bên là góc $109^{\circ}28'$. Các góc hoá trị của vòng lớn hơn hay nhỏ hơn $109^{\circ}28'$ đều làm cho liên kết cacbon-cacbon kém bền vì nó phải chịu một lực “căng ra” hay “ép lại”. Góc căng hay góc ép càng lớn vòng càng kém bền và khả năng phản ứng của vòng càng lớn.

Góc căng hay ép được tính bằng biểu thức:

$$\alpha = \frac{109^{\circ}28' - \beta}{2}$$

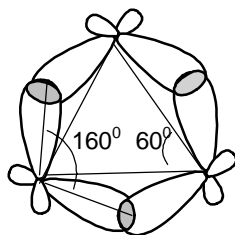
Trong đó: α là góc căng hay góc ép

β là góc của vòng

Kết quả tính độ chênh lệch góc hoá trị của một số xicloankan như sau:

n	3	4	5	6	7	8
α	$+24^{\circ}44'$	$+9^{\circ}44'$	$+0^{\circ}44'$	$-5^{\circ}16'$	$-9^{\circ}33'$	$-12^{\circ}51'$

Như vậy sức căng lớn nhất là xiclopropan, nhưng sức căng này giảm bớt một chút do những orbital lai hoá của nguyên tử cacbon bị xen phủ theo dạng liên kết hình quả chuối.



Hình 2.2. Liên kết hình quả chuối

Liên kết này kém hiệu quả, là trung gian giữa liên kết σ và liên kết π . Điều đó cho phép giải thích xiclopropan có khuynh hướng tham gia phản ứng cộng hợp mở vòng.

Khi tăng kích thước của vòng độ chênh lệch của góc hoá trị so với góc lí tưởng giảm. Nhưng xiclohexan có góc của vòng là 120° , vậy nó phải có sức căng lớn hơn xiclopentan. Kết luận này mâu thuẫn với tính chất. Sở dĩ như vậy là vì thuyết sức căng Bayer dựa vào giả thuyết cấu tạo phẳng của mọi hệ thống xicloankan. Thực tế chúng có sự sắp xếp không gian không phẳng của các nguyên tử cacbon trong vòng, do đó sức căng giảm.

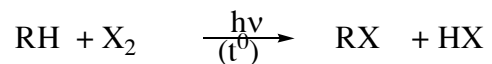
1.5. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Ở điều kiện thường các ankan kém hoạt động hoá học, chúng không phản ứng với kiềm đặc, axit đặc và các chất oxi hoá như kali pemanganat, kali bicromat. Ở nhiệt độ cao hoặc trong những điều kiện đặc biệt ankan tham gia một số phản ứng, trong đó phản ứng thế, phản ứng huỷ là những phản ứng quan trọng nhất.

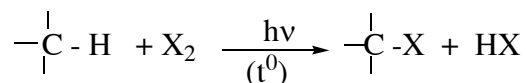
a. Phản ứng thế

Quan trọng hơn cả là phản ứng halogen hoá, đó là phản ứng thay thế nguyên tử hidro của ankan bằng nguyên tử halogen. Phản ứng chỉ thực hiện được khi có ánh sáng khuếch tán hoặc nhiệt độ cao.

Phương trình phản ứng tổng quát:



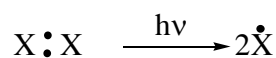
Để thấy rõ trung tâm phản ứng, ta có thể biểu diễn dưới dạng sau:



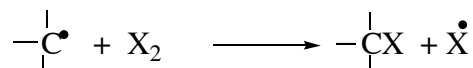
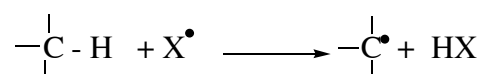
Ở đây, X_2 là F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 .

Phản ứng xảy ra theo cơ chế thế gốc (S_R) qua các giai đoạn:

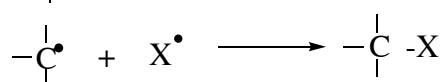
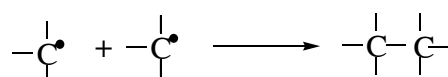
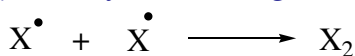
- Giai đoạn đầu tiên là giai đoạn khơi mào phản ứng. Do tác dụng của ánh sáng tử ngoại hoặc nhiệt độ cao, liên kết giữa hai nguyên tử halogen bị cắt đứt theo kiểu đồng lí tạo thành hai nguyên tử halogen hoạt động, mỗi nguyên tử halogen mang một điện tử tự do:



- Giai đoạn tiếp theo, nguyên tử halogen hoạt động tác dụng với ankan cắt đứt đồng li liên kết C-H tạo ra một gốc cacbô tự do, gốc này phản ứng tiếp với phân tử halogen khác tạo ra dẫn xuất halogen và nguyên tử halogen hoạt động. Phản ứng tiếp tục xảy ra lặp đi lặp lại theo kiểu phản ứng dây chuyền. Giai đoạn này thường được gọi là giai đoạn phát triển mạch.



- Phản ứng dừng lại khi xảy ra một trong số các phản ứng sau:

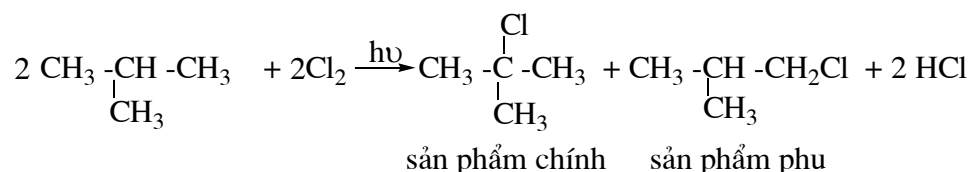


Giai đoạn này được gọi là giai đoạn tắt mạch.

Khả năng tham gia phản ứng halogen hoá giảm dần từ flo đến iốt. Flo phản ứng cực kì mãnh liệt với ankan cho sản phẩm của phản ứng huỷ do tất cả các liên kết C-C và C-H đều bị cắt đứt.

Các ankan có các nguyên tử cacbon bậc khác nhau trong phân tử khi tham gia phản ứng sẽ cho nhiều sản phẩm, nhưng sản phẩm thế nguyên tử hydro của nguyên tử cacbon bậc cao là sản phẩm chính.

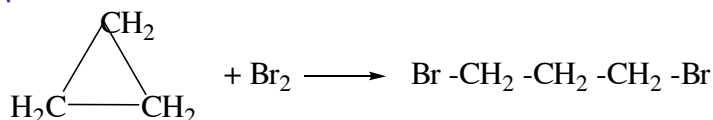
Thí dụ:



b. Phản ứng cộng hợp của xicloankan

Các vòng 3, 4 cạnh kém bền, có tính chất giống anken, chúng dễ dàng tham gia các phản ứng cộng hợp mở vòng.

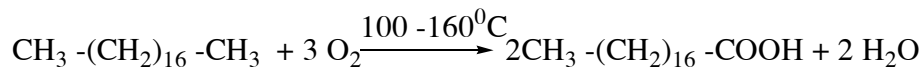
Thí dụ:



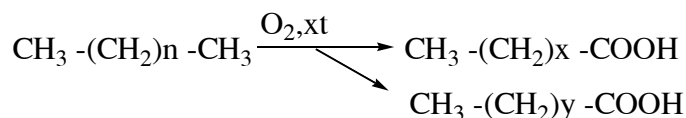
c. Phản ứng oxi hoá

Ở điều kiện bình thường các ankan không bị oxi hoá bởi oxi không khí, các chất oxi hoá mạnh như H₂SO₄ đặc, KMnO₄... Nhưng ở nhiệt độ cao, các ankan bị oxi hoá để tạo thành sản phẩm chứa oxi. Khi đun nóng từ 100 - 160⁰C với sự có mặt của các chất xúc tác (KMnO₄, Na₂CO₃...) các ankan bị oxi hoá bởi oxi không khí để tạo thành các axit.

Thí dụ:



Trong một số trường hợp có thể gây nên sự đứt mạch carbon.



Khi có mặt oxi dư, các ankan bị cháy tạo thành khí CO_2 và H_2O , đồng thời giải phóng một lượng nhiệt lớn.

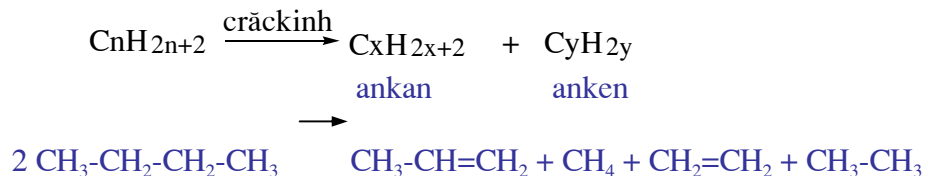
Thí dụ:



Chính vì thế mà một số ankan được dùng làm nhiên liệu đốt.

d. Phản ứng huỷ

Ở nhiệt độ cao, không có oxi không khí, các ankan bị phân huỷ gãy mạch tạo thành các ankan và các hidrocarbon không no (anken) có mạch ngắn hơn. Quá trình này được gọi là quá trình crackinh.



Phản ứng này được dùng nhiều trong công nghiệp dầu mỏ để điều chế xăng.

2. HIĐROCACBON KHÔNG VÒNG CHƯA NO (ANKEN, ANKAĐIEN, ANKIN)

Hiđrocarbon chưa no là những hiđrocarbon mà trong phân tử có một hay nhiều liên kết pi (π). Những hiđrocarbon thuộc loại này chủ yếu gồm có: anken, ankađien, ankin.

Anken là hiđrocarbon chưa no, mạch hở có một liên kết đôi trong phân tử. Công thức chung là C_nH_{2n} ($n \geq 2$).

Các anken lập thành một dãy đồng đẳng, đứng đầu dãy đồng đẳng là êtylen (C_2H_4).

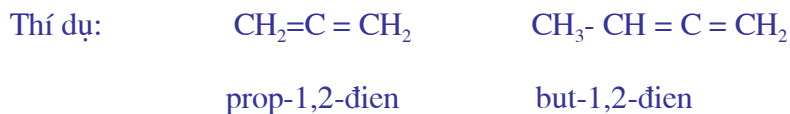
Ankađien là hiđrocarbon chưa no, mạch hở có hai liên kết đôi trong phân tử. Công thức chung là $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ($n \geq 3$). Tùy theo vị trí của hai liên kết đôi người ta phân ankađien thành ba loại:

- Ankađien có hai liên kết đôi cách xa nhau

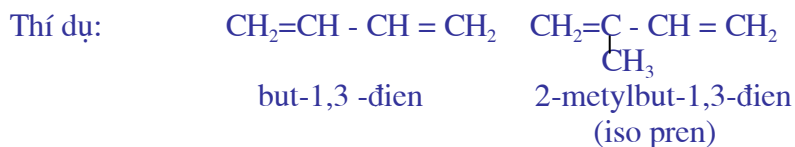


hex-1,5-đien

- Ankađien có hai liên kết đôi liền nhau



- Ankađien có hai liên kết đôi xen kẽ một liên kết đơn (ankađien liên hợp)



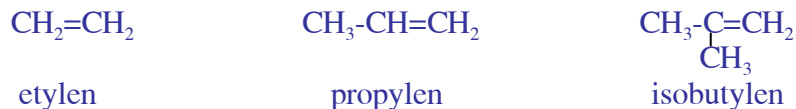
- Ankin là hidrocacbon chưa no, mạch hở có một liên kết ba trong phân tử. Công thức chung là $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ($n \geq 2$). Chúng lập thành một dãy đồng đẳng, đứng đầu dãy đồng đẳng là axetylen (C_2H_2).

2.1. CÁCH GỌI TÊN VÀ ĐỒNG PHÂN

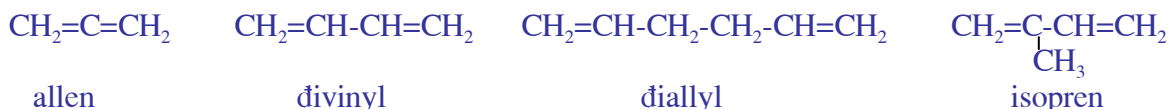
a. Tên gọi thông thường

Cách gọi tên này chỉ áp dụng cho các hidrocacbon không vòng, chưa no đơn giản, có một liên kết đôi. Người ta gọi tên ankan tương ứng rồi thay đuôi “an” bằng đuôi “ylen”.

Thí dụ:



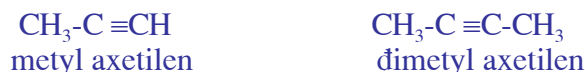
Một số ankađien có tên gọi hệ thống như sau:



Đối với các ankin, người ta lấy axetylen làm chất gốc, còn các đồng đẳng của axetylen được coi là dẫn xuất thế của axetylen khi thế nguyên tử hiđrô trong axetylen bằng gốc ankyl và gọi tên như sau:

Tên gốc ankyl + axetylen

Thí dụ:

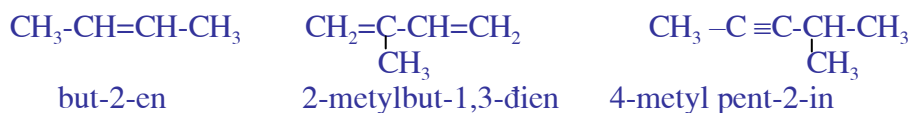


b. Tên gọi IUPAC

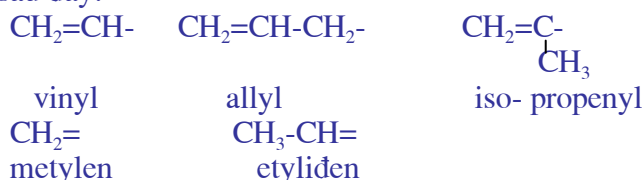
Để gọi tên các hidrocarbon không vòng chưa no theo tên gọi IUPAC, thứ tự các bước tương tự như để gọi tên ankan, nhưng chỉ khác:

- Chọn mạch chính là mạch cacbon dài nhất chứa liên kết kép.
- Đánh số thứ tự cacbon trên mạch chính bắt đầu từ phía gần liên kết kép nhất.
- Mạch chính có tên gọi của ankan tương ứng bỏ đuôi “an”, số chỉ vị trí liên kết kép và đuôi “en”, “dien” hoặc “in”.

Thí dụ:



Các gốc chứa liên kết đôi có tên gọi chung là ankenyl. Cần chú ý tên gọi thông dụng của một số ankenyl sau đây:



Gốc hoá trị một của ankin gọi là ankinyl.



c. Đồng phân

Các hidrocarbon chưa no có các loại đồng phân:

- Đồng phân về cấu tạo mạch cacbon

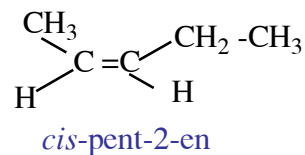
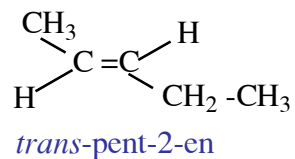
Thí dụ:



- Đồng phân về vị trí liên kết kép



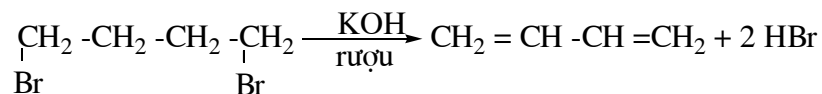
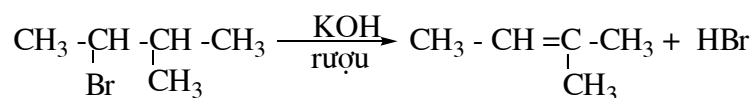
- Đồng phân hình học



2.2. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

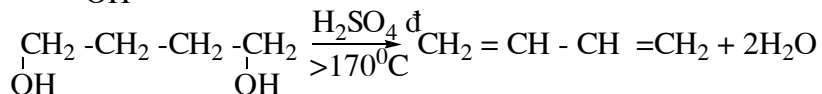
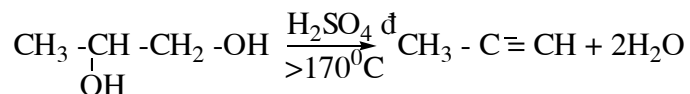
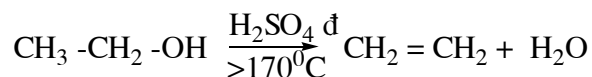
a. Đi từ dẫn xuất halogen

Các hydrocarbon chưa no có thể điều chế bằng cách loại HX của dẫn xuất halogen trong môi trường kiềm/rượu:

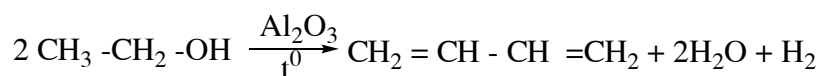


b. Đi từ ancol

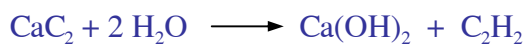
Các hydrocarbon chưa no có thể điều chế bằng cách loại nước của ancol trong điều kiện có H₂SO₄ đặc làm chất hút nước ở nhiệt độ trên 170⁰C.



Khi có mặt Al₂O₃ và nhiệt độ thích hợp có thể tổng hợp được but-1,3-đien từ ancol etylic.



c. Các phương pháp riêng điều chế axetilen





2.3. TÍNH CHẤT VẬT LÝ

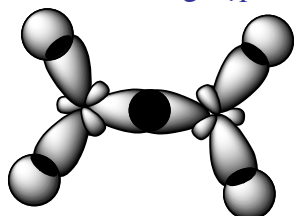
Các anken từ C_2H_4 đến C_4H_8 là chất khí, từ C_5H_{10} đến $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ là chất lỏng, còn lại từ $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$ trở lên là những chất rắn. Các anken có nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy thấp hơn so với ankan tương ứng. Nhiệt độ sôi của đồng phân *cis* cao hơn đồng phân *trans*, còn nhiệt độ nóng chảy thì ngược lại.

Các ankin tính chất vật lý cũng tương tự như anken. Khi trọng lượng phân tử của các ankin tăng lên thì nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy, tỷ trọng cũng tăng.

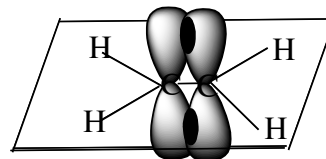
2.4. CẤU TẠO

a. Cấu tạo của các anken

Hai nguyên tử cacbon ở liên kết đôi ở trạng thái lai hoá sp^2 . Ba obitan lai hoá sp^2 của nguyên tử cacbon ở nối đôi hình thành ba liên kết σ , trong đó có một liên kết σ (C-C) hình thành do sự xen phủ của obitan sp^2-sp^2 và hai liên kết σ khác có thể là liên kết σ (C-H) do sự xen phủ của obitan sp^2-s hoặc liên kết σ (C-C) do sự xen phủ của obitan sp^2 của cacbon ở nối đôi và sp^3 của cacbon. Mỗi nguyên tử cacbon ở liên kết đôi còn lại một obitan $2p_z$ chưa tham gia lai hoá, chúng có trục vuông góc với mặt phẳng chứa liên kết σ , song song với nhau, có spin ngược chiều nhau, chúng xen phủ với nhau hình thành liên kết π . Do đó liên kết đôi gồm một liên kết σ và một liên kết π . Vì trong phân tử có chứa liên kết π kém bền, dễ dàng bị phá vỡ để tham gia các phản ứng cộng hợp, oxi hoá và trùng hợp.



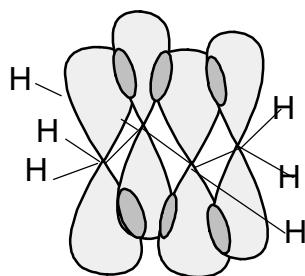
Hình 2-3. Liên kết σ trong phân tử etylen



Hình 2-4. Liên kết π trong phân tử etylen

b. Cấu tạo của ankadien

Các ankadien có cấu tạo tương tự như anken. Riêng các ankadien liên hợp các điện tử π đã liên hợp với nhau tạo thành một obitan phân tử π duy nhất giải tỏa trên toàn bộ hệ liên hợp.



Hình 2-5: Liên kết π trong phân tử but-1,3-đien

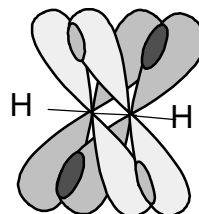
c. Cấu tạo của ankin

Hai nguyên tử cacbon ở liên kết ba ở trạng thái lai hoá sp. Hai obitan lai hoá sp tạo thành hai liên kết σ , trong đó có một liên kết σ (C-C) hình thành do sự xen phủ của hai obitan lai hoá sp, và một liên kết σ , do sự xen phủ của obitan lai hoá sp của cacbon ở nối ba với obitan s của nguyên tử hiđrô hoặc hình thành do sự xen phủ của hai obitan lai hoá sp với sp^3 .

Mỗi nguyên tử cacbon ở nối ba còn lại hai obitan p chưa tham gia lai hoá, chúng có trục vuông góc với mặt phẳng chứa liên kết σ , song song với nhau và có spin ngược chiều nhau. Các obitan p này xen phủ với nhau từng đôi một hình thành nên hai liên kết π . Các liên kết π kém bền nên các ankin là hợp chất hoạt động hoá học mạnh, dễ dàng tham gia các phản ứng cộng hợp, oxi hoá, phản ứng trùng hợp.



Hình 2-6: Các liên kết σ trong phân tử axetilen



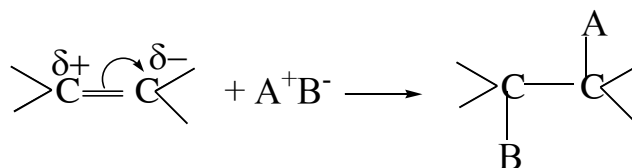
Hình 2-7: Các liên kết π trong phân tử axetilen

2.5. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Trong phân tử của tất cả các hidrocacbon chưa no đều có liên kết π kém bền, liên kết này bị phân cực hoá mạnh bởi các hiệu ứng điện tử có trong nội bộ phân tử, bởi tác nhân phản ứng và điều kiện phản ứng, do vậy các hidrocacbon chưa no dễ dàng tham gia phản ứng cộng hợp, phản ứng oxi hoá, phản ứng trùng hợp.

a. Phản ứng cộng hợp vào liên kết kép

Phản ứng cộng hợp xảy ra ở liên kết π , chẳng hạn phản ứng cộng hợp của anken xảy ra theo sơ đồ tổng quát sau:

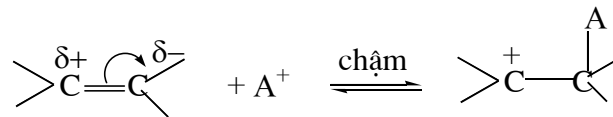


Ở đây AB có thể là X_2 , HOH, HX, HOX, H_2SO_4

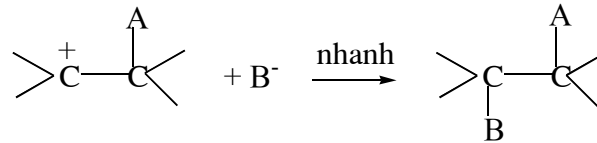
Phản ứng xảy ra theo cơ chế cộng hợp ái điện tử qua hai giai đoạn:

- Ở giai đoạn đầu, tác nhân ái điện tử (cation A^+) cộng hợp vào nguyên tử cacbon mang phần điện tích âm ở nối đôi tạo thành cacbocation trung gian. Đây là giai đoạn chậm, thuận nghịch, quyết định tốc độ phản ứng.



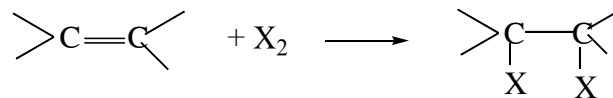


- Ở giai đoạn sau, cacbocation trung gian tác dụng với anion B cho sản phẩm. Giai đoạn này phản ứng xảy ra nhanh, một chiều.



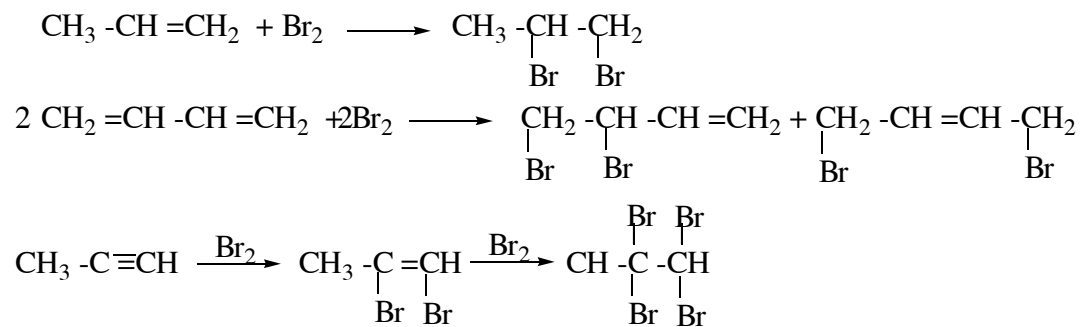
Sau đây ta xét một số phản ứng cộng hợp cụ thể:

- Phản ứng cộng hợp halogen



Ở đây X₂ là F₂, Cl₂, Br₂, I₂.

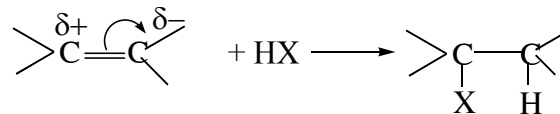
Thí dụ:



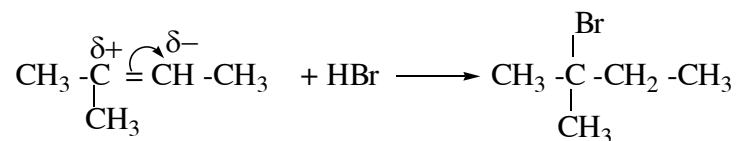
Phản ứng cộng hợp Br₂ được dùng để nhận biết liên kết kép.

- Phản ứng cộng hợp hidro halogenua (HX)

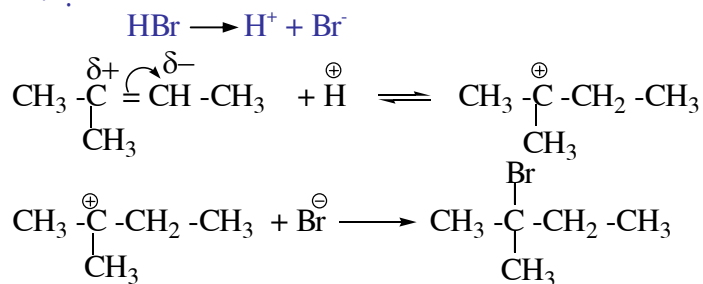
Tất cả các hidrocarbon chưa no đều dễ dàng cộng hợp với HX.



Thí dụ:

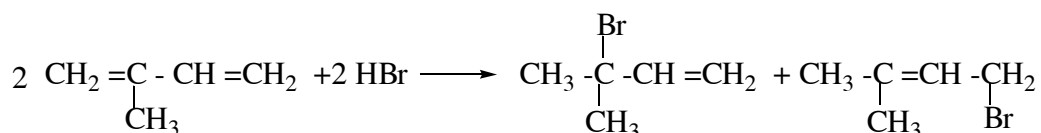


Cơ chế cộng hợp ái điện tử:

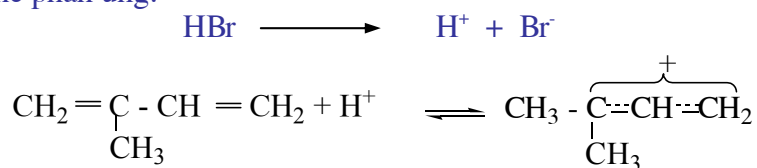


Các ankadien liên hợp cộng hợp với hidrohalogenua bao giờ cũng cho hai loại sản phẩm cộng hợp 1,2 và cộng hợp 1,4.

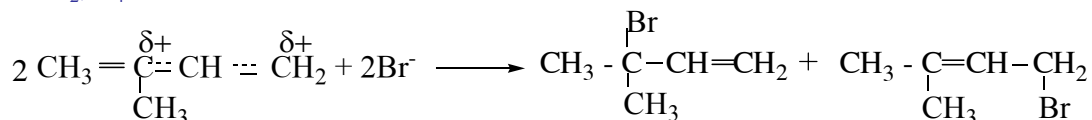
Thí dụ:



Cơ chế phản ứng:

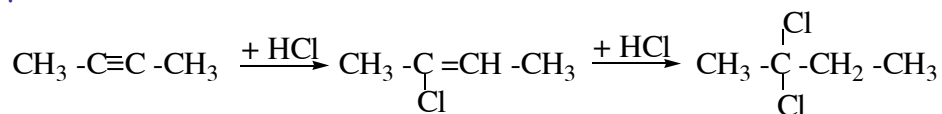


Trong cacbocation liên hợp điện tích dương giải tỏa trên cả ba nguyên tử cacbon, nhưng tập trung hơn là ở C₂, C₄.



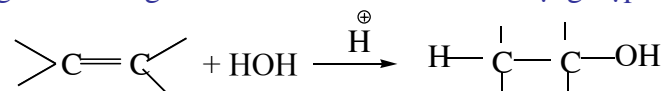
Hidrohalogenua cộng hợp vào ankin sẽ cho sản phẩm là gem đihalogen ankan.

Thí dụ:

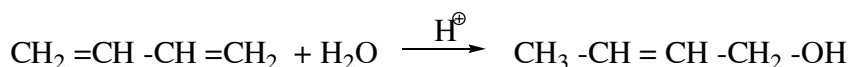
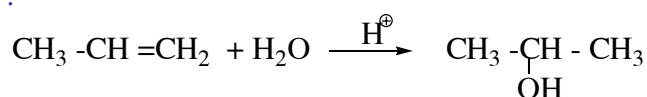


- Cộng hợp nước

Trong môi trường axit các anken và ankadien cộng hợp nước tạo ra các ancol.

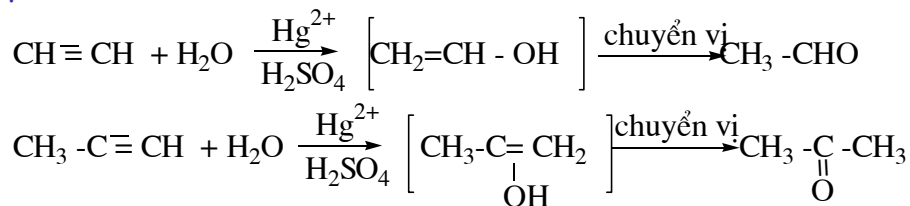


Thí dụ:



Khi có mặt của xúc tác Hg^{2+} và axit mạnh (H_2SO_4), các ankin phản ứng với nước tạo thành enol, chất này không bền chịu sự đồng phân hoá tạo thành hợp chất cacbonyl. Nếu ankin là axetilen sẽ thu được anđehit axetic, còn ankin là đồng đẳng của axetilen thu được xeton.

Thí dụ:

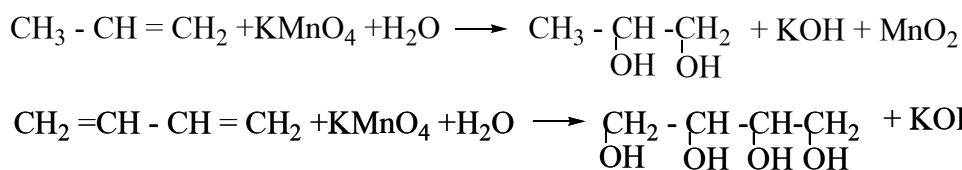


b. Phản ứng oxi hoá

Phụ thuộc vào điều kiện của phản ứng các hidrocarbon chưa no có thể bị oxi hoá tạo thành các sản phẩm khác nhau: poli ancol, anđehit, xeton, axit, ...

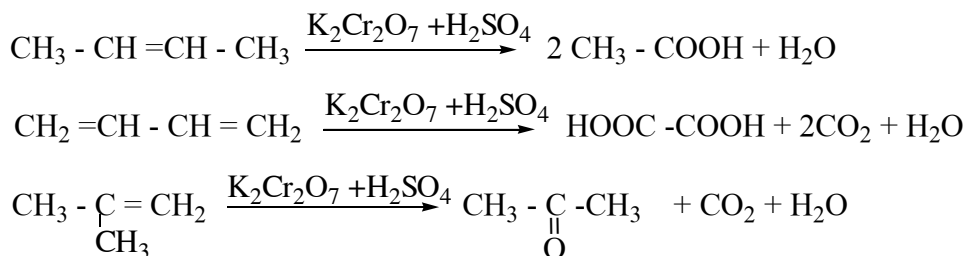
Ở nhiệt độ bình thường các hidrocarbon chưa no bị oxi hoá bởi dung dịch KMnO_4 hoặc dung dịch H_2O_2 trong môi trường axit yếu tạo thành poli ancol.

Thí dụ:



Với tác nhân oxi hoá mạnh như hỗn hợp $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ hoặc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ... các hidrocarbon chưa no bị oxi hoá cho sản phẩm là axit cacboxylic, xeton và cacbon đioxit.

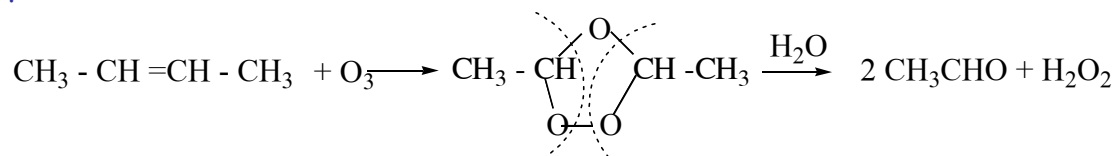
Thí dụ:

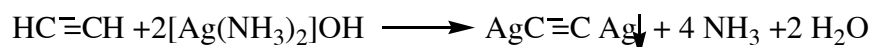
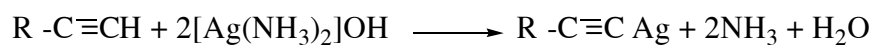


Những phản ứng này được dùng để xác định vị trí của liên kết đôi trong phân tử anken hoặc ankadien.

Khi bị oxi hoá bởi ozon (O_3), liên kết đôi trong phân tử anken bị đứt ra tạo thành những hợp chất cacbonyl.

Thí dụ:





3. HIĐROCACBON THƠM

Hiđrocacbon thơm là những hiđrocacbon có chứa nhân benzen trong phân tử.

Dựa vào cấu tạo người ta chia hiđrocacbon thơm thành hai loại:

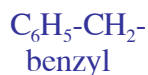
- Hiđrocacbon thơm một nhân
- Hiđrocacbon thơm nhiều nhân

3.1. HIĐROCACBON THƠM MỘT NHÂN BENZEN

Hiđrocacbon thơm một nhân benzen có công thức chung C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$), kí hiệu Ar-H.

Gốc hiđrocacbon thơm hoá trị một có tên gọi là gốc aryl, kí hiệu Ar-

Thí dụ:



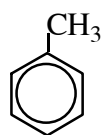
a. Cách gọi tên và đồng phân

Người ta thường dùng tên gọi hợp lí để gọi tên đồng đẳng của benzen. Theo tên gọi này người ta lấy chất gốc là benzen, còn các đồng đẳng khác của benzen được coi là dẫn xuất thế của benzen khi thế nguyên tử hiđrô trong nhân benzen bằng gốc ankyl và gọi tên theo nguyên tắc:

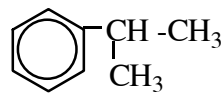
Tên gốc ankyl +benzen

Ngoài ra một số đồng đẳng khác của benzen còn được gọi tên theo tên gọi hệ thống.

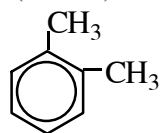
Thí dụ:



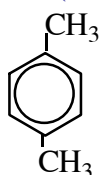
metylbenzen
(toluen)



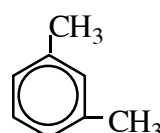
isopropylbenzen
(cumen)



o-xilen



p-xilen

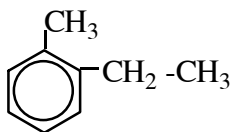


m-xilen

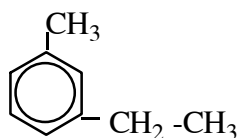
Nhân thơm có hai nhóm thế ankyt trở lên thì hình thành đồng phân về vị trí nhóm thế. Để gọi tên các đồng phân người ta tiến hành đánh số các nguyên tử cacbon của vòng benzen. Bắt đầu đánh số từ nguyên tử cacbon trong vòng benzen liên kết với nhóm thế đơn giản nhất. Đánh số theo chiều sao cho tổng các con số chỉ vị trí nhóm thế là nhỏ nhất. Gọi tên theo nguyên tắc:

Vị trí nhóm thế + tên nhóm thế + benzen

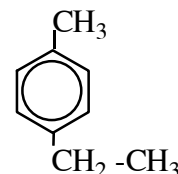
Thí dụ:



1-metyl-2-etylbenzen



1-metyl-3-etylbenzen

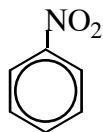


1-metyl-4-etylbenzen

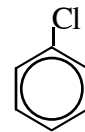
Người ta qui ước vị trí số 2 và số 6 được gọi là vị trí ortho (viết tắt là *o*-), vị trí số 3 và số 5 được gọi là vị trí meta (viết tắt là *m*-), vị trí số 4 gọi là vị trí para (viết tắt là *p*-). Theo qui ước đó các đồng phân trên được gọi tên tương ứng là *o*-etyl toluen, *m*-etyl toluen, *p*-etyl toluen.

Với các dẫn xuất của benzen những nguyên tắc cơ bản trên đây vẫn được áp dụng.

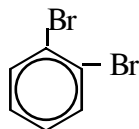
Thí dụ:



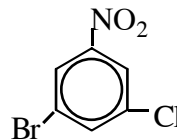
nitrobenzen



clorobenzen



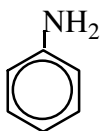
1,2-đibrom benzen



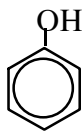
3-clo-5-brom nitrobenzen

Tuy nhiên nhiều benzen thế một lần mang tên hệ thống vì chúng phổ biến rất rộng rãi đòi hỏi chúng ta phải nhớ.

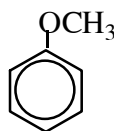
Thí dụ:



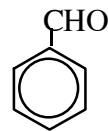
anilin



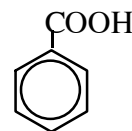
phenol



anisol



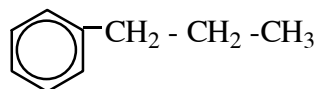
benzandehit



axit benzoic

Các đồng đẳng của benzen có hai loại đồng phân:

- Đồng phân về cấu tạo mạch nhánh.

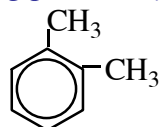


n-propylbenzen

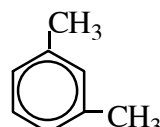


isopropylbenzen

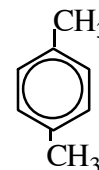
- Đồng phân về vị trí nhóm thế



1,2-đimetylbenzen



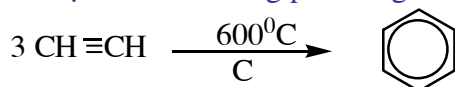
1,3-đimetylbenzen



1,4-đimetylbenzen

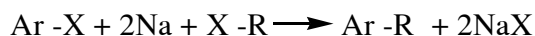
b. Phương pháp điều chế

Benzen được điều chế bằng phản ứng trùng hợp ba phân tử axetilen ở 600°C.

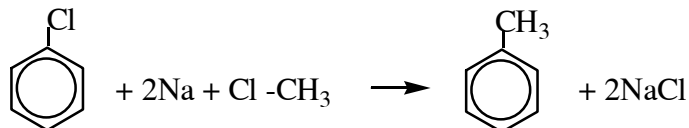


Các đồng đẳng của benzen được điều chế bằng hai phương pháp chính sau đây:

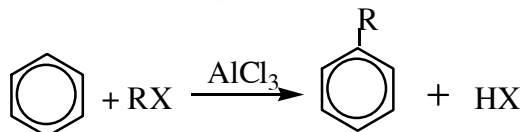
- Phản ứng Vuyêc-Fittic



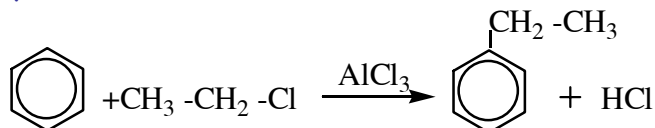
Thí dụ:



- Phản ứng Friđen-Crap



Thí dụ:



c. Tính chất vật lí

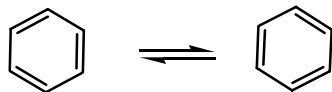
Phần lớn các hidrocarbon thơm là những chất có mùi đặc trưng. Các đồng phân khác nhau về vị trí của gốc ankyt trong nhân benzen có nhiệt độ sôi gần giống nhau, nhưng nhiệt độ nóng chảy lại khác nhau rất nhiều. Các đồng phân para có điểm nóng chảy cao nhất.

d. Cấu tạo của benzen

Tất cả các hydrocacbon thơm đều có chứa nhân benzen. Vì vậy việc nghiên cứu cấu tạo của benzen cho phép hiểu về cấu tạo của các hydrocacbon thơm.

- Cấu tạo phân tử benzen theo Kêkulê:

Benzen có công thức C_6H_6 . Theo Kêkulê cấu tạo của benzen là như sau:

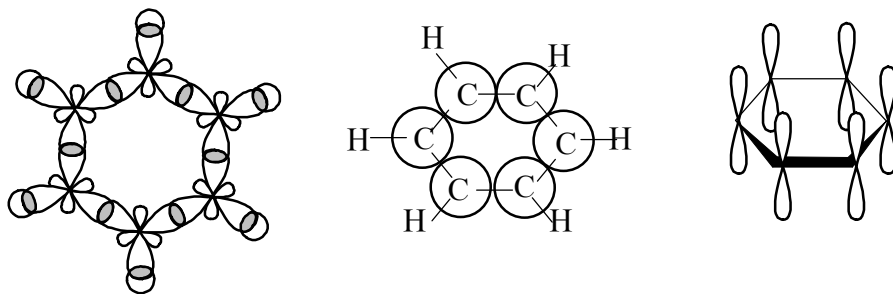


Cấu tạo này thể hiện sự không no rất lớn, nghĩa là nó dễ dàng tham gia phản ứng cộng hợp và khó đối với phản ứng thế. Ngược lại, benzen tương đối trơ với các tác nhân oxi hoá, dễ tham gia phản ứng thế, khó tham gia phản ứng cộng hợp.

- Cấu tạo phân tử benzen theo quan điểm hiện đại:

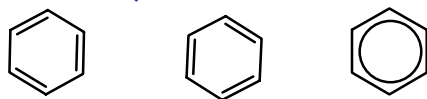
Benzen có cấu tạo vòng 6 cạnh phẳng, tất cả 6 nguyên tử cacbon và 6 nguyên tử hiđro đều nằm trên mặt phẳng đó. Các nguyên tử cacbon đều ở trạng thái lai hoá sp^2 , đó là kiểu lai hoá tam giác, góc lai hoá 120° . Mỗi nguyên tử cacbon tạo thành ba liên kết σ , trong đó có hai liên kết C-C (sp^2-sp^2) và một liên kết C-H (sp^2-s).

Mỗi nguyên tử cacbon còn lại một obitan $2p_z$ chưa tham gia lai hoá. Các obitan này vuông góc với mặt phẳng chứa liên kết σ (mặt phẳng vòng benzen), có spin ngược chiều nhau. Tất cả 6 obitan $2p_z$ này xen phủ, pha hoà lẫn vào nhau, liên hợp với nhau tạo thành một obitan phân tử π khép kín. Do sự liên hợp như vậy làm cho khoảng cách giữa các nguyên tử cacbon trong phân tử đều bằng nhau ($1,40\text{Å}$), vòng trở nên bền vững khó tham gia phản ứng cộng hợp, bền với tác nhân oxi hoá và dễ tham gia phản ứng thế. Đặc tính này của benzen được gọi là tính thơm.



Các liên kết trong phân tử benzen

Để biểu diễn công thức cấu tạo của benzen ta có thể dùng một trong ba công thức sau:

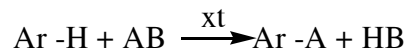


c. Tính chất hoá học

- Phản ứng thế

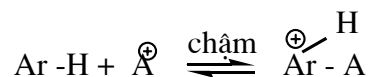
Benzen và đồng đẳng của benzen dễ dàng tham gia phản ứng thế nguyên tử hydro trong nhân thơm bằng nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác.

Phương trình phản ứng tổng quát:

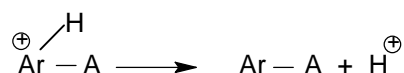


Phản ứng xảy ra theo cơ chế thế ái điện tử (electrophin) hai giai đoạn.

Giai đoạn đầu, tác nhân ái điện tử (cation A^+) tấn công vào hệ thống điện tử π trong nhân, một cặp điện tử π được A nhận để tạo thành liên kết σ với một nguyên tử C, trong nhân còn lại hai cặp điện tử π được giải toả đồng đều trên năm nguyên tử cacbon còn lại. Sản phẩm trung gian không bền này được gọi là phức σ .



Giai đoạn sau, phức σ loại proton ở cacbon bị thế để tạo thành sản phẩm.



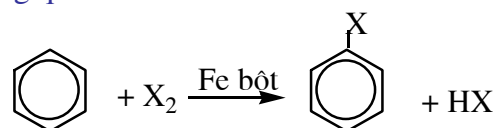
Sau đây ta xét một số phản ứng cụ thể.

- Phản ứng halogen hoá

Là phản ứng thay thế nguyên tử hydro trong nhân benzen bằng nguyên tử halogen. Tác nhân của phản ứng là halogen và xúc tác thường dùng là các axit liuyt như AlCl_3 , FeX_3 .

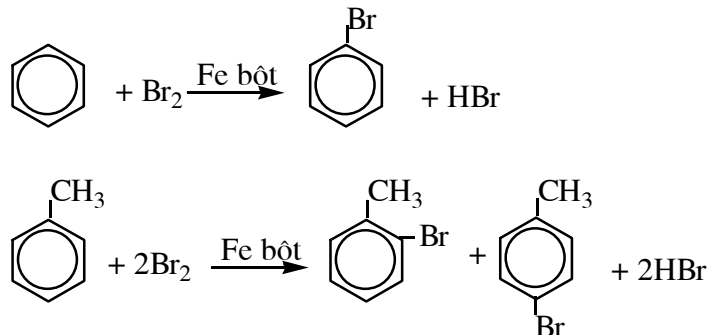
Trong thực tế phản ứng này thường dùng xúc tác là bột sắt. Bột sắt tác dụng với các halogen tạo thành các axit liuyt là FeX_3 .

Sơ đồ phản ứng tổng quát như sau:

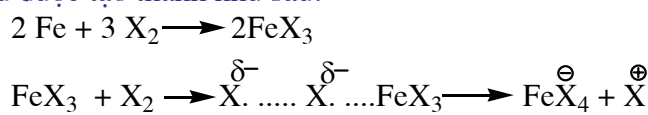


Cl_2 và Br_2 halogen hoá benzen một cách bình thường, I_2 phản ứng thuận nghịch, F_2 không phản ứng trực tiếp với benzen.

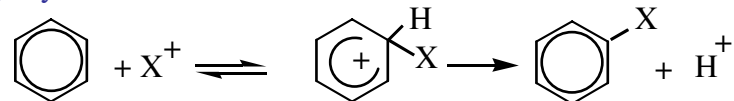
Thí dụ:



Tác nhân ái điện tử được tạo thành như sau:

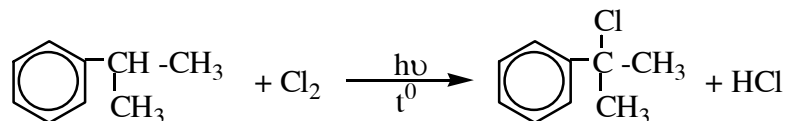


Sau đó phản ứng xảy ra.



Ở điều kiện nhiệt độ cao hoặc chiếu ánh sáng tử ngoại, các đồng đẳng của benzen thực hiện phản ứng halogen hoá ở phân nhánh theo cơ chế thế gốc tương tự các ankan.

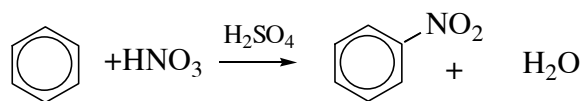
Thí dụ:



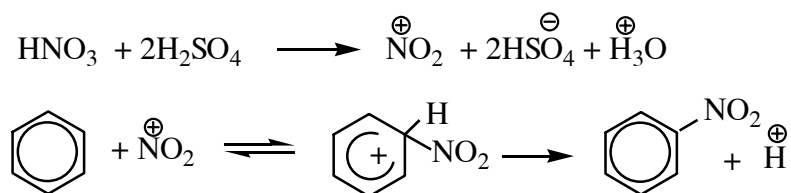
- Phản ứng nitro hoá

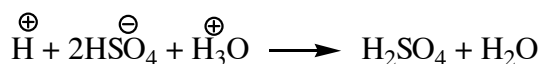
Tác nhân phản ứng thường dùng là hỗn hợp nitro hoá (HNO_3 đặc + H_2SO_4 đặc).

Thí dụ:



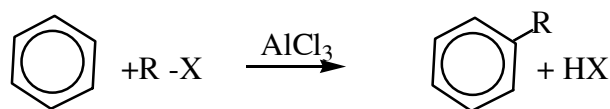
Tác nhân ái điện tử NO_2^+ được tạo ra do phản ứng:



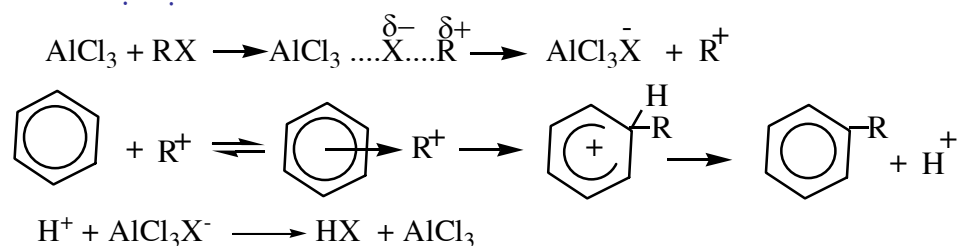


- Phản ứng ankyl hoá

Có thể ankyl hoá hidrocacbon thơm bằng các tác nhân ankyl halogenua, anken, vv... Khi dùng tác nhân ankyl halogenua cần có xúc tác là AlCl_3 khan hoặc FeCl_3 làm xúc tác.

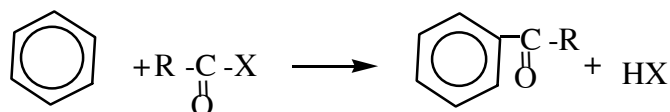


Tác nhân ái điện tử R^+ được tạo thành do:

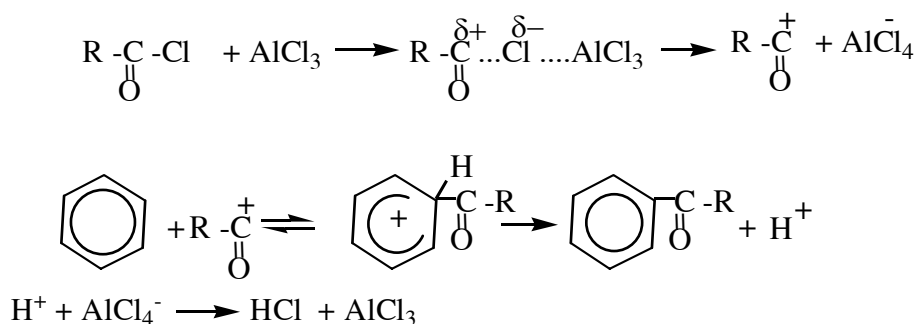


- Phản ứng axyl hoá

Tác nhân axyl hoá thường dùng là axyl halogenua R-CO-X , xúc tác là AlCl_3 .



Tác nhân ái điện tử được hình thành và cơ chế phản ứng xảy ra như sau:



+ Quy tắc thế ái điện tử trong nhân thơm

Khi trong nhân thơm đã có sẵn nhóm thế thì các nhóm thế này sẽ ảnh hưởng đến sự thế tiếp tục về hai phương diện:

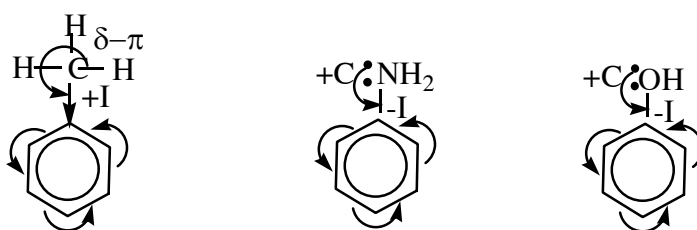
- Làm tăng hay giảm tốc độ phản ứng thế
- Hướng tác nhân thế vào vị trí nhất định đối với nhóm thế đã có sẵn.

Điều đó được quyết định chủ yếu là do bản chất điện tử của nhóm thế. Có thể phân chia các nhóm thế thành hai loại như sau:

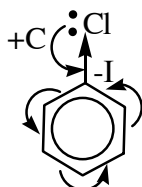
- Những nhóm thế định hướng ortho và para gồm có: -R, -X, -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NH-CO-R

Những nhóm thế này đều hoạt hoá nhân thơm (trừ những nguyên tử halôgen X), do chúng có đồng thời hiệu ứng cảm ứng dương (+I) và hiệu ứng siêu liên hợp (σ - π) hoặc hiệu ứng liên hợp dương (+C) lớn hơn hiệu ứng cảm ứng âm (-I) làm cho mật độ điện tử trong nhân benzen tăng lên và tăng chủ yếu ở các vị trí ortho và para. Do vậy phản ứng xảy ra dễ dàng hơn và cho sản phẩm thế ở vị trí ortho và para.

Thí dụ:



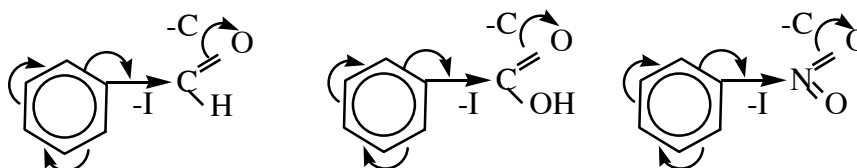
Khi nhân benzen có mặt nguyên tử halogen, mật độ điện tử trong nhân giảm đi bởi nguyên tử halogen gây hiệu ứng cảm ứng âm (-I) mạnh hơn hiệu ứng liên hợp dương (+C). Tốc độ phản ứng thế ái điện tử chậm hơn so với benzen, nhưng nguyên tử halogen vẫn thuộc nhóm thế định hướng ortho và para, vì hiệu ứng liên hợp dương (+C) quyết định chiều phân cực của liên kết kép làm cho mật độ điện tử ở các vị trí ortho và para lớn hơn ở vị trí meta.



- Những nhóm thế định hướng meta: Gồm có -CN, -NO₂, -CH=O, -COR, -COOH, -COOR

Những nhóm này có đồng thời hai hiệu ứng hút điện tử (-I, -C) làm mật độ điện tử trong nhân giảm đi, phản hoạt hoá nhân thơm và giảm chủ yếu ở các vị trí ortho và para. Phản ứng thế xảy ra khó khăn hơn so với benzen và cho sản phẩm thế ở vị trí meta.

Thí dụ:



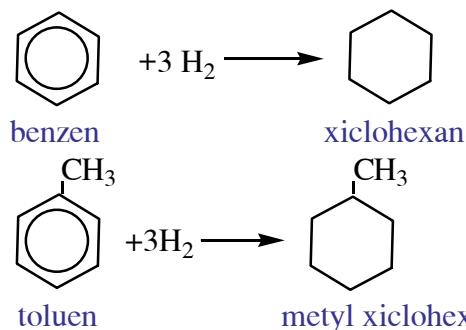
Sự tồn tại hai nhóm thế trong vòng benzen làm phức tạp hoá tác dụng định hướng. Có thể tiên đoán hướng của phản ứng dựa theo nguyên tắc sau: Nếu trong vòng benzen tồn tại hai nhóm thế cùng hoạt hoá vòng hoặc có tác dụng định hướng khác nhau thì nhóm hoạt hoá mạnh sẽ khống chế hướng của nhóm thế thứ ba.

- Phản ứng cộng hợp

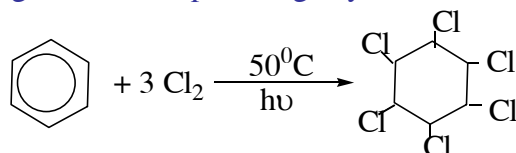
Phản ứng cộng hợp phá vỡ hệ liên hợp của nhân thơm xảy ra tương đối khó khăn so với cộng hợp vào anken.

- *Cộng hợp hiđro*: Phản ứng xảy ra khi có xúc tác Ni, Pt, Pd...ta thu được xiclo ankan tương ứng.

Thí dụ:



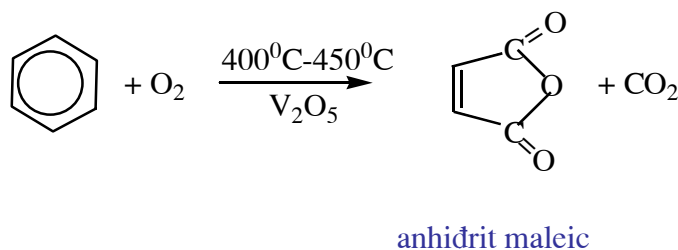
- *Cộng hợp halogen*: Quan trọng hơn cả là phản ứng cộng hợp clo. Khi cho clo đi qua benzen có chiếu ánh sáng khuếch tán, phản ứng xảy ra ta thu được hexaclo xiclohexan.



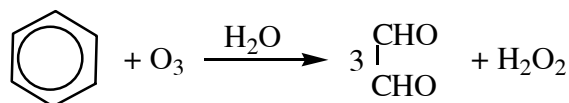
Hexaclo xiclohexan có nhiều đồng phân lập thể, trong đó đồng phân gamma (γ) có hoạt tính độc đối với côn trùng, vì vậy đồng phân này được dùng làm thuốc trừ sâu (có tên gọi là thuốc trừ sâu 6.6.6). Hiện nay thuốc trừ sâu này đã được cấm sử dụng do sự tồn lưu lâu dài và gây độc hại đối với môi trường.

Phản ứng oxi hoá

Benzen chỉ bị oxi hoá khi cho oxi không khí tác dụng ở nhiệt độ cao, có V_2O_5 xúc tác tạo thành anhiđrit maleic.

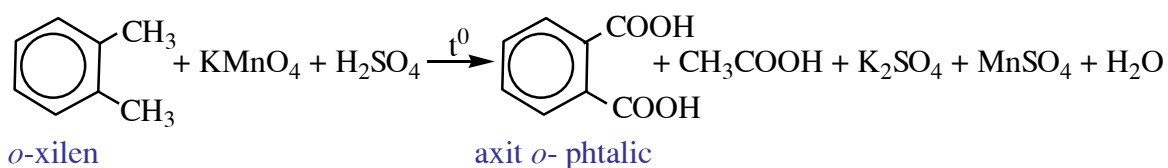
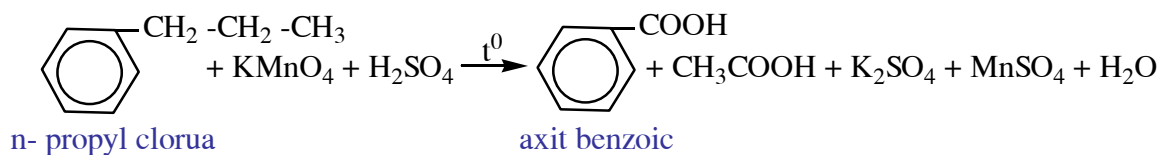


Benzen cũng tham gia phản ứng ozon hoá tạo thành glioxal.



Với các chất oxi hoá mạnh: $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$... các đồng đẳng của benzen bị oxi hoá ở mạch nhánh, cắt đứt liên kết $\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$ và oxi hoá chúng thành nhóm chức axit.

Thí dụ:

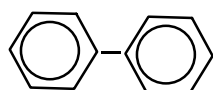


3.2. HIĐROCACBON THƠM NHIỀU NHÂN

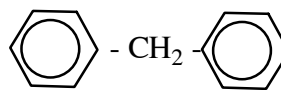
Hiđrocacbon thơm nhiều nhân còn gọi là hiđrocacbon thơm đa vòng. Chúng được chia làm hai loại:

- Hiđrocacbon thơm đa vòng rời rạc

Thí dụ:



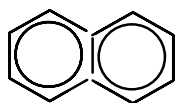
điphenyl



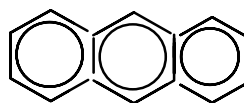
điphenylmetan

- Hiđrocacbon thơm đa vòng ngưng tụ

Thí dụ:



naphtalen



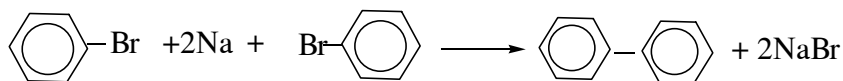
anthraxen

a. Hiđrocacbon thơm đa vòng rời rạc

- Đi phenyl

Đi phenyl có thể được điều chế từ dẫn xuất monohalogen thơm bằng phản ứng Fittic.

Thí dụ:

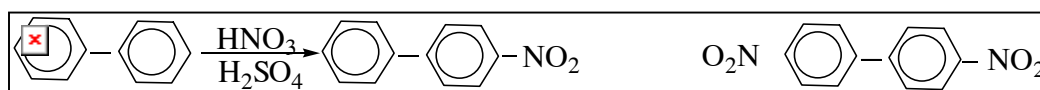


Diphenyl là những tinh thể rắn, không màu, nóng chảy ở 71⁰C, tan tốt trong etanol và etc.

Diphenyl cũng tham gia các phản ứng thế ái điện tử như nitro hoá, halogen hoá...

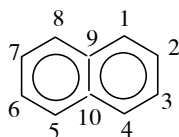
Đầu tiên phản ứng ở vị trí 4, sau đó là vị trí 4'.

Thí dụ:



b. Hidrocacbon thơm đa vòng ngưng tụ

- Naphtalen (băng phiến)

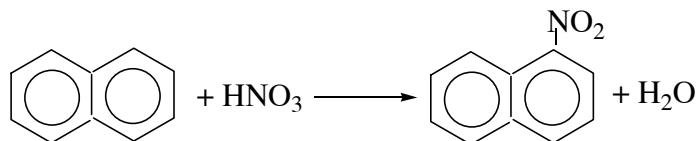


Naphtalen nguyên chất là chất kết tinh thành những lá mỏng óng ánh, nóng chảy ở 80,3⁰C và sôi ở 218⁰C, có mùi thơm đặc trưng, dễ bay hơi và dễ thăng hoa.

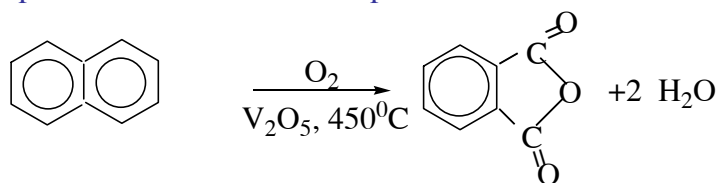
Naphtalen giống benzen ở nhiều phản ứng, nhưng khả năng phản ứng của naphtalen mạnh hơn benzen.

Những phản ứng thế có thể xảy ra ở vị trí α (vị trí 1, 4, 5 hoặc 8)

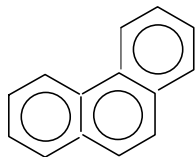
Thí dụ:



Khi bị oxi hoá, naphtalen biến thành anhidrit phtalic.



- Phenanthren



Phenanthren là chất rắn kết tinh dưới dạng tinh thể không màu, nóng chảy ở 101°C và sôi ở 340°C . Phenanthren có tính chất hoá học tương tự như naphthalen. Phenanthren rất gần với nhiều hợp chất tự nhiên có hoạt tính sinh lí quan trọng như vitamin D, các kích thích tố sinh dục.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Cơ chế thế gốc tự do và hướng của phản ứng halogen hoá ankan? Giải thích độ bền của các xicloankan.
2. Cấu tạo và tính chất của các hidrocarbon không no. Cơ chế cộng hợp ái điện tử và hướng của phản ứng cộng hợp vào liên kết đôi C=C; liên kết ba C≡C.
3. Cấu tạo của benzen. Tính thơm và tính chất hoá học của các hidrocarbon thơm. Cơ chế thế ái điện tử và quy luật thế trong nhân thơm.
4. Gọi tên các hợp chất sau đây theo tên gọi thông thường và tên gọi IUPAC.
 - 4.1. CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃
 - 4.2. CH₃-CH-CH₂-CH₂-CH₃
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
 - 4.3. CH₃-C-CH₂-CH₂-CH₃
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
 - 4.4. CH₃-C=CH₂
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
5. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất sau:
 - 5.1. 2,5-đimetyl octan
 - 5.2. neoheptan
 - 5.3. 2,5,5-trimetyl hept-3-en
 - 5.4. isopropylbenzen
6. Viết công thức cấu tạo các đồng phân của các hidrocarbon có công thức phân tử C₆H₁₄; C₅H₁₀ và gọi tên chúng theo tên gọi IUPAC.
7. Viết phương trình và cơ chế các phản ứng sau:
 - 7.1. 2-metyl propan + Cl₂ $\xrightarrow{\text{askt}}$
 - 7.2. 2-metyl butan + Cl₂ $\xrightarrow{\text{askt}}$
 - 7.3. isopropyl benzen + Cl₂ $\xrightarrow{t'}$
 - 7.4. 2-metyl buta-1,3-đien + HCl \longrightarrow
 - 7.5. Pent- 2-en + HCl \longrightarrow
 - 7.6. Vinyl clorua + HCl \longrightarrow
 - 7.7. Benzen + HNO₃đ \longrightarrow
 - 7.8. Toluen + Br₂ $\xrightarrow{\text{Fe}}$
8. Hoàn thành các phương trình phản ứng hoá học sau:
 - 8.1. 2-metylpropen + KMnO₄ + H₂O \longrightarrow
 - 8.2. Axetilen + KMnO₄ + H₂O $\xrightarrow{t'}$
 - 8.3. isopropyl benzen + KMnO₄ + H₂SO₄ \longrightarrow
 - 8.4. Buta-1,3-đien + O₃ \longrightarrow
9. Cho biết công thức cấu tạo và gọi tên các hợp chất có công thức phân tử:
 - 9.1. C₅H₁₂; có một nguyên tử cacbon bậc 3.

- 9.2. C_4H_8 ; khi cho tác dụng với dung dịch $KMnO_4$ thu được rượu hai chức, trong đó có một nhóm chức rượu bậc một và một nhóm chức rượu bậc 3.
- 9.3. C_9H_{12} ; khi halogen hoá ở nhiệt độ cao thu được dẫn xuất halogen bậc 3.
- 9.4. C_5H_{10} ; oxi hoá bằng ozon, sau đó thuỷ phân thu được anđehit axetic và axeton.
10. Từ benzen và các hợp chất khác, hãy viết phương trình phản ứng hoá học dùng để điều chế:
- 10.1. Axit “*o*” và “*m*” nitro benzoic.
- 10.2. Metyl phenyl xeton.
- 10.3. 2-clo- 2- phenylpropan.
- 10.4. “*p*” và “*m*” clo nitrobenzen.

Chương III

DẪN XUẤT CỦA HIĐROCACBON

Dẫn xuất của hidrocacbon là những hợp chất mà trong phân tử của chúng chứa một hay một số nhóm chức liên kết với gốc hidrocacbon.

Dựa vào bản chất của nhóm chức mà dẫn xuất của hidrocacbon được chia thành những loại khác nhau. Thí dụ dẫn xuất halogen, ancol, ete, axit cacboxylic vv...

Trong nội dung chương này chúng ta chỉ xét một số dẫn xuất quan trọng, đó là dẫn xuất halogen, ancol- phenol, andehit-xeton, axit cacboxylic và amin.

1. DẪN XUẤT HALOGEN

1.1. PHÂN LOẠI

Dẫn xuất halogen là loại hợp chất hữu cơ có chứa nguyên tử halogen (X) liên kết với gốc hidrocacbon. Để phân loại, ta dựa vào những cơ sở sau đây:

- Cấu tạo của gốc hidrocacbon: Dựa vào cấu tạo của gốc ta có dẫn xuất halogen không vòng no, không vòng chưa no; dẫn xuất halogen vòng no, vòng chưa no và dẫn xuất halogen thơm.

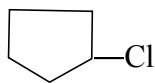
Thí dụ:



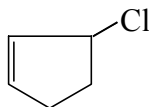
dẫn xuất halogen không vòng no



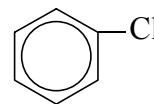
dẫn xuất halogen không vòng chưa no



dẫn xuất halogen vòng no



dẫn xuất halogen vòng chưa no



dẫn xuất halogen thơm

- Bản chất của nguyên tử halogen: Dựa vào bản chất của nguyên tử halogen ta có dẫn xuất flo, dẫn xuất clo, dẫn xuất brom và dẫn xuất iot.

- Số lượng halogen có mặt trong phân tử: Dựa vào số lượng của halogen ta có dẫn xuất monohalogen, đi, polihalogen.

Thí dụ:



dẫn xuất monohalogen

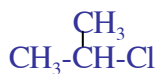
dẫn xuất polihalogen

- Dựa vào bậc của nguyên tử cacbon liên kết trực tiếp với nguyên tử halogen ta có dẫn xuất halogen bậc một, bậc hai và dẫn xuất halogen bậc ba.

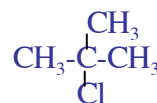
Thí dụ:



dẫn xuất bậc 1



dẫn xuất bậc 2



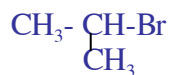
dẫn xuất bậc 3

1.2. CÁCH GỌI TÊN VÀ ĐỒNG PHẦN

a. Tên gọi thông thường

Theo cách gọi tên thông thường, ta gọi tên gốc hidrocacbon rồi đến tên anion halogen (halogenua).

Thí dụ:

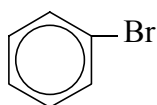


Vị trí halogen + tên halogen + tên hidrocacbon tương ứng theo IUPAC

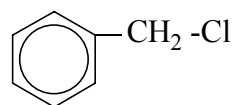
isopropyl bromua

vinyl clorua

allyl clorua



phenylbromua



benzylclorua

b. Tên gọi IUPAC

Để gọi tên các dẫn xuất halôgen theo tên gọi IUPAC cần tiến hành các bước giống như gọi tên các hidrocacbon.

Mạch cacbon được đánh số sao cho cacbon liên kết với halogen có số thứ tự thấp. Sau đó việc gọi tên được tiến hành theo quy tắc sau đây:

Vị trí halogen + tên halogen + tên hidrocacbon tương ứng theo IUPAC

Nếu phân tử có chứa hai, ba... nguyên tử halogen giống nhau, thì trước tên halogen có thêm các từ đi, tri,...

Thí dụ:



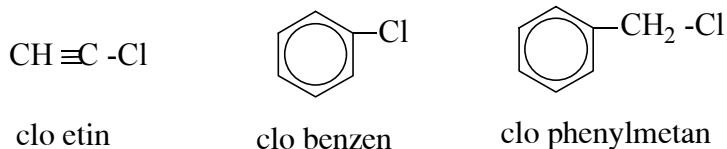
2-brom-3-metylbutan



1-clo prop-2-en



1,2-điclo etan



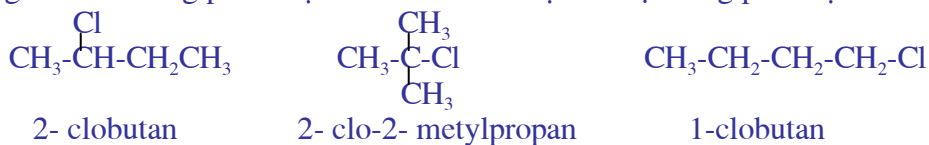
c. Đồng phân

Dẫn xuất halogen không vòng no có đồng phân mạch cacbon và đồng phân vị trí nhóm chức. Dẫn xuất halogen không vòng chưa no có thêm đồng phân vị trí của liên kết đôi và đồng phân hình học.

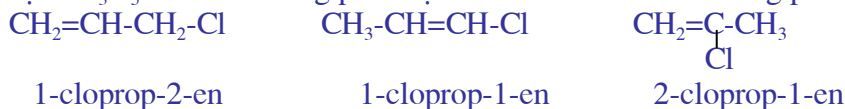
Thí dụ 1: $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ có các đồng phân mạch cacbon:



Ứng với mỗi đồng phân mạch cacbon ở trên lại có một đồng phân vị trí nhóm chức:



Thí dụ 2: $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ có các đồng phân vị trí của liên kết đôi và đồng phân vị trí nhóm chức:



Thí dụ 3: $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ có các đồng phân hình học:

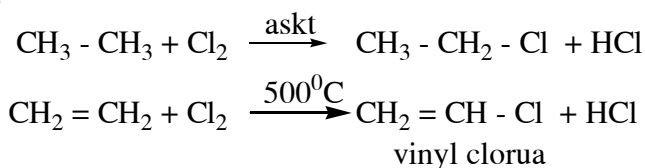


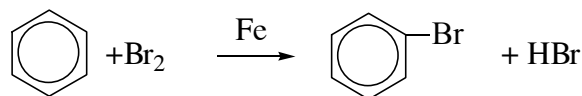
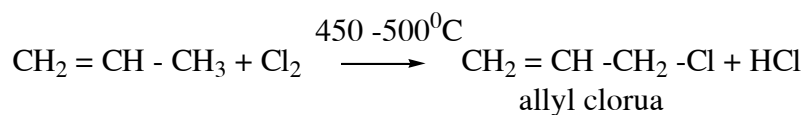
1.3. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

a. Halogen hoá hidrocarbon

Tùy thuộc vào điều kiện phản ứng (chiếu sáng hoặc ở nhiệt độ thích hợp), người ta có thể điều chế dẫn xuất halogen bằng phản ứng thay thế nguyên tử hydro trong hidrocarbon bằng nguyên tử halogen.

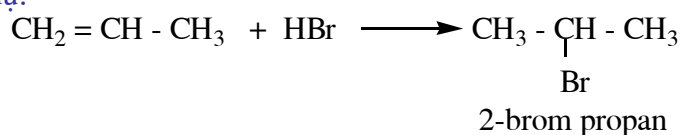
Thí dụ:





b. Cộng hợp HX vào hidrocacbon chưa no

Thí dụ:



1.4. TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Ankyl halogenua là những chất không màu, không tan trong nước, dễ hoà tan trong ancol, ete và các dung môi hữu cơ khác.

Allyl clorua là chất lỏng, có nhiệt độ sôi 45°C .

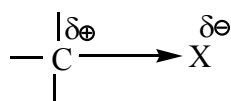
Vinyl clorua là chất khí không màu, nhiệt độ sôi là $13,8^\circ\text{C}$.

1.5. CẤU TẠO CỦA DẪN XUẤT HALOGEN

Tính chất hoá học của dẫn xuất halogen được quyết định bởi sự có mặt của nguyên tử halogen ở trong phân tử. Do vậy xét cấu tạo của dẫn xuất halogen thực chất là xét liên kết cacbon-halogen và ảnh hưởng của gốc hidrocacbon đến liên kết này.

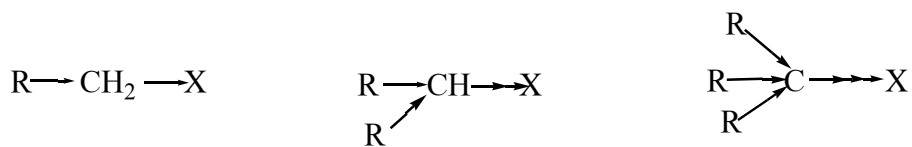
Liên kết C-X là liên kết cộng hoá trị phân cực về phía nguyên tử halogen (X) do nguyên tử halogen có độ âm điện lớn hơn độ âm điện của nguyên tử cacbon.

Sự phân cực của liên kết C-X được mô tả như sau:

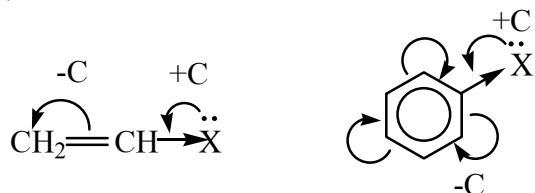


Gốc hidrocacbon có ảnh hưởng quyết định đến sự phân cực của liên kết C-X và khả năng hoạt động của nguyên tử halogen.

- Gốc ankyl gây hiệu ứng cảm ứng dương +I làm tăng sự phân cực của liên kết C-X, số lượng các gốc ankyl tăng, trọng lượng của gốc và bậc của gốc tăng thì hiệu ứng cảm ứng dương tăng, dẫn đến sự phân cực của liên kết C-X tăng.



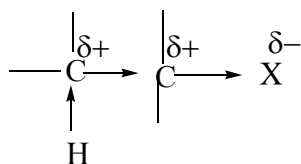
Gốc vinyl và gốc phenyl gây hiệu ứng liên hợp -C làm giảm sự phân cực của liên kết C-X.
Thí dụ:



Do đó khả năng phản ứng của nguyên tử halogen trong dẫn xuất thơm (kiểu clo benzen) và trong dẫn xuất chưa no (kiểu vinyl clorua) khó khăn hơn so với dẫn xuất không vòng no.

Liên kết C_α-H cũng là một trung tâm phản ứng của dẫn xuất halogen. Do ảnh hưởng của hiệu ứng cảm ứng âm -I của nguyên tử halogen mà liên kết C_α-H phân cực mạnh, nguyên tử H_α hoạt động.

Sự phân cực đó được mô tả như sau:

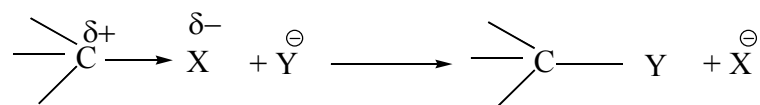


1.6. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

a. Phản ứng thế nguyên tử halogen

* Cơ chế tổng quát

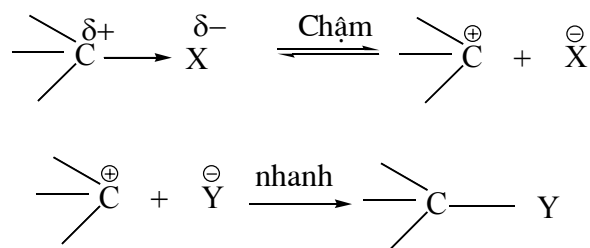
Phản ứng xảy ra theo cơ chế thế ái nhân (S_N). Tác nhân ái nhân thường là một anion tấn công vào nguyên tử carbon mang một phần giá trị điện tích dương của liên kết C-X.



Phản ứng xảy ra theo hai loại cơ chế

+ Cơ chế thế ái nhân đơn phân tử (S_N1)

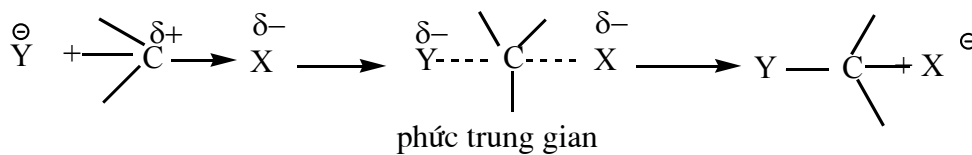
theo cơ chế này, phản ứng qua hai giai đoạn: Giai đoạn 1 tạo ra cabocation trung gian bền vững. Giai đoạn này chậm, thuận nghịch và quyết định tốc độ phản ứng; giai đoạn 2 tạo ra sản phẩm phản ứng.



Tốc độ phản ứng chỉ phụ thuộc nồng độ dẫn xuất halogen $v = k.[RX]$.

+ Cơ chế thế ái nhân lưỡng phân tử (S_N2).

Theo cơ chế này, phản ứng xảy ra 1 giai đoạn qua bước tạo thành phức trung gian hoạt động hay trạng thái chuyển tiếp:

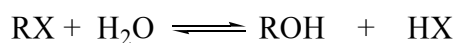


Tốc độ phản ứng phụ thuộc nồng độ dẫn xuất halogen và kiềm: $v = k.[RX].[OH^-]$

* *Những phản ứng cụ thể*

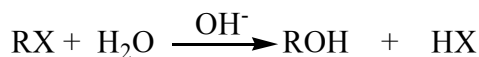
+ Phản ứng thủy phân

Phản ứng thủy phân các dẫn xuất halogen cho sản phẩm là các ancol hoặc phenol tương ứng. Tác nhân ái nhân là HO^- .



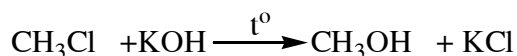
R : gốc hidrocarbon.

Để cho phản ứng chỉ xảy ra theo chiều thuận, người ta tiến hành trong môi trường kiềm:



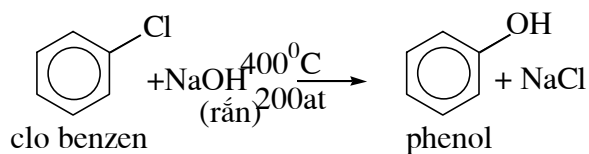
Phản ứng thủy phân ankyl halogenua dễ dàng xảy ra khi đun nóng với kiềm trong dung dịch nước hay etanol-nước.

Thí dụ:



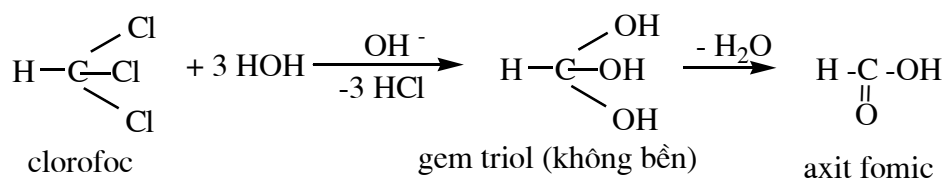
Các dẫn xuất kiểu vinyl và phenyl halogenua chỉ bị thủy phân trong những điều kiện rất khắc nghiệt.

Thí dụ:



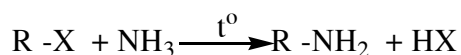
Dẫn xuất polihalogen thường là những hợp chất hoạt động hoá học mạnh hơn các dẫn xuất monohalogen no.

Thí dụ, clorofoc rất dễ dàng bị thủy phân trong môi trường kiềm.

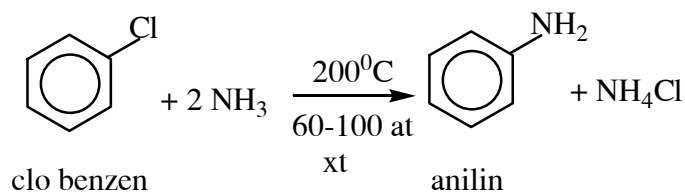


+ Phản ứng với amoniac

Phản ứng này được dùng để điều chế các amin

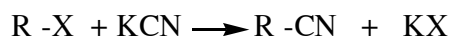


Thí dụ:



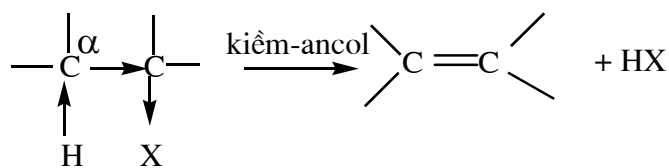
+ Phản ứng với kali xianua (KCN).

Sản phẩm của phản ứng này là hợp chất nitrin. Tác nhân ái nhân là CN⁻.

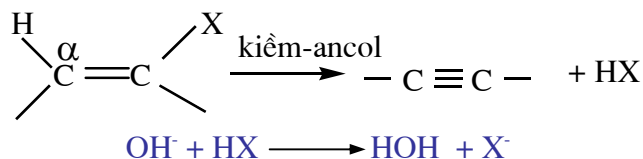


b. Phản ứng loại hidro halogenua

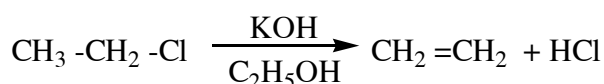
Phản ứng loại HX được thực hiện trong môi trường kiềm-ancol:



Hoặc:



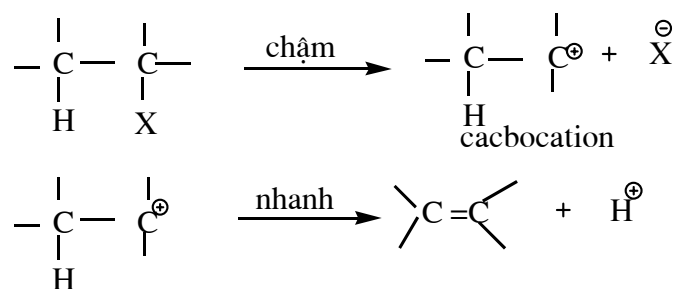
Thí dụ:



Phản ứng loại HX có thể xảy ra theo cơ chế loại E1 hoặc cơ chế loại E2.

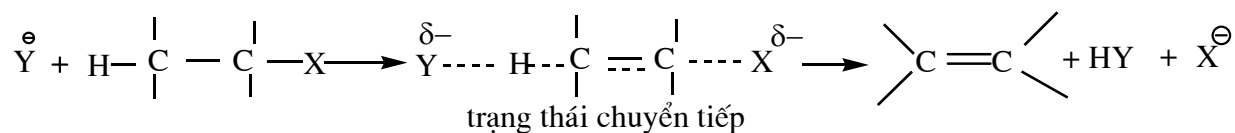
- Cơ chế tách loại ái nhân đơn phân tử (E1)

Theo cơ chế E1, phản ứng xảy ra qua hai giai đoạn. Giai đoạn đầu tạo ra cacbocation, tương tự cơ chế S_N1. Giai đoạn sau cacbocation loại H⁺ để tạo thành sản phẩm chưa no:



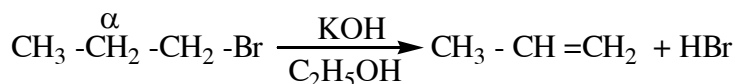
- Cơ chế tách loại ái nhân lưỡng phân tử (E2)

Cơ chế E2 xảy ra một giai đoạn qua phức trung gian hoạt động hay trạng thái chuyển tiếp. Cơ chế E2 tương tự cơ chế S_N2.



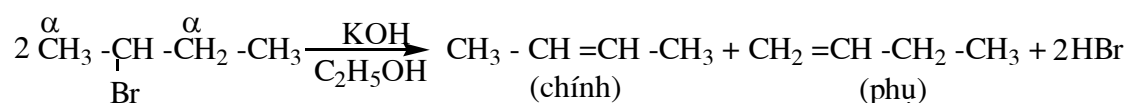
Các dẫn xuất bậc một chỉ có một nguyên tử cacbon ở vị trí α nên phản ứng loại chỉ tạo ra một hidrocarbon chưa no.

Thí dụ:



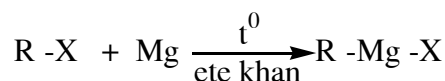
Các dẫn xuất bậc hai và bậc ba khi tham gia phản ứng loại sẽ tạo ra một hỗn hợp các hidrocarbon chưa no. Phản ứng xảy ra theo hướng ưu tiên loại H liên kết với C_α có bậc cao hơn.

Thí dụ:

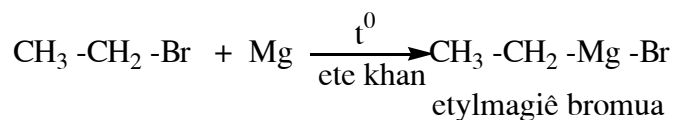


c. Phản ứng với kim loại

Trong môi trường ete khan, dẫn xuất halogen tác dụng với magiê tạo hợp chất cơ magiê, còn gọi là hợp chất Grinha.



Thí dụ:

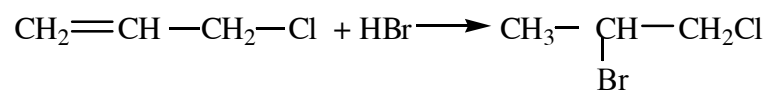
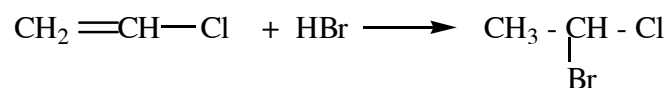


d. Phản ứng của gốc hidrocarbon

Những gốc chưa no và gốc thơm của ankenyl và aryl halogenua có những tính chất tương tự anken và tương tự hidrocarbon thơm.

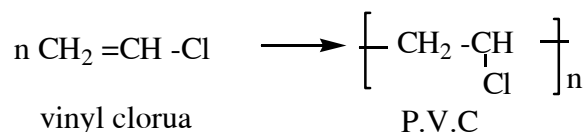
Các dẫn xuất chưa no dễ dàng tham gia các phản ứng cộng hợp theo cơ chế ái điện tử.

Thí dụ:



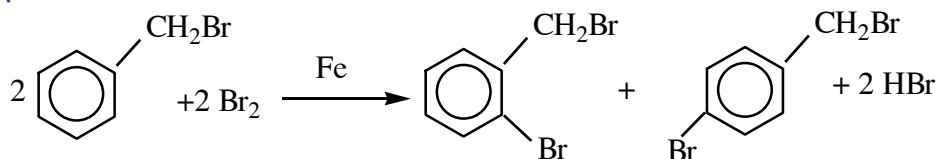
Ngoài ra chúng còn tham gia phản ứng trùng hợp để tạo ra các hợp chất cao phân tử.

Thí dụ:



Những dẫn xuất halogen thơm tham gia các phản ứng thế nguyên tử H ở nhân thơm theo cơ chế thế ái điện tử.

Thí dụ:

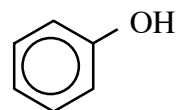


2. ANCOL VÀ PHENOL

Khi thay thế nguyên tử hydro trong phân tử hidrocacbon bằng nhóm OH (nhóm hydroxyl) ta được các dẫn xuất hydroxyl. Tùy theo bản chất của gốc hidrocacbon liên kết với nhóm hydroxyl mà ta phân biệt ancol (rượu) và phenol.

Phenol khác ancol là nhóm hydroxyl liên kết trực tiếp với nhân thơm, còn ancol nhóm hydroxyl liên kết với gốc hidrocacbon mạch hở hay ở mạch nhánh của nhân thơm.

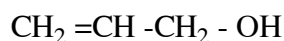
Thí dụ:



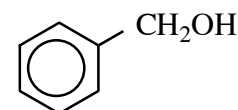
phenol



ancol no



ancol chưa no

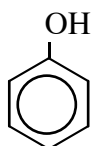


ancol thơm

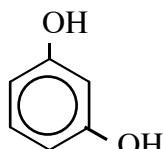
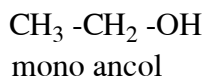
2.1. PHÂN LOẠI

Tùy theo số lượng nhóm hydroxyl có trong phân tử, ta phân biệt thành dẫn xuất mono, poli-hydroxyl.

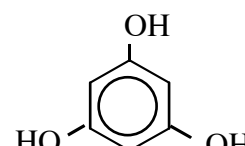
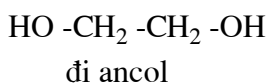
Thí dụ:



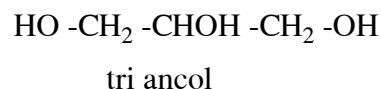
mono phenol



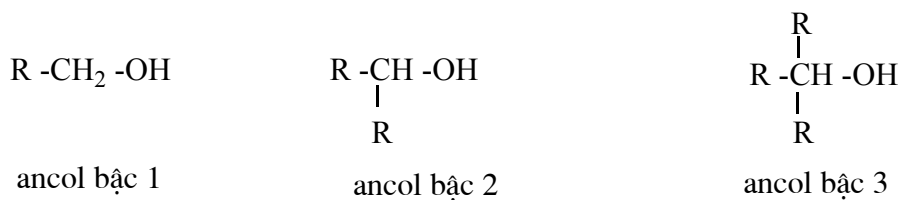
đi phenol



tri phenol



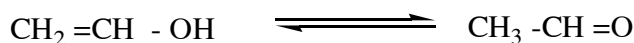
Đối với các ancol, người ta còn phân biệt ancol bậc một, ancol bậc hai và ancol bậc ba tương ứng với nhóm hydroxyl liên kết với cacbon bậc một, cacbon bậc hai, cacbon bậc ba.



Các ancol không vòng chưa no có một liên kết đôi được phân biệt với nhau bởi vị trí của liên kết đôi và nhóm hydroxyl.

Nếu nhóm hydroxyl liên kết trực tiếp với cacbon sp^2 ta có enol. Các enol không bền, đồng phân hoá thành hợp chất cacbonyl tương ứng.

Thí dụ:



Những ancol chưa no khác có nhóm hydroxyl liên kết không trực tiếp với nguyên tử cacbon sp^2 , đại diện tiêu biểu là ancol allylic $CH_2=CH-CH_2-OH$.

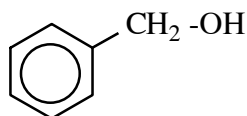
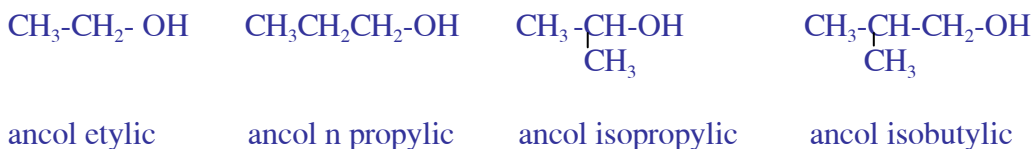
2.2. CÁCH GỌI TÊN VÀ ĐỒNG PHÂN

a. Tên gọi thông thường

Tên gọi thông thường chỉ được áp dụng để gọi tên cho các monoancol đơn giản và theo quy tắc chung như sau:

Ancol + tên gốc hidrocarbon + ic

Thí dụ:



ancol benzylic

b. Tên gọi IUPAC

Tên gọi của các ancol được dựa theo nguyên tắc:

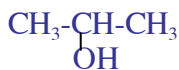
Tên hidrocarbon tương ứng theo IUPAC + số chỉ vị trí nhóm OH+Ol

Mạch cacbon được đánh số sao cho cacbon chức có số thứ tự thấp nhất. Nếu trong mạch có 2, 3, 4, ...nhóm OH thì ta thêm các từ đi, tri, tetra...vào trước âm ol.

Thí dụ:



propan-1-ol



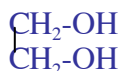
propan-2-ol



2-metyl propan-1-ol



prop-2-en-1-ol

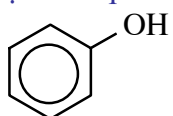


etan -1,2-điol (etylen glicol)



propan-1,2,3-triol (glixêrin)

Hiđroxyl benzen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) là đại diện đầu tiên của các phenol, còn được gọi là axit phenic. Sau này để thể hiện mối quan hệ với ancol, người ta gọi là phenol.



c. Đồng phân

Tương tự dẫn xuất halogen, ancol có đồng phân mạch cacbon, đồng phân vị trí nhóm chức và đồng phân liên kết.

Thí dụ 1:

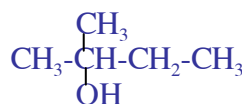
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ có các đồng phân:



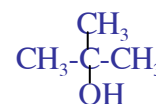
butan-1-ol



2-metylpropan-1-ol

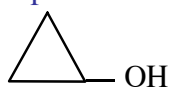


butan-2-ol



2-metylpropan-2-ol

Thí dụ 2: $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ có các đồng phân liên kết:



xiclô prôpanol

2.3. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

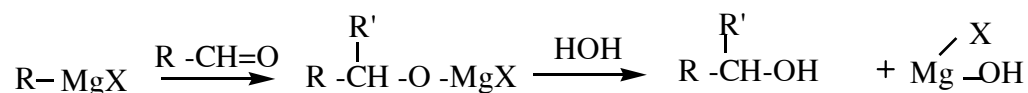
Ta có thể điều chế các ancol và phenol bằng nhiều phương pháp khác nhau. Dưới đây xin giới thiệu một số phương pháp thường được dùng trong công nghiệp và trong phòng thí nghiệm.

a. Tổng hợp từ hợp chất cơ magiê

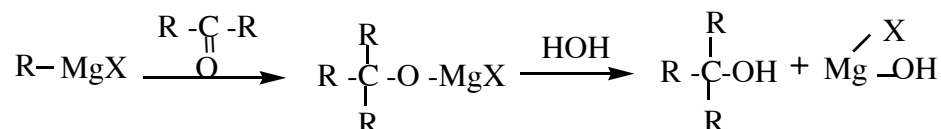
Từ hợp chất cơ magiê có thể tổng hợp các ancol có bậc khác nhau:

Andehit fomic hoặc etylen oxit tác dụng với hợp chất cơ magiê cho ancol bậc một:

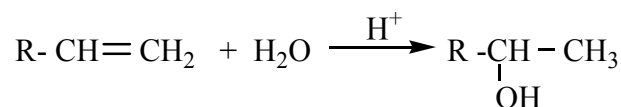
Các anđehit khác hoặc dẫn xuất ankyl thế của etylen oxit tác dụng với hợp chất cơ magiê cho ancol bậc hai:



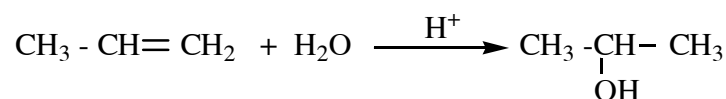
Xeton, este hoặc clorua axit tác dụng với hợp chất cơ magiê cho ancol bậc ba:



b. Tổng hợp từ hợp chất chưa no

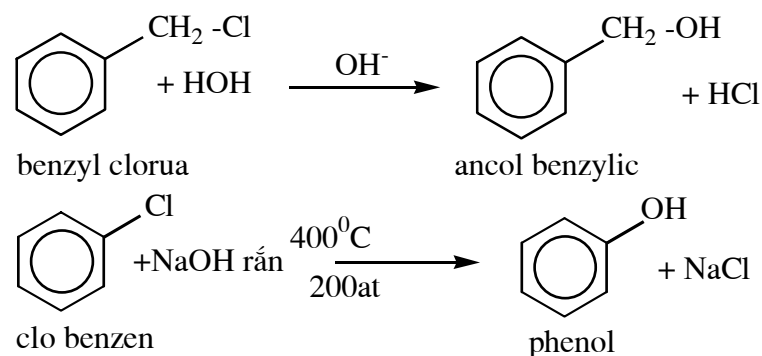


Thí dụ:



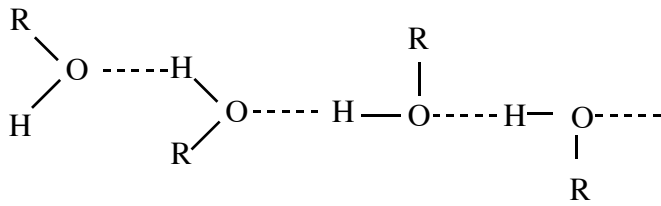
c. Thủy phân dẫn xuất halogen

Thí dụ:



2.4. TÍNH CHẤT VẬT LÝ

Ancol là những chất lỏng hoặc rắn. Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy của ancol tăng dần khi trọng lượng phân tử tăng và cao hơn so với nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy của những hidrocarbon tương ứng. Điều này được giải thích bởi sự hình thành những liên kết hidro giữa các phân tử ancol:



Ở nhiệt độ thường, phenol là chất rắn kết tinh không màu. Phenol ít tan vào nước, tan nhiều trong những dung môi hữu cơ.

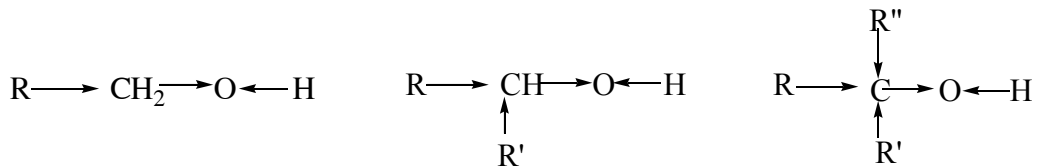
2.5. CẤU TẠO CỦA ANCOL VÀ PHENOL

Để xét cấu tạo của ancol và phenol ta xét bản chất của liên kết oxi-hiđro, những yếu tố ảnh hưởng đến sự phân cực của liên kết này và ảnh hưởng của nhóm hiđroxyl đến gốc hiđrocacbon.

Liên kết oxi-hiđro là liên kết phân cực về phía nguyên tử oxi, do oxi có độ âm điện lớn hơn độ âm điện của hiđro.

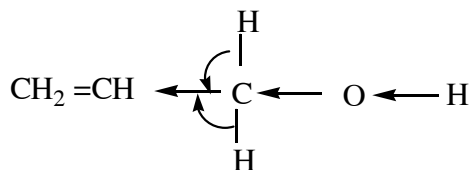
Gốc hiđrocacbon gây những hiệu ứng quyết định sự phân cực mạnh hay yếu của liên kết này:

- Các gốc ankyt gây hiệu ứng cảm ứng dương +I làm giảm sự phân cực của liên kết oxi-hiđro. Khi số lượng của gốc R tăng, hiệu ứng +I tăng, do vậy sự phân cực của liên kết O-H giảm dần từ ancol bậc một, ancol bậc hai, ancol bậc ba.

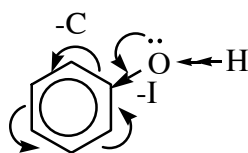


- Những gốc chưa no gây hiệu ứng hút điện tử -I và σ - π làm tăng sự phân cực của liên kết O-H, làm tăng khả năng hoạt động của hiđro trong nhóm OH.

Thí dụ:

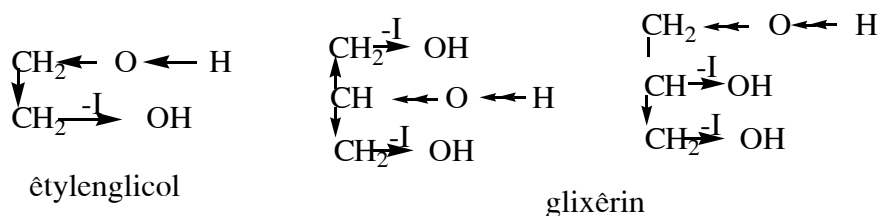


- Gốc phenyl có hiệu ứng liên hợp -C với cặp điện tử p của oxi trong nhóm OH, đồng thời còn có hiệu ứng -I. Những hiệu ứng này đều làm tăng sự phân cực của liên kết O-H, quyết định tính axit của phenol.



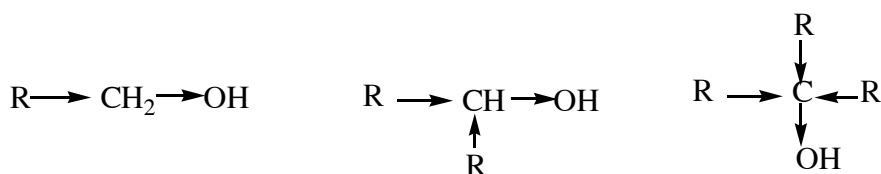
Các nhóm hydroxyl trong poliancol no gây hiệu ứng -I và ảnh hưởng tương hỗ lẫn nhau, làm tăng sự phân cực của liên kết O-H, làm cho khả năng hoạt động của nguyên tử hydro trong nhóm OH mạnh hơn các ancol no tương ứng.

Thí dụ:

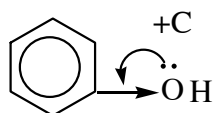


Ngoài liên kết oxi-hidro, liên kết cacbon-oxi cũng là một trung tâm phản ứng của loại hợp chất này. Liên kết cacbon-oxi phân cực về phía nguyên tử oxi, vì oxi có độ âm điện lớn hơn. Mọi hiệu ứng cùng phương, cùng chiều với chiều phân cực của liên kết C-O đều làm tăng sự phân cực của liên kết này, và ngược lại những hiệu ứng cùng phương nhưng ngược chiều với chiều phân cực của liên kết C-O đều làm giảm sự phân cực.

Đối với các monoanol không vòng no sự phân cực của liên kết C-O tăng dần từ ancol bậc một đến ancol bậc ba, do hiệu ứng +I của gốc ankyl tăng dần.

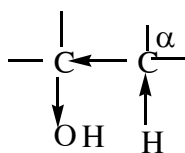


Ngược lại, trong phân tử phenol thì sự phân cực của liên kết C-O bị giảm đi do hiệu ứng +C của nhóm OH.



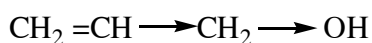
Bên cạnh những trung tâm phản ứng đã được xét ở trên, chúng ta thấy nhóm hydroxyl cũng gây ảnh hưởng đáng kể đến hoạt động của gốc hydrocacbon.

Đối với các gốc no, nhóm OH gây hiệu ứng -I làm tăng khả năng hoạt động của những nguyên tử H $_{\alpha}$.

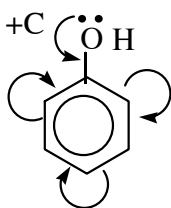


Đối với các gốc chưa no, nhóm OH gây hiệu ứng -I làm giảm mật độ điện tử của liên kết đôi carbon-carbon.

Thí dụ:



Trong phân tử phenol, nhóm OH gây hiệu ứng +C làm tăng mật độ điện tử trong nhân thơm và tăng chủ yếu ở vị trí o. và p.



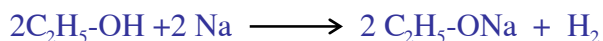
2.6. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

a. Phản ứng của nguyên tử hydro trong nhóm OH

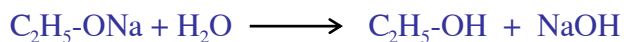
- Phản ứng với kim loại và hidroxit kim loại

Ancol no tác dụng với kim loại kiềm và một vài kim loại khác tạo thành ancolat.

Thí dụ:

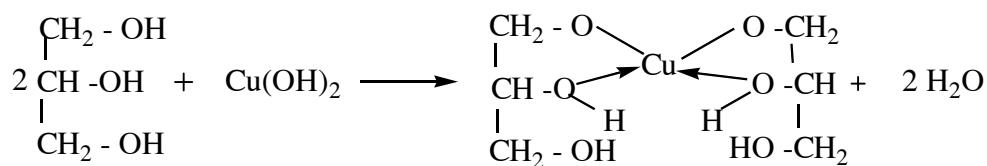


Ancolat kim loại kiềm là những chất rắn, dễ bị thủy phân:

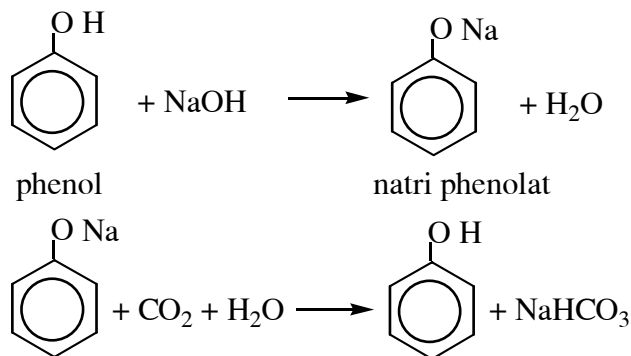


Poliancol và phenol có tính axit yếu nên chúng không chỉ phản ứng với kim loại kiềm mà còn phản ứng với hidroxit kim loại.

Thí dụ: Glixerin tác dụng với $\text{Cu}(\text{OH})_2$ tạo ra phức màu xanh.

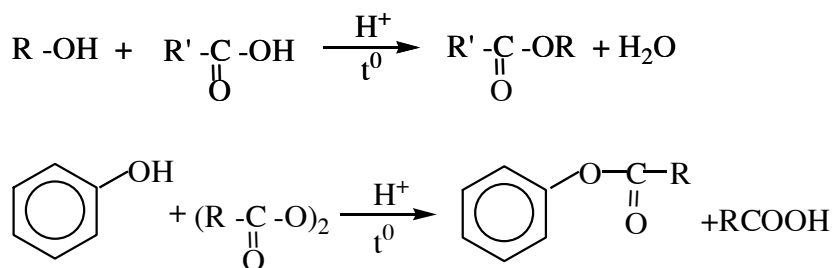


Phenol có tính axit yếu hơn so với axit cacbonic, nên phenolat phản ứng với axit cacbonic giải phóng phenol.

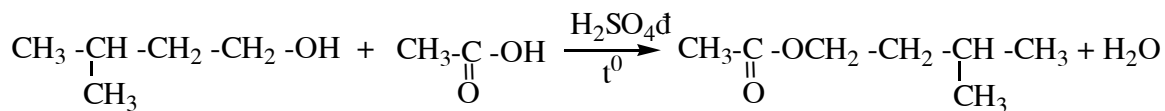


- Phản ứng este hoá

Ancol phản ứng với axit cacboxylic, anhidrit axit, axyl halogenua và axit vô cơ khác để tạo ra các este. Phản ứng này được gọi là phản ứng este hoá.



Thí dụ:

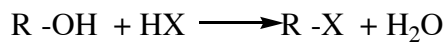
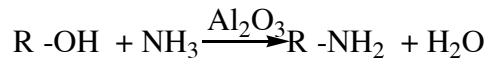


ancol isoamylic

isoamyl axetat (dầu chuối)

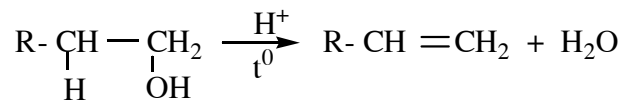
b. Phản ứng của nhóm hydroxyl

Nhóm hydroxyl trong ancol dễ dàng được thay thế bằng nhóm NH₂ hoặc bằng nguyên tử halogen khi ancol phản ứng với amoniac, HX, PCl₃, PCl₅ hay SOCl₂.

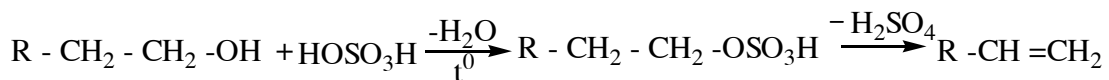


c. Phản ứng loại nước (phản ứng đề hydrat hoá)

Khi có mặt chất hút nước (H_2SO_4 đặc) ở nhiệt độ cao ($170^{\circ}C$), các ancol tham gia phản ứng đề hydrat hoá để tạo thành các hidrocabon không no.



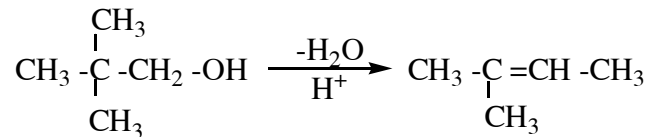
Cơ chế:



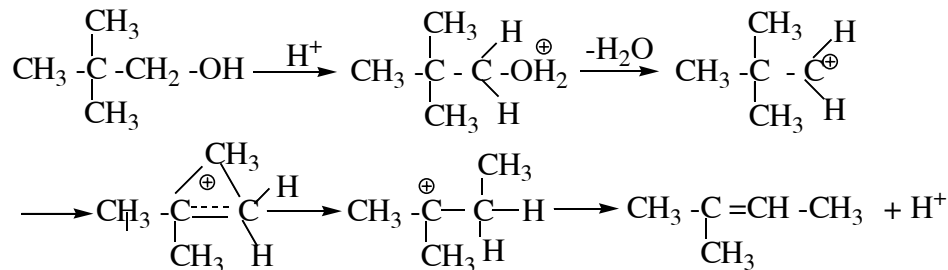
Đối với ancol bậc hai, bậc ba, phản ứng chủ yếu xảy ra theo hướng loại hidro liên kết với C_{α} có bậc cao hơn để tạo thành anken có cấu tạo bền vững.

Đối với những ancol không còn nguyên tử H_{α} phản ứng đề hydrat hoá xảy ra cùng với sự chuyển vị nội phân tử.

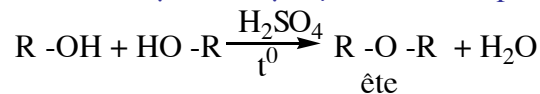
Thí dụ:



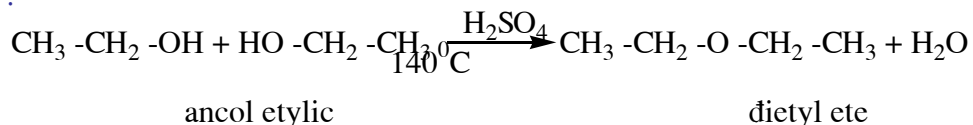
Cơ chế:



Khi có mặt axit sunfuric đặc và nhiệt độ $<140^{\circ}C$, hai phân tử ancol bị đề hydrat hoá tạo ête.



Thí dụ:

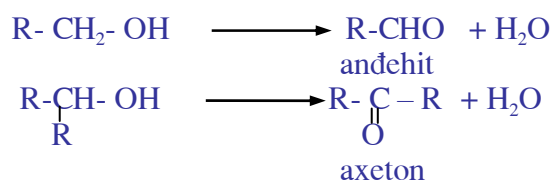


d. Phản ứng oxi hoá

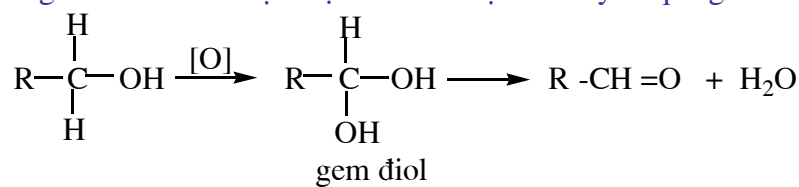
Ancol dễ dàng bị oxi hoá bởi các tác nhân khác nhau, trong những điều kiện khác nhau để tạo thành hợp chất cacbonyl, hoặc axit cacboxylic.

Trong phòng thí nghiệm người ta oxi hoá ancol bằng CuO và nhiệt độ, KMnO₄ trong môi trường kiềm hay môi trường trung tính, trong cơ thể sống có sự tham gia của men đề hidrogenaza.

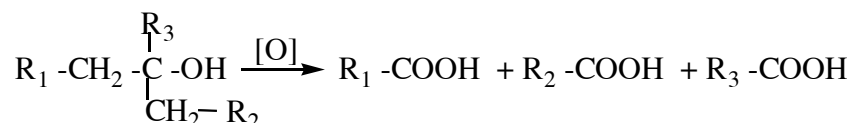
Trong những điều kiện như trên, oxi hoá ancol bậc một cho andehit, ancol bậc hai cho xeton.



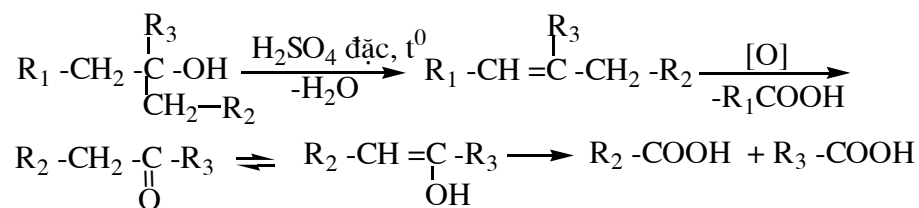
Phản ứng oxi hoá ancol bậc một và ancol bậc hai xảy ra qua giai đoạn tạo thành gem điol.



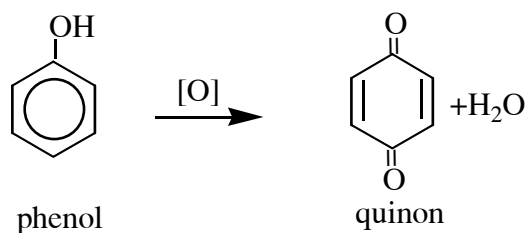
Ancol bậc ba chỉ bị oxi hoá trong điều kiện rất khắc nghiệt tạo thành hỗn hợp axit cacboxylic. Chẳng hạn, khi đun nóng với hỗn hợp K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄ đặc, phản ứng xảy ra theo phương trình tổng quát sau đây:



Phản ứng này xảy ra qua giai đoạn tạo thành các hợp chất không no:



Phenol dễ bị oxi hoá ngay trong không khí ở nhiệt độ thường tạo ra quinon có màu hồng:

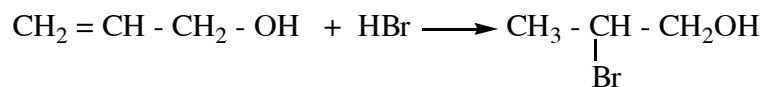


c. Phản ứng của gốc hidrocacbon

Phụ thuộc vào bản chất của phần gốc hidrocacbon, ancol và phenol có tính chất của hidrocacbon tương ứng.

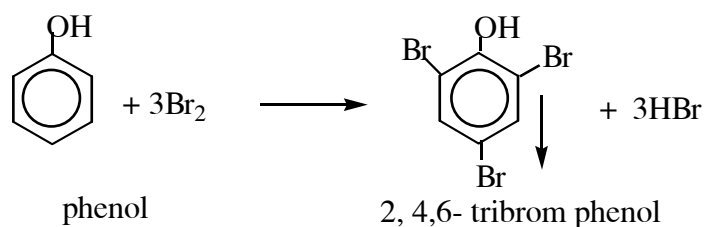
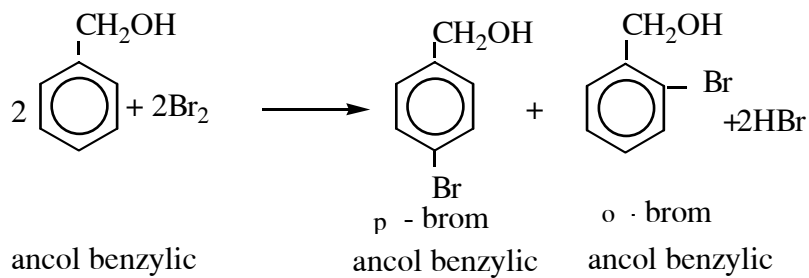
Các ancol chưa no tham gia phản ứng cộng hợp vào liên kết đôi theo cơ chế ái điện tử.

Thí dụ:



Ancol thơm và phenol dễ dàng tham gia phản ứng thế ái điện tử trong nhân thơm:

Thí dụ:



3. HỢP CHẤT CACBONYL (ANĐEHIT VÀ XETON)

Hợp chất hữu cơ có chứa nhóm >C=O (nhóm cacbonyl) liên kết trực tiếp với gốc hidrocacbon được gọi là hợp chất cacbonyl.

Nếu nhóm $>C=O$ liên kết với một gốc hidrocarbon và một nguyên tử hidro ta gọi hợp chất cacbonyl đó là anđehit, nếu nhóm $>C=O$ liên kết với hai gốc hidrocarbon ta gọi là xeton.



anđehit



xeton

3.1. PHÂN LOẠI

Anđehit và xeton được chia thành những loại khác nhau tùy theo bản chất của gốc hidrocarbon và số lượng nhóm cacbonyl.

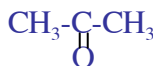
Theo bản chất của gốc hidrocarbon ta có:

- Hợp chất cacbonyl no

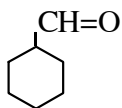
Thí dụ:



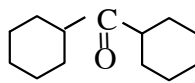
axetanđehit



axeton



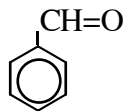
xiclôhexyl cacbôxanđehit



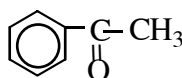
đixiclô hexyl xêton

- Hợp chất cacbonyl thơm:

Thí dụ:



benzanđehit



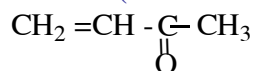
axeto phenon

- Hợp chất cacbonyl chưa no: Tiêu biểu là hợp chất cacbonyl chưa no có hai liên kết đôi liên hợp.

Thí dụ:



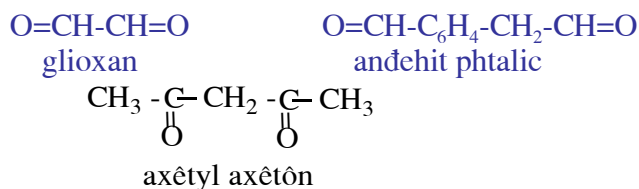
acrolein (anđehit acrylic)



metyl vinyl xêton

Theo số lượng của nhóm cacbonyl ta có hợp chất monocarbonyl, đi,... và policarbonyl.

Thí dụ:

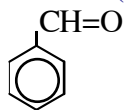
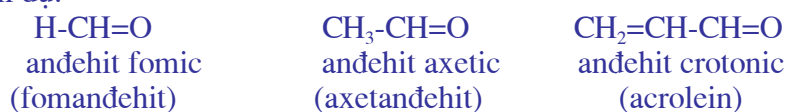


3.2. CÁCH GỌI TÊN VÀ ĐỒNG PHẦN

a. Tên gọi thông thường

Tên của anđehit được gọi theo tên của axit cacboxylic tương ứng, chỉ khác là thay từ axit bằng từ anđehit, hoặc là bỏ từ axit và đổi đuôi “oic” trong tên gọi của axit bằng từ “anđehit”.

Thí dụ:

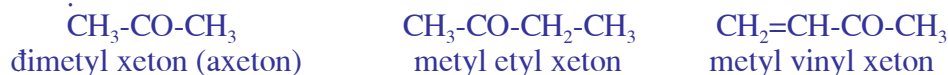


anđehit benzoic
(benzanđehit)

Tên của xeton được gọi theo quy tắc:

Tên gốc hidrocarbon + xeton

Thí dụ:



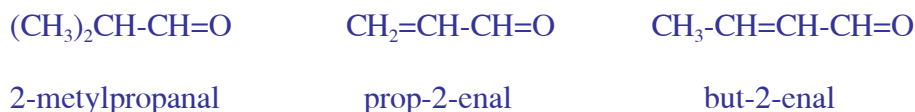
b. Tên gọi IUPAC

Tên của anđehit được gọi theo quy tắc:

Tên hidrocarbon tương ứng theo IUPAC + al

Mạch cacbon được đánh số bắt đầu từ cacbon nhóm chức anđehit.

Thí dụ:



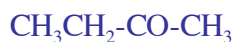
Tên của xeton được gọi theo quy tắc:

Tên hidrocacbon tương ứng theo IUPAC + số chỉ vị trí nhóm cacbonyl + on

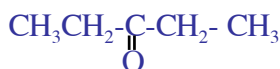
Mạch cacbon được đánh số sao cho cacbon của nhóm cacbonyl có số thứ tự thấp nhất.

Đối với các hợp chất policacbonyl có thêm các từ đi, tri, vv...trước âm "on" để chỉ số nhóm >C=O trong phân tử là hai, ba, vv...

Thí dụ:



butanon



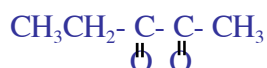
pentan-3-on



3- methyl butan-2-on



but-3-en-2-on



pentan -2,3-đion

c. Đồng phân

Mono andehit không có đồng phân vị trí nhóm chức, chỉ có đồng phân mạch cacbon, đồng phân liên kết và đồng phân hình học.

Thí dụ 1: $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH=O}$ có hai đồng phân mạch cacbon.

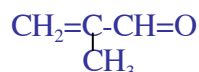


Thí dụ 2: $\text{C}_3\text{H}_5\text{-CH=O}$ có các đồng phân mạch cacbon, đồng phân vị trí của liên kết π , đồng phân liên kết và đồng phân hình học.

- Đồng phân mạch cacbon:

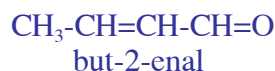
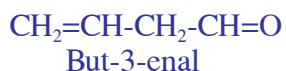


But-3-enal



2-metylprop-2-enal

- Đồng phân vị trí liên kết π :



- Đồng phân loại liên kết:

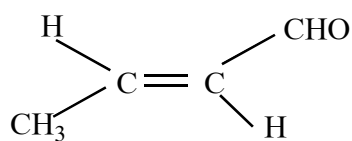


buten -3 -al

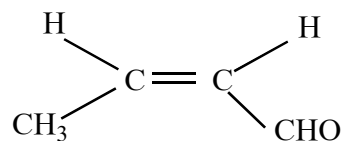


fomyl xiclôprôpan

- Đồng phân hình học:



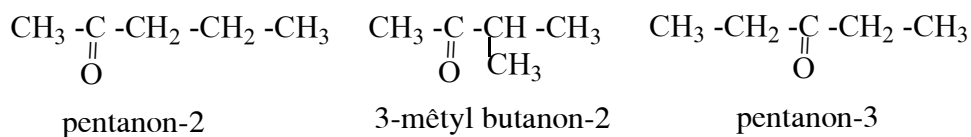
cis buten-2-al



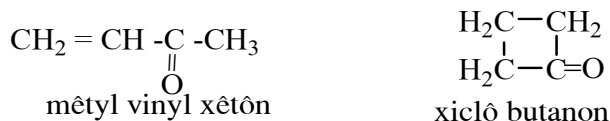
trans buten-2-al

Mono xeton có đầy đủ các loại đồng phân như mono anđehit và còn thêm đồng phân vị trí nhóm chức.

Thí dụ 1: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{C}=\text{O}$ có các đồng phân mạch cacbon và đồng phân vị trí nhóm chức.

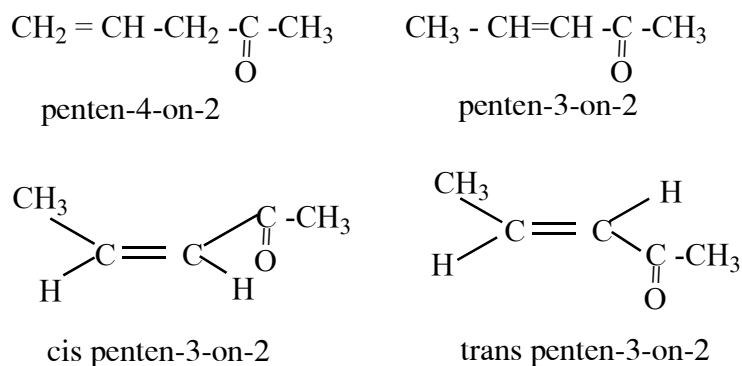


Thí dụ 2: $\text{C}_3\text{H}_6\text{C}=\text{O}$ có các đồng phân loại liên kết:



Thí dụ 3:

$\text{C}_4\text{H}_8\text{C}=\text{O}$ có các đồng phân vị trí của liên kết π , đồng phân hình học và các đồng phân khác:

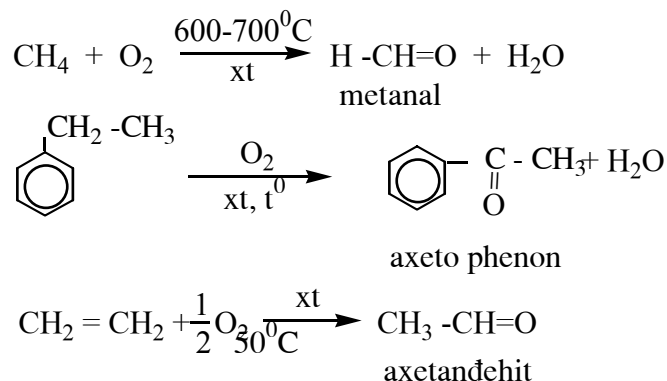


3.3. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

a. Oxi hoá hidrocacbon

Người ta có thể oxi hoá những hidrocacbon khác nhau. Thí dụ khi đốt cháy chậm n-ankan ở tương khí sinh ra một lượng nhỏ anđehit, hoặc xeton.

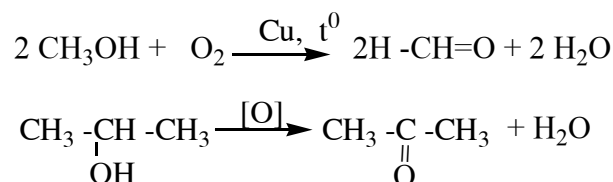
Thí dụ:



b. Oxi hoá ancol

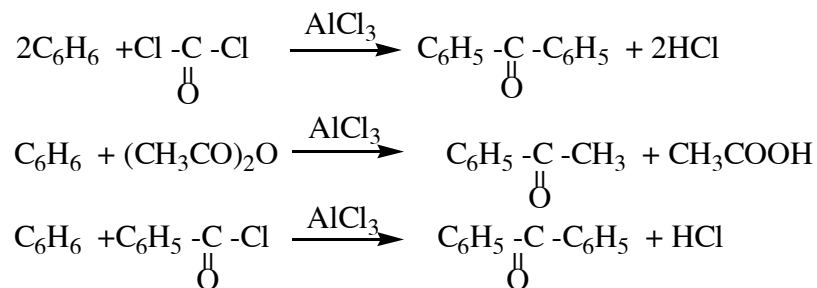
Đây là phương pháp quan trọng để điều chế các anđehit, xeton

Thí dụ:



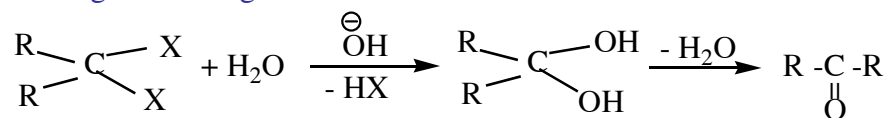
c. Phản ứng Friden- Crap

Thí dụ:

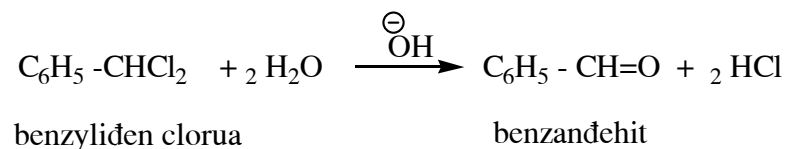


d. Thuỷ phân dẫn xuất gem đi halogen

Phản ứng xảy ra trong môi trường kiềm



Thí dụ:

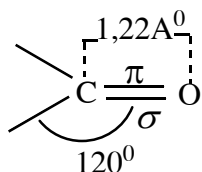


3.4. TÍNH CHẤT VẬT LÝ

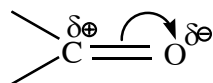
Andehit fomic là chất khí, có mùi xốc, cay khó chịu, tan nhiều vào nước. Các andehit khác và các xeton là những chất lỏng hoặc chất rắn. Axeton có mùi xốc nhẹ. Benzandehit và nhiều andehit thơm khác có mùi đặc trưng của hạnh nhân. Nói chung andehit và xeton có nhiệt độ sôi thấp hơn so với ancol bậc một và bậc hai tương ứng.

3.5. CẤU TẠO CỦA NHÓM CACBONYL

Trong phân tử andehit và xeton, nguyên tử cacbon của nhóm cacbonyl ở trạng thái lai hoá sp^2 , với góc hoá trị 120° . Hai nguyên tử oxi và cacbon liên kết với nhau bằng một liên kết σ và một liên kết π .



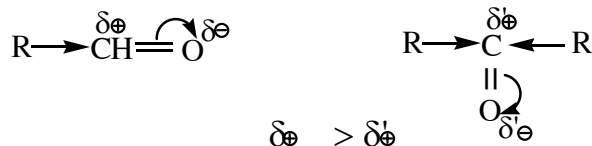
Liên kết π trong nhóm $C=O$ luôn phân cực về phía oxi, vì oxi có độ âm điện lớn hơn độ âm điện của cacbon. Ta có thể mô tả:



Sự phân cực này đã tạo ra một trung tâm $C^{\delta+}$ cho phản ứng ái nhân.

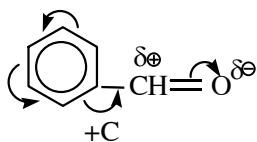
Gốc hidrocarbon khác nhau có ảnh hưởng khác nhau đến giá trị điện tích dương của cacbon chức.

- Gốc ankyt gây hiệu ứng cảm ứng dương $+I$ làm giảm giá trị điện tích dương của cacbon trong nhóm $C=O$. Số lượng của gốc ankyt tăng, trọng lượng của gốc ankyt tăng thì hiệu ứng $+I$ tăng, do vậy $\delta+$ của cacbon trong nhóm $C=O$ giảm.



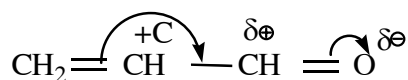
- Gốc phenyl gây hiệu ứng $+C$ làm giảm giá trị điện tích dương của cacbon chức.

Thí dụ:



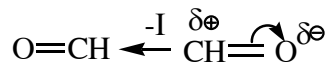
- Trong phân tử andehit và xeton chưa no liên hợp, gốc vinyl gây hiệu ứng liên hợp dương $+C$. Hiệu ứng này làm giảm giá trị điện tích dương của cacbon chức.

Thí dụ:



Với các policacbonyl, đặc biệt 1,2-dicacbonyl, các nhóm $C=O$ gây hiệu ứng $-I$ và ảnh hưởng tương hỗ lẫn nhau. ảnh hưởng đó đã làm tăng giá trị điện tích dương của cacbon chức.

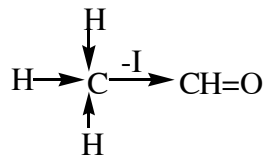
Thí dụ:



Bên cạnh ảnh hưởng của gốc hidrocacbon đến nhóm cacbonyl, nhóm cacbonyl cũng gây ảnh hưởng nhất định đến gốc hidrocacbon và liên kết C_{chức}-hiđro.

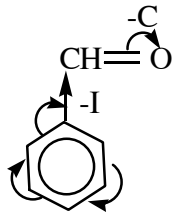
- Với các gốc no, nhóm C=O gây hiệu ứng cảm ứng âm (-I). Hiệu ứng này làm tăng sự phân cực của liên kết C_α-H.

Thí dụ:



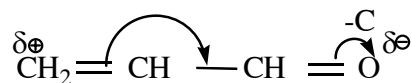
- Với các gốc thơm, nhóm C=O gây các hiệu ứng hút điện tử -I và -C. Những hiệu ứng này làm giảm mật độ điện tử trong nhân thơm, và chủ yếu giảm ở vị trí ortho và para. Do vậy đã tạo ra trung tâm phản ứng thế ái điện tử ở vị trí meta.

Thí dụ:

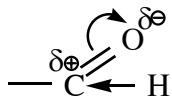


Những hợp chất cacbonyl chưa no liên hợp, nhóm C=O gây hiệu ứng liên hợp âm (-C). Hiệu ứng này làm phân cực hoá hệ liên hợp.

Thí dụ:



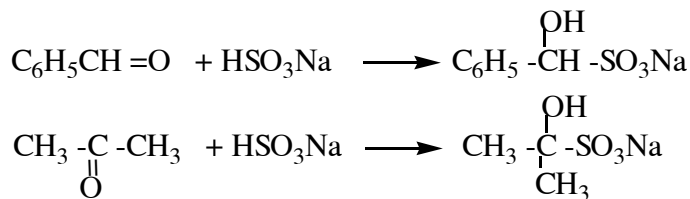
Các liên kết trong nhóm C=O luôn phân cực về phía oxi, làm cho mật độ điện tử ở cacbon giảm đi, cacbon mang một phần điện tích dương, dẫn đến làm tăng sự phân cực của liên kết C_{chức}-H trong andehit và tạo ra trung tâm của phản ứng oxi hoá ở liên kết này.



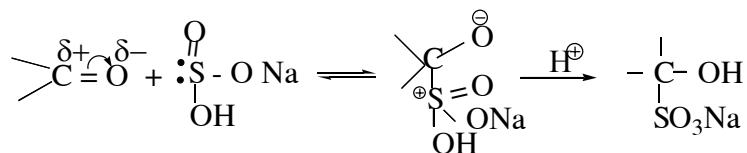
3.6. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Sản phẩm của phản ứng ở trạng thái tinh thể và gọi là hợp chất cộng bisunfit. Phản ứng này được dùng để tách các anđehit hoặc xeton ra khỏi hỗn hợp với các chất khác.

Thí dụ:

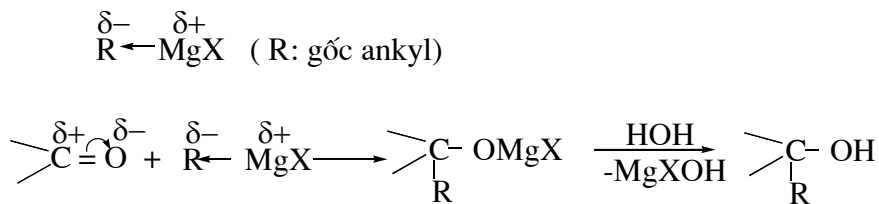


Cơ chế chung như sau:



+ Cộng hợp chất cơ kim

Từ hợp chất cơ magiê và các anđehit hoặc xeton, có thể tổng hợp được các ancol có bậc khác nhau. Trong các phản ứng này thì hợp chất cơ magiê tác dụng như là một chất phân cực:

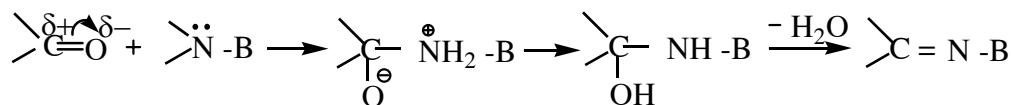


Hợp chất cacbonyl ban đầu là HCHO ta được rượu bậc một, nếu là đồng đẳng của anđehit fomic được rượu bậc hai, còn nếu là xeton được rượu bậc ba.

+ Phản ứng với amoniac và dẫn xuất của nó (NH₃ và B-NH₂. B có thể là: Gốc hidrocarbon; -NH₂; -OH, vv...)

Vì nguyên tử nitơ còn một cặp điện tử sp³ tự do, nên nitơ trong NH₃ và B-NH₂ đóng vai trò là tác nhân ái nhân. Phản ứng diễn ra qua quá trình cộng ái nhân vào nhóm C=O và sau đó là quá trình loại nước của sản phẩm cộng hợp tạo sản phẩm ngưng tụ hay sản phẩm thế nguyên tử oxi của nhóm >C=O.

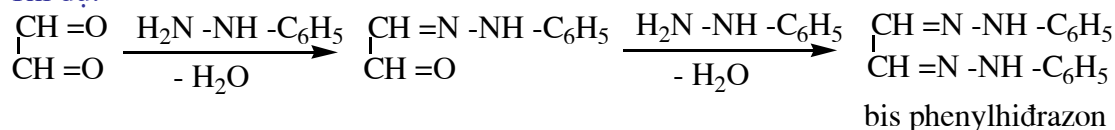
Sơ đồ tổng quát của phản ứng:



Phenyl hidrazin (C₆H₅NHNH₂) phản ứng với anđehit hay xeton tạo thành sản phẩm kết tủa màu vàng.



Thí dụ:

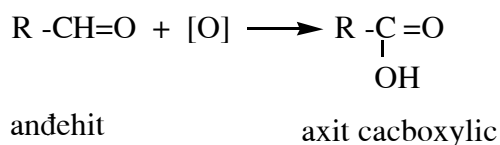


b. Phản ứng oxi hoá

Phản ứng oxi hoá tạo thành axit cacboxylic.

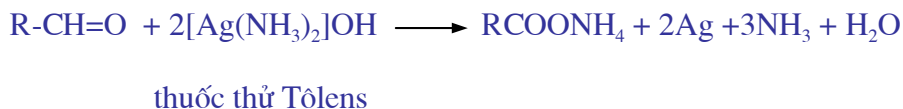
Andehit dễ dàng bị oxi hoá bởi các chất oxi hoá khác nhau, ngay cả bởi các tác nhân oxi hoá yếu như thuốc thử Tôlens, thuốc thử Phêlinh...

Phương trình tổng quát:

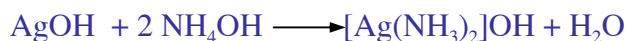
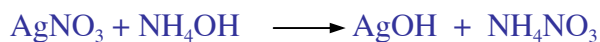


Phản ứng với thuốc thử Tôlens và Phêlinh được dùng để phát hiện nhóm chức andehit.

Andehit phản ứng với thuốc thử Tôlens tạo thành bạc kết tủa.

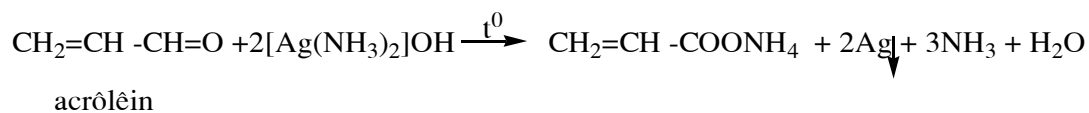


Thuốc thử Tôlens được điều chế bằng cách cho $AgNO_3$ phản ứng với NH_4OH dư.

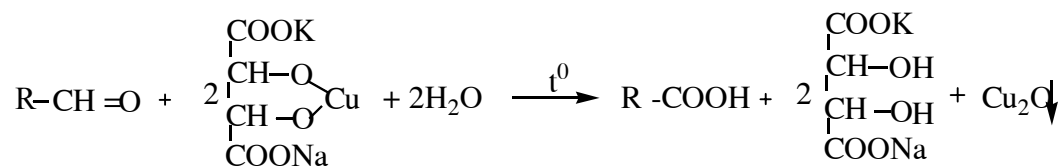


Phản ứng này còn được gọi là phản ứng tráng gương.

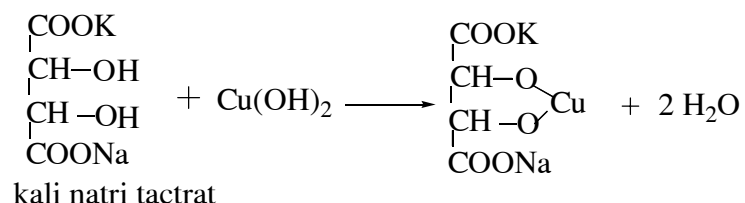
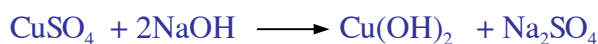
Thí dụ:



Andehit khi phản ứng với thuốc thử Phêlinh, ta thấy xuất hiện kết tủa màu đỏ gạch của Cu_2O .



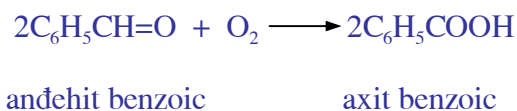
Thuốc thử Phêlinh được điều chế như sau:



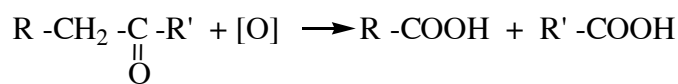
Thuốc thử Tôlens oxi hoá được cả anđehit béo và thơm, còn thuốc thử Phêlinh chỉ oxi hoá được anđehit béo.

Khi tiếp xúc với oxi không khí anđehit nói chung dễ dàng bị oxi hoá.

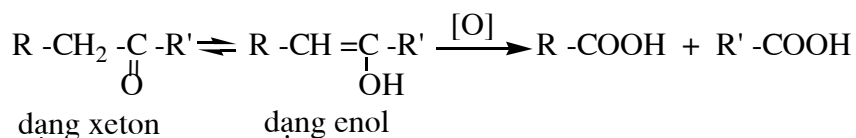
Thí dụ:



Khác với anđehit, xeton chỉ bị oxi hoá bởi các chất oxi hoá mạnh như $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ khi đun nóng. Khi phản ứng xảy ra, liên kết σ giữa nguyên tử C_α với carbon cacbonyl bị đứt ra tạo thành hỗn hợp các axit cacboxylic.

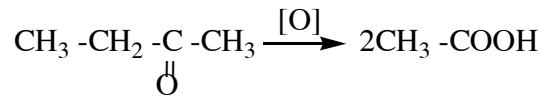


Trước khi bị oxi hoá, dạng xeton đồng phân hoá thành dạng enol.



Nếu trong phân tử xeton có nhiều nguyên tử C_α có bậc khác nhau, thì phản ứng ưu tiên cắt đứt liên kết σ ở phía nguyên tử C_α có bậc cao hơn.

Thí dụ:

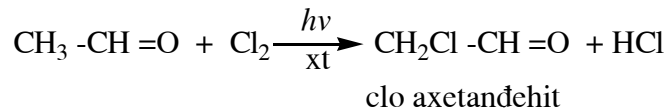


c. Phản ứng của gốc hidrocarbon

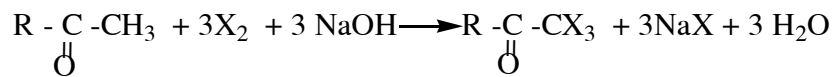
- Thế H_α bằng halogen

Do ảnh hưởng của nhóm cacbonyl mà nguyên tử H_α linh động và dễ dàng được thế bởi clo, brom, thậm chí cả iot.

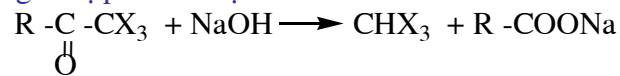
Thí dụ:



Những hợp chất kiểu R-CO-CH₃ khi halogen hoá trong môi trường kiềm cho dẫn xuất trihalogen.

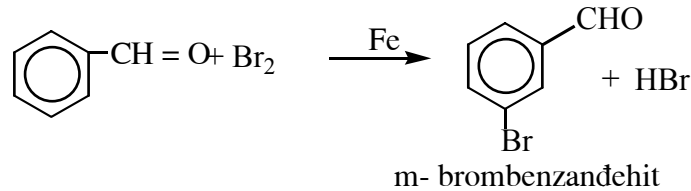


Dẫn xuất trihalogen bị phân cắt tạo halofoc.



- Phản ứng thế ở nhân thơm

Thí dụ:

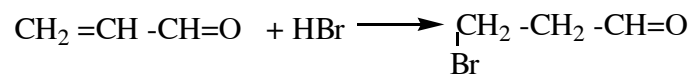


- Phản ứng cộng hợp

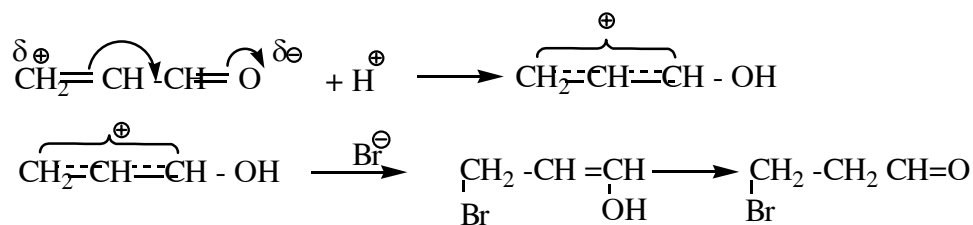
Hợp chất cacbonyl chưa no dễ dàng tham gia phản ứng cộng hợp theo cơ chế ái điện tử vào liên kết π của gốc hidrocarbon chưa no.

Những hợp chất cacbonyl chưa no liên hợp tham gia phản ứng cho sản phẩm cộng hợp 3,4 là chủ yếu.

Thí dụ:



Cơ chế:



4. AXIT CACBOXYLIC

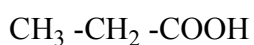
Axit cacboxylic là những hợp chất hữu cơ có nhóm cacboxyl $-\text{COOH}$ liên kết với gốc hidrocarbon.

4.1. PHÂN LOẠI

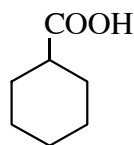
Người ta phân loại axit cacboxylic dựa vào cấu tạo của gốc hidrocarbon và số lượng nhóm cacboxyl.

Dựa vào cấu tạo của gốc ta có:

- Axit cacboxylic no, thí dụ:

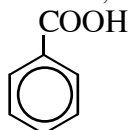


axit prôpiôníc



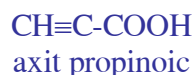
axit xiclôhexyl cacbôxylic

- Axit cacboxylic thơm, thí dụ:



axit benzoic

- Axit cacboxylic chưa no, thí dụ:

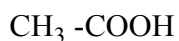


Phần lớn các axit chưa no quan trọng đều chứa liên kết đôi liên hợp ở vị trí α , β đối với nhóm cacboxyl.

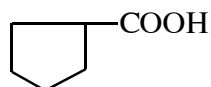
Dựa vào số lượng nhóm cacboxyl ta có:

- Axit mono cacboxylic (có một nhóm cacboxyl)

Thí dụ:



axit axêtic



axit xiclôpentan cacbôxylic

- Axit đi cacboxylic (có hai nhóm cacboxyl)



4.2. CÁCH GỌI TÊN, ĐỒNG PHẦN

a. Tên gọi thông thường

Axit cacboxylic thường có tên gọi liên quan đến nguồn gốc tìm ra chúng.

Thí dụ:



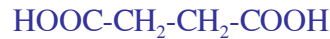
axit fomic



axit crotonic



axit axetic



axit succinic



axit butyric

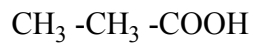


axit glutaric

Tên gọi hợp lí coi axit cacboxylic là dẫn xuất của axit axetic khi thế nguyên tử H $_{\alpha}$ bằng các gốc hidrocarbon, và được gọi tên theo qui tắc:

Axit + gốc hidrocarbon + axetic

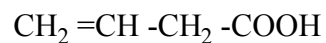
Thí dụ:



axit metylaxetic



axit phenyl axetic



axit vinylaxetic

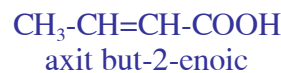
b. Tên gọi IUPAC

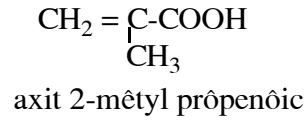
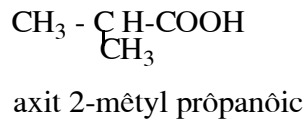
Theo danh pháp này, tên của axit cacboxylic được gọi theo qui tắc sau:

Axit + tên hidrocarbon tương ứng theo IUPAC + oic

Mạch cacbon được đánh số bắt đầu từ nhóm cacboxyl. Những axit có hai, ba...nhóm cacboxyl có thêm từ đi, tri...vào trước âm "oic".

Thí dụ:





c. Đồng phân

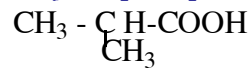
Axit cacboxylic không vòng no có các loại đồng phân tương tự mono anđehit không vòng no, các axit mono cacboxylic chưa no (có một liên kết đôi) có thêm đồng phân hình học.

Thí dụ 1:

$\text{C}_3\text{H}_7\text{-COOH}$ có hai đồng phân mạch cacbon.

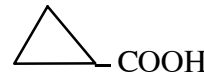
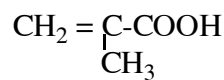
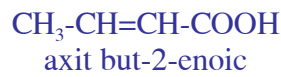


axit butanoic



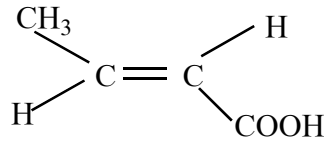
axit 2-metyl propanoic

Thí dụ 2: $\text{C}_3\text{H}_5\text{-COOH}$ có các đồng phân mạch cacbon, đồng phân loại liên kết và đồng phân hình học.

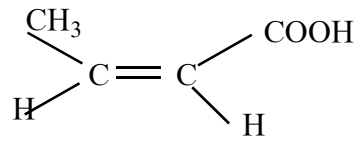


axit 2-metyl prôpenôic

axit xiclôprôpan cacbôxylic



axit trans buten-2-ôic



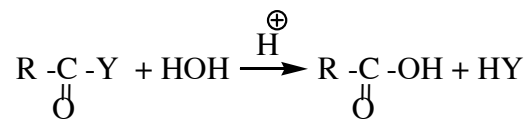
axit cis buten-2-ôic

4.3. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

a. Phương pháp thủy phân

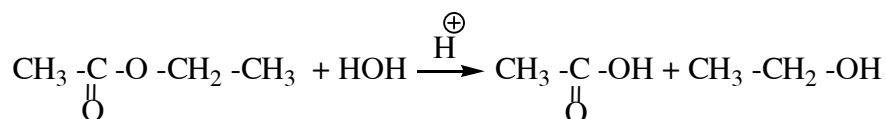
+ Thủy phân dẫn xuất của axit cacboxylic

Các dẫn xuất của axit dễ dàng bị thủy phân trong môi trường axit hay kiềm tạo ra axit tương ứng theo phương trình sau:

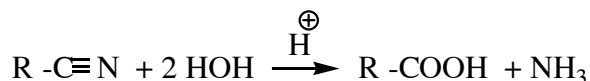


Y có thể là halogen (halogenua axit), $-\text{OCOR}$ (anhiđrit axit), $-\text{NH}_2$ (amit), $-\text{OR}$ (este), v.v...

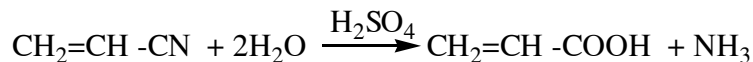
Thí dụ:



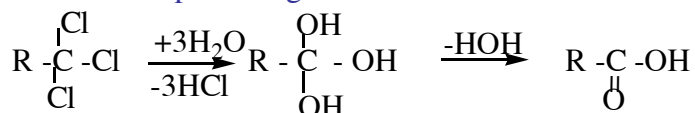
+ Các hợp chất nitrin khi bị thủy phân trong môi trường axit hay bazơ cũng sinh ra axit cacboxylic.



Thí dụ:



+ Thủy phân dẫn xuất poli halogen

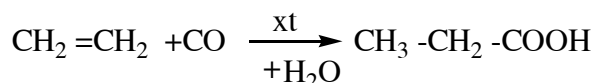


b. Phương pháp oxi hoá

Bằng cách sử dụng các tác nhân oxi hoá thích hợp có thể oxi hoá hidrocarbon, ancol, andehit và xeton thành axit cacboxylic. Những phản ứng này đã được nghiên cứu ở những chương trước.

c. Cacboxyl hoá hợp chất cơ kim và anken

Thí dụ:



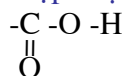
4.4. TÍNH CHẤT VẬT LÝ

Các axit mono cacboxylic no là chất lỏng hoặc rắn, các axit thơm và axit đicacboxylic đều là các chất rắn. Nhiều axit cacboxylic tan tốt vào trong nước.

Giữa những phân tử axit có những liên kết hidro. liên kết này bền hơn ở ancol vì nhóm OH phân cực mạnh. Sự có mặt của những liên kết hidro làm cho axit cacboxylic có nhiệt độ sôi cao hơn so với dẫn xuất halogen và ancol tương ứng. Nhiệt độ sôi của axit mono cacboxylic no không phân nhánh tăng dần khi trọng lượng phân tử tăng. Nhiệt độ nóng chảy của axit có số nguyên tử cacbon chẵn cao hơn so với axit có số nguyên tử cacbon lẻ.

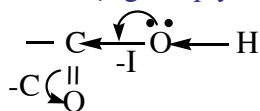
4.5. CẤU TẠO CỦA NHÓM CACBOXYL

Nhóm cacboxyl là sự tổ hợp chặt chẽ giữa nhóm cacbonyl và nhóm hidroxy.



Nhóm cacboxyl quyết định tính chất hoá học của axit cacboxylic. Khi xét cấu tạo của nhóm cacboxyl chúng ta xét bản chất của những liên kết trong nhóm này, và xét các yếu tố ảnh hưởng đến sự phân cực của chúng.

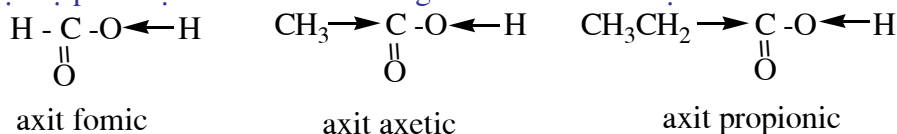
- Liên kết oxi-hidro: Đây là liên kết σ phân cực về phía oxi, vì oxi có độ âm điện cao hơn độ âm điện của hidro. Mặt khác, cặp điện tử p của oxi trong nhóm OH tham gia liên hợp với nhóm cacbonyl, trong đó nhóm C=O gây hiệu ứng -C, đồng thời nhóm C=O còn gây hiệu ứng -I. Những hiệu ứng này (-C, -I) đã đồng thời làm tăng sự phân cực của liên kết oxi-hidro, làm cho nguyên tử hidro trong nhóm OH rất linh động và quyết định tính axit của axit cacboxylic.



Những gốc hidrocacbon khác nhau có ảnh hưởng rất khác nhau đến sự phân cực của liên kết O-H.

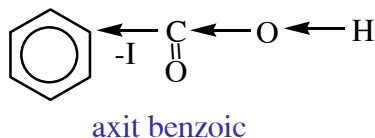
Gốc ankyl đẩy điện tử theo hiệu ứng cảm ứng dương +I, làm giảm sự phân cực của liên kết O-H. Khi trọng lượng của gốc tăng, cấu tạo của gốc càng phân nhánh thì hiệu ứng +I càng mạnh, do vậy sự phân cực của liên kết O-H càng giảm.

Thí dụ: Sự phân cực của liên kết O-H giảm dần theo thứ tự sau:



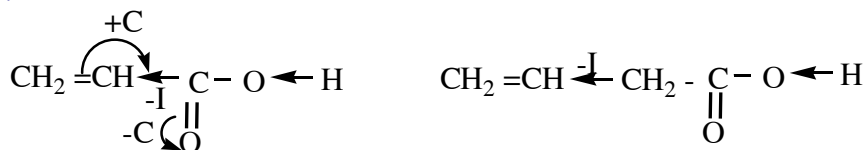
Gốc phenyl gây hiệu ứng -I làm tăng sự phân cực của liên kết O-H.

Thí dụ:



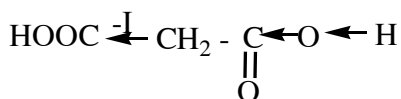
Vì vậy nguyên tử hidro trong nhóm OH của axit thơm hoạt động mạnh hơn so với những axit không vòng no. Những gốc chưa no, tương tự các gốc thơm, gây hiệu ứng -I làm tăng sự phân cực của liên kết O-H, do vậy các axit chưa no đều có tính axit mạnh hơn axit no tương ứng. Khi liên kết đôi C=C càng ở xa liên kết O-H, thì ảnh hưởng -I của gốc chưa no yếu dần. Khi liên kết đôi C=C ở vị trí α, β thì ngoài hiệu ứng -I, nó còn tham gia liên hợp với nhóm C=O của chức axit, hiệu ứng liên hợp +C này làm giảm sự phân cực của liên kết O-H. Do vậy trong dãy đồng đẳng của các axit cacboxylic chưa no, axit chưa no α, β có liên kết O-H phân cực yếu nhất và axit chưa no β, γ có liên kết O-H phân cực mạnh nhất.

Thí dụ:



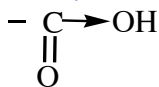
Trong phân tử axit poli cacboxylic, nhóm cacboxyl gây hiệu ứng -I và chúng có ảnh hưởng tương hỗ lẫn nhau làm tăng sự phân cực của liên kết O-H.

Thí dụ:



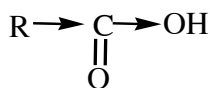
Khi hai nhóm cacboxyl ở những vị trí càng xa nhau thì ảnh hưởng tương hỗ yếu dần, sự phân cực của liên kết O-H giảm dần.

- Liên kết cacbon-oxi: Những liên kết C-O đều là những liên kết phân cực về phía oxi, vì nguyên tử oxi có độ âm điện cao hơn độ âm điện của nguyên tử cacbon.



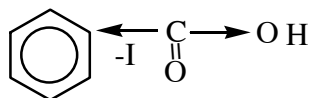
Mọi hiệu ứng cùng phương, cùng chiều với chiều phân cực của liên kết C-O đều làm tăng sự phân cực của liên kết này.

Gốc ankyt gây hiệu ứng đẩy điện tử +I cùng phương, cùng chiều làm tăng sự phân cực của liên kết C-O.



Những hiệu ứng cùng phương nhưng ngược chiều với chiều phân cực của liên kết C-O đều làm giảm sự phân cực của liên kết này.

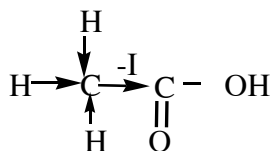
Thí dụ:



Do những ảnh hưởng đó mà nhóm OH hoạt động.

Ngoài những trung tâm phản ứng đó, chúng ta thấy nhóm cacboxyl còn gây hiệu ứng cảm ứng âm (-I), hiệu ứng này đã hoạt hoá nguyên tử hydro ở vị trí α (H_α).

Thí dụ:



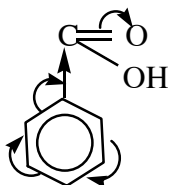
Trong phân tử axit cacboxylic chưa no hoặc chưa no liên hợp (chưa no α , β), nhóm cacboxyl cũng gây hiệu ứng -I hoặc -C. Những hiệu ứng này có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng cộng hợp ái điện tử vào liên kết đôi C=C.

Thí dụ:



Đối với axit thơm, nhóm cacboxyl gây hiệu ứng -C và -I tạo ra những trung tâm phản ứng thế ái điện tử ở vị trí meta.

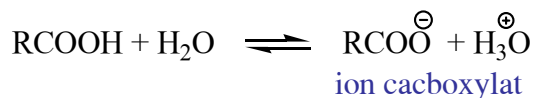
Thí dụ:



4.6. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

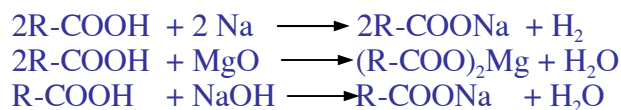
a. Tính axit của axit cacboxylic

Sự phân li axit cacboxylic trong dung dịch nước xảy ra theo một cân bằng:

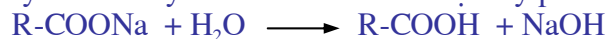


Tất cả mọi yếu tố (hiệu ứng) làm tăng sự phân cực của liên kết O-H và làm tăng độ bền của anion cacboxylat đều làm tăng sự phân li axit.

- Do có tính axit nên axit cacboxylic phản ứng được với một số kim loại, oxit kim loại và kiềm tạo muối.



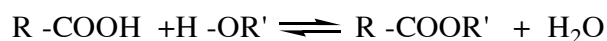
Vì axit cacboxylic là axit yếu nên muối của nó bị thủy phân trong dung dịch nước.



b. Phản ứng của nhóm OH

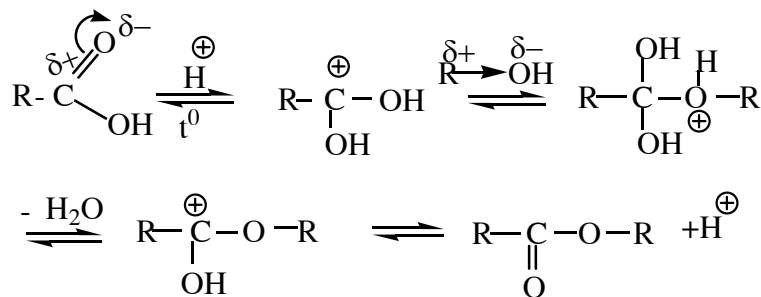
- Phản ứng với ancol tạo este- phản ứng este hoá

Phản ứng này được áp dụng rộng rãi để điều chế este từ axit cacboxylic và ancol.

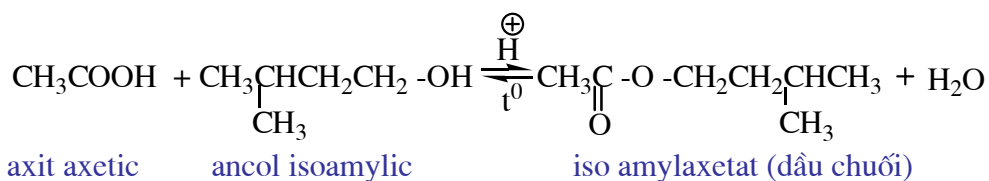


xúc tác: H_2SO_4 đặc hoặc HCl khan vv...

Cơ chế của phản ứng este hoá như sau:



Thí dụ:



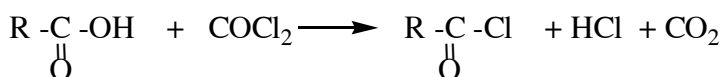
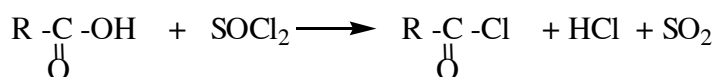
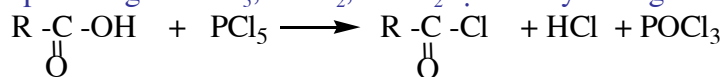
- Phản ứng với amoniac tạo amit

Khi phản ứng xảy ra ta thu được muối amoni, khi đun nóng muối amoni tách nước tạo thành amit.



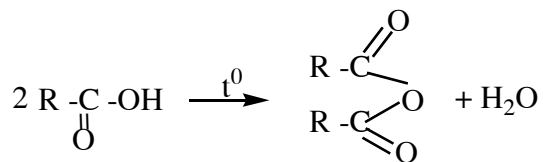
- Phản ứng tạo thành axyl halogenua ($\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{-X}$)

Axit cacboxylic phản ứng với PCl_5 , SOCl_2 , COCl_2 tạo ra axyl halogenua.



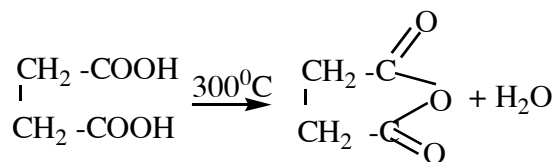
- Phản ứng tạo thành anhidrit axit

Từ hai phân tử axit cacboxylic, với sự có mặt của P_2O_5 , POCl_3 vv... loại đi một phân tử nước cho ta anhidrit axit.



Những axit đi cacboxylic có 4, 5 nguyên tử cacbon khi loại nước cho anhidrit nội phân.

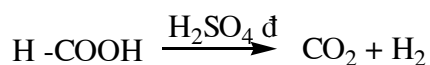
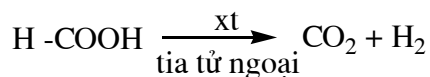
Thí dụ:



c. Phản ứng đêcacboxyl hoá (loại nhóm cacboxyl)

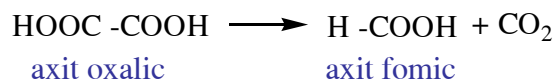
Có thể thực hiện phản ứng đêcacboxyl hoá bằng cách nhiệt phân axit cacboxylic hoặc nhiệt phân một số muối của axit.

Thí dụ:



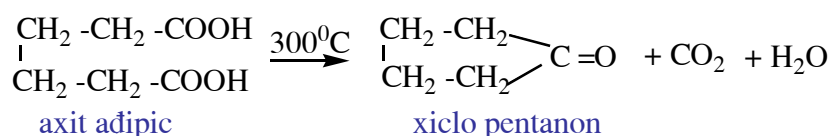
Những axit đi cacboxylic ở vị trí 1,2 hoặc 1,3 khi nhiệt phân tạo axit mono cacboxylic.

Thí dụ:

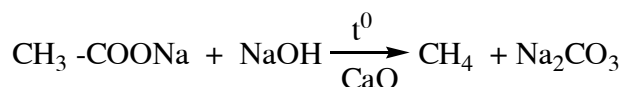


Những axit đi cacboxylic 1,6; 1,7 hoặc xa hơn nữa khi bị nhiệt phân tạo xeton vòng.

Thí dụ:



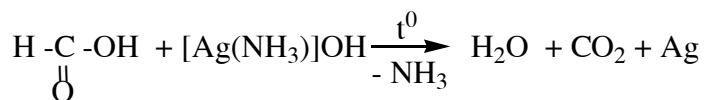
Axit axetic khó bị đêcacboxyl hoá hơn axit fomic. Do vậy cần phải nhiệt phân muối natri axetat với vôi tôi xút.



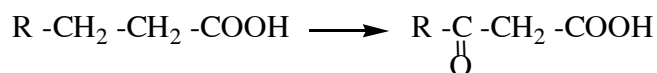
d. Phản ứng của gốc hidrocarbon

- *Oxi hoá*: Nhóm cacboxyl của axit cacboxylic rất trơ với tác dụng của các chất oxi hoá, vì nguyên tử cacbon-cacboxyl đã có số oxi hoá cao nhất. Riêng axit fomic H-COOH, do cấu tạo trong phân tử còn nhóm chức andehit, nên axit fomic dễ bị oxi hoá ngay bởi các tác nhân oxi hoá yếu như thuốc thử Tollen và thuốc thử Phêlinh.

Thí dụ:

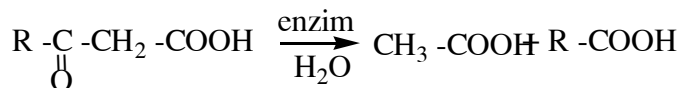


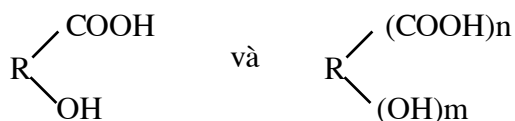
Trong các quá trình sinh học sự oxi hoá xảy ra nhờ chất xúc tác enzym dehydrogenaza và xảy ra ở vị trí β.



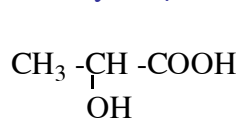
axit β-xeto cacboxylic

Axit β-xeto cacboxylic tiếp tục bị oxi hoá cắt đứt mạch cacbon tạo thành axit axetic và axit cacboxylic có mạch ngắn hơn so với axit ban đầu hai nguyên tử cacbon.

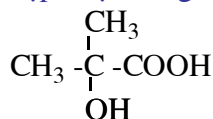




Các hidroxi axit thường được gọi theo tên riêng, tên thông thường hay tên IUPAC như là axit thế. Vị trí nhóm hydroxyl được kí hiệu bằng chữ số Hilap hoặc bằng chữ số.

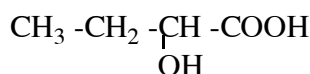


axit lactic
axit α - hidroxi propionic
axit 2-hidroxi propionic

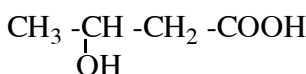


axit α - hidroxi isobutyric
axit 2-hidroxi-2-metyl propanoic

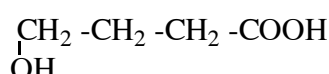
Hidroxi axit có các đồng phân về mạch cacbon, đồng phân vị trí tương đối giữa các nhóm chức và đồng phân quang học.



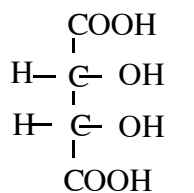
axit α - hidroxi butyric



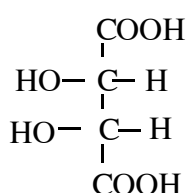
axit β - hidroxi butyric



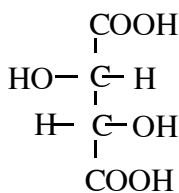
axit γ - hidroxi butyric



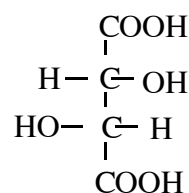
axit D-tatric



axit L-tatric

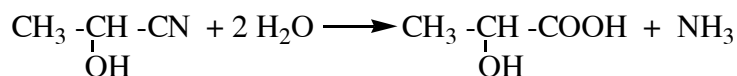
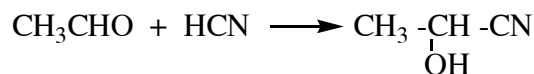


axit meso tatric



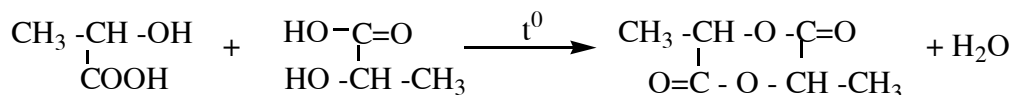
Để điều chế các hidroxi axit có thể áp dụng các phương pháp điều chế ancol và axit, nhưng phương pháp phổ biến nhất là cộng hợp HCN với anđehit hoặc xeton rồi thủy phân.

Thí dụ:

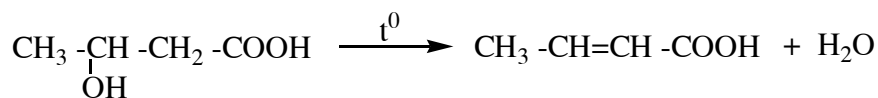


Hidroxi axit có tính axit mạnh hơn axit tương ứng do hiệu ứng -I của nhóm -OH.

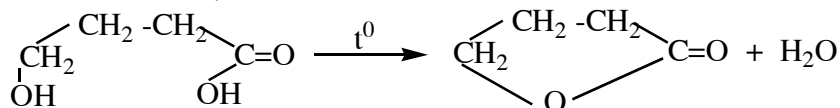
- Hidroxi axit có các tính chất riêng của nhóm hidroxi và nhóm cacboxyl.
- Hidroxi axit có các phản ứng đồng thời của cả hai nhóm chức.
- α - hidroxi axit khi đun nóng, tách nước tạo este vòng giữa hai phân tử gọi là lactit.



- β - hidroxi axit tách nước nội phân tử cho axit chưa no.



- γ và δ - hiđroxi axit tạo thành lacton.



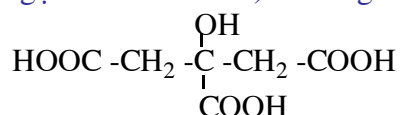
Axit γ - hiđroxi butyric

γ -butyro lacton

Các hiđroxi axit tiêu biểu nhất là axit lactic và axit xitric.

Axit lactic tạo thành trong sữa, rau, hoa quả khi có tác dụng của enzym. Axit lactic có trong cơ bắp, đầu khớp xương, là sản phẩm phân tích của glicogen. Khi làm việc cơ bắp hàm lượng axit lactic tăng mạnh làm người mệt mỏi. Khi được nghỉ ngơi, một phần chuyển lại glicogen, một phần bị oxi hoá thành CO_2 và nước.

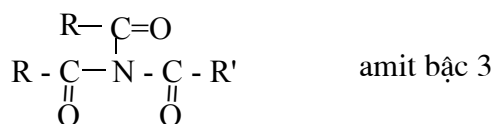
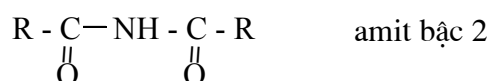
Axit xitric (còn gọi là axit limonic) có công thức:



Axit xitric có trong thực vật, đặc biệt là trong quả chanh (7-10%). Axit xitric đóng vai trò quan trọng trong quá trình trao đổi chất của cơ thể sống, trong chu trình xitric.

4.8. AMIT

Công thức chung của các amit:



Thí dụ:



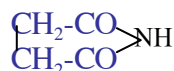
fomamit



axetamit

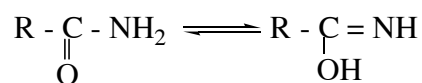


benzamit

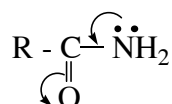


suxinimit

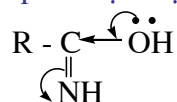
Amit có thể tồn tại ở hai dạng cấu tạo sau đây:



Giống như amin, amoniac, amit có tính bazơ, nhưng do cặp điện tử tự do của nitơ liên hợp với nhóm >C=O, nên tính bazơ rất yếu. Dung dịch nước của các amit không tạo ra môi trường kiềm.

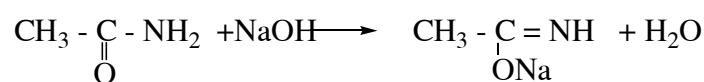
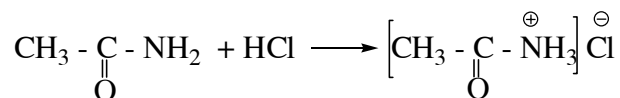


Ở dạng cấu tạo thứ hai, cặp điện tử tự do của oxi trong nhóm -OH liên hợp với nhóm >C=N làm cho liên kết O-H phân cực mạnh, nguyên tử hydro linh động quyết định tính axit của amit.



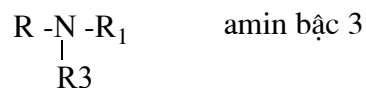
Amit phản ứng với axit, bazơ tạo muối.

Thí dụ:



5. AMIN

Amin là dẫn xuất thế của amoniac, chúng có công thức chung:



Bậc của amin được xác định bởi số gốc hidrocacbon liên kết trực tiếp với nguyên tử nitơ.

Tùy thuộc vào bản chất của gốc hidrocacbon (R), ta có các amin khác nhau.

5.1. CÁCH GỌI TÊN

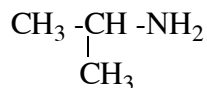
a. Tên gọi thông thường

Tên gọi thông thường của các amin tuân theo quy tắc:

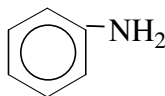
Tên gốc hidrocarbon + amin

Các amin thơm có nguyên tử nitơ liên kết trực tiếp với vòng thơm còn được gọi như dẫn xuất của anilin.

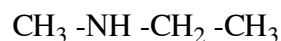
Thí dụ:



isopropy lamin



phenyl amin (anilin)



metyl etyl amin



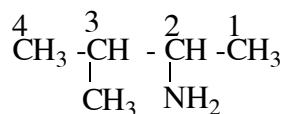
N-N đimetyl anilin

b. Tên gọi IUPAC

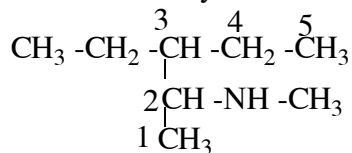
Tên gọi IUPAC của amin được tóm tắt theo quy tắc:

Số chỉ vị trí của cacbon liên kết với nguyên tử N + amino hoặc amino có nhóm thế + tên của hidrocarbon theo IUPAC

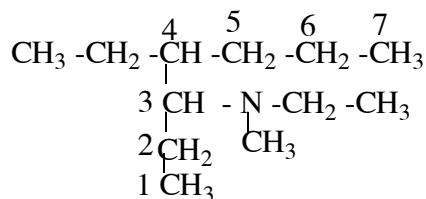
Thí dụ:



2- aminô 3-metyl butan



2- metylaminô 3-etyl pentan

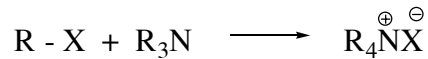
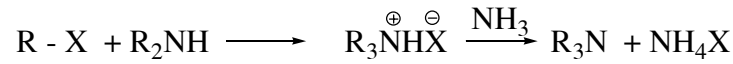
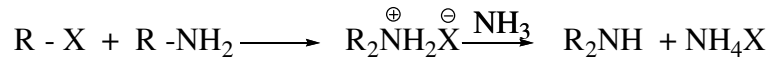


3- metyl etyl aminô 4-etyl heptan

5.2. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

a. Anky hoá trực tiếp

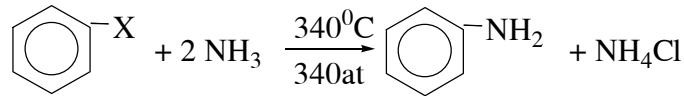
Anky hoá amoniac bằng akyl halogenua ta được amin có các bậc khác nhau và muối amoni bậc bốn.



Tuỳ theo tỉ lệ số mol của các chất tham gia phản ứng, ta có thể nhận được các amin có bậc khác nhau.

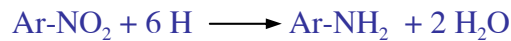
Nếu đi từ dẫn xuất halogen thơm để ankyli hoá amoniac, thường phải thực hiện phản ứng ở nhiệt độ cao và áp suất cao.

Thí dụ:



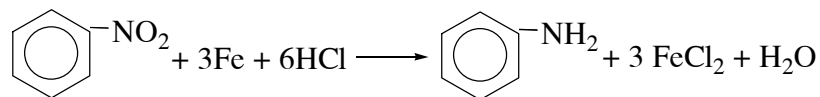
b. Khử hợp chất nitro

Phương pháp khử hợp chất nitro cho phép điều chế amin bậc một, đặc biệt là amin thơm.



Các chất khử được dùng thường là hidro mới sinh do tác dụng của kim loại và axit.

Thí dụ:



c. Phản ứng Hôpman (phản ứng thoái biến)

Khi cho amit tác dụng với brom trong kiềm hay natri hipoclorit hoặc natri hipobromit, ta thu được amin bậc một có số nguyên tử cacbon ít hơn amit ban đầu một nguyên tử.



Thí dụ:



5.3. TÍNH CHẤT VẬT LÝ

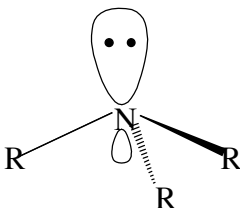
Các amin thấp là những chất khí, có mùi gần giống mùi amoniac, các amin cao là những chất lỏng, một số là chất rắn.

5.4. CẤU TẠO CỦA AMIN

Để xét tính chất hoá học của amin, chúng ta xét cấu tạo của nguyên tử nitơ trong nhóm aminô và ảnh hưởng của các gốc hydrocacbon đến nhóm này.

Giống như amoniac, nguyên tử nitơ trong amin ở trạng thái lai hoá sp^3 . Trục của bốn obitan lai hoá sp^3 này tạo thành cấu trúc không gian dạng hình tháp. Nguyên tử nitơ đã sử dụng ba obitan lai hoá để tạo thành ba liên kết cộng hoá trị với những nguyên tử hiđrô hoặc những gốc hydrocacbon. Góc hoá trị của những liên kết đó là $109^{\circ}5'$.

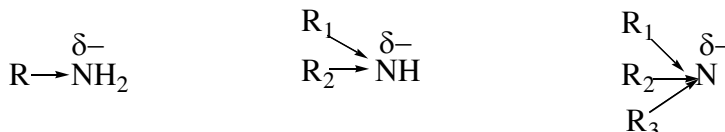
Như vậy, ở nguyên tử nitơ còn một cặp điện tử sp^3 tự do, chiếm obitan riêng. Chính cặp điện tử tự do này là nguyên nhân gây nên tính bazơ của các amin.



Cặp điện tử tự do của nitơ hoạt động càng mạnh, hay nói cách khác, mật độ điện tử ở nguyên tử nitơ càng lớn thì tính bazơ của amin càng mạnh.

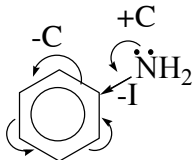
Mật độ điện tử ở nguyên tử nitơ lại phụ thuộc chủ yếu vào gốc hydrocacbon liên kết với nó.

Gốc ankyl gây hiệu ứng cảm ứng dương +I làm tăng mật độ điện tử ở nitơ. Số gốc ankyl liên kết với nguyên tử nitơ tăng lên thì hiệu ứng +I tăng lên và mật độ điện tử ở nitơ tăng lên. Điều đó được mô tả như sau:



Tuy nhiên, do ảnh hưởng hiệu ứng không gian ba gốc ankyl, amin bậc ba có tính bazơ yếu nhất.

Trong các amin thơm, gốc phenyl gây hiệu ứng -C và -I những hiệu ứng này làm mật độ điện tử ở nitơ giảm đi. Tính bazơ của anilin yếu hơn tính bazơ của các amin không vòng no.



5.5. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

a. Tính bazơ

Trong dung dịch nước, nitơ nhường cặp điện tử tự do cho proton H^+ và tạo ra môi trường bazơ.

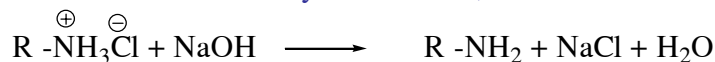


ankyl amoni hidroxit

Vì có tính bazơ nên amin phản ứng với axit để tạo muối.



Tuy nhiên các amin đều có tính bazơ yếu hơn kiềm, các muối amoni bị kiềm phân tích:

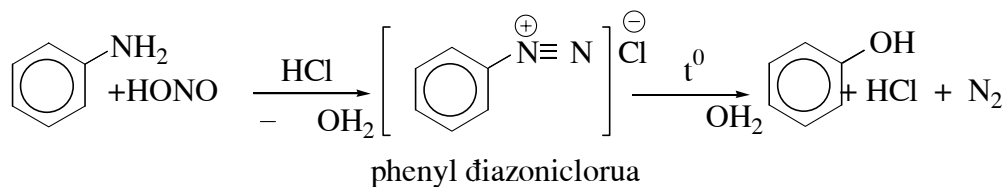
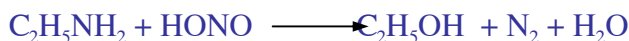


b. Tác dụng với axit nitơ

Các amin có bậc khác nhau, khi phản ứng với axit nitơ sẽ tạo ra những sản phẩm khác nhau.

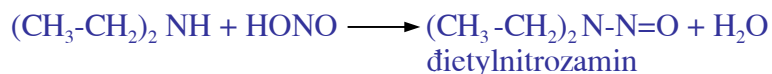
Các amin bậc một tác dụng với axit nitơ tạo thành ancol hoặc phenol và giải phóng nitơ.

Thí dụ:



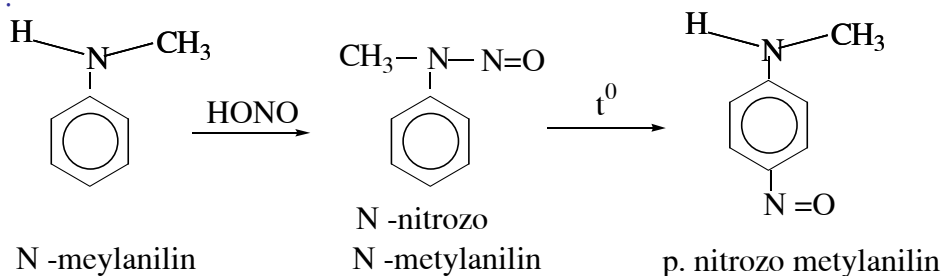
Các amin bậc hai đều dễ dàng tác dụng với axit nitơ tạo nitrozamin.

Thí dụ:

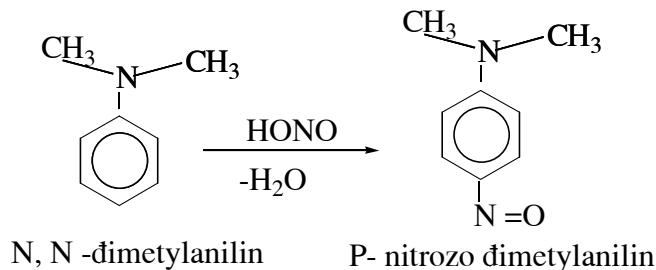


Khi đun nóng, nitrozamin thơm dễ dàng chuyển vị thành *p*-nitrozo amin.

Thí dụ:



Các amin bậc ba nói chung không phản ứng với axit nitơ, trừ amin bậc ba kiểu $Ar-NR_2$ tham gia phản ứng nitrozo hoá nhân thơm.



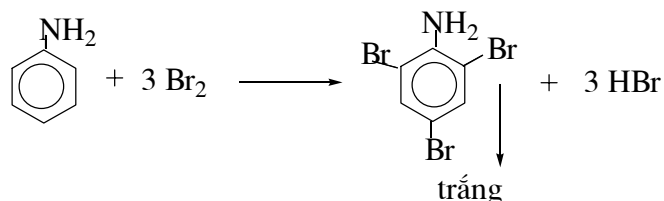
c. Phản ứng thế ở nhân thơm

Các amin thơm tham gia những phản ứng thế ái điện tử tương tự hidrocacbon thơm. Nhóm amino trong amin thơm gây hiệu ứng +C hoạt hoá nhân thơm và định hướng nhóm thế mới vào vị trí ortho và para.

- Phản ứng halogen hoá

Khi brom hoá hoặc clo hoá anilin ta thu được sản phẩm thế ba lần, còn iốt hoá chỉ cho sản phẩm thế một lần ở vị trí para.

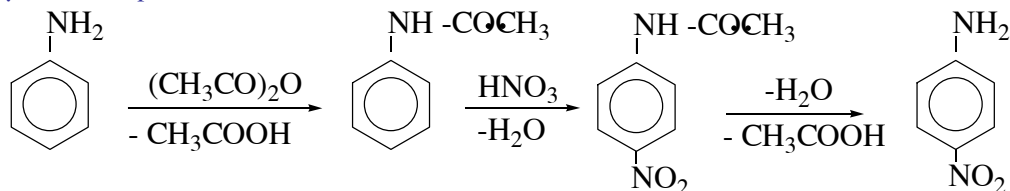
Thí dụ:



- Phản ứng nitro hoá

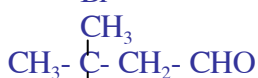
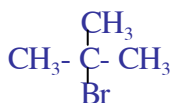
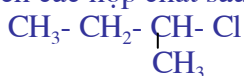
Nhóm amino dễ bị oxi hoá bởi axit nitric, nên trước khi thực hiện phản ứng nitro hoá cần phải khoá nhóm amino bằng phản ứng axyl hoá.

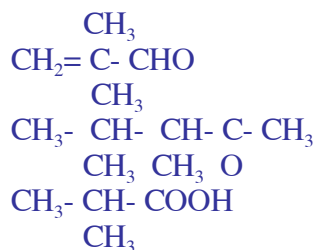
Thí dụ điều chế *p*-nitro anilin:



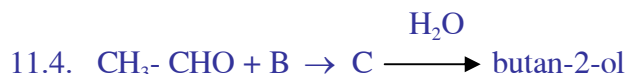
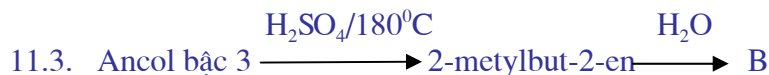
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

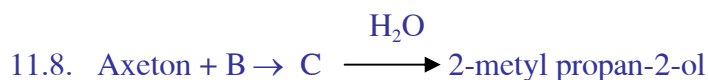
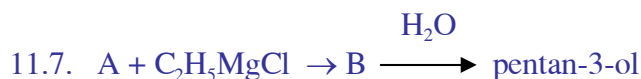
- Tính chất hoá học của dẫn xuất halogen. Cơ chế thế ái nhân S_N1 , S_N2 .
- Ảnh hưởng của các gốc hidrocacbon khác nhau và ảnh hưởng tương hỗ của các nhóm OH đến sự phân cực của liên kết O-H trong ancol và phenol. Tính chất hoá học của ancol và phenol.
- Tính chất hoá học của anđehit và xeton. Cơ chế cộng hợp ái nhân (A_N) vào nhóm carbonyl.
- Cấu tạo của nhóm cacboxyl và tính axit của các axit cacboxylic. Tính chất hoá học của axit cacboxylic.
- Giải thích tính bazơ của các amin. Ảnh hưởng của các gốc hidrocacbon đến tính bazơ của các amin.
- Gọi tên các hợp chất sau đây theo tên gọi IUPAC.





7. Viết công thức cấu tạo các đồng phân của các chất có công thức phân tử sau đây và gọi tên chúng: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$; $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ và $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$.
8. Cho biết công thức cấu tạo và gọi tên các chất:
 - 8.1. Dẫn xuất halogen bậc 3 thu được khi halogen hoá hidrocarbon C_4H_{10} .
 - 8.2. Dẫn xuất halogen bậc 1 có công thức phân tử $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$.
 - 8.3. Thu được khi cho ankin-1 có 4 nguyên tử cacbon tác dụng với nước trong điều kiện thích hợp.
 - 8.4. Axit thơm thu được khi oxi hoá ankyl benzen.
 - 8.5. Có công thức phân tử $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, khi tác dụng với FeCl_3 cho màu xanh tím.
9. Giải thích bằng cấu tạo và chứng minh bằng các phản ứng hoá học:
 - 9.1. Hoạt tính của nguyên tử H trong nhóm OH của glixerin và phenol.
 - 9.2. Tính axit của nguyên tử H trong nhóm cacboxyl.
 - 9.3. Tính bazơ của các amin.
10. Viết phương trình và cơ chế các phản ứng sau:
 - 10.1. 2-brombutan + KOH \rightarrow
 - 10.2. 2-clo-2-metylpentan + NaOH \rightarrow
 - 10.3. Axeto + $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH}_2$ \rightarrow
 - 10.4. Ancol allylic + HBr \rightarrow
 - 10.5. Anđehit acrylic + NaHSO₃ \rightarrow
 - 10.6. Axit benzoic + Br₂ $\xrightarrow{\text{Fe}}$
11. Hoàn thành các sơ đồ phản ứng sau:





12. Từ benzen và các chất khác, hãy tổng hợp các hợp chất sau:

12.1. Ancol benzylic

12.2. Tribrom anilin

12.3. Axit pyric

13. Từ êtan và các hoá chất khác, hãy tổng hợp các chất sau:

13.1. Butan-2-ol

13.2. 2- metyl butan-2-ol

13.3. Axit lactic

14. Bằng các phản ứng hoá học, hãy phân biệt:

14.1. Glixerin và propan-1-ol

14.2. Propan-1-ol và propan-2-ol

14.3. Axit fomic và axit benzoic

15. So sánh sự phân cực của liên kết C-X trong dẫn xuất mono halogen không vòng no và dẫn xuất mono halogen thơm. Giải thích bằng cấu tạo và chứng minh bằng phản ứng hoá học.

CHƯƠNG IV

CÁC HỢP CHẤT THIÊN NHIÊN

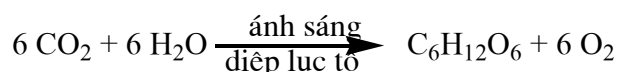
Hoá học các hợp chất thiên nhiên là một lĩnh vực khoa học gắn liền với cuộc sống con người. Từ những sinh vật phong phú và đa dạng xung quanh chúng ta bao gồm các thực vật, động vật và vi sinh vật, người đã nghiên cứu chiết xuất được nhiều hợp chất có hoạt tính sinh học nhằm sử dụng vào việc phòng và chữa bệnh cho con người, gia súc, gia cầm, bảo vệ thực vật, nâng cao sức khoẻ và mức sống cho con người. Trên cơ sở nắm vững cấu trúc hoá học của các chất đó con người đã tổng hợp, phân tích, ... để nhận được những hợp chất có hoạt tính tốt hơn, cao hơn, ít độc hơn và tiến tới sản xuất được nhiều hợp chất bằng nhiều phương pháp hoá học.

Trong chương này chúng ta chủ yếu chỉ đề cập đến cấu trúc hoá học và tính chất hoá học của một số nhóm hợp chất thiên nhiên chính, nhằm tiếp cận nghiên cứu các giáo trình cơ sở và chuyên môn của các ngành nông, lâm, ngư nghiệp. Những nhóm hợp chất sau đây sẽ được đề cập, nghiên cứu trong giáo trình: các hợp chất glucit, lipit, axit amin và protein.

1. GLUXIT (CACBO HIĐRAT)

Trong các bộ phận của thực vật, động vật, trong cơ thể của vi sinh vật, thậm chí trong thành phần các chất hữu cơ của đất có chứa một lượng lớn các hợp chất gluxit. Trong cơ thể sinh vật các hợp chất này tham gia vào các quá trình trao đổi chất, cung cấp các chất dinh dưỡng và năng lượng cho sự phát triển của cơ thể. Trong đất, khi phân huỷ các di tích thực vật và phân hữu cơ, các chất này chịu những tác động của các quá trình sinh hoá khác nhau và đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành những tính chất, xác định độ phì của đất, chúng tham gia vào quá trình hình thành mùn đất và các chất hoạt động sinh học khác của đất.

Thực vật có khả năng quang hợp để tổng hợp nên phân tử glucozơ là một gluxit đơn giản từ khí cacbonic và nước. Quá trình này xảy ra rất phức tạp, nhưng có thể tóm tắt như sau:



Từ phân tử glucozơ bằng những cách kết hợp khác nhau sẽ tạo nên những hợp chất gluxit phức tạp như tinh bột, xenlulozơ, vv...

Các hợp chất gluxit đơn giản, trong phân tử của chúng luôn luôn bao gồm nhóm cacbonyl (của anđehit hoặc xeton) và nhiều nhóm hiđroxyl. Các hợp chất gluxit phức tạp khi thủy phân đến cùng luôn tạo thành các phân tử gluxit đơn giản.

Do vậy, gluxit là những poli hiđroxicarbonyl (poli hiđroxi anđehit hoặc poli hiđroxi xeton) cùng các sản phẩm ngưng tụ của chúng.

Có nhiều cách để phân loại các hợp chất gluxit. Cách phổ biến nhất là dựa vào mức độ phức tạp của phân tử. Theo cách này các hợp chất gluxit được chia thành ba loại chính:

- Mono saccarit (monozơ)
- Oligo saccarit
- Polisaccarit (poliozơ)

Các hợp chất gluxit còn được phân chia thành các gluxit khử và gluxit không khử tùy thuộc vào quan hệ tính chất của chúng với các tác nhân oxi hoá là thuốc thử Tôlens và thuốc thử Phêlinh.

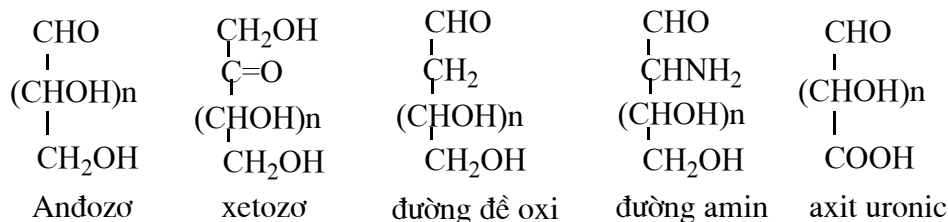
1.1. MONOSACCARIT (MONOZƠ)

Monosaccarit hay còn gọi là monozơ thuộc những gluxit đơn giản nhất. Trong phân tử các monosaccarit thường chứa từ 3 đến 9 nguyên tử cacbon. Tùy thuộc vào số lượng nguyên tử cacbon có trong phân tử mà các monosaccarit được phân biệt thành các triozơ, tetrozơ, pentozơ, hexozơ, vv...

Về bản chất hoá học, các monosaccarit là các polihiđroxi carbonyl. Tùy thuộc vào nhóm carbonyl là anđehit hay xeton mà monosaccarit tương ứng là anđozơ hay xetozơ.

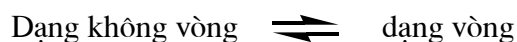
Dựa vào những cơ sở như vậy mà một monosaccarit có 6 nguyên tử cacbon và nhóm chức anđehit (hay nhóm chức xeton) chẳng hạn sẽ được gọi là anđo hexozơ (hay xeto hexozơ).

Thuộc vào các monosaccarit còn có cả các hợp chất xuất hiện do sự thay thế một trong các nhóm OH bằng nguyên tử H, nhóm aminô, hoặc cả những hợp chất có chứa nhóm cacboxyl, chẳng hạn:

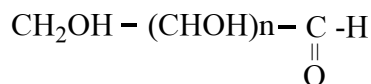


a. Cấu tạo của các monosaccarit

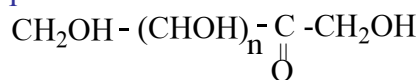
Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu thực nghiệm người ta thấy rằng, các monosaccarit đều song song tồn tại ở hai dạng cấu tạo: Cấu tạo dạng không vòng và cấu tạo dạng vòng. Trong dung dịch nước hai dạng cấu tạo này tồn tại ở trạng thái cân bằng động, hỗ biến:



Dạng cấu tạo không vòng của các andôzơ có thể biểu diễn bằng công thức tổng quát:



và công thức tổng quát của các xetozơ là:



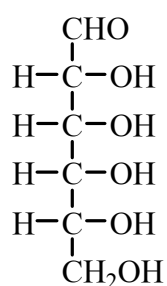
Nhìn vào các công thức tổng quát trên ta có nhận xét rằng: Các andôzơ có một đầu mạch là nhóm chức andehit, đầu mạch kia là nhóm chức rượu bậc một (CH_2OH), trong mạch là những nhóm rượu bậc hai (CHOH). Các xetozơ, hai đầu mạch là hai nhóm rượu bậc một, nguyên tử cacbon thứ hai là nhóm chức xeton ($\text{C}=\text{O}$), còn lại trong mạch là những nhóm rượu bậc hai.

Trong phân tử các monosaccarit đều có các nguyên tử cacbon bất đối, do đó chúng đều có tính quang hoạt và có các đồng phân quang học. Ở mỗi đồng phân quang học, vị trí của H và nhóm OH xung quanh nguyên tử cacbon bất đối là hoàn toàn xác định và mỗi đồng phân quang học ứng với một hợp chất gluxit riêng biệt.

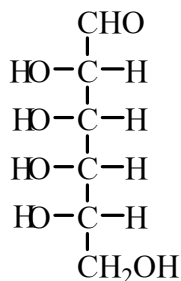
Thí dụ 1.



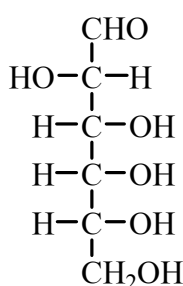
Trong phân tử có 4 nguyên tử cacbon bất đối hoàn toàn khác nhau, nên có $2^4 = 16$ đồng phân quang học, tạo thành 8 cặp nghịch quang. Công thức chiếu Fisơ của 16 đồng phân quang học đó được biểu diễn như sau:



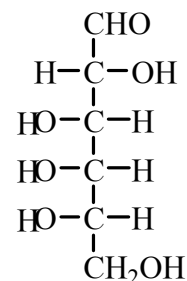
D (+) alozơ



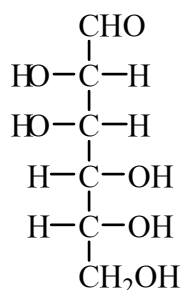
L (-) alozơ



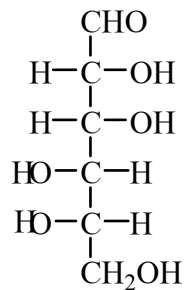
D (+) altrozơ



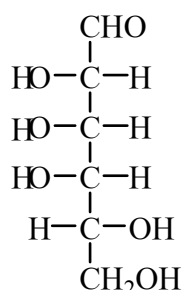
L (-) altrozơ



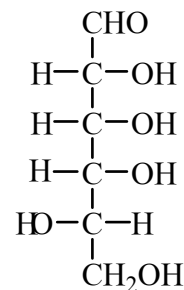
D (+) manozơ



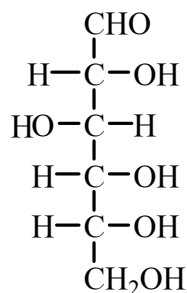
L (-) manozơ



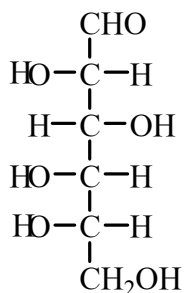
D (+) talozơ



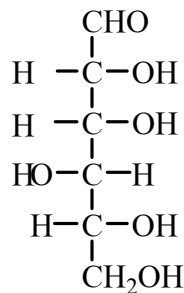
L (-) talozơ



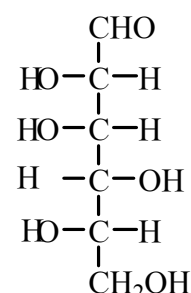
D (+) glucozơ



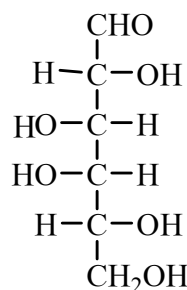
L (-) glucozơ



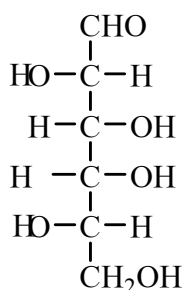
D (+) hulozơ



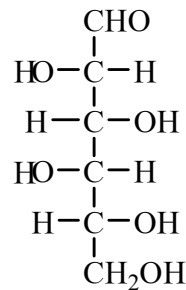
L (-) hulozơ



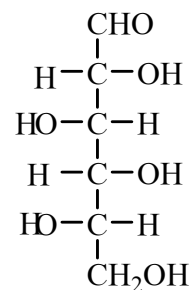
D (+) galactôza



L (-) galactôza

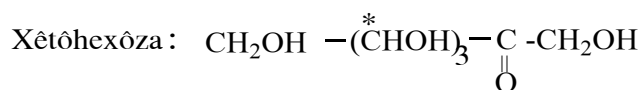


D (+) Idôza



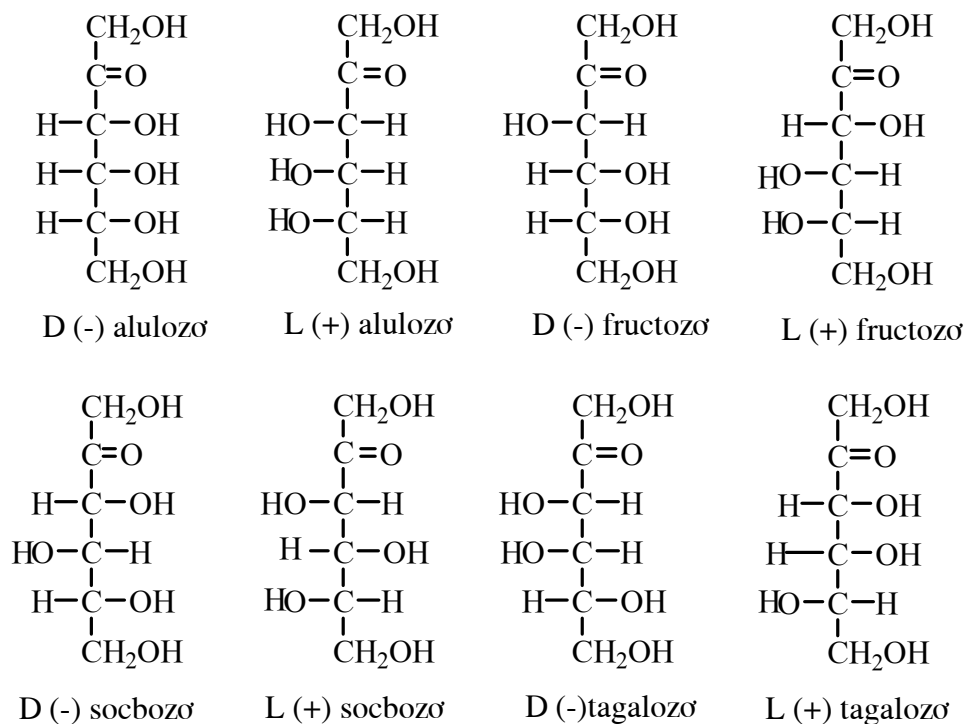
L (-) Idôza

Thí dụ 2.



Trong phân tử có ba nguyên tử cacbon bất đối, nên có $2^3 = 8$ đồng phân quang học, tạo thành 4 cặp nghịch quang.

Sau đây là công thức chiếu Fisor của 8 đồng phân quang học đó.



Các monosaccarit tự nhiên phần lớn đều tồn tại ở cấu hình D. Ở dạng cấu tạo không vòng, các monosaccarit có các nhóm cacbonyl (andehit hoặc xeton) và các nhóm chức rượu, do vậy khi ở dạng cấu tạo này chúng biểu hiện các tính chất của hợp chất cacbonyl và tính chất của rượu (poliancol).

Tuy vậy, khi nghiên cứu về tính chất người ta cũng nhận thấy rằng công thức cấu tạo dạng mạch hở không giải thích được một số tính chất, chẳng hạn:

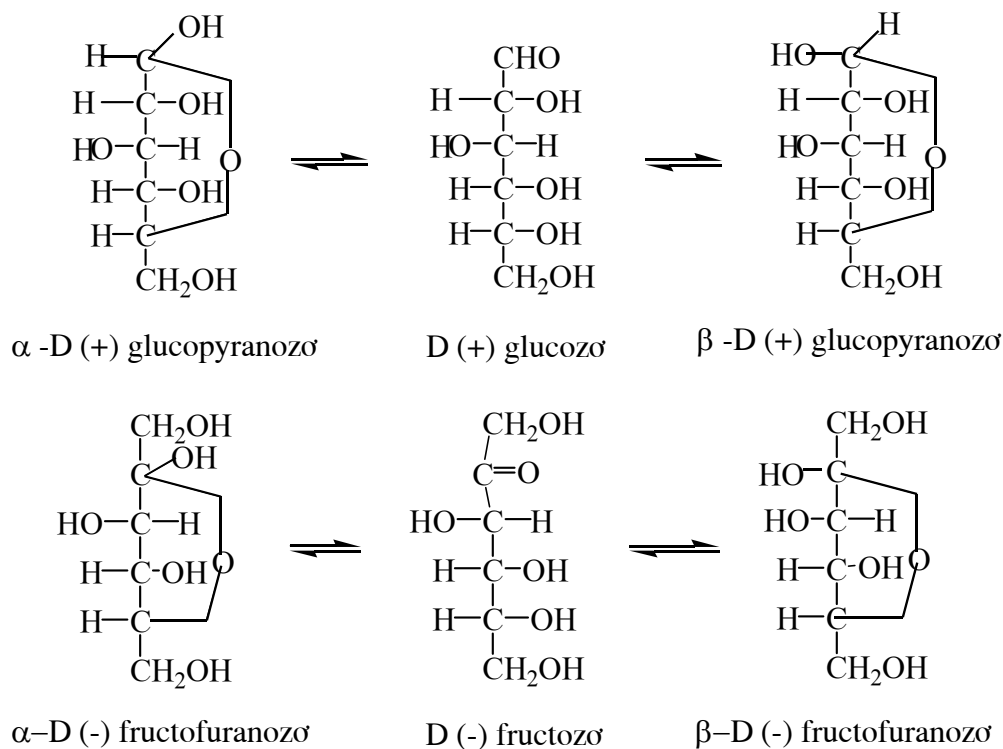
- Các andozơ mặc dù có chứa nhóm chức andehit nhưng lại không tạo màu với thuốc thử Schiff, không có phản ứng cộng hợp với natribisunfit (NaHSO_3).

- Khi hoà tan những tinh thể D (+) glucôza với nhiệt độ nóng chảy 146^0C vào nước, dung dịch có góc quay cực riêng ban đầu là $+109^06$, sau đó góc quay cực của dung dịch giảm dần theo thời gian đến khi đạt tới giá trị $+52^07$. Hiện tượng này được gọi là sự đổi quay. Nếu glucôzơ chỉ có một dạng cấu tạo thì không thể có hiện tượng này.

- Khi ete hoá một phân tử hexozơ cần 5 phân tử ancol, sản phẩm là một pentaete. Khi thuỷ phân pentaete này người ta nhận thấy chỉ một nhóm ete bị thuỷ phân giải phóng một nhóm $-\text{OH}$ tự do. Điều này chứng tỏ trong năm nhóm $-\text{OH}$ của các hexozơ có một nhóm $-\text{OH}$ khác với các nhóm $-\text{OH}$ kia.

- Các monosaccarit có số đồng phân quang học tìm được trong thực tế lớn hơn số đồng phân tính theo lí thuyết.

Những tính chất không bình thường trên đây đã giải thích được khi các nhà khoa học cho rằng, trong dung dịch các monosaccarit ngoài dạng cấu tạo không vòng còn tồn tại dạng cấu tạo vòng. Dạng cấu tạo vòng được hình thành do kết quả của phản ứng cộng hợp ái nhân giữa nhóm -OH với nhóm >C=O. Thí dụ, quá trình tạo thành vòng 6 cạnh của phân tử D (+) glucozơ và 5 cạnh của phân tử D (-) fructozơ được biểu diễn như sau:



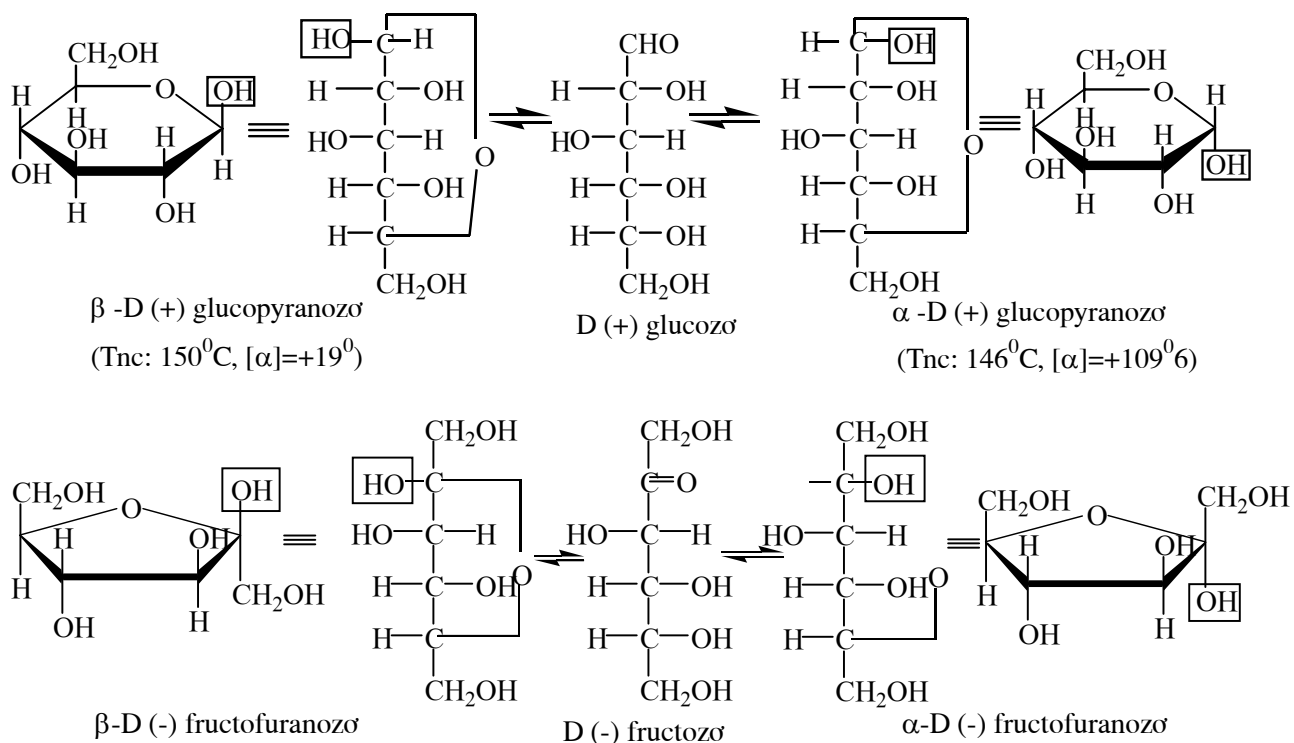
Dạng vòng 5 cạnh có cấu tạo của khung furan, do vậy thường được gọi là dạng furanozơ. Dạng vòng 6 cạnh có cấu tạo của khung pyran, do vậy thường được gọi là dạng pyranozơ.

Khi chuyển sang dạng cấu tạo vòng, nguyên tử cacbon vốn là nguyên tử cacbon cacbonyl (C_1 của anđozơ và C_2 của xetozơ) cũng trở thành nguyên tử cacbon bất đối, do vậy tùy theo sự phân bố không gian của nhóm -OH liên kết với nó ở dạng cấu tạo vòng lại được phân biệt thành dạng α và dạng β . Hai dạng này đều là những đồng phân quang học nhưng không phải là nghịch quang của nhau, bởi vì giữa chúng chỉ khác nhau về cấu hình của nguyên tử cacbon bất đối mới (C_1 của anđozơ và C_2 của xetozơ) mà thôi. Các đồng phân đó được gọi là đồng phân địa. Nhóm hidroxy mới được hình thành ở C_1 hoặc C_2 được gọi là nhóm hidroxy somi axetal hay nhóm hidroxy glucozit.

Như vậy, ở dạng cấu tạo vòng các monosaccarit trong phân tử chỉ có các nhóm chức rượu và nhóm hidroxy glucozit. Do vậy ở dạng cấu tạo vòng các monosaccarit chỉ có tính chất của rượu và tính chất của nhóm hidroxy glucozit.

Để biểu diễn công thức cấu tạo dạng vòng của các monosaccarit ta có thể dùng cách biểu diễn đơn giản của Fischer như trên. Song cách biểu diễn này không cho biết sự phân bố thực của các nhóm thế trong không gian, do vậy người ta còn dùng các cách biểu diễn khác như cách biểu diễn của Havooc.

Trên cơ sở những trình bày trên đây ta có thể biểu diễn các dạng cấu tạo của một monosaccarit cụ thể nào đó, chẳng hạn của D (+) glucozơ và D (-) fructozơ như sau:



b. Tính chất của các monosaccarit

Monosaccarit là những chất rắn, kết tinh, có vị ngọt. Tất cả các monosaccarit đều là các chất hoạt quang.

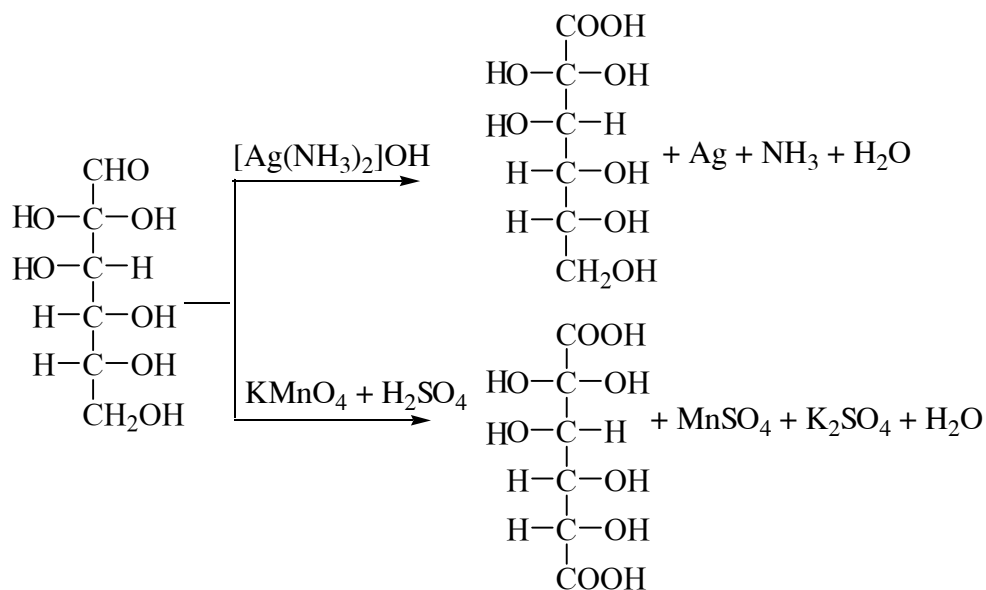
Tùy thuộc vào bản chất của tác nhân phản ứng mà các monosaccarit tham gia các phản ứng hoá học ở dạng cấu tạo không vòng hoặc dạng cấu tạo vòng.

- Các phản ứng của nhóm cacbonyl

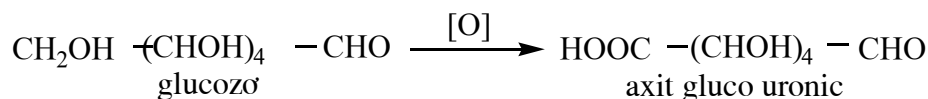
Các monosaccarit tham gia phản ứng oxi hoá, các phản ứng cộng hợp ái nhân tương tự các anđehit và xeton nhưng với mức độ mạnh hơn.

Đối với các andozơ, tùy thuộc vào điều kiện và tác nhân oxi hoá mà phản ứng oxi hoá chỉ ở nhóm chức anđehit hoặc ở cả nhóm chức anđehit và nhóm rượu bậc một. Với các tác nhân oxi hoá yếu như dung dịch nước brom trong kiềm, thuốc thử Tôlens, thuốc thử Phêlinh, v... chỉ nhóm chức anđehit bị oxi hoá tạo thành axit polihidroxi monocacboxylic. Với các tác nhân oxi hoá mạnh như hỗn hợp $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, HNO_3 v.v... cả hai nhóm chức anđehit và rượu bậc một đều bị oxi hoá để tạo thành sản phẩm là các axit polihidroxi đicacboxylic tương ứng.

Thí dụ. Phản ứng oxi hoá của D (+) glucozơ:



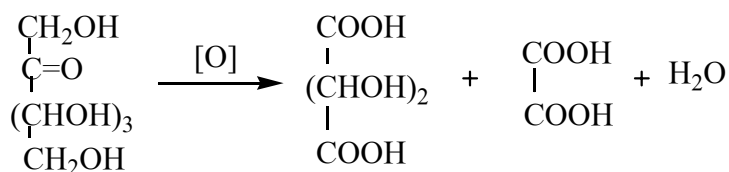
Trong cơ thể sinh vật còn xảy ra sự oxi hóa lựa chọn, nghĩa là chỉ oxi hoá nhóm rượu bậc một, còn nhóm chức andehit vẫn được bảo toàn. Trong phòng thí nghiệm người ta cũng thực hiện được phản ứng này bằng cách tạo axetal trước khi tiến hành phản ứng oxi hoá.



Khác với các xeton, các xetozơ cũng bị oxi hoá bởi các chất oxi hoá yếu trong môi trường kiềm như thuốc thử Phêlinh. Điều này được giải thích là do trong môi trường kiềm một phần xetozơ bị đồng phân hoá thành andozơ. Thí dụ:



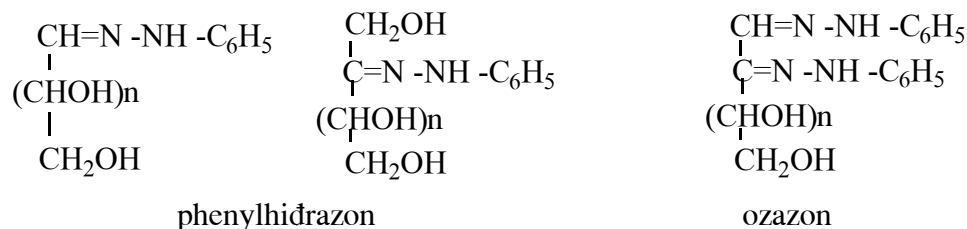
Với các chất oxi hoá mạnh các xetozơ bị oxi hoá theo cách tương tự như các xeton, sản phẩm chủ yếu của các phản ứng là hỗn hợp các axit đicacboxylic.



Các phản ứng oxi hoá của các monosaccarit rất có ý nghĩa trong thực tiễn. Chẳng hạn, phản ứng oxi hoá bằng tác nhân oxi hoá Tôlens được sử dụng trong công nghệ tráng gương, tráng ruột phích, vv... phản ứng oxi hoá bởi thuốc thử Phêlinh được dùng để định lượng đường trong cơ thể sinh vật.

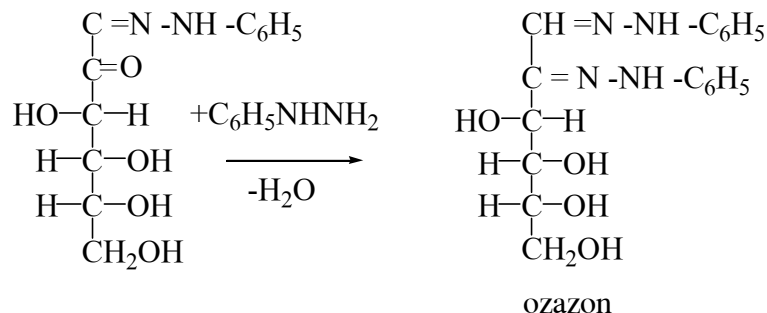
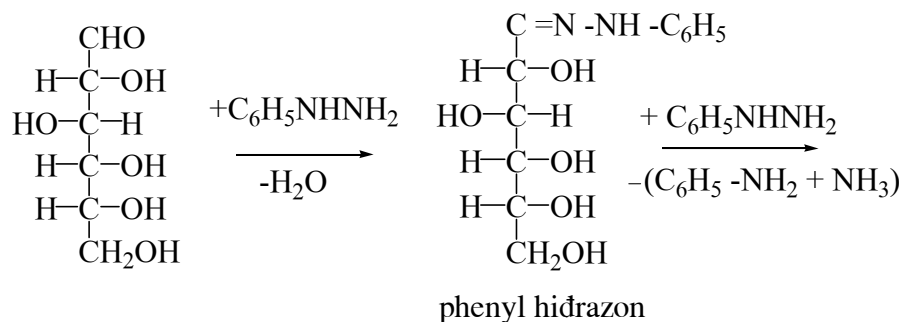
Các monosaccarit tham gia phản ứng cộng hợp ái nhân tương tự như các andehit và xeton. Riêng phản ứng cộng hợp natribisunfit (NaHSO_3) không xảy ra bởi vì trong môi trường của phản ứng này các monosaccarit chỉ tồn tại dưới dạng cấu tạo vòng.

Phản ứng cộng hợp với phenylhidrazin ($C_6H_5-NH-NH_2$) có thể tạo thành phenyl hidrazon hoặc ozazon tùy thuộc vào lượng tác nhân phản ứng. Nếu lượng tác nhân phenylhidrazin không dư sản phẩm tạo thành là phenylhidrazon, nếu dư tác nhân sản phẩm tạo thành là ozazon.

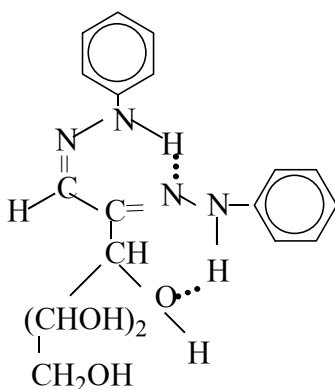


Thí dụ.

Phản ứng của D (+) glucozơ với phenylhidrazin để tạo thành phenylhidrazon và ozazon xảy ra như sau:



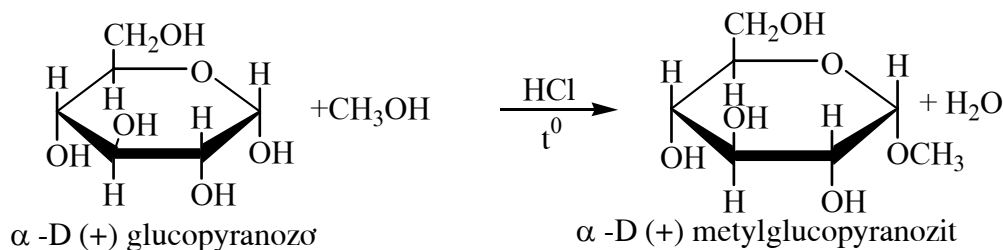
Phản ứng đầu tiên xảy ra quá trình tạo thành phenylhidrazon, sau đó là quá trình oxi hoá nhóm rượu bậc hai, rồi quá trình tạo ozazon. Phản ứng dừng lại ở bước tạo thành ozazon. Ozazon là những hợp chất ổn định do việc tạo thành 2 liên kết hidro $-NH...N$ và $-NH...OH$ cũng như hệ liên hợp dài giữa hai vòng benzen.



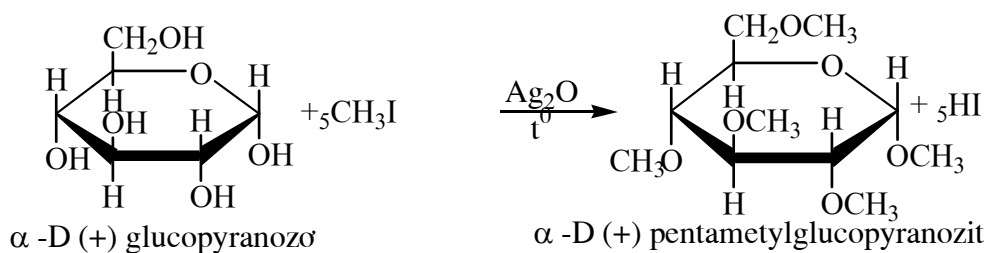
Phản ứng của D(-) fructozơ với phenylhidrazin cũng xảy ra theo cách tương tự, nhưng quá trình oxi hoá xảy ra ở nhóm rượu bậc một. D(+) glucozơ và D(-) fructozơ cho cùng một ozazon. Ozazon là những chất rắn kết tinh màu vàng đặc trưng, khó tan trong nước. Nhiều ozazon không có nhiệt độ nóng chảy xác định hoặc bị phân huỷ ở nhiệt độ nóng chảy và khó kết tinh lại. Phản ứng tạo ozazon được dùng để xác định cấu tạo, nhận dạng các monosaccarit.

- Các phản ứng của nhóm hydroxyl

Đại đa số các phản ứng của nhóm hydroxyl đều xảy ra ở dạng cấu tạo vòng. Riêng phản ứng với $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ở nhiệt độ phòng xảy ra với dạng cấu tạo thẳng. Phản ứng có thể xảy ra ở một, một vài hoặc tất cả các nhóm hydroxyl, do vậy sản phẩm phản ứng thường rất phức tạp. Chẳng hạn, khi đun nóng monosaccarit với dung dịch rượu metylic có mặt HCl thì chỉ có nhóm hydroxyl glucozit tham gia phản ứng ete hoá.

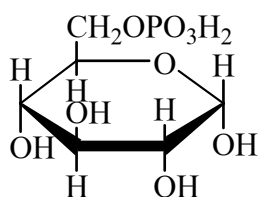


Nhưng khi đun nóng với metyliôtua có oxit bạc làm xúc tác phản ứng ete hoá lại xảy ra ở tất cả các nhóm hydroxyl.

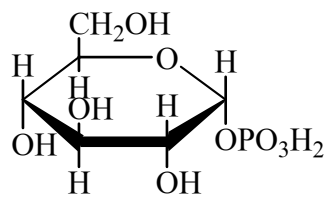


Trong các phản ứng este hoá với các axit thì quan trọng nhất là este của monosaccarit với axit photphoric. Các este này tham gia vào các quá trình đồng hoá trong sinh vật. Các este thường

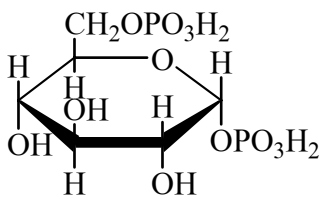
gặp là glucozo-6-photphat, glucozo-1-photphat, glucozo-1,6-điphotphat và fructozo-1,6-điphotphat.



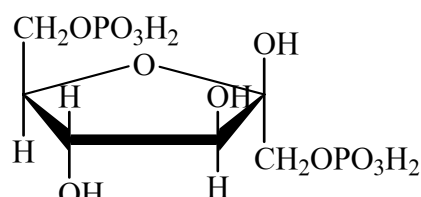
α -D (+) glucozo-6-photphat



α -D (+) glucozo-1photphat



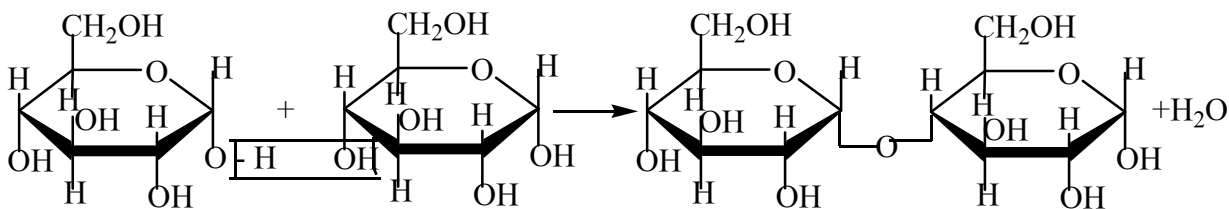
α -D (+) glucozo-1,6-điphotphat



α -D (-) fructozo-1,6-điphotphat

Nhóm hydroxyl glucozit còn có thể tham gia phản ứng ngưng tụ với nhóm hydroxyl ancol hoặc nhóm hydroxyl glucozit của phân tử monosaccarit khác để tạo thành các hợp chất glucozit khác nhau.

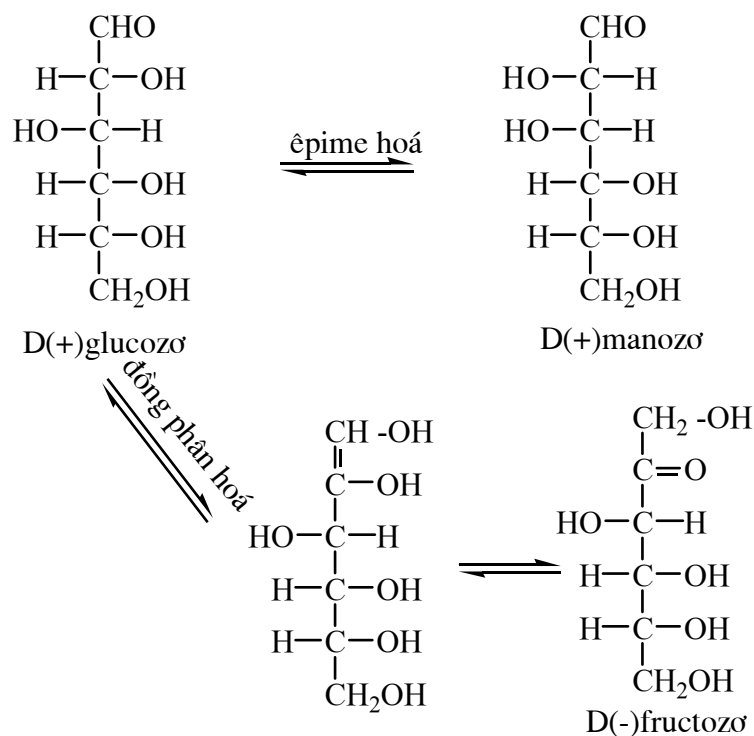
Thí dụ, phản ứng ngưng tụ hai phân tử α D(+) glucopyranozơ để tạo thành phân tử mantozơ xảy ra như sau:



Phản ứng này là cơ sở quan trọng của các quá trình hình thành các hợp chất oligosaccarit và polisaccarit.

Sự chuyển hoá của các monosaccarit

Dưới tác dụng của kiềm ở nhiệt độ phòng các monosaccarit xảy ra sự epime hoá hoặc đồng phân hoá. Thí dụ, dưới tác dụng của kiềm, D (+) glucozơ bị epime hoá hoặc đồng phân hoá như sau:

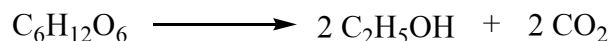


Trong cơ thể sinh vật các quá trình này xảy ra dưới tác dụng của enzym epimeraza và izomeraza.

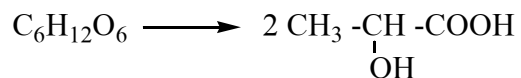
- Sự lên men của các monosaccarit

Sự lên men của các monosaccarit là một quá trình quan trọng xảy ra dưới tác dụng của các enzym khác nhau. Thí dụ, các quá trình lên men thường gặp của các hexozơ như sau:

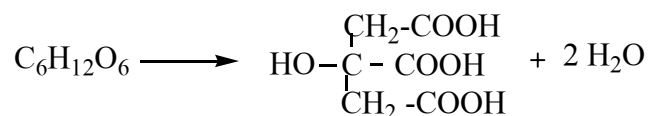
Sự lên men rượu etylic:



Sự lên men lactic:



Sự lên men xitric:



Phản ứng này được ứng dụng với nhiều mục đích khác nhau trong sinh hoạt cũng như trong công nghiệp.

1.2. OLIGOSACCARIT

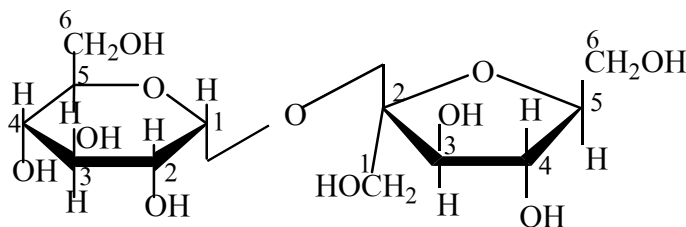
Oligosaccarit còn được gọi là các polisaccarit có tính chất đường. Nhóm này có vị ngọt, tan trong nước. Oligosaccarit quan trọng và phổ biến nhất trong tự nhiên là các đisaccarit. Đisaccarit là những glucit phức tạp khi thủy phân tạo thành hai phân tử monosaccarit tương ứng. Chúng có công thức chung là $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Căn cứ vào cấu tạo và tính chất người ta chia các đisaccarit thành hai loại: Đisaccarit không có tính khử và đisaccarit có tính khử.

a. Cấu tạo của các đisaccarit.

- Đisaccarit không có tính khử

Nét đặc trưng của các đisaccarit thuộc loại này là trong phân tử của chúng không còn nhóm hydroxyl glucosit, do vậy vòng eteoxit không có khả năng bị đứt để trở thành dạng cấu tạo không vòng có nhóm cacbonyl và cũng vì vậy chúng không biểu hiện tính khử. Đại diện quan trọng của các đisaccarit không có tính khử là saccarozơ (còn gọi là đường mía, đường củ cải). Khi thủy phân bằng dung dịch axit loãng hoặc enzym invertaza tạo thành α -D (+) glucopyranozơ và β -D(-) fructofuranozơ, do vậy có thể kết luận rằng saccarozơ do hai phân tử monosaccarit là α -D (+) glucopyranozơ và β -D(-) fructo furanozơ liên kết với nhau bằng liên kết α , β -1,2-glicozit.



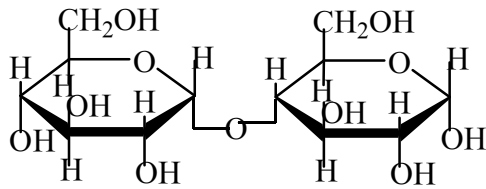
Dung dịch saccarozơ có góc quay cực riêng $[\alpha]_D^{20} = +66^{\circ}5$. Khi thủy phân góc quay cực thay đổi đạt $[\alpha]_D^{20} = -40^{\circ}5$ thì ổn định. Hiện tượng này được gọi là sự nghịch đảo đường.

- Đisaccarit có tính khử

Trong phân tử của các đisaccarit có tính khử vẫn còn một nhóm hydroxyl glucosit, do vậy vòng ete oxit dễ bị phá vỡ trở về dạng không vòng có nhóm chức andehit. Điều này có nghĩa rằng trong dung dịch các đisaccarit này luôn tồn tại dưới hai dạng cấu tạo vòng và cấu tạo không vòng tương tự như các monosaccarit. Sau đây là một số đisaccarit có tính khử quan trọng.

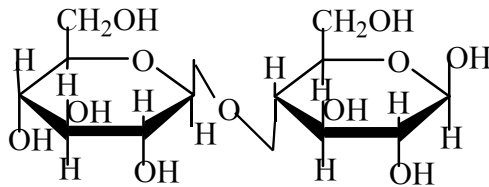
Mantozơ: $C_{12}H_{22}O_{11}$

Khi thủy phân bằng dung dịch axit hoặc enzym mantaza tạo thành hai phân tử α -D (+) glucopyranozơ. Mantozơ hai phân tử α -D(+) glucopyranozơ liên kết với nhau bằng liên kết α -1,4- glucosit.



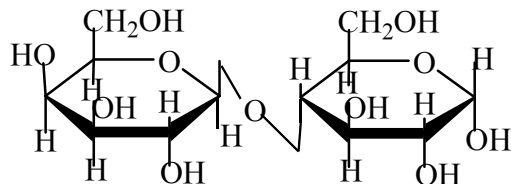
Xenlobiozơ: $C_{12}H_{22}O_{11}$

Xenlobiozơ chỉ khác mantozơ ở chỗ là khi nó thủy phân dưới tác dụng của enzym emunxina chứ không phải là enzym mantaza. Enzim emunxina chỉ thủy phân liên kết β -glucozit, vì vậy, cấu tạo của xenlobiozơ khác cấu tạo mantozơ ở chỗ, các gốc β -D (+) gluco-pyranozơ liên kết với nhau bằng liên kết β -1,4- glucozit.



Lactozơ (đường sữa): $C_{12}H_{22}O_{11}$

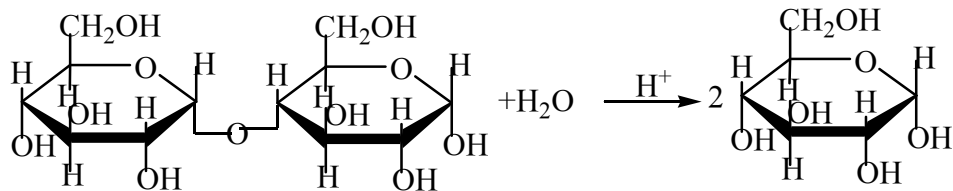
Khi thủy phân bởi axit hoặc enzym emunxina, lactozơ chuyển thành α -D (+) gluco-pyranozơ và β -D (+) galactopyranozơ. Lactozơ do hai monosaccarit β -D (+) galactopyranozơ và α -D (+) gluco-pyranozơ liên kết với nhau bằng liên kết β -1,4-galactozit.



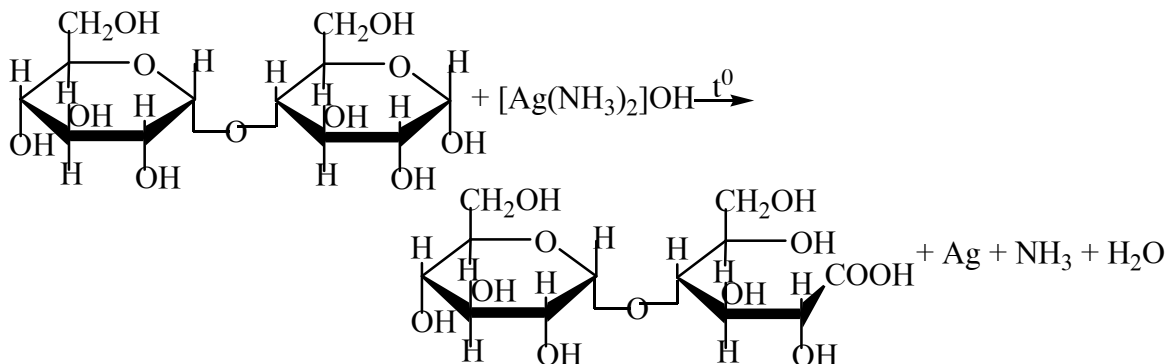
b. Tính chất của các disaccarit

Các disaccarit có tính chất tương tự như các monosaccarit: Có tính chất hoạt quang, làm tan kết tủa của $Cu(OH)_2$, khi cộng hợp với phenylhidrazin tạo thành ozazon. Ngoài ra, các disaccarit là do các monosaccarit liên kết với nhau bằng liên kết glucozit, bản chất của các liên kết này là liên kết cấu ete, do vậy disaccarit còn có phản ứng thủy phân. Khi bị thủy phân các disaccarit tạo thành các monosaccarit tương ứng.

Thí dụ, khi thủy phân mantozơ bằng xúc tác axit thu được hai phân tử monosaccarit là α -D (+) gluco-pyranozơ.



Các disaccarit có tính khử tham gia phản ứng oxi hoá tương tự các andozơ. Thí dụ, phản ứng oxi hoá mantozơ với thuốc thử Tølens xảy ra như sau:



1.3. POLISACCARIT (POLIOZA)

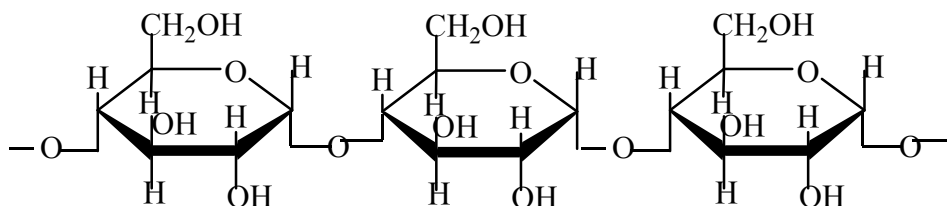
Polisaccarit là những polime tự nhiên, sản phẩm ngưng tụ của một số lớn phân tử monosaccarit. Phân tử của chúng gồm hàng trăm đến hàng ngàn gốc monosaccarit liên kết với nhau bằng liên kết glucozit. Công thức chung của các polisaccarit là $(C_6H_{10}O_5)_n$. Quan trọng nhất trong số các polisaccarit là tinh bột và xenlulozơ, cả hai đều có giá trị lớn đối với đời sống con người.

a. Tinh bột: $(C_6H_{10}O_5)_n$

Tinh bột là polisaccarit dự trữ quan trọng và rất phổ biến trong thiên nhiên. Nó là sản phẩm quang hợp ở cây xanh. Nó có ở mọi bộ phận của thực vật, chủ yếu tập trung ở hạt như gạo, ngô, mạch và các loại củ như khoai, sắn...

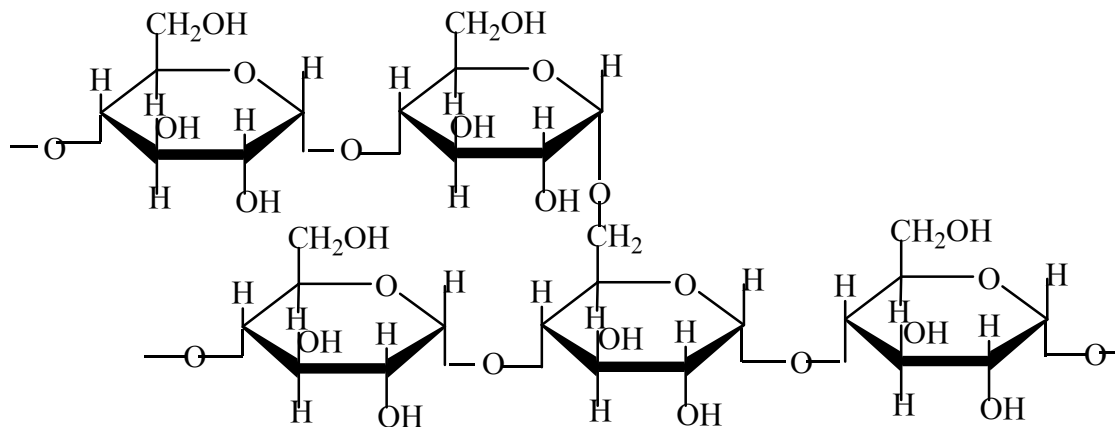
Thông thường phân tử tinh bột chứa khoảng 20% phân hoà tan trong nước gọi là amylozơ và 80% phân không tan được trong nước gọi là amylopectin. Hai thành phần cấu tạo này được cấu tạo từ các gốc α -D (+) glucopyranozơ, nhưng khác nhau về kích thước và hình dạng phân tử.

Amylozơ được cấu tạo từ khoảng 200-400 gốc α -D(+) glucopyranozơ, có khi tới 1000 gốc α -D(+) glucopyranozơ liên kết với nhau bằng liên kết α -1,4- glucozit tạo thành mạch thẳng không phân nhánh. Phân tử lượng của amylozơ thay đổi từ 35000 -100000 đvC.



Mặt khác, bằng tia Ronghen người ta đã chứng minh được rằng amylozơ có cấu trúc xoắn ốc tạo ra các “ống tự do”, mỗi vòng xoắn gồm khoảng 6 gốc α -D(+) glucopyranozơ.

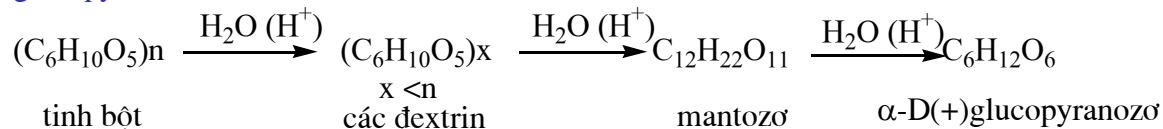
Amylopectin được cấu tạo từ 600 - 6000 gốc α -D(+) glucopyranozơ, với phân tử lượng khoảng 100.000 - 1000.000 đvC. Các gốc α -D(+) glucopyranozơ liên kết với nhau chủ yếu bằng liên kết α -1,4-glucozit, tại các điểm phân nhánh là liên kết α -1,6-glucozit. Do vậy amylopectin có cấu tạo phân nhánh, các nhánh cách nhau chừng 18 -26 gốc.



Tinh bột không tan trong nước lạnh, trong nước nóng tạo thành dung dịch keo gọi là hồ tinh bột. Dung dịch hồ tinh bột có góc quay cực riêng $[\alpha]_D^{20} = +150^{\circ} - 220^{\circ}$. Hồ tinh bột phản ứng với iốt tạo thành dung dịch màu xanh. Phản ứng này do mạch polime của amylozơ cuộn theo đường xoắn ốc tạo thành ống, phân tử iốt chui vừa lọt vào ống đó tạo thành phân tử màu xanh có thành phần $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot I_2$, màu xanh này mất đi khi đun nóng và lại xuất hiện trở lại khi để nguội.

Tinh bột không có tính khử, không tham gia phản ứng oxi hoá. Các nhóm hydroxyl ở C_2 , C_3 và C_6 trong mỗi mắt xích của phân tử tinh bột có thể tham gia các phản ứng ete hoá và este hoá.

Khi tham gia phản ứng thủy phân các liên kết glucozit bị phá vỡ dần dần để tạo thành các phân tử dextrin (tinh bột tan), sau đó là mantozơ và nếu thủy phân hoàn toàn tinh bột sẽ tạo thành α -D(+) glucopyranozơ.



Trong cơ thể sinh vật tinh bột bị thủy phân bởi hai hệ thống enzym là α -amylaza và enzym mantaza, enzym α -amylaza xúc tác cho quá trình thủy phân tinh bột đến tạo thành mantozơ, sau đó enzym mantaza xúc tác cho quá trình thủy phân tiếp theo từ mantozơ thành glucozơ.

b. Glicozen : $(C_6H_{10}O_5)_n$

Glicozen cũng là polime cấu tạo từ các gốc glucozơ nhưng với số mắt xích lớn hơn so với tinh bột (n từ 6000 - 24000). Glicozen có cấu tạo tương tự như amylopectin, nhưng mạch phân nhánh nhiều hơn.

Glicozen là chất bột màu trắng, vô định hình, tan trong nước, không có phản ứng màu với iốt.

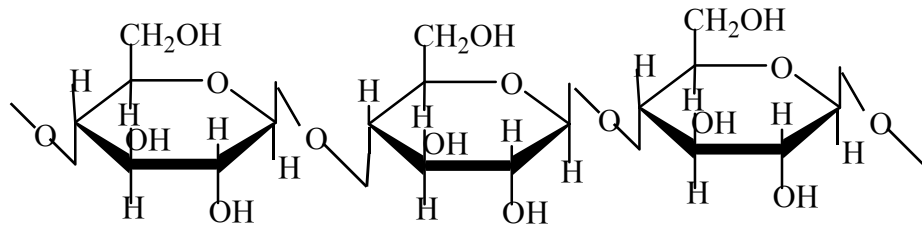
Glicozen được tạo thành trong gan động vật từ glucoza của máu và là chất polisaccarit dự trữ để khi cần thiết lại thủy phân thành glucozơ, do vậy glicozen còn được gọi là tinh bột động vật.

c. Xenlulozơ: (C₆H₁₀O₅)_n

Xenlulozơ rất phổ biến trong thực vật, nó là thành phần chính của màng tế bào tạo nên bộ khung của thực vật, giữ cho thực vật có hình dạng cố định và có tính bền cơ học. Trong thực vật xenlulozơ thường liên kết với các chất khác như linhin, hêmixenlulozơ, pectin, nhựa, vv...

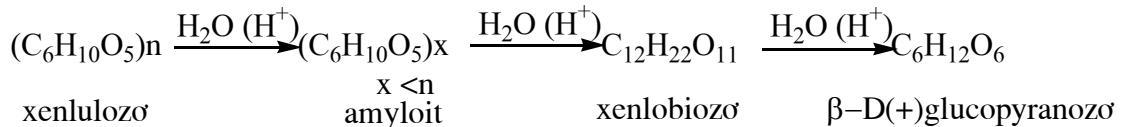
Về mặt cấu tạo, xenlulozơ là polime cấu tạo từ các gốc D(+)₂ glucopyranozơ, nhưng khác với tinh bột ở những điểm sau:

- Số mắt xích n rất lớn, từ 6000 - 12000
- Chuỗi polime của xenlulozơ là mạch thẳng không phân nhánh, vì vậy xenlulozơ có thể tạo thành sợi (sợi bông, sợi gai, vv...)
- Xenlulozơ cấu tạo từ các gốc β-D(+)₂ glucopyranozơ liên kết với nhau bằng liên kết β-1,4-glucozit.



Xenlulozơ là chất rắn, có dạng sợi, có tính thấm nước, không tan trong nước, ete và rượu, chỉ tan được trong một số dung môi đặc biệt như dung dịch Svâyze (hỗn hợp Cu(OH)₂ và NH₃ đậm đặc), dung dịch H₂SO₄ đặc (trên 72%), dung dịch HCl đặc có hoà tan ZnCl₂.

Xenlulozơ khó bị thủy phân hơn tinh bột, phải đun nóng lâu với axit vô cơ loãng, đôi khi phải dùng áp suất cao. Xenlulozơ bị thủy phân dần dần thành amyloit, xenlobiozơ và cuối cùng là β-D(+)₂ glucopyranozơ.



Phản ứng này được ứng dụng để chuyển gỗ thành đường, sau đó cho lên men rượu trong công nghiệp.

Xenlulozơ không bị thủy phân do các hệ thống men có trong hệ thống tiêu hoá của con người. Tuy nhiên nó có thể bị thủy phân hoặc bị phân giải bởi các men đặc hiệu được tiết ra từ các vi khuẩn có trong dạ cỏ của các loài động vật nhai lại, các vi khuẩn trong đất, vv...

Do có cấu tạo dạng sợi nên các nhóm -OH bị lộ ra ngoài, do vậy xenlulozơ biểu hiện các tính chất giống như ancol, như các phản ứng với kiềm, phản ứng este hoá với các axit khác nhau. Những tính chất này được sử dụng nhiều trong các ngành công nghiệp. Chẳng hạn, khi cho

xenlulozơ tác dụng với hỗn hợp HNO₃ đặc và H₂SO₄ đặc, khi đó có thể một, hai hoặc cả ba nhóm OH trong gốc glucozơ bị este hoá tạo thành sản phẩm tương ứng là mononitroxenlulozơ [C₆H₇O₂(OH)₂(ONO₂)₁]_n, đinitroxenlulozơ [C₆H₇O₂(OH)(ONO₂)₂]_n được dùng để chế sơn, làm phim, làm keo dán, chế đồ nhựa xenluloit và trinitroxenlulozơ [C₆H₇O₂(ONO₂)₃]_n là chất nổ mạnh được dùng làm thuốc súng không khói.

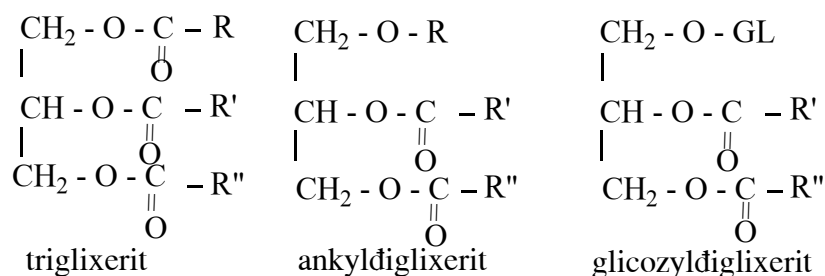
2. LIPIT (CHẤT BÉO)

Cùng với các chất gluxit, protit, lipit là những chất rất quan trọng trong đời sống của con người. Lipit là nguồn nguyên liệu để cung cấp năng lượng cho các quá trình biến đổi sinh hoá trong cơ thể sinh vật.

Lipit của động vật thường được gọi là mỡ (mỡ lợn, mỡ bò, mỡ cừu, vv...), còn lipit thực vật được gọi là dầu (dầu lạc, dầu dừa, dầu ôliu, vv...). Mỡ và dầu có tính chất giống nhau nhưng lại có vai trò khác nhau trong cơ thể.

Trong cơ thể sinh vật có thể bắt gặp nhiều loại lipit khác nhau, nhưng phổ biến nhất là lipit đơn giản và photpholipit. Do vậy chúng ta chỉ đi sâu nghiên cứu về cấu tạo và tính chất của hai loại lipit này.

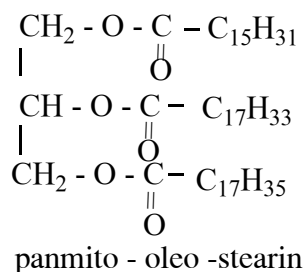
Lipit đơn giản hay còn gọi là glixerit có thể có các loại sau đây:



Các gốc rượu, axyl, glicozyl cũng có thể được phân bố ở các vị trí khác nhau.

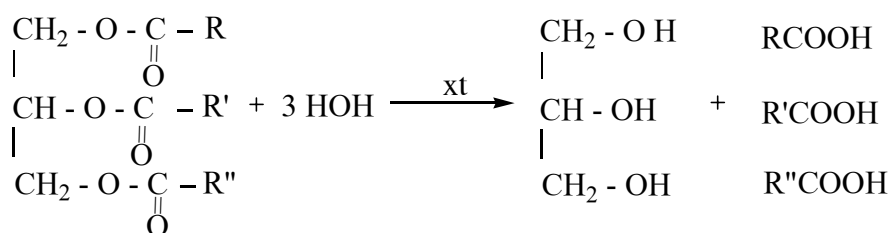
Trong tự nhiên bắt gặp chủ yếu là các triglixerit, còn các loại glixerit khác bắt gặp với lượng nhỏ. Các triglixerit tự nhiên lại bắt gặp chủ yếu là các triglixerit hỗn tạp.

Thí dụ:



Rất hiếm có các triglixerit của cùng một axit.

Tính chất hoá học cơ bản của lipit là tham gia phản ứng thuỷ phân. Phản ứng thuỷ phân xảy ra dưới tác dụng của axit, kiềm hoặc men, đôi khi có thể đun sôi nó với nước ở áp suất cao, nhiệt độ cao (25 atm, 220⁰C). Sản phẩm thuỷ phân rất khác nhau tùy thuộc vào chủng loại và cấu tạo của lipit. Chẳng hạn, khi thuỷ phân các triglixerit xảy ra như sau:

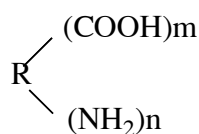


Nếu thuỷ phân bằng kiềm sẽ thu được glixerin và các muối. Các muối này có khả năng tẩy rửa gọi là xà phòng. Phản ứng thuỷ phân còn được gọi là phản ứng xà phòng hoá. Trong cơ thể phản ứng thuỷ phân được thực hiện dưới tác dụng của enzym lipaza.

Ngoài phản ứng thuỷ phân các glixerit chưa no còn tham gia phản ứng cộng hợp (cộng H₂), làm mất màu nước brom, iôt, oxi hoá (làm mất màu dung dịch KMnO₄, oxi hoá bởi oxi không khí, vv... Mỡ để lâu ngày trong không khí tạo ra mùi hôi khét, vị đắng do tác dụng của ánh sáng, hơi ẩm và vi khuẩn.

3. AXIT AMIN (AMINO AXIT)

Axit amin là loại hợp chất hữu cơ tạp chức trong phân tử vừa có nhóm cacboxyl vừa có nhóm chức amin. Công thức chung của các axit amin có thể biểu diễn dưới dạng tổng quát:

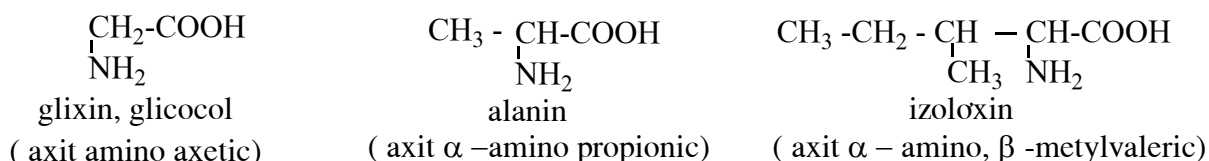


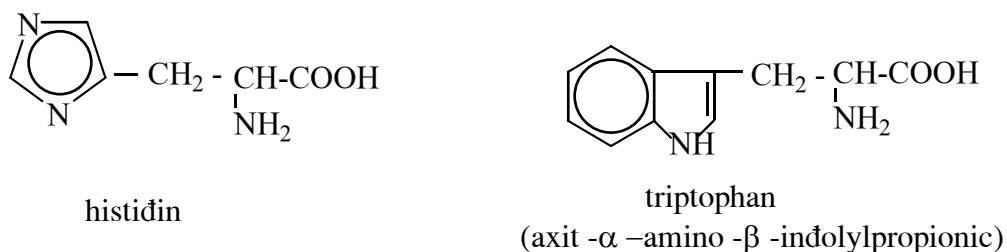
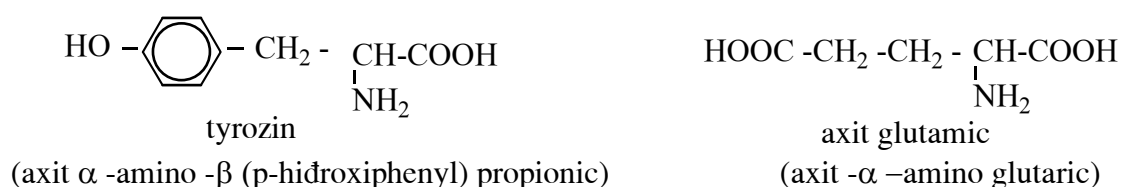
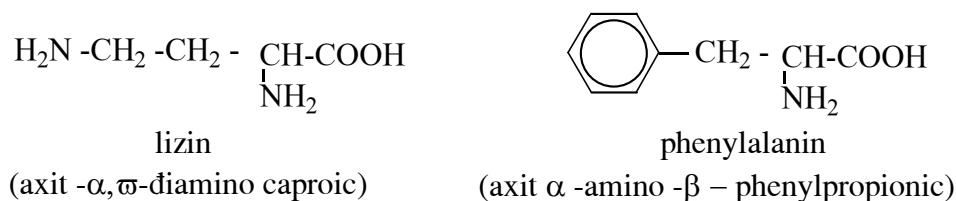
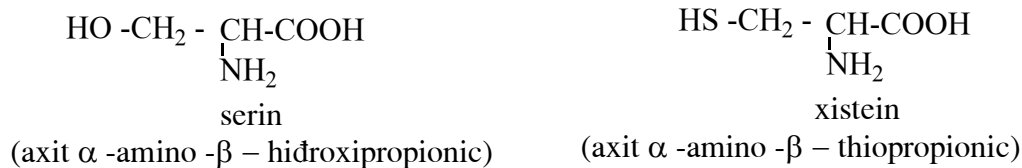
Trong các axit amin tự nhiên hay gặp chủ yếu là các α- amino axit, nghĩa là trong phân tử của chúng luôn luôn có một nhóm amino ở vị trí C_α so với nhóm cacboxyl.

3.1. GỌI TÊN VÀ PHÂN LOẠI

Đa số axit amin được gọi theo tên riêng hoặc gọi theo tên các axit tương ứng với tiếp đầu ngữ “ amino” và vị trí của nhóm này bằng các chữ số α, β, γ, vv...

Thí dụ:





Như vậy chúng ta có thể thấy rằng, trong phân tử các axit amin, phần gốc hiđrocacbon có thể thuộc dãy không vòng, vòng thơm, dị vòng, đồng thời tương quan tỉ lệ giữa nhóm cacboxyl và amin cũng khác nhau.

Hiện nay người ta đã biết khoảng trên 100 axit amin khác nhau, trong số đó có 26 axit amin tham gia vào thành phần cấu tạo của protein. Người ta cũng đã biết trong số các axit amin tìm thấy trong thành phần của protein thì có khoảng 10 axit amin chỉ tổng hợp được trong thực vật còn động vật không tổng hợp được mà phải lấy từ nguồn thức ăn thực vật. Các axit amin này được gọi là các axit amin không thay thế được, đó là valin, izoloxin, treonin, metionin, lizin, histiđin, triptophan, phenylalanin, loxin và acginin.

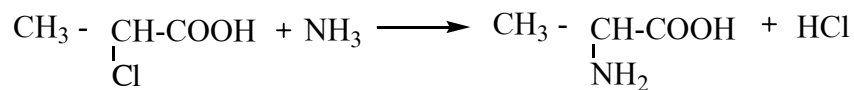
3.2. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

Để điều chế các axit amin ta có thể thủy phân protein thiên nhiên với xúc tác axit, kiềm hoặc men. Đầu tiên thu được hỗn hợp các axit amin, sau đó tách các axit amin này dưới dạng tinh khiết bằng các phương pháp hoá lí và hoá học.

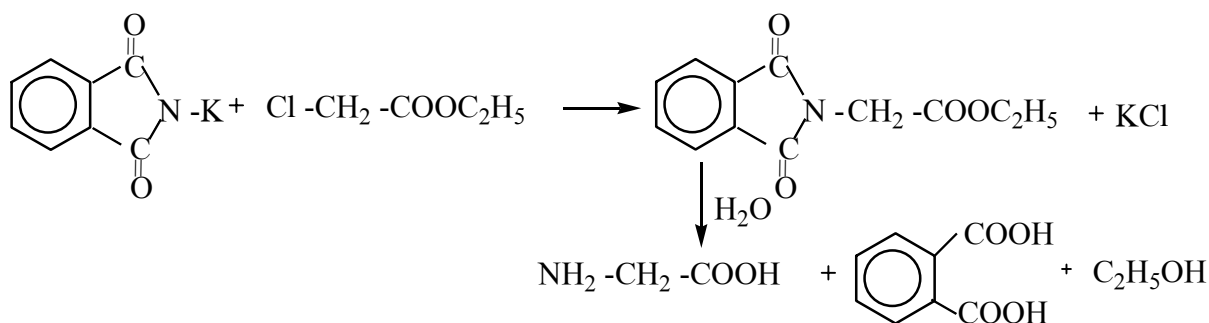
Trong các phương pháp tổng hợp, có ý nghĩa nhất là các phương pháp:

- Cho tác dụng amoniac đặc, dư với các α - halogenaxit.

Thí dụ:



- Tác dụng kaliphtalimit với các α - halogen este.

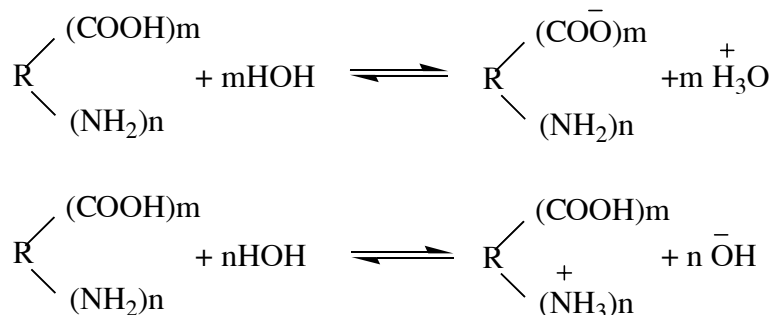


3.3. TÍNH CHẤT

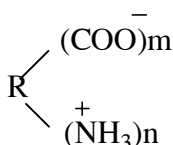
Axit amin thường là những chất rắn kết tinh không màu, có nhiệt độ nóng chảy cao, phần lớn dễ tan trong nước.

a. Ion lưỡng cực và điểm đẳng điện

Trong dung dịch nước, axit amin điện li theo hai kiểu: kiểu axit và kiểu bazơ.

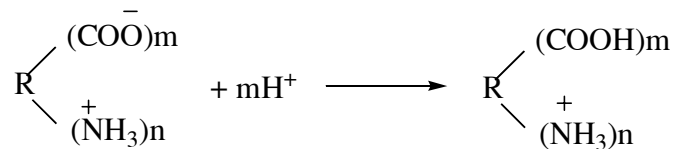


Thực ra hai quá trình này xảy ra gần như đồng thời, nhóm cacboxyl điện li mạnh hơn nên điện li trước, H^+ được điện li ra lập tức nhóm amin nhận, do vậy trong dung dịch nước các axit amin luôn tồn tại dưới dạng ion lưỡng cực.

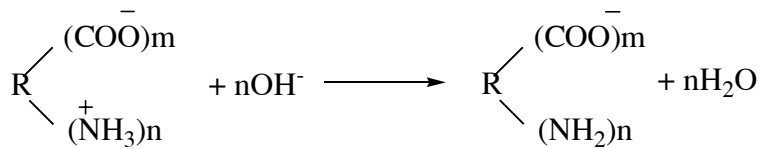


Nếu số nhóm -COOH bằng số nhóm -NH₂ thì pH của dung dịch ≈ 7, nếu số nhóm -COOH nhiều hơn số nhóm NH₂ thì pH < 7 và ngược lại, nếu số nhóm COOH ít hơn số nhóm NH₂ thì pH > 7.

Mặc dù luôn tồn tại dưới dạng ion lưỡng cực, nhưng độ lớn điện tích của ion lưỡng cực này trước hết phụ thuộc vào số lượng nhóm cacboxyl và nhóm amino, ngoài ra còn phụ thuộc rất lớn vào pH của môi trường. Trong môi trường axit, do nồng độ H⁺ lớn, nên cản trở quá trình điện li của nhóm cacboxyl, axit amin khi đó mang điện tích dương.



Nếu thiết lập một điện trường ion này sẽ chạy về cực âm, ngược lại, trong môi trường kiềm axit amin mang điện tích âm sẽ chạy về cực dương.

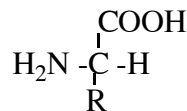


Như vậy, bằng cách điều chỉnh pH của môi trường ta có thể làm cho dung dịch axit amin trung hoà điện.

Giá trị pH tại đó phân tử axit amin trung hoà điện tích gọi là điểm đẳng điện của axit amin. Điểm đẳng điện được kí hiệu là pI. Các axit amin khác nhau có điểm đẳng điện khác nhau. Tại điểm đẳng điện axit amin không bền, dễ bị kết tủa. Biết điểm đẳng điện ta có thể tách được các axit amin trong hỗn hợp ra khỏi nhau bằng phương pháp kết tủa hay phương pháp điện di.

b. Tính chất quang hoạt

Tất cả các axit amin tự nhiên (trừ glixin), trong phân tử của chúng đều có nguyên tử cacbon bất đối, do đó chúng đều có tính hoạt quang. Tuy nhiên, trong cơ thể động vật và thực vật các axit amin đều tồn tại dạng đồng phân có cấu hình L.



L -axit amin

Nguyên nhân của điều đó là do hệ thống men của cơ thể chỉ thích ứng một cách đặc hiệu với các L- axit amin.

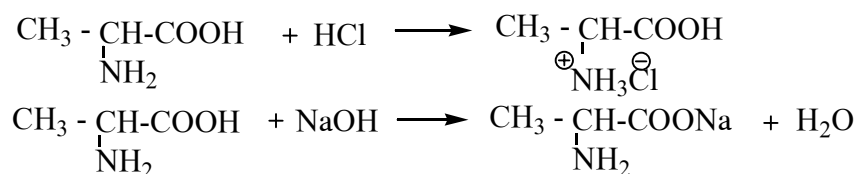
c. Tính chất hoá học

Về mặt tính chất hoá học, do sự có mặt đồng thời của cả nhóm cacboxyl và amin mà các axit amin có đầy đủ các tính chất của nhóm chức axit như phản ứng tạo muối với kim loại hoặc bazơ, phản ứng tạo este, tạo amit, vv..., và tính chất của nhóm chức amin như tạo muối với axit, phản ứng với axit nitơ, vv...

Tính chất lưỡng tính

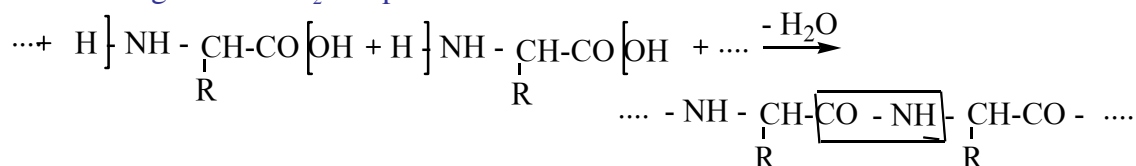
Trong phân tử axit amin có nhóm cacboxyl mang tính axit và nhóm amin mang tính bazơ, do vậy axit amin là hợp chất có tính lưỡng tính, khi phản ứng với axit hoặc bazơ đều tạo muối.

Thí dụ:



Phản ứng ngưng tụ

Các axit amin ngưng tụ với nhau tạo thành các hợp chất peptit. Trong phản ứng ngưng tụ, phân tử nước được tách ra từ nhóm -OH trong nhóm -COOH của phân tử axit amin này với nguyên tử H trong nhóm -NH₂ của phân tử axit amin kia.



Liên kết -CO -NH- được gọi là liên kết peptit.

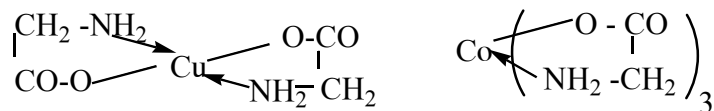
Khi hai phân tử axit amin ngưng tụ với nhau sẽ tạo thành hợp chất dipeptit, ba phân tử axit amin ngưng tụ tạo thành hợp chất tripeptit, và nếu nhiều phân tử axit amin ngưng tụ với nhau sẽ được hợp chất polipeptit.

Theo nguyên tắc của phản ứng ngưng tụ, khi các axit amin giống nhau ngưng tụ chỉ thu được một hợp chất peptit duy nhất, nhưng khi ngưng tụ các axit amin khác nhau ta có thể thu được nhiều hợp chất peptit khác nhau.

Trong cơ thể sinh vật phản ứng ngưng tụ xảy ra dưới tác dụng của men. Phản ứng này là cơ sở của các quá trình hình thành các hợp chất peptit và protein từ các axit amin.

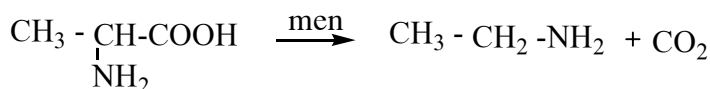
Tạo muối phức nội

Các axit amin có thể tạo muối phức nội với kim loại nặng. Các muối này thường rất bền, khó tan và có màu đặc trưng. Thí dụ, muối phức của glyxin với đồng và coban:



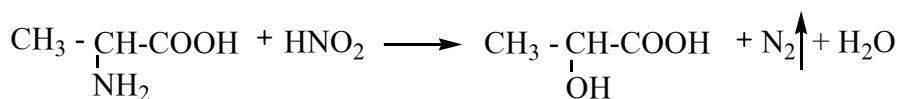
Phản ứng đề cacboxyl hoá

Phản ứng này đặc biệt quan trọng đối với cơ thể sinh vật để chuyển hoá các axit amin thành amin. Phản ứng được thực hiện nhờ tác dụng của enzym đề cacboxylaza.



Phản ứng với axit nitơ

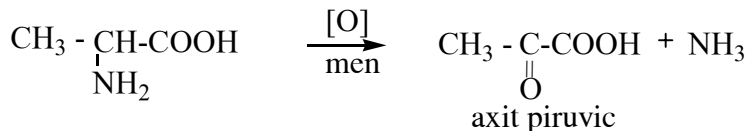
Phản ứng xảy ra tương tự các amin.



Phản ứng này được dùng để định lượng axit amin dựa trên cơ sở đo lượng khí N₂ thoát ra.

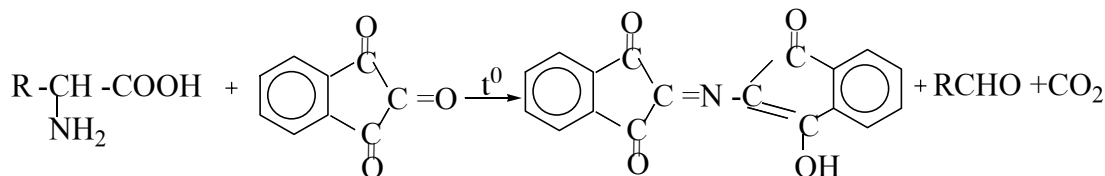
Phản ứng oxi hoá

Dưới tác dụng của men sẽ xảy ra phản ứng loại bỏ nhóm amino, giải phóng NH₃ tạo thành xeto axit.



Phản ứng màu của axit amin

Phản ứng màu đặc trưng nhất dùng để định tính và định lượng axit amin là phản ứng với ninhidrin. Khi đun nóng dung dịch axit amin với dung dịch ninhidrin (trong axêton) ở pH < 5 thu được hợp chất có màu xanh tím. Phản ứng này xảy ra qua một số giai đoạn, nó được biểu diễn tóm tắt như sau:



4. PROTIT

Protit là những hợp chất hữu cơ có phân tử lượng lớn, thành phần cấu tạo chủ yếu của chúng là các phân tử axit amin.

Cùng với các chất glucit, lipit, protit là loại hợp chất quan trọng cho sự hình thành và phát triển của cơ thể, là thành phần không thể thay thế được của cơ thể sống. Khối lượng protit khá lớn, chiếm khoảng 0,01% khối lượng của vỏ trái đất.

4.1. PHÂN LOẠI

Căn cứ vào thành phần cấu tạo hoá học, protit được phân chia thành protit đơn giản hay protein mà phân tử của nó được cấu tạo chỉ từ các axit amin và protit phức tạp hay proteit, cấu tạo nên chúng ngoài các axit amin còn có các thành phần khác.

Trong nhóm protein bao gồm:

- Anbumin: Hoà tan được trong nước, khi đun nóng chúng bị kết tủa. Chất tiêu biểu của anbumin là protit của trứng. Rất nhiều anbumin của động vật và thực vật có thể thu được dưới dạng tinh thể.

- Globulin: Không tan trong nước nhưng tan được trong các dung dịch muối khác nhau. Globulin có phổ biến trong thực vật, chúng là những thành phần quan trọng trong protit các hạt, đặc biệt ở các cây họ đậu và cây có dầu.

- Prolamin: Nhóm protit này đặc trưng cho hạt của các cây thuộc họ hoà thảo, chúng có khả năng hoà tan tốt trong ancol etylic. Khi thủy phân chúng tạo thành lượng lớn axit amin prolin.

Proteit được phân biệt nhau theo thành phần phi protein và được chia thành những proteit sau: lipoproteit, glucoproteit, cromoproteit và nucleoproteit.

Lipoproteit chứa nhiều trong thành phần nguyên sinh chất của tế bào. Chất điển hình của cromoproteit là hồng cầu của máu. Nucleoproteit chứa nhiều trong nhân tế bào và đóng vai trò quan trọng trong hoạt động sống của cơ thể, nhất là vấn đề di truyền.

4.2. THÀNH PHẦN VÀ CẤU TẠO CỦA PROTEIN

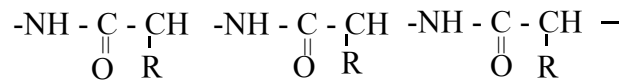
Thành phần nguyên tố của protein gồm có: C (50-55%), H (6,5-7,3%), O (21,5-23,5%), N (15-18%), S (0,3-2,5%) và một số nguyên tố khác như P, Fe, Cu, I.

Protein là những polime thiên nhiên có cấu trúc phức tạp, cấu tạo từ các phân tử axit amin. Trong số rất nhiều các axit amin thiên nhiên chỉ có khoảng 26 axit amin là tham gia vào thành phần cấu tạo nên phân tử protein, đó là: glixin, alanin, serin, treonin, valin, loxin, izoloxin, axit apactic, axit glutamic, xisêin, metionin, phenylalanin, tirozin, prolin, triptophan, lizin, acginin, histidin, asparagin, glutamin, oxilizin, oxiprolin, xistin, tirozin, 3,5-đibromtirozin và 3,5-điitirozin.

Theo E. Fisơ và nhiều nhà khoa học khác thì phân tử protein được cấu tạo bởi một hoặc một số chuỗi polipeptit khổng lồ liên kết lại với nhau. Để cấu tạo nên phân tử protein các phân tử axit amin đã kết hợp với nhau bằng những liên kết chính sau đây:

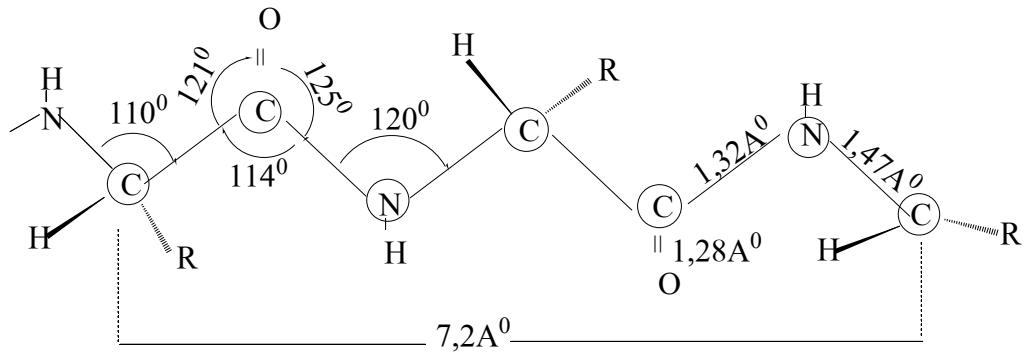
Liên kết peptit (- C-NH-)

Liên kết peptit được hình thành do phản ứng ngưng tụ giữa các axit amin để tạo thành mạch polipeptit:



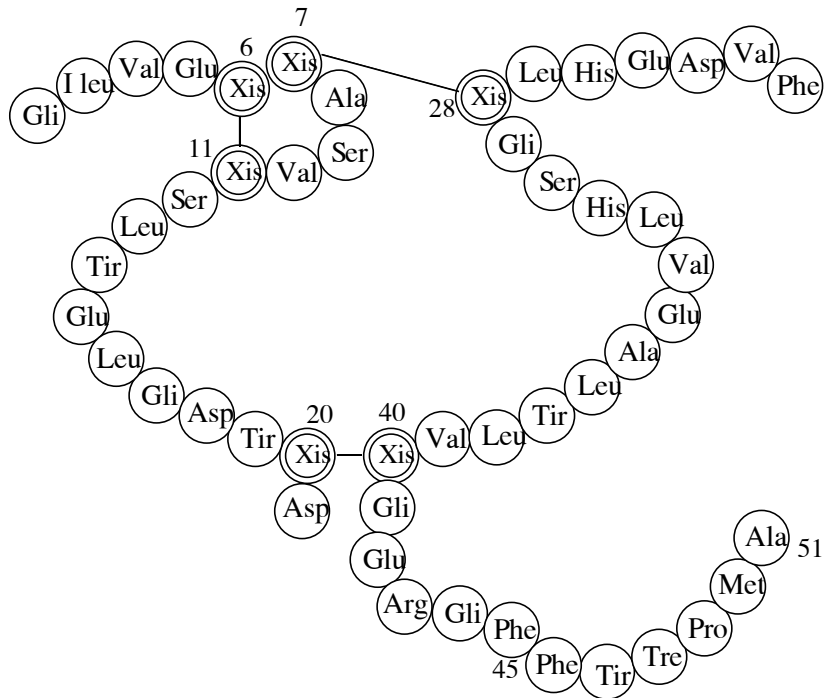
Ở liên kết peptit các nguyên tử đều nằm trong một mặt phẳng. Độ dài liên kết C -N bằng $1,32\text{A}^0$, ngắn hơn liên kết C-N bình thường ($1,47\text{A}^0$), do đó liên kết C-N có một phần đặc trưng của liên kết đôi (khoảng 40%). Độ dài liên kết C=O là $1,28\text{A}^0$, dài hơn độ dài liên kết bình thường $0,04\text{A}^0$. (C=O bình thường là $1,24\text{A}^0$).

Các góc liên kết ở nguyên tử nitơ gần bằng các góc của cacbon lai hoá tam giác sp^2 .



Trong trường hợp phân tử protein được tạo thành từ một số mạch polipeptit, khi đó còn có cả liên kết peptit nhánh giữa các mạch với nhau.

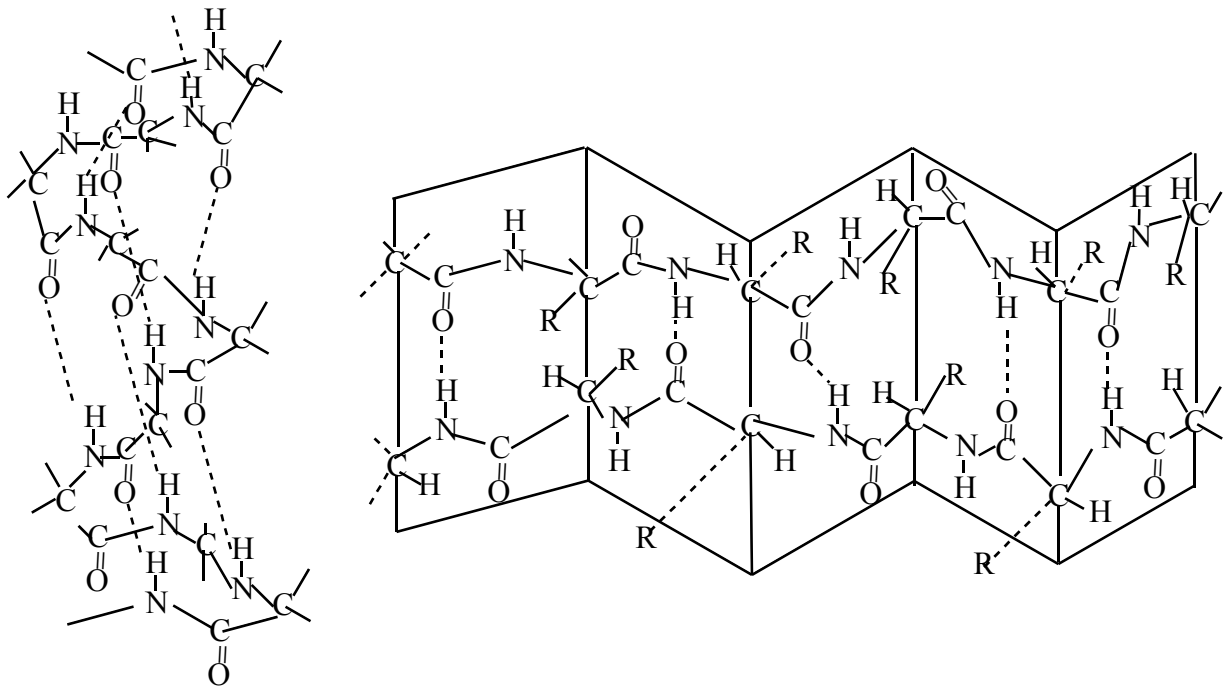
Liên kết peptit là loại liên kết bền vững nhất trong các loại liên kết có trong phân tử protein. Liên kết này phản ánh trật tự sắp xếp của các phân tử axit amin trong mạch polipeptit (cấu trúc bậc một). Trật tự sắp xếp của các axit amin trong mạch polipeptit là nguyên nhân chủ yếu quyết định tính chất đặc thù và đa dạng của các nhóm protein.



Mô hình cấu tạo của phân tử polipeptit- insulin

Liên kết hidro (>C=O...H-N<)

Liên kết hidro được hình thành giữa nhóm imino (>NH) của liên kết peptit này với nhóm cacbonyl (>C=O) của liên kết peptit khác. Liên kết này có thể được thực hiện giữa hai mạch polipeptit hoặc trên cùng một mạch polipeptit. Nhờ liên kết này mà phân tử protein thường có những hình dạng không gian khác nhau: duỗi thẳng, uốn cong, cuộn tròn, xoắn, vv... Cấu trúc không gian này được gọi là “cấu trúc bậc hai” của phân tử protein. Cấu trúc bậc hai là cấu dạng của phân tử protein, trong đó mỗi axit amin chiếm một vị trí không gian xác định của mạch polipeptit. Có hai cấu dạng: cấu dạng xoắn α và cấu dạng gấp β .

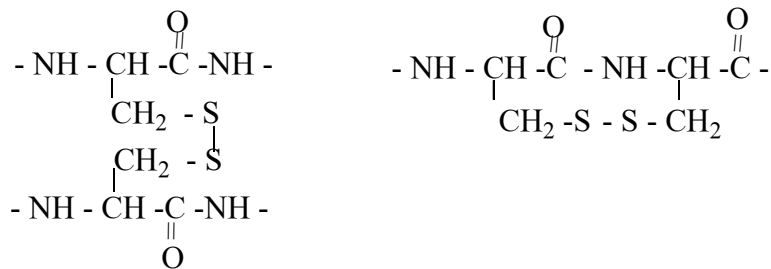


Cấu dạng xoắn α và gấp β

Trong cấu dạng xoắn α liên kết hydro hình thành giữa hai mắt xích của cùng một chuỗi polipeptit, còn trong dạng gấp β , liên kết hydro xuất hiện giữa hai hoặc nhiều chuỗi polipeptit trên từng mặt phẳng khác nhau.

Liên kết đi sunfua (-S-S-)

Liên kết đi sunfua được hình thành do sự oxi hoá nhóm -SH của những gốc axit amin xistein có trong mạch polipeptit. Cũng như liên kết hydro, liên kết đi sunfua có thể được thực hiện trên hai mạch polipeptit khác nhau hoặc trên cùng một mạch polipeptit.



Liên kết đi sunfua là một trong những nhân tố quyết định “cấu trúc bậc ba” và “cấu trúc bậc bốn” của phân tử protein.

Cấu trúc bậc ba của phân tử protein được dùng để chỉ sự phân bố chung trong không gian của một hoặc một số mạch polipeptit được kết hợp với nhau bằng những liên kết đồng hoá trị (liên kết đi sunfua, liên kết kiểu muối giữa nhóm -COOH và nhóm -NH₂, liên kết kiểu este giữa nhóm -COOH và nhóm -OH).

Các phân tử protein tạo nên từ một số mạch polipeptit kết hợp với nhau bằng những liên kết hidro, liên kết ion hoặc bằng những liên kết kị nước gọi là “ tiểu đơn vị”. Mỗi phân tử protein được tạo thành từ một số tiểu đơn vị kết hợp với nhau được gọi là cấu trúc bậc bốn của phân tử protein.

Tóm lại, ta có thể hình dung sự tạo thành phân tử protein từ các axit amin xảy ra theo ba giai đoạn chính sau đây:

- Giai đoạn 1: Hình thành cấu trúc bậc một nhờ liên kết peptit.
- Giai đoạn 2: Hình thành cấu trúc bậc hai nhờ liên kết hidro.
- Giai đoạn 3: Hình thành cấu trúc bậc ba, bốn nhờ liên kết đi sunfua và các liên kết muối, liên kết este.

Với cách cấu tạo như vậy thì với hơn 20 axit amin đã tạo nên muôn vàn protein khác nhau về thành phần và cấu tạo trong mỗi cơ thể sinh vật. Mỗi phân tử protein mang những hoạt tính sinh học đặc thù khác nhau và thực hiện những chức năng khác nhau trong hoạt động sống của cơ thể.

4.3. TÍNH CHẤT CỦA PROTEIN

Đa số protein tự nhiên ở dạng bột trắng, không tan trong rượu và các dung môi hữu cơ. Một số protein tan được trong nước tạo thành dung dịch keo. Một số khác tan được trong dung dịch muối loãng, dung dịch axit hoặc bazơ.

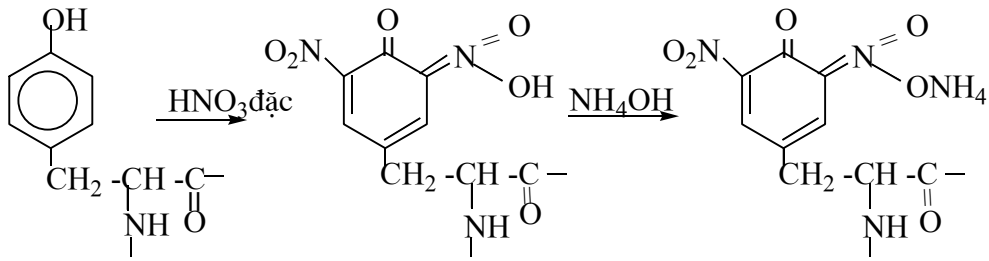
Protein rất dễ dàng bị biến tính dưới tác dụng của các tác nhân vật lí, hoá học. Khi đun nóng hoặc do tác dụng của các muối kim loại nặng hay axit (HNO_3 , CH_3COOH ...) protein bị kết tủa không thuận nghịch (đông tụ) kèm theo hiện tượng biến tính. Khi bị biến tính hầu như tất cả các loại liên kết hidro, liên kết đi sunfua, liên kết muối, liên kết este bị phá huỷ làm cho cấu trúc bậc hai và ba bị biến dạng và mất hoạt tính sinh học đặc trưng của protein đó.

Tương tự như các axit amin, trong phân tử protein còn có các nhóm $-\text{NH}_2$ và nhóm $-\text{COOH}$ tự do nên protein cũng có tính chất lưỡng tính, điểm đẳng điện.

Protein bị thủy phân hoàn toàn sẽ tạo thành các axit amin. Thực tế thường thủy phân protein trong dung dịch HCl 6N hoặc NaOH 5N. Trong cơ thể sinh vật protein bị thủy phân dưới tác dụng của enzym proteinaza và peptidaza.



Để phân tích định tính và định lượng protein ta có thể sử dụng một số phản ứng màu đặc trưng. Những phản ứng này có được là do sự có mặt của các nhóm chức trong phân tử protein. Phản ứng màu biure cho màu tím, đặc trưng cho sự có mặt của liên kết peptit. Khi đun nóng dung dịch protein với dung dịch HNO_3 đặc thì xuất hiện màu vàng do các gốc hidrocarbon thơm trong protein tham gia phản ứng nitro hoá.



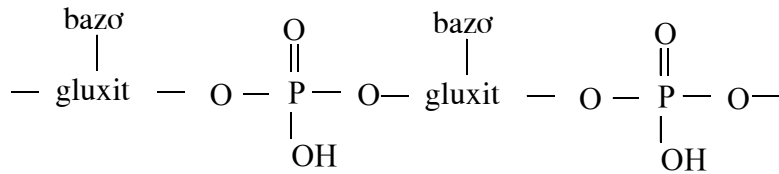
Khi đun nóng protein với chì axetat trong môi trường kiềm tạo thành kết tủa màu đen của sunfua chì.

Ngoài ra, còn nhiều phản ứng màu khác cũng đặc trưng cho protein.

5. AXIT NUCLEIC

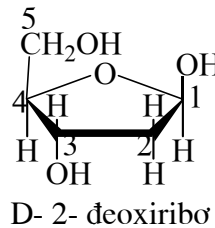
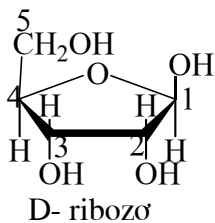
Trong tế bào sống có chứa nucleoprotein, đó là loại hợp chất gồm protein kết hợp với phần phi protein là axit nucleoproteinic. Axit nucleic và protein là hai nhân tố quyết định hiện tượng sống, nếu không có chúng thì không có sự sống.

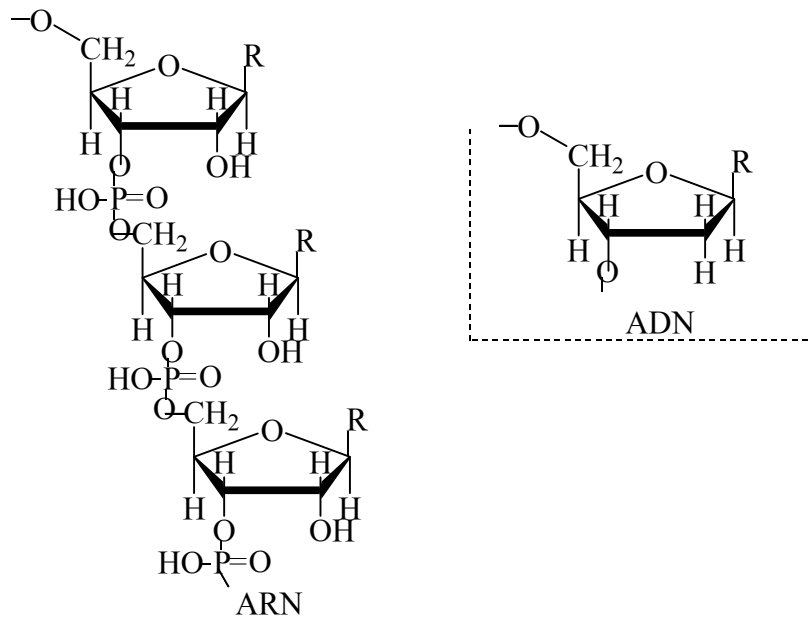
Về mặt cấu tạo, axit nucleic là những polinucleotit. Nucleotit là este của axit photphoric với các nucleozit và nucleozit là N-glucozit của bazơ purin hoặc bazơ pirimidin. Ta có thể mô tả sơ đồ tổng quát cấu tạo của axit nucleic như sau:



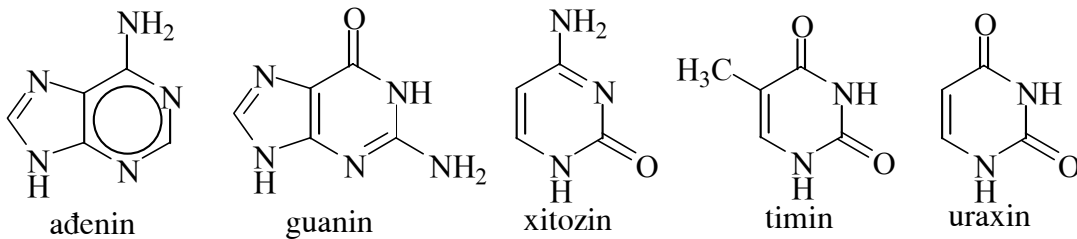
Có hai loại axit nucleic tùy thuộc vào bản chất của cấu tử gluxit trong phân tử. Thành phần gluxit là D-ribozơ gọi là axit ribonucleic (ARN), là D-2-đeoxyribozơ thì gọi là axit đeoxyribonucleic (ADN).

Cả hai loại gluxit này đều tồn tại ở dạng cấu tạo furanozơ liên kết với gốc photphat qua các nhóm hydroxyl ở C₃ và C₅.

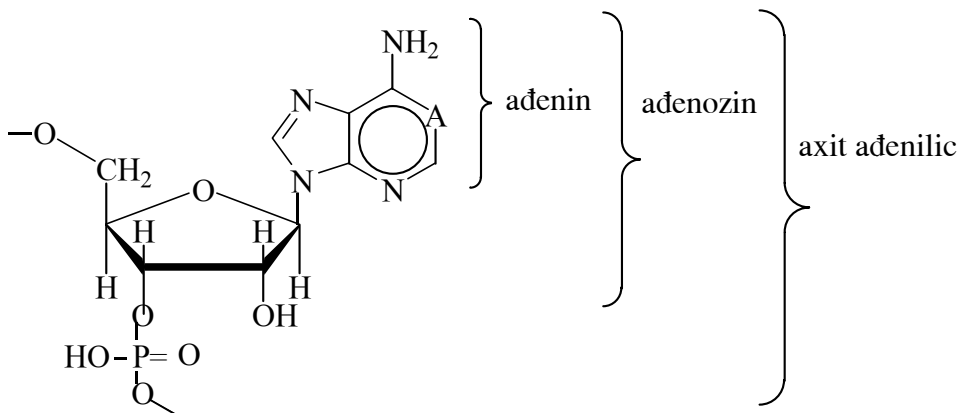




R có thể là gốc bazơ dị vòng adenin, guanin, xitozin và timin.



Nguyên tử C₁ của pentozơ liên kết β với một bazơ chứa nitơ nào đó ở vị trí 9 đối với các bazơ adenin và guanin hoặc vị trí 3 đối với các bazơ xitozin và timin, uraxin. Mạch bazơ- gluxit gọi là mạch nucleozit, còn mạch bazơ- gluxit - axit photphoric gọi là nucleotit. Thí dụ:



Các nucleotit cũng có thể bị photphoril hoá tiếp tục để tạo thành các đi và tri photphonucleotit. Chẳng hạn, khi photphoril hoá axit adenilic ta sẽ được axit adenozin điphotphat

(ADP) và axit adenozintri-phosphat (ATP). Những hợp chất này có liên kết cao năng, khi phân giải chúng sẽ giải phóng năng lượng. Những hợp chất này được gọi là các hợp chất cho năng lượng.

Thành phần của các nucleotit trong các axit nucleic luôn tuân theo một quy luật chặt chẽ. Dựa trên nhiều công trình nghiên cứu Chahaff đã đưa ra quy tắc sau:

- Đối với các ADN, số gốc adenin bằng số gốc timin và số gốc guanin bằng số gốc xitozin: A = T; G = X.
- Đối với các ARN, số gốc uraxin bằng số gốc guanin và số gốc xitozin bằng số gốc adenin: U = G; X = A.

Những nghiên cứu bằng phương pháp Ronghen đã chứng minh rằng, phân tử ADN được tạo thành bởi hai mạch polinucleotit kết hợp với nhau theo kiểu xoắn ốc sao cho mạch cacbon, photphat và gluxit đêzoxiriboza ở phía ngoài, còn các bazơ nitơ ở phía trong. Hai mạch này liên kết với nhau bằng liên kết hiđro sinh ra giữa các bazơ pirimidin và purin của các nucleotit riêng biệt.

Sự phân bố của các nucleotit riêng biệt trong mạch rất nghiêm ngặt, đồng thời cấu trúc của một mạch sẽ phản ánh cấu trúc của mạch kia theo quy luật: timin tương ứng với adenin, xitozin tương ứng với guanin và ngược lại. Liên kết hiđro nối hai mạch nucleotit photphat tạo thành một hệ thống nhất làm cho phân tử ADN trở nên bền vững.

Khác với ADN, sự xoắn ốc của mạch polinucleotit của ARN được thực hiện trong giới hạn của một phân tử.

Axit nucleic là những chất màu trắng, có cấu tạo dạng sợi. Ở trạng thái tự do khó hoà tan trong nước, nhưng ở dạng muối của các kim loại kiềm lại rất dễ hoà tan. Dễ hoà tan trong các dung dịch muối.

Axit nucleic có tính quang hoạt, dung dịch của chúng có độ nhớt cao. Khi đun nóng đến nhiệt độ 80-90°C axit nucleic nóng chảy, đồng thời kèm theo sự thay đổi độ nhớt. Trong quá trình nóng chảy các liên kết hiđro vốn có giữa các bazơ pirimidin và purin bị đứt, khi làm lạnh cấu trúc ban đầu lại được tái tạo.

Về mặt hoá học, nói chung các axit nucleic rất trơ. Chúng liên kết một cách bền chặt với các ion kim loại, đặc biệt là ion Cu^{2+} , Mg^{2+} tạo thành những phức hợp không tan.

Những phản ứng quan trọng nhất của axit nucleic là sự ankyl hoá nhóm amin của adenin, guanin và quá trình khử amin hoá các bazơ đó.

6. TECPENOIIT

Tecpen là tên gọi chung của những hidrocarbon tự nhiên có thành phần được biểu diễn bằng công thức chung $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ ($n \geq 2$).

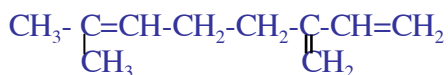
Căn cứ theo thành phần và cấu tạo, các tecpen được chia thành 3 loại:

- Tecpen chính thức có công thức $C_{10}H_{16}$. Nhóm này bao gồm các tecpen không vòng với ba liên kết đôi, tecpen một vòng với hai liên kết đôi và tecpen hai vòng với một liên kết đôi.
- Sesquitecpen có công thức chung $(C_5H_8)_3$. Nếu $n=4$ ta có tecpen $C_{20}H_{32}$ gọi là dītecpen, $n=6$ ta có $(C_{30}H_{48})$ là các trītecpen...

Tất cả các loại tecpen nói trên cùng các dẫn xuất chứa oxi của chúng được gọi chung là các tecpenoit. Tecpenoit có nhiều trong thực vật, chúng là thành phần chính của các loại tinh dầu tự nhiên.

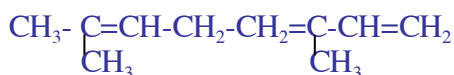
6.1. TECPEN KHÔNG VÒNG VÀ DẪN XUẤT

Tiêu biểu cho loại tecpen này là myrxen với công thức cấu tạo:

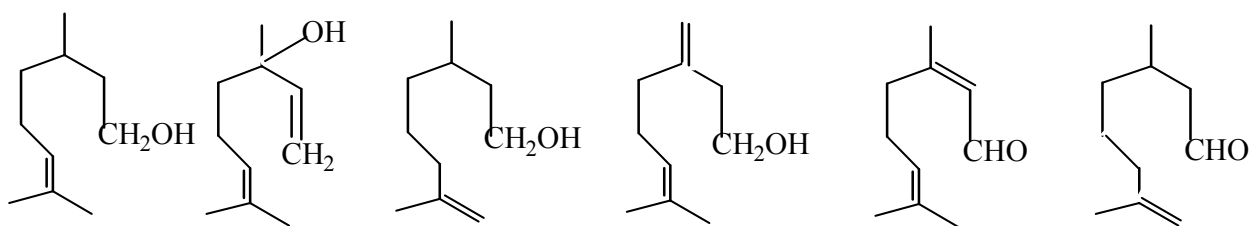


Myrxen là chất lỏng sôi ở 167°C , có trong thành phần của cây hốt bô (houblon).

Trong cây húng dũi người ta tìm thấy oximen, là đồng phân của myrxen:



Trong tự nhiên phổ biến và quan trọng hơn là các dẫn xuất chứa oxi của chúng. Các dẫn xuất này phổ biến dưới dạng ancol và anđehit. Thí dụ:



geranddiol

linalool

xitronelol

rođinol

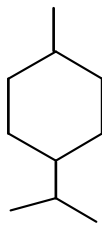
xitral

xitronelal

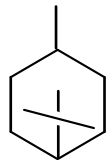
Geraniol có trong tinh dầu hoa hồng, linalool có trong tinh dầu hoa linh lan, còn xitral và xitronelal có trong vỏ chanh, vỏ cam, lá bưởi...

6.2. TECPEN VÒNG VÀ DẪN XUẤT

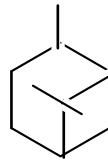
Hầu hết các tecpen vòng và dẫn xuất của chúng đều có khung cấu tạo từ 4 hidrocarbôn vòng no là mentan, caran, piran và camphan.



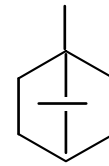
mentan



caran



piran



camphan

Tecpen quan trọng nhất của nhóm mentan là limonen.

Limonen là chất lỏng, sôi ở 176°C. Limonen có một nguyên tử cacbon bất đối (C_4)

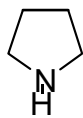
7. ANCALOIT

Ancaloit là những hợp chất có nguồn gốc thực vật, có tính kiềm và phần lớn có tác dụng sinh lí mạnh.

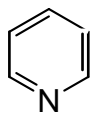
Theo A.P.Orêkhốp, các ancaloit chỉ gồm các hợp chất hữu cơ tự nhiên hay tổng hợp có các nhân dị vòng, có tính kiềm.

Việc phân loại các ancaloit được dựa trên cơ sở cấu tạo hoá học. Chúng bao gồm:

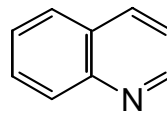
- Các dẫn xuất của:



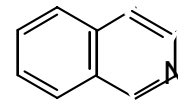
pirolidin



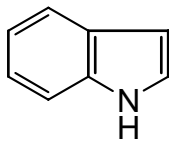
piridin



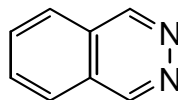
quinolin



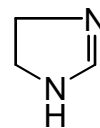
isoquinolin



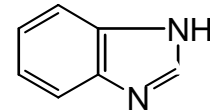
indol



quinoxalin



imidazol



purin

- Các ancaloit steroid

- Các ancaloit mạch thẳng

Vai trò của các ancaloit cho đến nay chưa được giải thích rõ ràng. Theo A.P.Orêkhốp và một số tác giả thì ancaloit là những chất xúc tác hoạt tính có tác dụng giải độc và các sản phẩm độc của sự chuyển hoá. Một số ancaloit (nicotin, covolamin...) có khả năng chuyển hoá các nhóm methyl của mình cho các chất khác. Một số ancaloit khác dưới dạng N-oxit (platifilin, senesefilin) có khả năng cho oxi và chúng tham gia vào các phản ứng oxi hoá khử của tế bào. Người ta cũng còn

nhận thấy có sự giống nhau về cấu tạo với các men hoạt tính, với các vitamin... của một số ancaloit, nên làm cho chúng có khả năng tham gia vào hoạt động sống của thực vật.

Các ancaloit thường có trong cây với lượng không nhiều và hàm lượng này phụ thuộc một phần vào nhiệt độ, độ chiếu sáng, các biện pháp kỹ thuật trồng trọt.

Các ancaloit là những hợp chất có tính kiềm, chúng ở trong dịch của cây dưới dạng dung dịch muối của các axit hữu cơ hay vô cơ và vì vậy có khả năng lưu chuyển trong cây. Thường ancaloit chỉ tập trung trong một số cơ quan của cây như lá, hạt, rễ.

Đa số các ancaloit là những chất rắn kết tinh, có độ chảy nhất định, hiếm có ancaloit lỏng. Khi ở dạng bazơ tự do chúng thường ít tan trong nước, nhưng dễ tan trong các dung môi hữu cơ như ancol, etc...

Hầu như tất cả các ancaloit không có mùi. Nhiều ancaloit có tính quang hoạt.

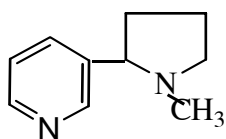
Với các axit các ancaloit tạo muối. Các muối này phần lớn tan trong nước, dễ phân li, bị phân huỷ bởi kiềm mạnh, amoniac.

Một số ancaloit ngoài tính kiềm còn cho các phản ứng đặc trưng khác tùy thuộc vào sự có mặt của các nhóm chức có trong phân tử, như nhóm phenol (trong mocphin và sansolin), xeton (trong lobelin), nhóm vinyl (trong quinin)... Chẳng hạn, morphin hoà tan trong các dung dịch kiềm mạnh, quinin cộng hợp được với hiđro, halogen...

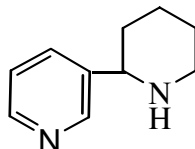
Các ancaloit còn được đặc trưng bởi hàng loạt các phản ứng tạo kết tủa chung. Các phản ứng này được dùng để phát hiện và xác định chúng. Chẳng hạn, thuốc thử Vacne (dung dịch I_2/KI) cho kết tủa màu nâu xám với các ancaloit hoặc các muối của chúng, thuốc thử Maver (dung dịch $HgCl_2/KI$) cho kết tủa vàng hoặc trắng, thuốc thử Macme (CdI_2/KI) cũng tạo kết tủa trắng hoặc vàng nhạt... Ngoài các phản ứng tạo kết tủa chúng còn có khả năng cho các phản ứng màu với các axit đậm đặc (H_2SO_4 , HCl , HNO_3), với $FeCl_3$ và các chất khác. Thí dụ, H_2SO_4 đậm đặc làm cho papaverin có màu tím xanh, veratrin có màu vàng da cam chuyển thành đỏ, codein có màu vàng...

Sau đây chúng ta xem xét sơ bộ một số nhóm ancaloit tiêu biểu.

7.1. NICOTIN VÀ ANABAXIN



nicotin



anabaxin

Nicotin được cấu tạo từ các dị vòng piridin và pirolidid. Nicotin có nhiều trong là thuốc lá, thuốc Lào. ở trạng thái tự do, nicotin là chất lỏng không màu, sôi ở $247^{\circ}C$, tan được trong nước và dung môi hữu cơ.

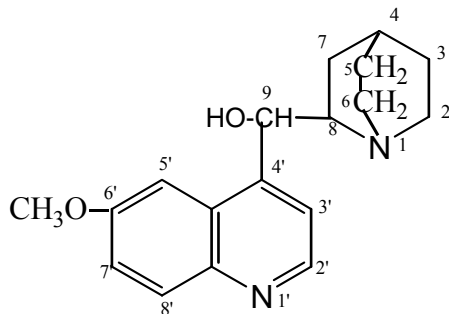
Nicotin thuộc loại hợp chất độc, tác dụng đến hệ thần kinh trung ương và ngoại biên. Nó được dùng làm chất phòng trừ sâu bệnh cho cây trồng, thuốc chữa bệnh ngoài da cho gia súc.

Anabaxin cấu tạo từ dị vòng piridin và piperidin. Chủ yếu nó được dùng làm chất sát trùng, có tác dụng độc đối với côn trùng.

7.2. CÁC ANCALOIT NHÓM QUININ

Quinin là ancaloit chính của các cây thuộc loài Chinchona và Renmija thuộc họ Rubiaceae. Tên quinin có nguồn gốc từ chữ kina, nghĩa là vỏ. Vỏ cây kí ninh được dùng để điều trị bệnh sốt rét. Trong vỏ cây này có khoảng 10% các ancaloit. Ngoài quinin trong vỏ cây kí ninh còn có khoảng trên 25 ancaloit khác. Các ancaloit này có thể tách riêng bằng phương pháp sắc kí.

Cấu tạo của quinin bao gồm 6-metoxiquinolin nối với nhân quinuclidin qua nhóm ancol bậc hai.



Các ancaloit khác của nhóm quinin chỉ khác quinin ở đặc tính của các nhóm thế ở vị trí 6' và 3'. Trong phân tử của các ancaloit nhóm này có 4 C*, do đó có 16 đồng phân quang học.

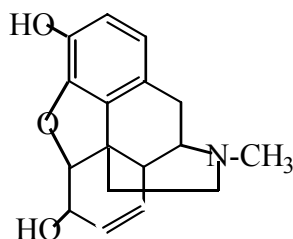
Quinin là chất bột kết tinh nhỏ, ngậm 1,2,3,8 và 9 phân tử nước. Nhiệt độ nóng chảy của quinin khan là 177°C. Quinin ít tan trong nước, dễ tan trong ancol và ete. Dung dịch quinin trong nước có tính kiềm, tạo muối được với axit. Dung dịch muối của các axit có oxi có huỳnh quang xanh, ngay cả khi pha loãng đến 1:50000. Quinin và các muối của nó có vị đắng. Các chế phẩm quinin được dùng là quinin sunfat (C₂₀H₂₄O₂N₂).H₂SO₄.2H₂O, quinin clohidrat (C₂₀H₂₄O₂N₂).2HCl

7.3. Các ancaloit của thuốc phiện

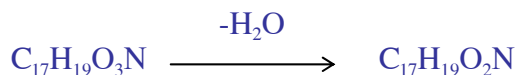
Thuốc phiện là nhựa khô lấy từ quả thuốc phiện papaversomniferum, họ papaveraceae.

Thành phần chính của thuốc phiện là mocphin, papaverrin, codein và thebain.

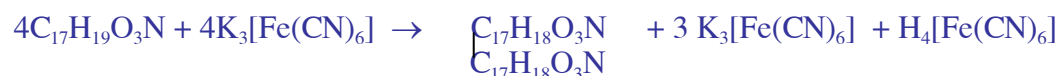
a. Mocphin : C₁₇H₁₉O₃N



Dung dịch mocphin trong nước không màu, trung tính. Với FeCl_3 hoặc axit fomalin sunfuric cho màu xanh nước biển. Với hỗn hợp $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ cho màu đỏ máu, khi đó mocphin chuyển thành apomocphin.



Mocphin khử kali ferixianua thành hợp chất có màu vàng:

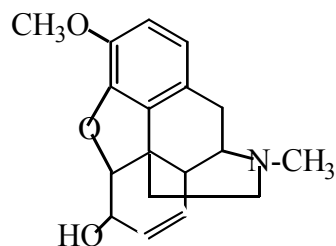


Mocphin bị kết tủa bởi amoniac tạo thành mocphin bazơ, chất này hoà tan trong các kiềm mạnh.

Ngoài không khí khi có kiềm, mocphin bị oxi hoá thành pseudomocphin hay oximocphin:

Mocphin có tác dụng giảm đau, gây ngủ, nhưng có nhược điểm quen thuốc và gây nghiện.

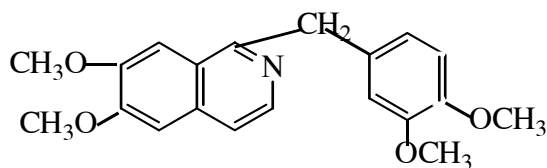
b. Codein : $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$



Codein là những tinh thể không màu hoặc bột kết tinh trắng, vị đắng, tan từ từ trong nước, dễ tan trong ancol, ete, clorofom, benzen và cacbon đisunfua. Gần như không tan trong kiềm. Không bị kết tủa bởi amoniac, bị kết tủa bởi kiềm mạnh, $[\alpha]_D^{15} = -138,5^{\circ}$. Với FeCl_3 khi có mặt H_2SO_4 đậm đặc cho màu xanh, cho thêm HNO_3 chuyển thành màu đỏ máu.

Codein có tác dụng tương tự như mocphin. Chủ yếu được dùng chữa ho và giảm đau khi viêm phổi.

c. Papaverin : $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}$

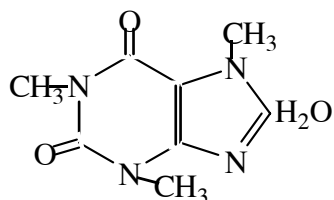


Papaverin là chất kết tinh nóng chảy ở 147°C .

7.4. ANCALOIT NHÓM PURIN

Các ancaloit nhóm này có nhiều trong tự nhiên như trong các loại chè (*Thea chinensis*. L), quả ca cao (*Thea brome cacao* L),... Trong lá chè và hạt cà phê có từ 1-3% cafein, trong quả ca cao có 3% theobromin.

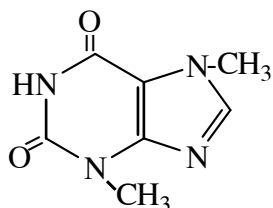
a. Cafein (1,3,7-trimetyl xanthin mono hiđrat) : $C_8H_{10}O_2N_4.H_2O$



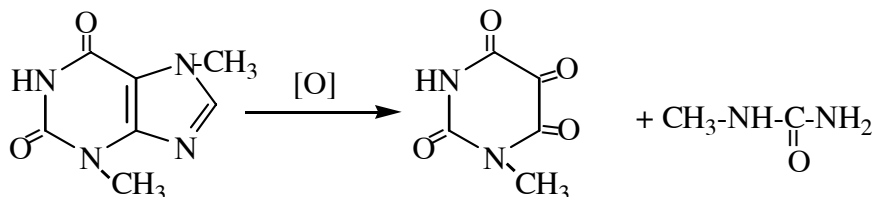
Cafein là những sợi hình kim dài, vị đắng, không mùi, nóng chảy ở 234-237°C. Tan nhiều trong $CHCl_3$, CCl_4 , ít tan trong ete, benzen, CS_2 ... Kết tinh với một phân tử nước, nước bay hơi một phần trong không khí và hoàn toàn mất nước ở 100°C, quá 100°C bắt đầu thăng hoa.

Cafein là một kiềm yếu. Tự phân li trong dung dịch nước. Cafein bị kết tủa bởi các thuốc thử của ancaloit và cả với tanin (kết tủa bị tan trong thuốc thử dư).

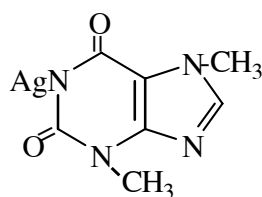
b. Theobromin (3,7-đimetyl xanthin) : $C_7H_8O_2N_4$



Theobromin là chất bột kết tinh màu trắng, nóng chảy ở 342-343°C, thăng hoa ở 390°C, rất ít tan trong nước, ancol, không tan trong ete và clorofoc. Tan trong các dung dịch kiềm mạnh tạo thành các dẫn xuất kim loại. Với axit tạo muối dễ phân li. Khi oxi hoá phân huỷ thành 3-metylalloxan và metyl ure.



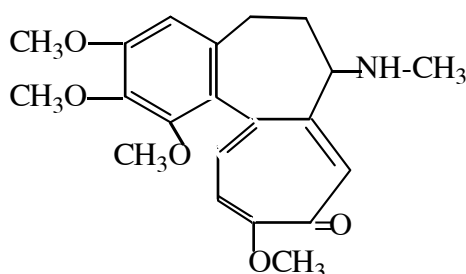
Dung dịch theobromin với bạc nitrat trong amoniac cho kết tủa trắng bạc theobrominat.



7.5. ANCALOIT MẠCH THẰNG

Nhóm này gồm các ancaloit có nguyên tử nitơ ở ngoài nhân. Chất tiêu biểu của nhóm này là colchamin và colchixin.

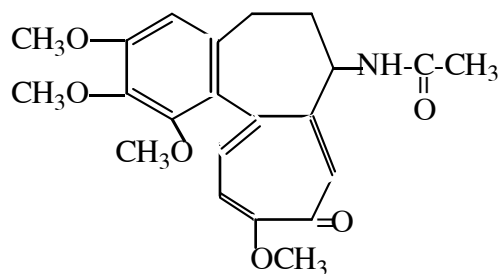
Colchamin ($C_{21}H_{25}O_5N$):



Colchamin có trong cây tỏi độc và cây ngọt ngào. Colchamin là chất bột kết tinh màu trắng hay hơi vàng nóng chảy ở 181- 182 $^{\circ}C$, $[\alpha]_D = 125^{\circ}$. Tan trong nước khoảng 1%, tan trong clorofoc, khó tan trong ancol và axeton, không tan trong ete.

Dung dịch của nước clorofoc có phản ứng kiềm. Khi tan trong các axit vô cơ loãng tạo thành các dung dịch màu vàng. Khi đun sôi với axit HCl loãng tạo thành colchamein, chất này cho màu xanh với $FeCl_3$.

Colchixin ($C_{22}H_{25}O_6N$):



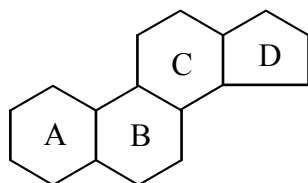
Colchixin ít tan trong nước, tan nhiều trong rượu, benzen, clorofocm.

Colchixin có tác dụng kích thích gây đột biến giống cây trồng.

8. STEROIT

Steroid là những hợp chất phổ biến trong động vật. Chỉ một lượng nhỏ là chúng có tác động mạnh đến cơ thể, do đó mấy năm gần đây người ta đã chú ý nhiều đến việc nghiên cứu steroid

Về việc cấu tạo, steroid chính là dẫn xuất của hydrocacbon nhiều vòng ngưng tụ xyclo pentan pehidrophenantren:

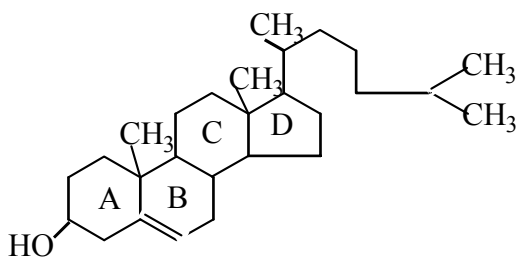


Các steroid khác nhau về mức độ không bão hoà của bộ khung cacbon 4 vòng và về đặc tính của mạch nhánh gắn vào hệ thống vòng. Các nhánh gắn vào các vị trí 10, 13 thường là những gốc methyl.

Các steroid có chứa nhiều cacbon bất đối nên chúng tồn tại nhiều dưới dạng đồng phân không gian khác nhau. Bản thân hệ thống vòng của nó cũng có sự phân bố không gian phức tạp.

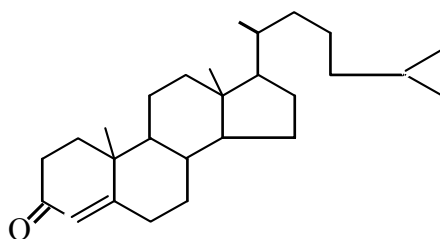
8.1 NHÓM CÁC STEROL

Sterol là những chất có nguồn gốc thực vật. Este của nó với axit là các sterit. Sterol và sterit đều là cấu tử của chất béo thực vật. Chất quan trọng nhất trong nhóm này là colessterol có công thức cấu tạo như sau:



Colesterol là ancol bậc 2, là chất rắn kết tinh, nóng chảy ở 148°C, có tính chất hoạt quang $[\alpha] = -36^\circ$ (trong clorofocm).

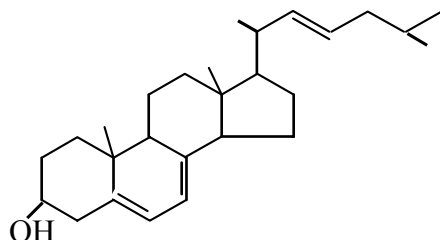
Khi oxi hoá colessterol thu được colesteron có công thức như sau:



Trong phân tử colessterol có 8 nguyên tử cacbon bất đối nên có tất cả 512 đồng phân quang học và 256 hỗn hợp raxemic.

Esgosterol cũng là một steroid quan trọng thuộc nhóm này. Chất này có nhiều trong nấm, lá, quả và rễ của nhiều loại cây.

Công thức của esgosterol như sau:

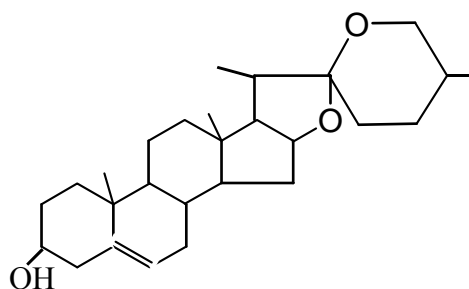


8.2. NHÓM CÁC SAPOGENIN

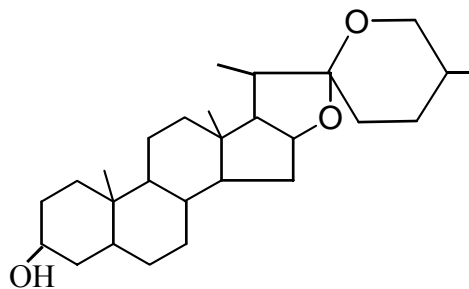
Sapogenin có bản chất steroid rất phổ biến trong thực vật thượng đẳng. Trong thực vật, sapogenin tồn tại ở dạng glucozit-saponin.

Saponin là những chất độc, đồng thời là những chất tạo bọt rất tốt nên được dùng trong những dụng cụ để dập tắt lửa.

Thí dụ, đigosenin là sapogenin của glucozit saponin, có công thức như sau:



Khi khử hoá thu được tigogenin với công thức:

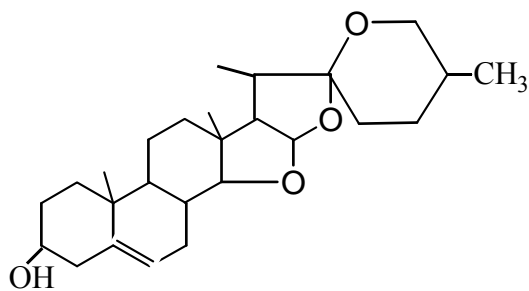


Nói chung, với nồng độ thấp, các steroid nhóm saponin tác động kích thích sự nảy mầm của chồi và rễ cây, đóng vai trò xúc tác cho quá trình tổng hợp diệp lục tố v.v...ở nồng độ cao thì ngược lại, nó kìm hãm sự nảy mầm.

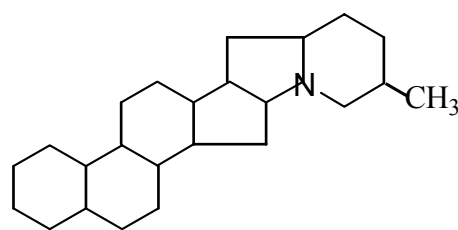
8.3. CÁC STEROIT NHÓM ANCALOIT

Các ancaloit có bản chất steroid chỉ gặp trong một số loài thực vật.

Sau đây là một số chất điển hình:



solasođin



solaniđiza

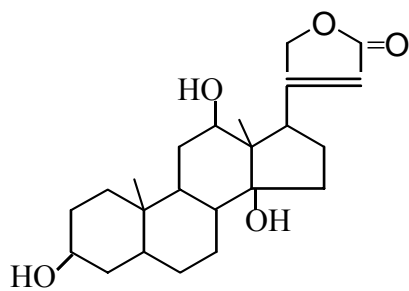
Nói chung, các ancaloit đều làm cho cây có vị đắng, nên người ta cho rằng, chức năng chủ yếu của chúng là bảo vệ cây khỏi bị côn trùng phá hại.

8.4. CÁC STEROIT –GLUCOZIT TIM

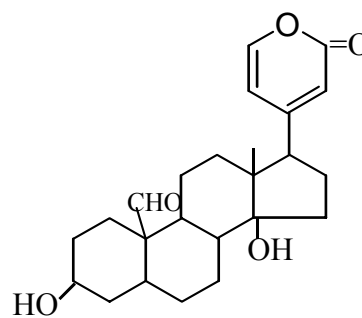
Steroid -glucozit tim thường gặp trong 11 họ thực vật, ngoài ra không thấy trong các sản phẩm thiên nhiên khác.

Steroid -glucozit tim có hai dạng là cacđenolit và bufadienolit. Hai loại này không bao giờ tồn tại trong cùng một họ thực vật.

Các chất tiêu biểu của steroid loại này là đegoxigenin và benđebrigenin. Chúng có cấu tạo như sau:



đegoxigenin



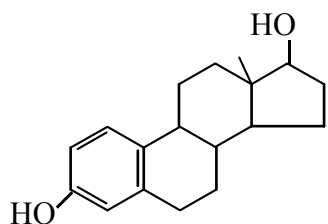
benđebrigenin

8.5. CÁC STEROIT KHÁC

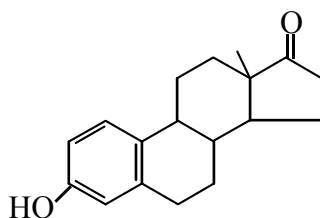
Ngoài các steroid đã mô tả ở trên người ta còn tách được một số hocmon có bản chất steroid. Các hocmon này cũng có trong thực vật.

Hocmon sinh dục được tạo thành ở tuyến sinh dục nam và nữ. Hocmon sinh dục điều khiển sự sinh trưởng của cơ thể và quyết định tính tình, hình dáng, phong thái của nam và nữ.

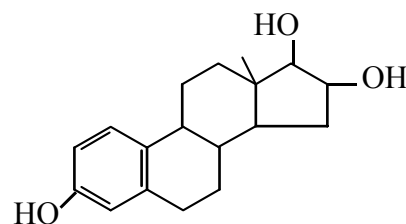
Hocmon sinh dục nữ (estrogen) gồm các chất tiêu biểu như estradiol, estron và estriol:



estradiol



estron

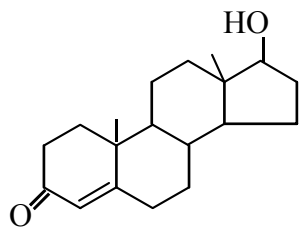


estriol

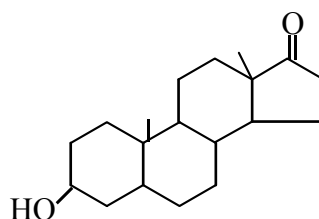
Estradiol được tạo thành trong buồng trứng, estron và estriol là sản phẩm oxi hoá estradiol trong cơ thể và được thải ra ngoài theo nước tiểu.

Hocmon sinh dục nam (androgen) gồm có testosteron và androsteron.

Testosteron được tạo thành trong tinh hoàn. Còn androsteron là dẫn xuất của testosteron, nó được thải ra ngoài theo nước tiểu. Công thức của chúng như sau:



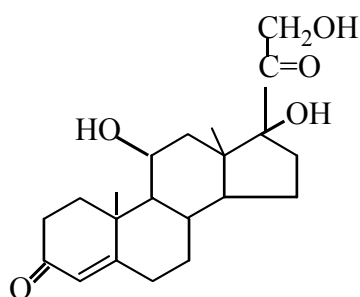
testosteron



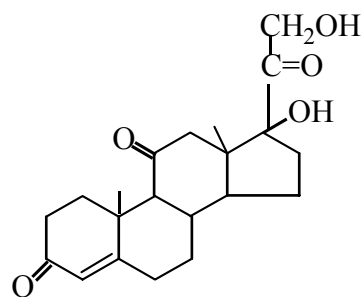
androsteron

Hocmon vỏ tuyến thượng thận corticosteroid: Từ vỏ tuyến thượng thận người ta tách ra được gần 40 hocmon khác nhau. Các hocmon này điều khiển sự trao đổi chất khoáng, nước và glucit trong cơ thể. Tất cả các corticosteroid đều là dẫn xuất của pregnan.

Các chất tiêu biểu của nhóm này là: hiđrocortizon và cortizon. Công thức của hiđrocortizon và cortizon như sau:



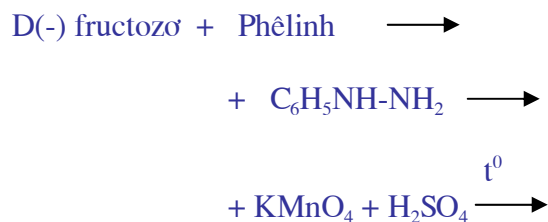
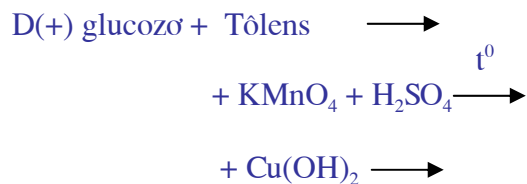
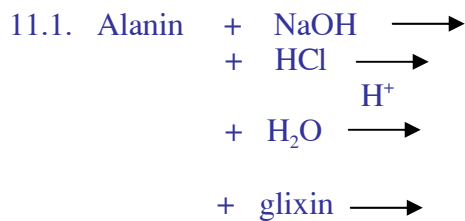
hiđrocortizon



cortizon

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Cấu tạo của D (+) glucozơ, D(-) fructozơ, mantozơ, lactozơ, saccarozơ, tinh bột và xenlulozơ.
2. Phản ứng cộng hợp của các monosaccarit.
3. Phản ứng ngưng tụ và este hoá các monosaccarit, ý nghĩa của các phản ứng này.
4. Phản ứng oxi hoá các monosaccarit và đi saccarit.
5. Phản ứng thủy phân của các đi saccarit và poli saccarit.
6. Cấu tạo và tính chất của lipit. Cho biết ý nghĩa của phản ứng thủy phân trong quá trình trao đổi chất của cơ thể sinh vật.
7. Cấu tạo lưỡng cực và điểm đẳng điện của các axit amin.
8. Cho biết công thức cấu tạo và gọi tên các axit amin tự nhiên có công thức phân tử $C_3H_7O_2N$; $C_3H_7O_2NS$; $C_9H_{11}O_2N$. Giải thích tính chất lưỡng tính của chúng bằng cấu tạo và chứng minh bằng các phản ứng hoá học.
9. Phản ứng ngưng tụ các axit amin và ý nghĩa của nó.
10. Cấu tạo và phản ứng thủy phân protit, ý nghĩa của phản ứng này.
11. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau đây:



TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đinh Văn Hùng, Trần Thị Từ- **Hoá học hữu cơ** -NXB Đại học và giáo dục chuyên nghiệp, 1990
2. Đinh Văn Hùng, Trần Văn Chiến- **Hoá học hữu cơ**- Trường Đại học Nông nghiệp I, 1996
3. Đỗ Đình Răng, Nguyễn Hồ- **Hoá học hữu cơ**-NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 1997
4. Robert Thornton Morison- **Organic Chemistry**- Allyn and Bacon, Inc. Boston 1970

Mục lục

Chương 1. Đại cương.....	3
1. Cấu tạo và đặc điểm của Cacbon	4
2. Liên kết hoá học trong các hợp chất hữu cơ	8
3. Phân loại các hợp chất hữu cơ và phản ứng hữu cơ	12
4. Cơ chế phản ứng	15
5. Cấu trúc phân tử hợp chất hữu cơ	15
6. Ảnh hưởng tương hỗ giữa các nguyên tử và nhóm nguyên tử trong phân tử hợp chất hữu cơ	24
Câu hỏi và bài tập	31
Chương II. Hidrocacbon	32
1. Hidrocacbon no (ankan, xicloankan)	32
2. Hidrocacbon không vòng chưa no (anken, ankadien, ankin)	40
3. Hidrocacbon thơm	50
Câu hỏi và bài tập	62
Chương III. Dẫn xuất của hidrocacbon	64
1. Dẫn xuất halogen	64
2. Ancol và phenol	73
3. Hợp chất cacbonyl (andehit và xeton)	83
4. Axit cacboxylic	95
5. Amin	108
Câu hỏi và bài tập	113

Chương IV. Các hợp chất tự nhiên	115
2. Gluxit (Hiđrat cacbon)	115
2. Lipit (chất béo)	131
3. Axit amin (amino axit)	133
4. Protit	139
5. Axit nucleic	144
6. Tecpenoit	146
7. Ancaloit	148
8. Steroit	153
Câu hỏi và bài tập	158