

**CƠ SỞ HÓA ĐẠI CƯƠNG****1.1. HÓA HỮU CƠ – CHẤT HỮU CƠ****1.1.1. Đặc điểm và sự phát triển của hoá học hữu cơ.**

Đối tượng nghiên cứu của hoá học là những chất hoá học riêng biệt và sự biến đổi của chúng. Một lĩnh vực cơ bản của hoá học là hoá học hữu cơ nghiên cứu các hợp chất của cacbon với các nguyên tố khác, chủ yếu là hợp chất của cacbon với Hyđrô, Oxi, Nitơ, Phốtpho, Lưu huỳnh và Halogen.

Nhiều hợp chất hữu cơ đã được con người biết rất lâu như: dấm (axit axetic lỏng), một số thuốc nhuộm, rượu etylic, các hợp chất axit oxalic, axit xitric, axit tactic và một số bazơ hữu cơ (các ancaloit) được tách từ động thực vật vào cuối thế kỷ thứ 18 và đầu thế kỷ thứ 19. Thời điểm này cũng được tính là thời điểm đầu của môn hoá học hữu cơ.

Ở thế kỷ thứ 18 và thế kỷ thứ 19, người ta cho rằng hoá học của thế giới các chất SỐNG khác với thế giới hoá học của các chất chết, là cơ thể sống được cấu tạo từ những hợp chất đặc biệt do một ngoại lực sống (Trời, Chúa, Phật...) tạo nên mà các chất đó bản thân con người không thể tổng hợp được. Nhưng những phát hiện ở thế kỷ 19 cho thấy rằng tất cả các hợp chất cấu tạo nên cơ thể động vật và thực vật đều có thành phần giống nhau đã phá vỡ sự khác biệt giữa hoá học động vật và thực vật. Hai lĩnh vực nghiên cứu này đã sát nhập vào nhau và hình thành môn hoá học hữu cơ. Nhà bác học Thụy Điển Berzelius (1779-1848) đã có rất nhiều công trong lĩnh vực sát nhập này. Sau ông, nhà bác học Lavuaze, bằng những phương pháp phân tích định lượng đã phát hiện được một số nguyên tố mới, xác định được nguyên tử lượng của nhiều nguyên tố, đã đặt nền móng cho hiện tượng đồng phân. Nhà hoá học Đức Beler bằng phản ứng thủy phân hợp chất đixianua (vô cơ) đã thu được axit oxalic (hữu cơ) năm 1824 và từ xinaoxit amoni (vô cơ) thu được urê (hữu cơ) năm 1828 đã phá vỡ sự phân biệt giữa hợp chất vô cơ và hữu cơ. Điều này cũng chứng minh rằng các hợp chất hữu cơ có thể thu nhận được bằng con đường tổng hợp mà không cần sự tham gia của một ngoại lực huyền bí nào cả. Điều đó đã được khẳng định bằng các công trình của Butlerov đã tổng hợp các hợp chất đường từ formalin (1861), Faraday thu nhận được bezen (1825), Zinin tổng hợp được anilin từ nitrobenzen (1842) và từ anilin đã thu nhận được các hợp chất màu vào những năm 50 của thế kỷ 19. Cũng vào những năm này Gmelin đã đưa ra định nghĩa hoá học hữu cơ – đó là hoá học các hợp chất cacbon và nó tại đến ngày nay.

**1.1.2. Cấu tạo của các hợp chất hữu cơ.**

Từ định nghĩa trên đây xuất hiện một vấn đề lớn là tại sao từ hàng trăm nguyên tố đã biết chỉ có cacbon tạo thành nhiều hợp chất như vậy?

Thứ nhất: do hiện tượng đồng phân được Berceleyci phát hiện cho tất cả các chất hoá học mà đặc biệt là chất hữu cơ – có thể tồn tại nhiều hợp chất khác nhau có cùng thành phần nguyên tố, cùng phân tử lượng nhưng khác nhau về cấu tạo. Ví dụ:  $C_{20}H_{42}$  có 366.319 hợp chất khác nhau,  $C_{30}H_{62}$  tồn tại 4.111.846.768 hợp chất khác nhau.

Thứ hai: do hiện tượng đồng đẳng - tồn tại các hợp chất hoá học mà thành phần của mỗi chất chỉ khác nhau bởi một nhóm  $CH_2$  (metylen).

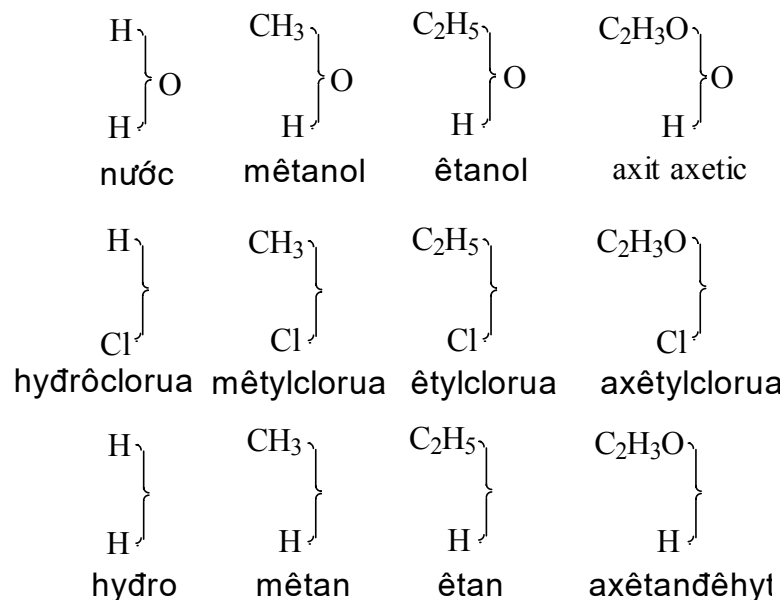
Thứ 3: do hiện tượng đồng cấp - các hợp chất được cấu tạo cùng một số nguyên tử cacbon như nhau nhưng hợp chất sau có ít hơn hợp chất trước đó 2 nguyên tử Hyđrô (êtan  $C_2H_6$ , êtylen  $C_2H_4$ , axetylen  $C_2H_2$ ).

Vậy tại sao các hợp chất hữu cơ lại tồn tại dưới các dạng đồng đẳng, đồng phân?

Trong các thuyết đưa ra để giải thích vấn đề này của nhiều nhà bác học thuộc nhiều thế hệ khác nhau có thể lưu ý một vài giả thiết sau đây:

Thuyết kiểu của Zerar – các hợp chất được phân bố theo các kiểu  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $H_3N$ ,  $H_2$ . Ở đây chỉ cần thay thế hyđrô của các kiểu bằng phần gốc hữu cơ thì ta sẽ thu được các hợp chất khác nhau.

Ví dụ:

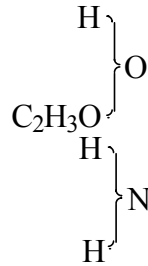


Năm 1851, Viliamxon đưa ra thuyết radical của nhiều nguyên tử - tức là các radical có khả năng thay thế 2 hoặc nhiều hyđrô ở trong các kiểu.

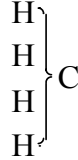
## Đào Hùng Cường

3

Ví dụ: axit aminôaxêtic là kiểu  $\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{NH}_3$

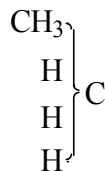


Đặc biệt quan trọng là kiểu mêtan của Kêkulê



Kêkulê đã sử dụng khái niệm hoá trị của nhà hoá học Anh Frankland cho nguyên tử cacbon 1857. Từ việc công nhận nguyên tử cacbon có hoá trị 4, Kêkulê đã đi đến kết luận là nguyên tử cacbon có khả năng liên kết với nhau.

Ví dụ: êtan có thể viết:



Như vậy cacbon liên kết với nhau tạo thành các mạch dài ngắn khác nhau.

Một trong những đóng góp quan trọng cho thuyết cấu tạo các hợp chất hữu cơ đó là thuyết cấu tạo của Buttlêrôp (1861): bản chất hoá học của một phân tử của một chất được xác định bởi bản chất các nguyên tử được hợp thành, bởi số lượng của chúng và bởi cấu tạo hoá học. Từ nội dung của thuyết ta có thể rút ra các kết luận sau:

1. Các nguyên tử trong phân tử không phải sắp xếp hỗn độn, vô trật tự, chúng kết hợp với nhau theo một trật tự xác định, theo đúng hoá trị của chúng.
2. Tính chất của các chất không những phụ thuộc vào thành phần nguyên tố, vào số lượng nguyên tử của các nguyên tố đó mà còn phụ thuộc vào cấu tạo hoá học của chúng nữa.
3. Cấu tạo của các chất có thể xác định được khi nghiên cứu tính chất của chúng. Cấu tạo hoá học của mỗi chất có thể biểu thị bằng một công thức hoá học nhất định gọi là công thức cấu tạo.

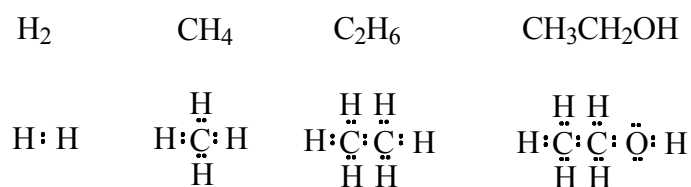
Thuyết cấu tạo Buttlêrôp chính là nền tảng cho sự phát triển của hoá học hữu cơ từ năm 1861 đến nay. Bằng các phương pháp hoá học người ta đã xác định được cấu tạo của nhiều hợp chất khác nhau. Ngày nay, tuy các phương pháp hoá học vẫn còn được ứng dụng trong thực tế nhưng đã xuất hiện các phương pháp vật lý như khối phổ, phổ cộng hưởng từ nhân, phổ điện

tử...giúp cho các nhà hoá học xác định nhanh chóng và chính xác cấu tạo của các hợp chất hoá học.

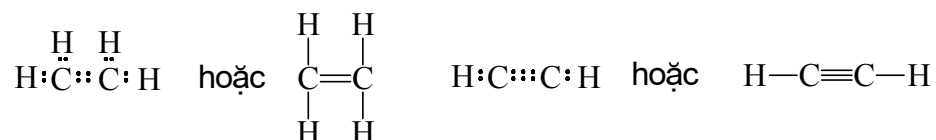
Tóm lại, sự hình thành khối lượng khổng lồ các hợp chất hữu cơ là do khả năng tạo thành dãy đồng đẳng, đồng phân, khả năng tạo thành những mạch dài (có thể nói là vô tận), khả năng tạo liên kết bền vững với các tác nhân electronphin (như hydrô), với tác nhân nucleophin (như halogen, Ôxy, Lưu huỳnh, Nitơ...) của nguyên tố cacbon.

### 1.1.3. Các phương pháp biểu diễn trong hoá học hữu cơ.

Như ta đã biết hoá học vô cơ nghiên cứu chủ yếu các hợp chất phân cực và các liên kết hoá học phân cực. Trái lại hoá học hữu cơ nghiên cứu chủ yếu các hợp chất không phân cực và các liên kết không phân cực. Thuyết điện ly trong những năm đầu của thế kỷ 20 đặt nền tảng cho lý thuyết cấu tạo ion của các muối và các chất điện ly. Sự phát minh electron và các định luật định lượng của quá trình điện ly là cơ sở cho thuyết hoá trị điện tử. Theo các thuyết này một hợp chất điện ly được cấu tạo từ cation và anion. Cation là nguyên tử kim loại bị mất điện tử, còn anion là nguyên tử khác nhận thêm điện tử. Lý thuyết này được Kosel ứng dụng cho nhiều hợp chất và nhiều quá trình trong hoá học vô cơ (1917). Mặt khác Kosel cũng nhận thấy rằng, đối với các chất không phân cực như  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , hydrôcacbon... thì thuyết điện ly không thích hợp mà phải tìm kiếm những thuyết hoá học khác. Điều đó đã được Luit giải thích bằng liên kết cộng hoá trị (1916) được tạo thành do cặp điện tử góp chung giữa các nguyên tử. Theo Luit, liên kết giữa các chất không phân cực được biểu diễn như sau:



Ở đây cặp điện tử có thể thay thế bằng gạch ngang (-). Do đó các hợp chất liên kết đôi hay liên kết ba có thể biểu diễn:



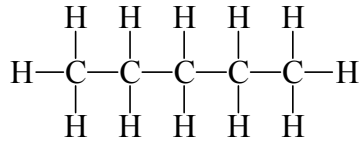
### 1.1.4. Phân loại các hợp chất hữu cơ.

Các hợp chất hữu cơ được phân loại theo cấu tạo của chúng, đặc trưng bởi các liên kết giữa các nguyên tử cacbon với nhau. Các hợp chất có chứa các nguyên tử không phải là cacbon được xem như dẫn xuất của hydrôcacbon mà trong đó nguyên tử hydrô được thay thế các

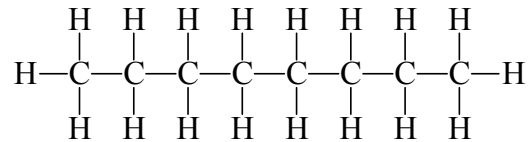
nguyên tử khác. Tất cả các hợp chất hữu cơ được chia làm 2 nhóm lớn: các hợp chất mạch hở và các hợp chất mạch vòng.

Các hợp chất mạch hở là những hợp chất béo:

Mạch thẳng không phân nhánh (normal).

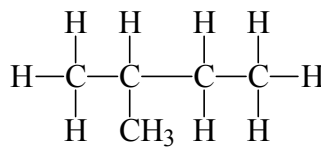


n-pentan

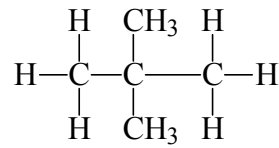


n-ôctan

Mạch phân nhánh:

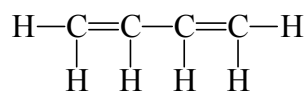


izôpentan

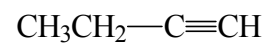


neôpentan

Các hợp chất không no (chứa nối đôi, nối ba):



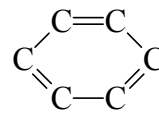
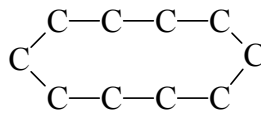
butađien-1,3



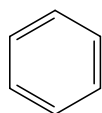
butin-1

Các hợp chất vòng gồm:

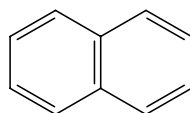
Vòng riêng biệt-chỉ có nguyên tử cacbon tham gia đóng vòng:



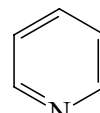
Dị vòng-các nguyên tử tham gia đóng vòng ngoài nguyên tử cacbon còn có các nguyên tử không phải là cacbon như Oxi, Nitơ... Cũng tương tự như các hợp chất mạch hở, các hợp chất mạch vòng cũng có vòng không no chứa nối đôi hoặc nối ba. Đặc biệt, một trong những vòng không no rất quan trọng đó là loại vòng thơm-vòng chứa 6 nguyên tử có ba nối đôi liên hợp của cacbon hoặc cacbon với các nguyên tử dị tố.



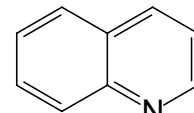
Benzen



Naphtalen

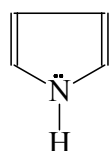


Piriđin

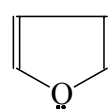


Kinôlin

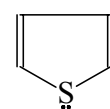
Trong loại hợp chất thơm này còn có loại vòng 5 nguyên tử chứa 2 nối đơivà một nguyên tử dị tố chứa cặp điện tử tự do:



Pirol



Furan



Tiôphen

## 1.1.5. Cách gọi tên các hợp chất hữu cơ .

Trong hoá học hữu cơ cho đến nay tồn tại nhiều cách gọi tên khác nhau. Để gọi các dãy đồng đẳng của hydrocarbon, người ta thường sử dụng tên gọi của các hợp chất đơn giản nhất. Ví dụ hydrocarbon dãy metan, hydrocarbon dãy etylen, hydrocarbon dãy axetylen... Tất cả các hợp chất hữu cơ khác còn lại được xem như là dẫn xuất của hydrocarbon. Để gọi tên các hợp chất hữu cơ riêng biệt, thường sử dụng các danh pháp: danh pháp thông thường, danh pháp Gio-ne-vơ (1892), danh pháp IUC (International Union Chemistry) 1950, danh pháp IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 1957...

## A. Danh pháp thông thường:

Gọi tên các hợp chất theo lịch sử thu nhận được, theo nguồn gốc của nguyên liệu ban đầu, theo phương pháp tổng hợp... Ví dụ: khí mỏ (từ mỏ), axit fomic (fomic-kiên), vanilin (vani-cây vani)... Nhiều chất được gọi tên của nhà bác học thu nhận được nó. Ví dụ xeton Micler, hydrocarbon Titibabin... Một số tên gọi thông thường được sử dụng rất rộng rãi trong hệ thống tên gọi thế giới. Ví dụ tên gọi của dãy đồng đẳng ankan từ  $C_5$  trở đi có phần gốc là số đếm hệ latin cộng thêm đuôi -an (pentan, hexan, heptan...) nhưng 4 hợp chất đầu (metan, etan, propan, butan) lại là tên gọi thông thường vì phần gốc không phải là số đếm hệ latin.

## B. Danh pháp IUPAC:

Gọi tên các hợp chất mạch hở:

1. Gọi tên 4 hợp chất đầu của hydrocarbon no là: metan, etan, propan, butan. Gọi tên các hợp chất tiếp theo của dãy này bằng phần gốc là số đếm hệ latin cộng đuôi -an: pentan, hexan, heptan, octan, nonan, đêkan... Tên gọi chung của hydrocarbon mạch thẳng no là ankan.

2. Các radical (phần gốc) có hoá trị I được tạo thành từ hydrocarbon no mạch hở bằng cách tách đi một nguyên tử hydro ở đầu mạch được gọi tên bằng cách thay đuôi-an bằng đuôi -yl.

Ví dụ:  $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

Pentan

$CH_3-CH_2-C_7H_{14}-CH_3$

Đêkan

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2-$

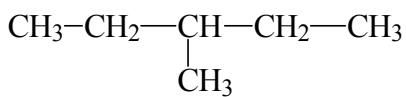
Pentyl

$CH_3-CH_2-C_7H_{14}-CH_2-$

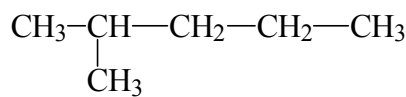
Đêkyl

3. Mạch dài nhất được đánh số từ đầu này đến đầu kia bằng chữ số latin sao cho vị trí các nhóm mạch nhánh có tổng các chỉ số là nhỏ nhất. Trường hợp khi đánh số từ đầu này đến đầu kia mà thu được một số dãy chỉ số của các nhóm mạch nhánh khác nhau thì phải sắp xếp chúng lại theo thứ tự tăng dần. Dãy có tổng các chỉ số nhỏ nhất được xem là dãy có chỉ số đầu nhỏ nhất.

Ví dụ:

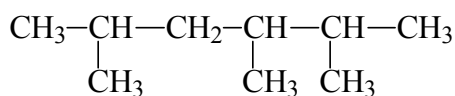


3-mêtylpentan

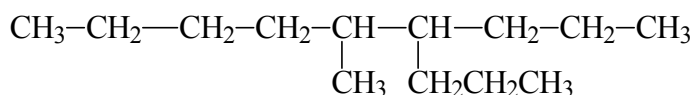


2-mêtylpentan

(không đọc 4-mêtylpentan)



2,3,5-trimêtylhexan(không đọc 2,4,5-trimêtylhexan)



5-mêtyl-4-prôpylnonan

(không đọc 5-mêtyl-6-prôpylnonan)

4. Các phần gốc (radical phân nhánh hoá trị 1) được gọi tên bằng cách thêm vào mạch thẳng không phân nhánh dài nhất ankyl (bắt đầu từ phía có hoá trị tự do số 1) tên gọi các mạch nhánh.



1-mêtylpentyl

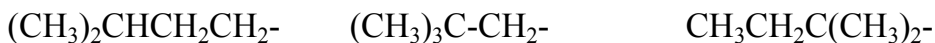


2-mêtylpentyl

Một số nhóm gọi tắt như sau:



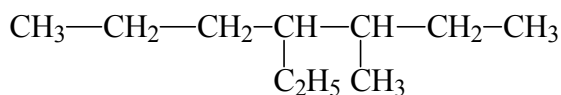
Izôprôpyl    izôbutyl    secbutyl    tecbutyl



Izôpentyl    nêopentyl    tecpentyl

5. Nếu có 2 nhóm mạch nhánh khác nhau trở lên thì có thể gọi chúng theo thứ tự chữ cái hoặc theo độ phức tạp của nhóm (độ lớn không gian của nhóm).

Ví dụ: Theo vần chữ cái:



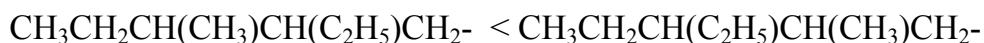
Hai nhóm êtyl ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) và mêtyl ( $\text{CH}_3$ ) thì chữ E đứng trước chữ M nên gọi là 4-êtyl-3-mêtylheptan.

Theo độ phức tạp của nhóm:

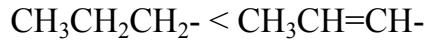
Nhóm có số nguyên tử cacbon nhiều phức tạp hơn nhóm có số nguyên tử cacbon ít:



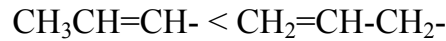
Nhóm phụ có chỉ số nhỏ, ít phức tạp nhóm có chỉ số lớn:



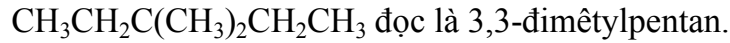
Gốc no nhỏ hơn gốc không no:



Gốc có chỉ số vị trí không no nhỏ sẽ nhỏ hơn vị trí lớn:

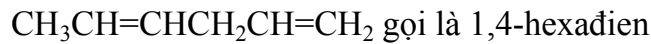


6. Khi có mặt nhiều nhóm thế giống nhau ta dùng các tiếp đầu ngữ: đi-(2), tri-(3), tetra-(4), penta-(5), hexa-(6), hepta-(7)... Ví dụ:



7. Các hợp chất không no có một nối đôi, gọi tên bằng cách thay đuôi -an bằng đuôi -en, 2 nối đôi thành -adien, 3 nối đôi thành -atrien... Tên gọi chung cho các hợp chất đó là anken, ankadien, ankatrien...

Ví dụ: Hợp chất  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  gọi là 2-hexen



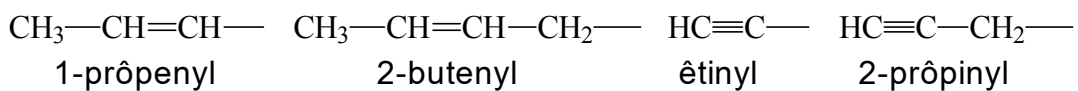
Chú ý:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  êtylen và  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  allen không theo hệ thống danh pháp IUPAC.

Bằng cách chuyển đổi tương tự như vậy để gọi các hợp chất chứa nối 3: có 1 nối 3 thì đổi đuôi -an thành đuôi -in, có 2 nối 3 thì đổi thành đuôi -adiin, có 3 nối 3 thì đổi thành -atriin...

Tên gọi axetylen là danh pháp thông thường nên nó không thay đổi theo quy luật trên.

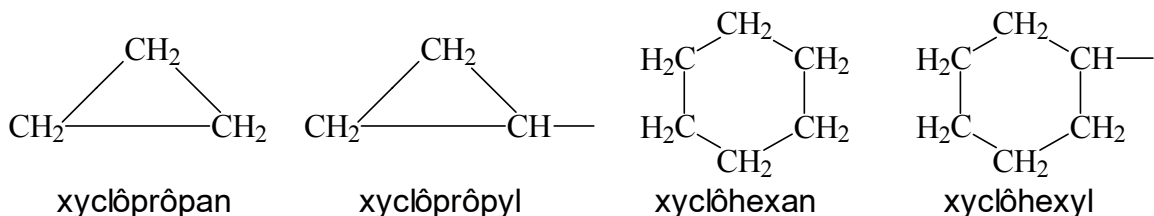
Các gốc anken có hoá trị I được gọi bằng cách thêm vào phần đuôi từ -enyl, -dienyl... còn các gốc ankin có hoá trị I thì thêm vào đuôi -inyl, -điinyl...

Ví dụ:



8. Gọi tên các hợp chất vòng tương tự như các hợp chất mạch hở có thêm tiếp đầu ngữ xyclo-

Ví dụ:



## 1.2. CHẤT TINH KHIẾT

Khái niệm về chất nguyên chất (một chất đơn giản hay một hợp chất) là những chất được cấu tạo từ những phân tử giống nhau. Nhưng trong thực tế khó có thể thu nhận được những chất như vậy, do đó các nhà hoá học hữu cơ tính rằng những chất có chứa 99% chất hữu cơ được gọi là chất hoá học tinh khiết. Để đánh giá độ tinh khiết của các chất, thường dùng các phương pháp



vật lý như nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ đông đặc, nhiệt độ sôi ở áp suất nhất định, chỉ số khúc xạ, độ quay cực, các loại quang phổ...

### 1.2.1. Các phương pháp thu nhận chất tinh khiết.

#### 1.2.1.1. Phương pháp kết tinh.

Đây là phương pháp quan trọng nhất để tinh chế các chất rắn. Ta hoà tan đến mức bão hoà sản phẩm thô trong một dung môi thích hợp ở nhiệt độ cao, lọc nóng dung dịch khỏi các thành phần không hoà tan rồi để nguội và như thế là hợp chất sẽ kết tinh lại dưới dạng tinh khiết hơn.

a. Lựa chọn dung môi: trong dung môi được lựa chọn hợp chất phải ít tan ở nhiệt độ thấp nhưng tan tốt khi đun nóng còn các tạp chất nếu tan càng nhiều thì càng tốt. Theo kinh nghiệm, thường một chất được hoà tan tốt trong dung môi có cấu trúc hoá học tương tự với nó, nhất là đối với các hợp chất có cấu trúc đơn giản. Ví dụ: các hydrocarbon tan tốt trong các dung môi thuộc loại hydrocarbon, ête, còn các anđehyt, phenol, ancol, axit cacbôxylic tan tốt trong H<sub>2</sub>O, ancol...Tất nhiên dung môi được lựa chọn không được làm thay đổi chất hoà tan về mặt hoá học.

b. Cách tiến hành: trước hết ta đun nóng hợp chất cần kết tinh trong một lượng dung môi không đủ để hoà tan lượng chất đó, sau đó ta đun sôi dung môi và qua sinh hàn cẩn thận cho thêm dung môi vào cho đến khi hoà tan hoàn toàn chất kết tinh trong dung môi đang sôi. Lọc nóng dung dịch, làm lạnh sẽ thu được chất rắn tinh khiết hơn.

#### 1.2.1.2. Phương pháp chưng cất.

Chưng cất là phương pháp tách và tinh chế quan trọng nhất đối với các chất lỏng. Trong trường hợp chưng cất đơn giản, ta cung cấp nhiệt cho một chất lỏng đến khi chất đó sôi và hơi ngưng tụ được tạo thành trong một ống sinh hàn. Hứng lấy chất lỏng đó ta được chất lỏng đã chưng cất tinh khiết hơn. Vì trong trường hợp này chỉ có một tương (tức là hơi) chuyển động nên ta gọi là chưng cất cùng dòng hay chưng cất đơn giản. Ngược lại nếu có một phần hơi được ngưng tụ chảy ngược lại với dòng hơi và lại nhỏ vào bình đang sôi ta gọi là chưng cất ngược dòng (còn gọi là chưng luyện – rectification).

a. Chưng cất đơn giản: Tiến hành chưng cất đơn giản hợp lí hơn cả là khi nhiệt độ sôi ở vào khoảng 40-150°C (ở cao hơn 150°C các chất hữu cơ dễ bị phân huỷ, thấp hơn 40°C dễ bị mất mát nhiều). Vì vậy các chất lỏng sôi cao hơn 150°C phải tiến hành chưng cất dưới chân không.

Chưng cất đơn giản chỉ thích hợp với các hỗn hợp lỏng gồm các cấu tử có nhiệt độ sôi khác xa nhau.

Chú ý khi tiến hành phải điều chỉnh sao cho tốc độ chưng cất trong một giây không quá 1 đến 2 giọt rơi xuống bình hứng. Khi chưng cất phải lập đường cong cho quá trình sôi- tức là vẽ đường biểu diễn sự thay đổi nhiệt độ với lượng chất lỏng chưng cất được  $T = f(x)$  ml.

b. Chưng cất phân đoạn (tinh cất): Trường hợp này áp dụng khi chưng cất đơn giản không tách được hỗn hợp ra khỏi nhau (thường là khi hiệu số điểm sôi của các chất nhỏ hơn  $80^{\circ}\text{C}$ ). Khi tiến hành bằng phương pháp này trong cột chưng cất ở phía dưới có nhiệt độ cao hơn ở phía trên nên hơi có nhiệt độ cao đi từ dưới lên truyền nhiệt cho chất lỏng ngưng tụ từ trên xuống, làm cho một phần cấu tử dễ bay hơi trong chất lỏng bị ngưng tụ lại, tiếp tục bay hơi lần 2, lần 3... còn một phần cấu tử khó bay hơi trong pha hơi bị ngưng tụ thành lỏng và tiếp tục đi xuống gần dưới cột cất. Kết quả của quá trình lặp lại nhiều lần như vậy cho ta thu được chất lỏng cất ra tinh khiết hơn và chất lỏng còn lại trong bình cất cũng tinh khiết hơn.

c. Chưng cất lôi cuốn bằng hơi nước: Nếu hai hợp chất không hoà tan vào nhau thì áp suất hơi của chúng không ảnh hưởng đến nhau. Ta có:

$$f_A = p_A$$

$$\text{và } p = p_A + p_B$$

$$f_B = p_B$$

Trong đó  $f_A$ ,  $f_B$  là áp suất riêng phần của A, B.

$p_A$ ,  $p_B$  là áp suất hơi bão hoà của A, B tinh khiết ở cùng nhiệt độ  $T^{\circ}\text{C}$ .

Một chất sôi ở nhiệt độ mà áp suất hơi của nó cân bằng với áp suất hơi của khí quyển. Như vậy nếu ta đun hai chất lỏng không hoà tan vào nhau thì hỗn hợp đó sẽ sôi ở nhiệt độ mà tổng áp suất hơi của 2 chất lỏng bằng áp suất khí quyển. Điều đó có nghĩa là điểm sôi của hỗn hợp như vậy bao giờ cũng thấp hơn điểm sôi của cấu tử có điểm sôi thấp nhất. Trong thực tế thường dùng chất lỏng thứ 2 là nước, vì vậy chưng cất hỗn hợp như vậy có thể tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn  $100^{\circ}\text{C}$ . Tất nhiên nước không được trộn lẫn và tác dụng với chất cần chưng cất.

Cách tiến hành: Ta dẫn hơi nước được tạo ra từ một bình bằng kim loại hoặc thủy tinh vào đáy của bình cất hình cầu. Trước đó cần đun dung dịch cần chưng cất cho tới gần sôi để trợ lực cho quá trình cất. Bình thu sản phẩm sẽ thu được hai lớp chất lỏng (nước và chất cần tinh chế) được tách ra bằng phương pháp gạn hoặc bằng xiphông. Nói chung ta chưng cất đến khi nào chất lỏng cất không còn tách thành hai lớp nữa. Đối với chất lỏng có nhiệt độ sôi cao có thể thay nước bằng êtylen hoặc glyxêrin.

### 1.2.1.3. Phương pháp thăng hoa.

Phương pháp thăng hoa là phương pháp mà trong đó người ta làm bốc hơi các chất rắn và sau đó để nguội chúng có thể ngưng tụ trực tiếp lại dưới dạng chất rắn mà không phải làm nóng chảy chúng.

#### 1.2.1.4. Chiết.

Chiết là việc chuyển một chất ở dạng hoà tan hay dạng huyền phù từ một tương này sang một tương khác.

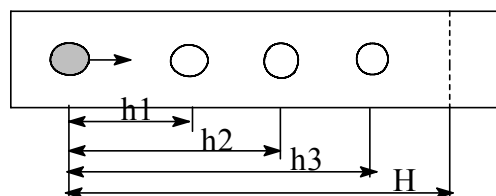
a. Chiết các chất rắn: Ví dụ chiết đường ra khỏi mía hoặc củ cải đường. Trong phương pháp chiết đơn giản một lần, ta đun nóng hợp chất cần chiết với dung môi trong một bình cầu có sinh hàn hồi lưu, lọc nóng hoặc để lắng cho trong rồi tách các phần riêng ra khỏi nhau. Trong phương pháp chiết đơn giản nhiều lần, người ta lặp đi lặp lại nhiều lần như đã mô tả ở trên.

b. Chiết chất lỏng, chiết các dung dịch huyền phù: Ta cho dung dịch nước hoặc huyền phù nước để chiết vào một phễu chiết và cho thêm dung môi chiết với khoảng 1/5 đến 1/3 thể tích chất lỏng đó vào phễu. Đóng kín nút phễu chiết và lắc mạnh một số lần, sau đó để yên, dung dịch phân thành 2 lớp và tách lấy lớp dung môi. Theo kinh nghiệm thì dùng ít dung môi và chiết nhiều lần có lợi hơn là chiết một lần với cả lượng dung môi để chiết.

#### 1.2.1.5. Sắc ký.

Phương pháp sắc ký do nhà bác học người Nga Svet lần đầu tiên đưa ra và ngày nay nó được ứng dụng rất rộng rãi trong nhiều lĩnh vực thực tế. Phương pháp sắc ký gồm có các dạng: sắc ký giấy, sắc ký cột, sắc ký lớp mỏng, sắc ký khí.

a. Sắc ký giấy: Đây là loại sắc ký phân bố mà trong đó tương động là hỗn hợp chất cần tách và tương tĩnh là nước (hoặc dung môi khác như dầu silicol, dầu parafin, dầu hỏa) tẩm lên giấy (xenlulô). Ta cho chất lên một điểm nhất định trên mặt giấy (điểm xuất phát), khi tương động chảy qua, các chất được tách ra. Ta tiến hành sắc ký giấy trong một bình kín mà không gian đã được bão hoà với tất cả các cấu tử của hệ dung môi được sử dụng.



Đại lượng đặc trưng cho vị trí của các hợp chất sau khi tách là trị số  $R_f$  (ratio of front):

$$R_f = \frac{\text{khoảng cách từ điểm xuất phát đến trung tâm vết chất}(h)}{\text{khoảng cách từ điểm xuất phát đến tuyến dung môi}(H)}$$

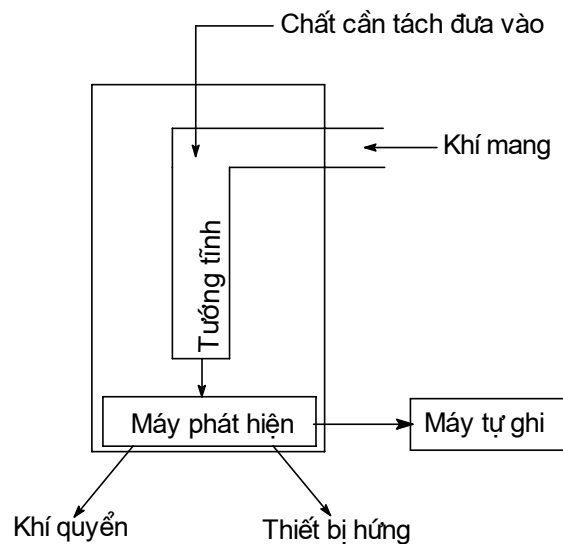
b. Sắc ký cột: Ta cho chất mang (ôxít silic xốp, silicagen, bột xenlulô) có tẩm tương tĩnh vào cột, sau đó hoà tan hỗn hợp chất cần tách trong tương động và cho lên đầu cột. Sau khi

dung dịch đã thấm vào cột, ta rửa với những lượng tương động khác nhau. Ta thu sản phẩm tách vào những bình hứng khác nhau, làm bay hơi hết dung môi và thu lấy sản phẩm tinh khiết.

c. Sắc ký lớp mỏng: Đây là loại sắc ký hấp phụ mà trong đó ta sử dụng một cột hở dưới dạng một hợp chất hấp phụ mỏng được trải lên một tấm kính. Thường dùng những tấm kính cỡ (50 x 200mm, 200 x 200mm) để đỡ lớp chất hấp phụ (silicagen, ôxít nhôm trộn đất sét...). Cách tiến hành sắc ký lớp mỏng giống như sắc ký giấy trên đây.

d. Sắc ký khí: Đây là một phương pháp hiện đại có hiệu lực cao mà trong đó hỗn hợp chất được phân bố giữa tương tĩnh (lỏng) và một khí trơ và việc vận chuyển được tiến hành trong tương khí. Phương pháp chỉ giới hạn cho những chất dễ bốc hơi mà không bị phân huỷ ở nhiệt độ cao hay trong khi phân huỷ cho những sản phẩm xác định dưới thể hơi.

Nguyên tắc hoạt động của một máy sắc ký khí: tương tĩnh (parafin, các diankyl phtalat, các polyglycol...) được tẩm trên một vật liệu mang ở thể rắn (ôxít silic, đất sét...) được đặt trong cột tách (đường kính cột khác nhau khoảng từ 6mm đến 0,25m). Dưới một thể hiệu áp suất không đổi, một luồng khí (hydrô, hêli, nitơ, argon, ôxít cacbon) chảy qua cột tách và hỗn hợp chất cần tách vào đầu cột được đưa vào luồng khí này. Dòng khí mang chất chạy qua cột và trong quá trình đó các chất đã được tách ra khỏi nhau, được đo và được ghi nhận bằng một hệ thống phát hiện thích hợp.



Sơ đồ một máy sắc ký khí.

### 1.3. Công thức phân tử của các chất hữu cơ .

Để tiến hành xác định công thức phân tử của một chất hữu cơ ta cần phải:

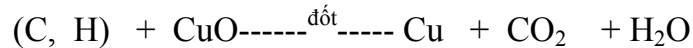
1. Phân tích định tính các nguyên tố - tức là xác định những nguyên tố nào cấu tạo nên phân tử.

2. Phân tích định lượng các nguyên tố - tức là xác định số lượng các nguyên tử của các nguyên tố cấu tạo nên phân tử và lập công thức đơn giản của phân tử.

3. Xác định phân tử lượng của phân tử - lập công thức đúng của phân tử.

1.3.1. Phân tích định tính các nguyên tố.

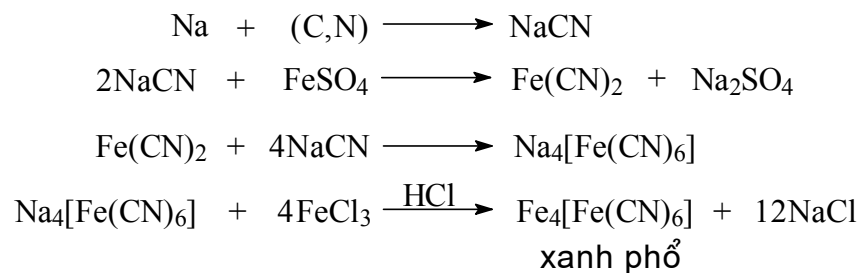
a. Phát hiện cacbon và hydro: Sự có mặt của cacbon và hydro được phát hiện bằng phản ứng đốt cháy hợp chất hữu cơ với ôxít đồng.



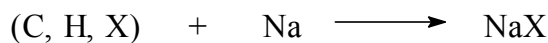
CO<sub>2</sub> thoát ra trong phản ứng được phát hiện bằng Ba(OH)<sub>2</sub> cho kết tủa BaCO<sub>3</sub> màu trắng, còn H<sub>2</sub>O được phát hiện bằng CuSO<sub>4</sub> cho hợp chất CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O có màu xanh.

b. Phát hiện Nitơ: Nếu trong hợp chất có chứa Nitơ thì khi đốt cháy nó sẽ tỏa mùi khét giống như mùi tóc cháy hoặc đun với vôi tôi xút sẽ ngửi thấy mùi amôniac bay ra. Một phương pháp tốt hơn là đun nóng chảy mẫu hợp chất cần xác định với natri kim loại. Nếu phản ứng xảy ra thì sẽ tạo thành muối natri xyanua.

Nhỏ vào dung dịch của muối này một vài giọt của dung dịch muối sắt II và sắt III, đun tới sôi và sau khi làm lạnh axit hoá bằng dung dịch HCl. Nếu có kết tủa xanh phớt (xanh pruyt-xơ) thì chứng tỏ hợp chất có nitơ.



Phát hiện halogen: Dùng dây đồng mỏng đốt trên ngọn lửa cho đến khi hết ngọn lửa màu xanh, sau đó cho một lượng nhỏ mẫu chất lên đầu dây đồng và đốt tiếp. Nếu ngọn lửa lại xuất hiện màu xanh thì chứng tỏ hợp chất có halogen. Ta cũng có thể phát hiện halogen bằng cách đun nóng chảy mẫu chất với natri kim loại.

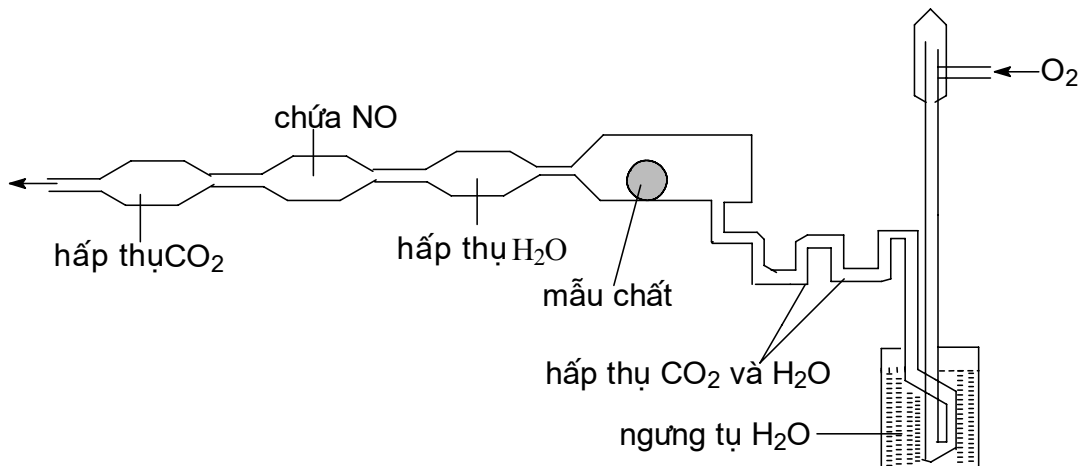


Phát hiện ion X<sup>-</sup> bằng Ag<sup>+</sup> cho kết tủa AgX.

1.3.2. Phân tích định lượng các nguyên tố.

Nguyên tắc chung: Đốt cháy hoàn toàn một lượng đã được cân chính xác của một hợp chất hữu cơ tinh khiết với một lượng dư CuO khan. Cacbon và hydro sẽ chuyển hoàn toàn thành khí cacbonic và nước. Dùng một lượng ôxy khô để đuổi hết sản phẩm đốt cháy vào những ống hấp thụ riêng biệt: ống đựng clorua canxi khan hấp thụ hơi nước, còn ống đựng hydroxít kali hấp thụ khí CO<sub>2</sub>. Hai ống này đã được cân chính xác từ trước và sau khi thí nghiệm. Hiệu số

giữa hai lần cân sẽ cho biết khối lượng nước và khí CO<sub>2</sub> đã được tạo thành, từ đó có thể tính ra được hydro và cacbon. Ngày nay người ta dùng máy xác định nguyên tố của Libis-Pregli.



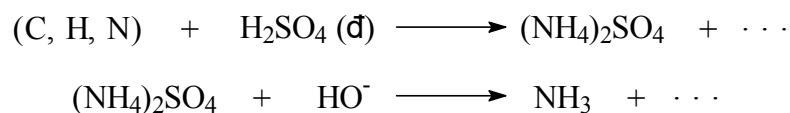
Máy phân tích nguyên tố Libis-Pregli

Để chuyển NO thành HNO<sub>3</sub>, cần cho vào bình chứa KMnO<sub>4</sub> và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đậm đặc. Ta cũng có thể dùng máy phân tích này để định lượng halogen.

Để định lượng nitơ có thể dùng các phương pháp sau đây:

a. Phương pháp Dumas-Pregli: trong phương pháp này, người ta đốt cháy hoàn toàn một chất hữu cơ đã được cân chính xác với CuO dư trong một dòng khí cacbonic. Ôxít nitơ tạo thành được khử bằng Cu kim loại và N<sub>2</sub> giải phóng được dẫn vào nitơ kế để xác định thể tích. Biết thể tích khí nitơ, áp suất và nhiệt độ của khí có thể tính được lượng nitơ của hợp chất.

b. Phương pháp Kien-đan (Kjeldahl): Một chất hữu cơ đã được cân chính xác, được đun với axit sunfuric đậm đặc có một ít muối thủy ngân làm xúc tác. Trong phản ứng này nitơ sẽ chuyển hoá thành muối amôni sunfat, sau đó đun với dung dịch kiềm mạnh sẽ giải phóng NH<sub>3</sub>. Cho NH<sub>3</sub> vào một lượng axit dư đã được chuẩn độ. Sau khi định lượng phần axit dư không bị trung hoà bởi NH<sub>3</sub> sẽ tính ra được lượng NH<sub>3</sub> từ đó suy ra khối lượng nitơ.



c. Định lượng ôxy: Ôxy khó định lượng trực tiếp nên thường người ta định lượng các nguyên tố khác trước rồi lấy hiệu số giữa 100% với tổng số phần trăm của các nguyên tố đã tìm thấy.

### 1.3.3. Xác định phân tử lượng.

Có nhiều cách khác nhau để xác định phân tử lượng của hợp chất nhưng thường hay dùng tỷ khối hơi của chất hữu cơ cần xác định so với không khí:

$$M = 29D \quad (D - \text{tỷ khối hơi của chất hữu cơ so với không khí})$$

Người ta cũng thường dùng phương pháp khối lượng riêng của Dumas bằng cách đo thể tích của một lượng khí đã biết trước ở một nhiệt độ và áp suất xác định, từ đó có thể tính ra phân tử lượng của nó.

#### 1.3.4. Lập công thức phân tử.

Để lập công thức phân tử của một hợp chất hữu cơ thường phải:

1. Tính khối lượng các nguyên tố ra phần trăm.
2. Chia thành phần phần trăm các nguyên tố cho khối lượng nguyên tử của chúng để biết số nguyên tử gam của mỗi nguyên tố.
3. Thiết lập tỷ lệ số lượng các nguyên tử của các nguyên tố bằng cách chia cho số nhỏ nhất.
4. Lập công thức phân tử đơn giản.
5. Lập công thức đúng của phân tử bằng cách đối chiếu với phân tử lượng của nó.

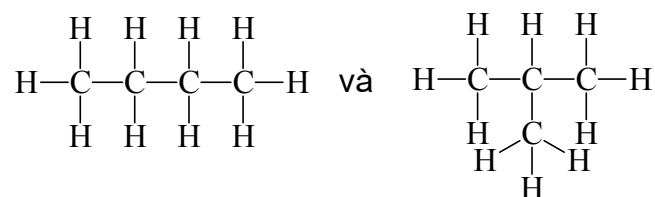
### 1.4. CẤU TRÚC PHÂN TỬ CỦA HỢP CHẤT HỮU CƠ

#### 1.4.1. Đồng phân cấu tạo.

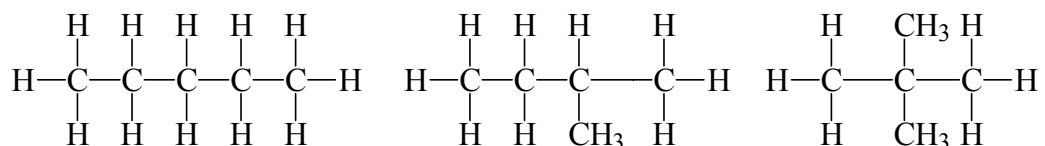
Nếu hai hoặc nhiều hợp chất khác nhau có cùng công thức phân tử nhưng có một số tính chất vật lý hoặc hoá học khác nhau thì người ta gọi chúng là các hợp chất đồng phân của nhau.

Đồng phân cấu tạo là loại đồng phân mà trong đó cấu tạo của chúng có sự khác nhau về thứ tự liên kết giữa các nguyên tử với nhau. Người ta còn gọi đồng phân này là đồng phân liên kết.

Ví dụ: Hợp chất hydrocarbon  $C_4H_{10}$  có thể tồn tại dưới hai dạng đồng phân cấu tạo sau đây:



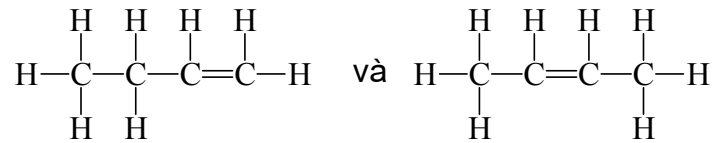
Hydrocarbon  $C_5H_{12}$  tồn tại dưới 3 dạng đồng phân cấu tạo:



Khi số lượng của nguyên tử cacbon trong phân tử hydrocarbon tăng lên thì số lượng các đồng phân cấu tạo tăng rất nhanh. Ví dụ  $C_6$  có 5 đồng phân,  $C_7-9$ ,  $C_8-18$ ,  $C_{20}-366$  319,  $C_{40}-62.491.178.805.831$  đồng phân.



Một loại đồng phân cấu tạo khác xuất hiện khi phân tử của các hợp chất hydrocarbon có chứa các liên kết bội. Ví dụ hợp chất hydrocarbon  $C_4H_8$  tồn tại dưới 2 dạng đồng phân sau:



#### 1.4.2. Đồng phân lập thể.

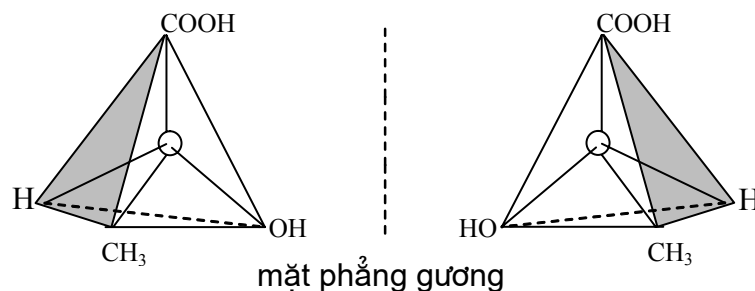
Đồng phân lập thể là những hợp chất có cùng thành phần cấu tạo nhưng khác nhau về sự phân bố không gian của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử trong phân tử. Hiện nay người ta chia đồng phân lập thể thành 3 loại: đồng phân quang học, đồng phân hình học, đồng phân cấu dạng dựa vào đặc điểm cấu trúc không gian cũng như các tính chất lý hoá khác nhau của chúng.

##### 1.4.2.1. Đồng phân quang học.

Đồng phân quang học là những hợp chất có một hay nhiều trung tâm vật (cacbon bất đối xứng, một phần của phân tử) không trùng với ảnh. Có hai loại đồng phân quang học là đồng phân quang học đối quang và đồng phân quang học không đối quang.

a. Đồng phân quang học đối quang: Đồng phân quang học đối quang là 2 chất có thành phần giống nhau, chỉ khác nhau một tính chất là mặt phẳng phân cực của ánh sáng phân cực quay đi những góc có trị số giống nhau nhưng ngược chiều nhau (chiều quay sang phải được ký hiệu bằng dấu +, chiều quay sang trái bằng dấu -) và 2 đồng phân như vậy với nhau tạo thành một cặp đối quang.

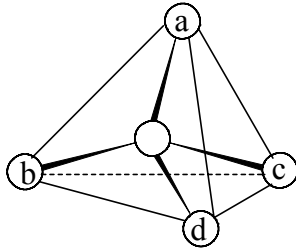
Trường hợp trung tâm bất đối là nguyên tử cacbon bất đối xứng (ký hiệu là  $^*C$ ) - tức là nguyên tử cacbon liên kết với 4 nhóm thế hoàn toàn khác nhau. Một phân tử có chứa một nguyên tử  $^*C$  có thể tồn tại dưới 2 dạng đồng phân: 1 quay phải và 1 quay trái đối xứng với nhau như vật và ảnh qua gương nhưng không thể chồng khít lên nhau được, tương tự như 2 chiếc giày của một đôi giày hoặc bàn tay phải và bàn tay trái. Ví dụ mô hình tứ diện của axit (-)-lactic và (+)-lactic sau đây:



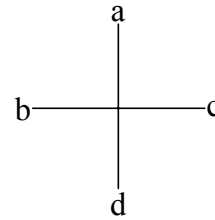
Cặp đối quang trên đây của axit lactic được biểu diễn bằng mô hình không gian nhưng đối với những phân tử phức tạp thì sử dụng phương pháp này không thuận tiện. Vì vậy Fischer đã



đề nghị một phương pháp biểu diễn không gian của các đồng phân quang học trên mặt phẳng gọi là công thức chiếu Fisher. Để có công thức chiếu Fisher, ta đặt mô hình tứ diện của phân tử sao cho nguyên tử cacbon bất đối xứng nằm trong mặt phẳng giấy, các liên kết \*C-b và \*C-c nằm trong mặt phẳng nằm ngang hướng từ mặt phẳng giấy đến người quan sát. Các liên kết \*C-a và \*C-d nằm trong mặt phẳng thẳng đứng hướng ra xa người quan sát.



Mô hình tứ diện của \*Cabed



Công thức chiếu Fisher của \*Cabed

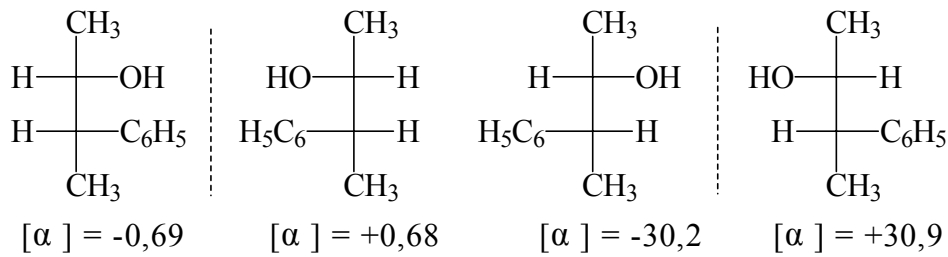
Chiếu các liên kết xuống mặt phẳng giấy, ta sẽ có công thức chiếu Fisher. Axit lactic trên đây được biểu diễn dưới dạng công thức chiếu Fisher như sau:



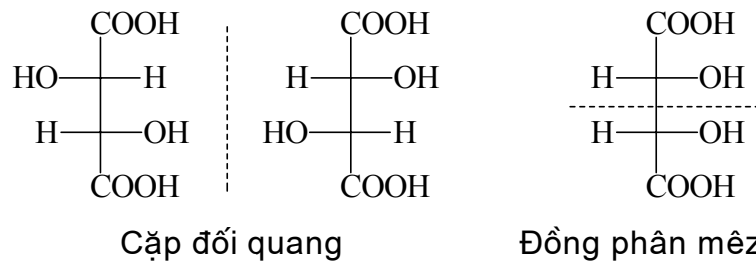
Đối với một chất quang hoạt, người ta thường dùng độ quay cực riêng  $[\alpha]$  để đặc trưng cho nó.  $[\alpha]$  có thể có giá trị âm hoặc dương khác nhau tùy theo chất quang hoạt làm quay mặt phẳng của ánh sáng phân cực về bên phải hoặc bên trái.

b. Đồng phân quang học không đối quang: Đồng phân quang học không đối quang là những đồng phân lập thể của nhau theo nghĩa chung nhưng chúng không phải là những đồng phân vật-ảnh của nhau. Đồng phân quang học không đối quang có thể xuất hiện trong một số trường hợp sau:

1. Các tổ hợp bất kỳ của một dạng đối quang của cặp đối quang này với các dạng đối quang của những cặp đối quang kia (trường hợp của các hợp chất có từ hai cặp đối quang trở lên). Ví dụ 3-phenylbutanol-2 có đồng phân I và II là một cặp đối quang, III và IV là một cặp đối quang khác. Còn các tổ hợp của I với III hoặc IV, II với III hoặc IV là những đồng phân quang học không đối quang của nhau.



2. Các đồng phân mêzô: Chúng là những đồng phân lập thể mà phân tử của chúng có chứa 2 hoặc nhiều trung tâm bất đối xứng nhưng giữa hai nửa của chúng có sự đối xứng vật-ảnh, do đó độ quay cực của chúng bị triệt tiêu khiến cho đồng phân mêzô không quang hoạt. Ví dụ axit tactic chứa hai nguyên tử  $^*C$  (giống nhau) có một cặp đối quang và một đồng phân mêzô được biểu diễn bằng công thức chiếu Fisher như sau:



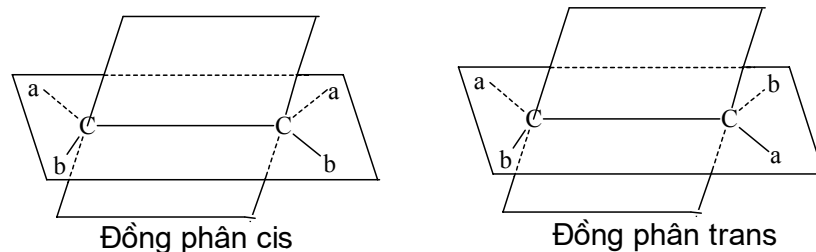
c. Biến thể Raxêmic: Biến thể Raxêmic là hỗn hợp gồm các lượng bằng nhau của đồng phân quay phải và đồng phân quay trái. Nó có độ quay cực riêng bằng 0 và được ký hiệu là  $(\pm)$ .

#### 1.4.2.2. Đồng phân hình học.

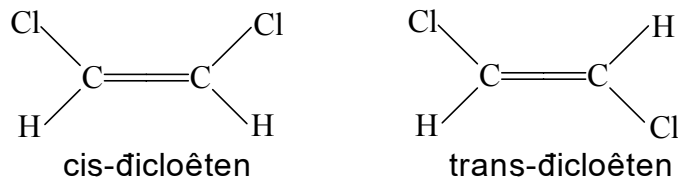
Đồng phân hình học là đồng phân lập thể gây nên bởi sự phân bố không gian khác nhau của nguyên tử hay nhóm nguyên tử xung quanh phần cứng nhắc của phân tử. Phần cứng nhắc có thể là một nối đôi, 1 vòng hoặc 1 phần vòng trong xyclôankan...

1. Trường hợp phần cứng nhắc trong phân tử là một nối đôi ta có các loại đồng phân:

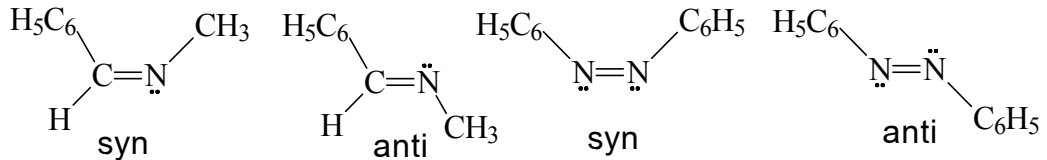
a. Đồng phân cis-trans xuất hiện ở các nối đôi C-C khi có hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử nằm cùng phía hoặc khác phía của mặt phẳng  $\Pi$ .



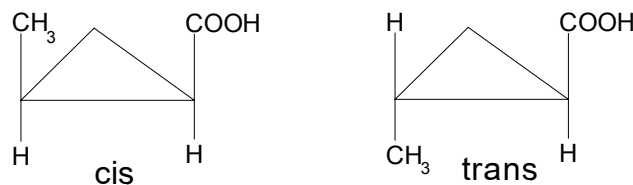
Ví dụ: 1, 2-đicloêten có 2 đồng phân sau đây:



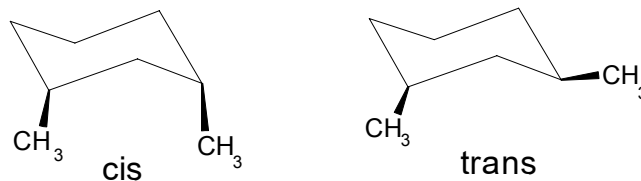
Đồng phân syn-anti cũng là đồng phân cis-trans nhưng chúng được xuất hiện ở các hợp chất có nối đôi giữa nguyên tử cacbon với một nguyên tử dị tố hoặc giữa các dị tố với nhau.



b. Trường hợp phân cứng nhắc của phân tử là một nối đơn hoặc một phần vòng trong các hợp chất vòng. Ví dụ: axit mêtylxylôpôpanôic có đồng phân cis và trans như sau:



Tương tự như vậy hợp chất 1, 3-đimetylxlôhexan có 2 đồng phân:

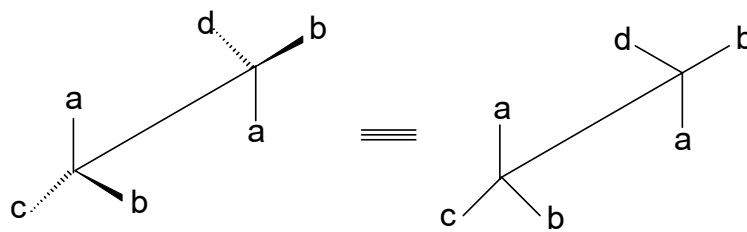


#### 1.4.2.3. Đồng phân cấu dạng.

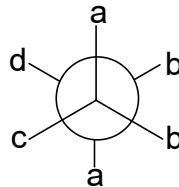
Đồng phân cấu dạng là đồng phân lập thể động của các phân tử hữu cơ được phân biệt nhau bởi sự phân bố không gian của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử ở trong cùng một cấu hình. Sự chuyển hoá tương hỗ giữa các đồng phân cấu dạng được thực hiện bởi sự quay quanh các liên kết đơn hoặc sự bẻ gập của các phân vòng.

Đồng phân cấu dạng quay xuất hiện ở các hợp chất mạch hở khi có sự quay của các nguyên tử xung quanh trục của một hay nhiều liên kết đơn mà không làm đứt liên kết này. Để biểu diễn các đồng phân cấu dạng, người ta thường dùng công thức phối cảnh, hoặc công thức chiếu Niemen.

Theo cách biểu diễn phối cảnh, liên kết giữa hai nguyên tử cacbon hướng theo đường chéo từ trái qua phải, đường kẻ vạch dùng để chỉ các liên kết nằm trong mặt phẳng giấy, đường gạch song song nhọn dần chỉ các liên kết hướng về phía dưới mặt phẳng giấy, đường đậm hình tam giác chỉ các liên kết hướng về phía trên mặt phẳng giấy.

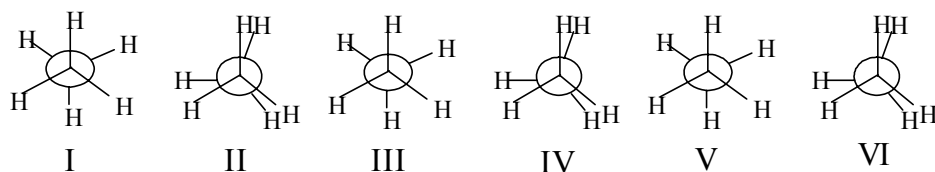


Trong công thức chiếu Niumen, phân tử được nhìn dọc theo liên kết C-C (nghĩa là trục liên kết này trực giao với mặt phẳng giấy).

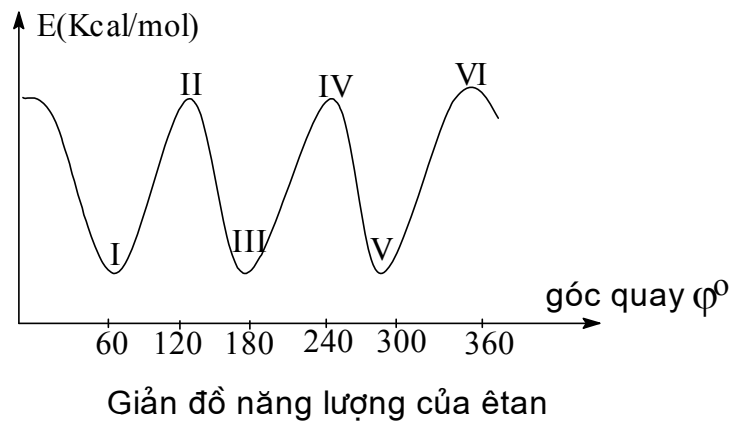


Như vậy hai nguyên tử này hoàn toàn che khuất nhau và người ta biểu diễn chúng bằng một vòng tròn chung (thực tế là hai vòng tròn chồng khít lên nhau). Các liên kết và các nhóm thế nối với các nguyên tử cacbon được chiếu lên mặt phẳng vuông góc với trục nối hai nguyên tử cacbon (mặt phẳng giấy). Để phân biệt hai hệ thống các liên kết nối với các nguyên tử cacbon thứ nhất và thứ hai, người ta kéo dài các liên kết của các nhóm thế với các nguyên tử cacbon ở gần đến tâm của đường tròn, còn các liên kết của các nguyên tử với nguyên tử cacbon ở xa thì chỉ gặp đường tròn mà thôi.

Ví dụ: ở êtan hai nhóm mêtyl có thể quay xung quanh liên kết đơn C-C khiến cho phân tử có thể có vô số cấu dạng khác nhau trong đó có hai cấu dạng tới hạn. Một cấu dạng có thể năng cao nhất ứng với góc quay của nhóm mêtyl là  $120^\circ$ ,  $240^\circ$ ,  $360^\circ$  gọi là cấu dạng che khuất II, IV, VI (thế năng cao nhất do 3 cặp hydro ở đối diện nhau nhất và ở gần nhau nhất nên đẩy nhau mạnh nhất), và một cấu dạng có thể năng thấp nhất ứng với các góc quay của nhóm mêtyl là  $60^\circ$ ,  $180^\circ$  và  $300^\circ$  gọi là cấu dạng xen kẽ I, III, V (có thể năng thấp nhất do 3 cặp hydro nằm ở vị trí cách xa nhau nhất nên đẩy nhau yếu nhất).



Sự biến đổi thế năng khi nhóm mêtyl quay một vòng từ  $0$  đến  $360^\circ$  được biểu diễn trên giản đồ sau (phân tử mêtan trải qua 3 cấu dạng che khuất không khác biệt nhau và 3 cấu dạng xen kẽ đồng nhất nhau hàng rào thế năng lặp lại 3 lần). Như vậy cấu dạng xen kẽ có thể năng thấp nhất nên là dạng bền nhất. Trường hợp ở mêtan dãy các cấu dạng I, III, V có thể năng thấp nhất do đó chúng bền nhất, dãy các cấu dạng II, IV, VI có thể năng cao nhất nên ít bền nhất.

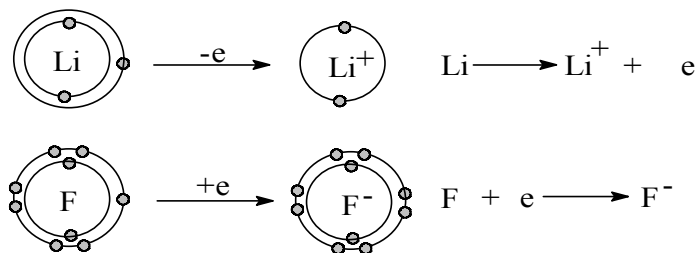


## 1.5. LIÊN KẾT HOÁ HỌC.

### 1.5.1. Các loại liên kết hoá học.

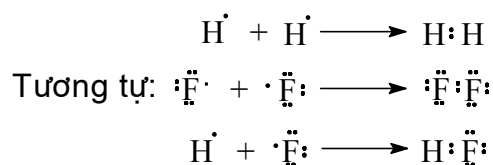
Sự phát triển của lý thuyết về liên kết hoá học - tức là lực giữ các nguyên tử lại với nhau trong phân tử được chia làm hai thời kỳ: thời trước năm 1926 và từ đó cho đến nay. Năm 1926, nhà bác học Kosen đã đưa ra thuyết liên kết ion và nhà bác học Luit đã đưa ra thuyết liên kết cộng hoá trị. Nội dung của hai lý thuyết đó có thể tóm tắt như sau:

Trong nguyên tử hạt nhân mang điện tích dương được bao quanh bởi các điện tử phân bố thành các lớp khác nhau. Trên mỗi lớp có số điện tử nhất định: 2 điện tử trên lớp thứ nhất, 8 điện tử trên lớp thứ hai, 8 hoặc 18 trên lớp thứ 3... Sự tạo thành hợp chất là kết quả tạo thành lớp điện tử bão hoà (giống khí trơ) của các nguyên tử trong phân tử. Liên kết ion xuất hiện do kết quả của sự chuyển dịch electron. Ví dụ quá trình tạo thành hợp chất LiF.



Do lực hút tĩnh điện dẫn đến tạo thành LiF.

Liên kết cộng hoá trị được hình thành bằng đôi điện tử góp chung. Ví dụ: sự tạo thành phân tử hydro, mỗi nguyên tử hydro có 1 điện tử nên khi tạo thành phân tử 2 nguyên tử đã góp chung các điện tử lại để làm đầy lớp điện tử cho nhau.

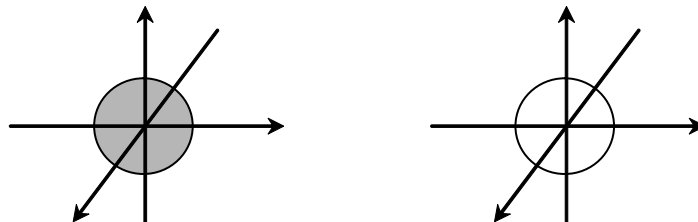


## 1.5.2. Thuyết cơ học lượng tử.

Năm 1926, nhà bác học Schrodinger đã đưa ra thuyết cơ học lượng tử được biểu diễn dưới dạng một phương trình toán học về sự phụ thuộc của sự chuyển động của các điện tử vào năng lượng của nó. Phương trình này gọi là phương trình sóng (electron không những mang tính chất hạt mà còn mang tính chất sóng). Phương trình sóng rất phức tạp không thể cho kết quả chính xác nên phải dùng phương trình gần đúng gọi là hàm số sóng. Hàm số sóng nào cho giá trị năng lượng càng thấp hàm số sóng đó càng đúng. Tuy mang tính chất gần đúng song thuyết cơ học lượng tử đã giải thích được nhiều hiện tượng đặc biệt là sự tạo thành phân tử và nguyên tử.

## 1.5.3. Ocbitan nguyên tử.

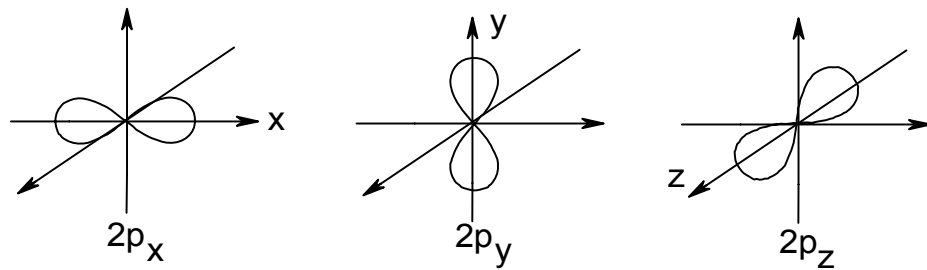
Phương trình sóng không cho phép xác định chính xác vị trí của điện tử trong một thời điểm nhất định, tốc độ và quỹ đạo chuyển động của nó nhưng cho phép xác suất tìm thấy điện tử ở một thời điểm xác định. Đơn vị không gian mà xác suất tìm thấy điện tử ở đó là lớn nhất gọi là ocbitan. Có nhiều ocbitan sắp xếp xung quanh hạt nhân khác nhau, có hình dạng và kích thước khác nhau. Dạng ocbitan của điện tử được xác định bởi năng lượng của nó. Để thuận tiện người ta biểu diễn điện tử dưới dạng các đám mây (giống như tấm ảnh bị mờ). Hình dáng của đám mây chính là hình dáng của ocbitan. Các đám mây này không đồng nhất. Ocbitan có năng lượng thấp nhất là 1s-ocbitan.



1s-ocbitan

Ocbitan không có giới hạn xác định vì xác suất tìm thấy điện tử ở rất xa hạt nhân vẫn có. Trong giới hạn biểu diễn ở hình trên có nghĩa là xác suất tìm điện tử ở đó là 95%.

Tiếp theo 1s-ocbitan là 2s-ocbitan có mức năng lượng cao hơn do lực liên kết tĩnh điện giữa hạt nhân và electron yếu hơn. Các ocbitan tiếp theo là 3s-ocbitan, 2p-ocbitan:  $P_x, P_y, P_z \dots$



Các ocbitan 2p

Sự phân bố điện tử ở trên các ocbitan tuân theo nhiều nguyên lý khác nhau, đặc biệt nguyên lý ngoại trừ Pauli có ý nghĩa rất lớn. Theo nguyên lý này trên một ocbitan xác định chỉ có thể có tối đa là 2 electron với điều kiện chúng có số lượng tử spin đối nhau.

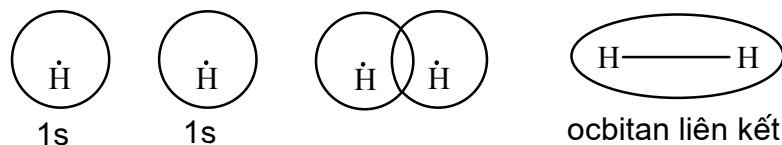
#### I.5.4. Ocbitan nguyên tử.

Trong phân tử cũng như trong các nguyên tử riêng biệt các electron chiếm các ocbitan tương ứng với các quy tắc phân bố chúng, chỉ khác ở ocbitan phân tử có nhiều hạt nhân. Để sử dụng phương trình sóng trên đây cho ocbitan phân tử người ta đưa ra 2 điều cho phép:

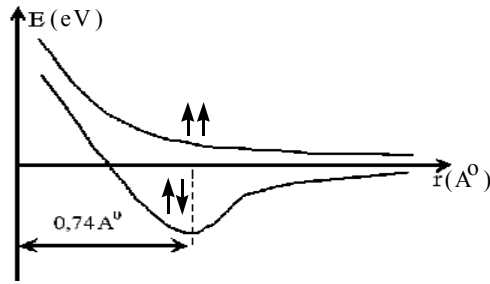
- Mỗi một cặp điện tử chỉ định vị (giới hạn) xung quanh hai hạt nhân nguyên tử
- Dạng các ocbitan của các electron định vị và sự sắp xếp của chúng phụ thuộc vào dạng và sự sắp xếp các ocbitan nguyên tử tạo nên phân tử

#### I.5.5. Liên kết cộng hoá trị.

Để tạo liên kết cộng hoá trị ocbitan của nguyên tử này phải xen phủ ocbitan của nguyên tử kia và mỗi một ocbitan phải có 1 electron. Ở đây xảy ra sự phối hợp 2 ocbitan nguyên tử tạo thành một ocbitan liên kết. Hai electron trên ocbitan liên kết phải có số lượng tử spin đối nhau. Mỗi một nguyên tử nằm trên ocbitan liên kết chung này cũng được xem như chúng thuộc về của cả hai hạt nhân nguyên tử. Ví dụ sự tạo thành phân tử  $H_2$  từ 2 nguyên tử hydro. Ở đây mỗi nguyên tử hydro có một electron chiếm một ocbitan 1s. Để tạo thành liên kết 2 hạt nhân nguyên tử phải tiến tới gần nhau sao cho các ocbitan nguyên tử xen phủ nhau. Phân tử  $H_2$  bền vững nhất là khi khoảng cách giữa 2 hạt nhân nguyên tử là  $0,74 \text{ \AA}$ . Khoảng cách này được gọi là độ dài liên kết.



Tại khoảng cách  $r = 0,74 \text{ \AA}$  tổ hợp năng lượng của sự xen phủ các electron của phân tử hydro và sự đẩy nhau giữa các hạt nhân nguyên tử là nhỏ nhất.



Sự phụ thuộc của năng lượng điện tử trong phân tử H<sub>2</sub> vào khoảng cách hai hạt nhân

1.5.6. Các phương pháp tính gần đúng trong liên kết cộng hoá trị.

Để giải phương trình sóng  $\psi$  cho phân tử người ta đã đưa ra hai phương pháp giải gần đúng.

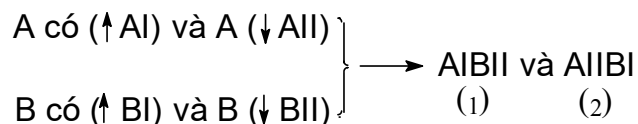
(1)-Khi ở xa lực hút giữa các phân tử mang điện tích trái dấu là chủ yếu, khi ở gần lực đẩy là chủ yếu.

(2)-Luôn luôn đẩy nhau nên không thể tạo thành liên kết bền vững được.

a. Phương pháp sơ đồ hoá trị

Trong phương pháp này các electron có spin đối nhau của hai nguyên tử khác nhau A và B có thể ghép đôi lại tạo thành liên kết cộng hoá trị lưỡng electron. Khi tạo thành liên kết giữa A và B, ta không thể phân biệt được electron I của A với electron II của B. Để mô tả điều đó người ta thường dùng công thức giới hạn.

Ví dụ:



Theo công thức này trạng thái thực của phân tử phải là cái gì đó trung gian giữa (1) và (2). Do đó ta có:

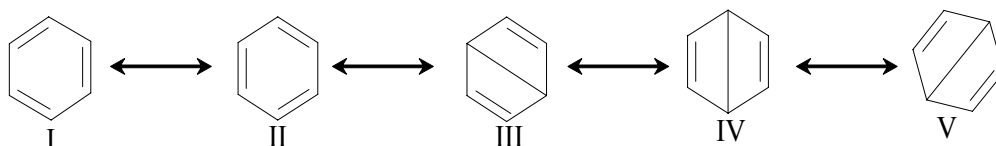
$$\psi_1 = \chi_A^I \cdot \chi_B^{II} \quad \text{và} \quad \psi_2 = \chi_A^{II} \cdot \chi_B^I$$

$\chi$ - là hàm sóng ocbitan nguyên tử .

Phương trình thực của ocbitan nguyên tử sẽ là:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$$

Phương pháp sơ đồ hoá trị dùng để làm cơ sở toán học cho quan niệm về sự cấu tạo cộng hưởng các cấu tạo. Ví dụ benzen có thể biểu diễn bằng hai công thức I và II của Kêkulê và ba công thức III, IV, V của Đioa.





Do đó phương trình thực của benzen sẽ là:

$$\psi = C_1(\psi_1 + \psi_2) + C_2(\psi_{III} + \psi_{IV} + \psi_V)$$

Các hệ số  $C_1, C_2$  có giá trị sao cho năng lượng ứng với hàm số là cực tiểu.

b. Phương pháp ocbitan.

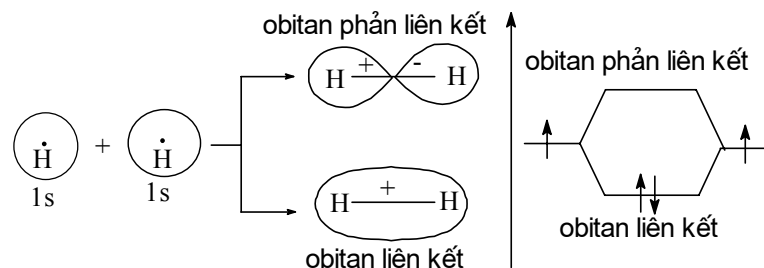
Phương pháp ocbitan dùng hàm sóng của từng electron trong trường bao gồm các hạt nhân và electron còn lại.

$$\psi = C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2 + \dots + C_3 \chi_3 = \sum C_i \chi_i$$

Xét liên kết hoá học theo phương pháp ocbitan phân tử thực chất là mô tả sự phân bố electron trong phân tử theo ocbitan của nó theo các nguyên lý cho nguyên tử chỉ khác là ocbitan nguyên tử có nhiều ở trung tâm hạt nhân. Ví dụ ocbitan nguyên tử hydro có hai trung tâm hạt nhân. Trong trường hợp này nghiệm của phương trình sóng giải ra phải có hai nghiệm ứng với những trạng thái khác nhau của phân tử. Trạng thái thứ nhất ứng với sự hút nhau có năng lượng thấp hơn năng lượng của nguyên tử đó là trạng thái ocbitan phân tử liên kết:

$$\psi_{lk} = C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2$$

Ở ocbitan liên kết mật độ gặp electron giữa hai hạt nhân là lớn nhất, trái lại ở ocbitan phản liên kết là bằng 0.



Đối với những hệ có nhiều trung tâm và nhiều electron việc giải phương trình sóng sẽ dẫn đến nhiều nghiệm ứng với những trạng thái năng lượng khác nhau.

### 1.5.7. Sự xen phủ và sự lai hoá.

a. Sự xen phủ.

Liên kết cộng hoá trị được hình thành là do sự xen phủ của các ocbitan nguyên tử thành các ocbitan phân tử liên kết. Ocbitan phân tử liên kết càng bền và năng lượng thoát ra khi hình thành ocbitan đó càng lớn nếu vùng xen phủ ocbitan đó càng lớn. Khuynh hướng của sự xen phủ là tiến tới cực đại. Muốn cho các ocbitan nguyên tử tương tác có hiệu lực với nhau thành ocbitan phân tử chúng phải thoả mãn 3 điều kiện sau đây:

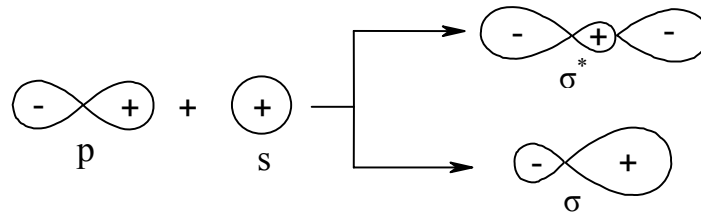
- 1- Năng lượng của chúng gần bằng nhau.
- 2- Sự xen phủ ở mức độ lớn.
- 3- Chúng phải có cùng một kiểu đối xứng với trục nối hai hạt nhân nguyên tử.

Xét điều kiện 3 ta có thể xen phủ:

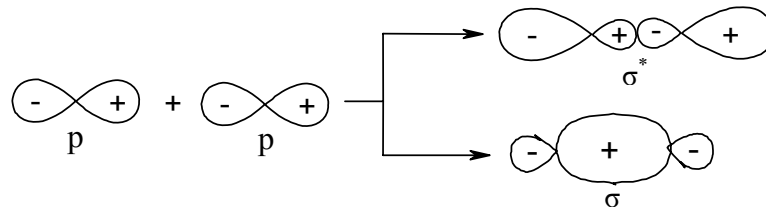
- Hai orbital s
- Một orbital s với một orbital p nào đó có trục đối xứng trùng với trục nối hai hạt nhân.
- Hai orbital p có trục đối xứng song song với nhau (cùng  $p_x$ ,  $p_y$  hoặc  $p_z$ )

Sự xen phủ có thể theo trục hay ở bên trục nối giữa hai hạt nhân nguyên tử.

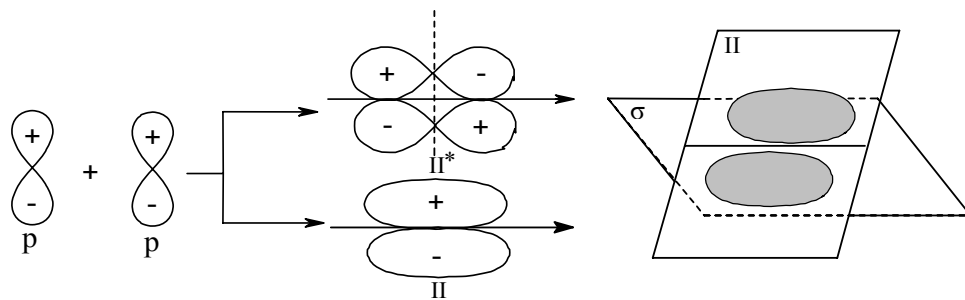
Theo trục:



Orbital liên kết có trục đối xứng là đường thẳng nối giữa hai hạt nhân và được gọi là orbital  $\sigma$ . Liên kết cộng hoá trị được hình thành gọi là liên kết  $\sigma$ . Sự xen phủ xảy ra tương tự như vậy đối với trường hợp orbital  $p + p$ .



Sự xen phủ bên trục:



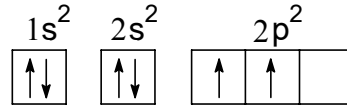
Sự xen phủ bên trục sẽ tạo thành orbital  $\pi$  và liên kết  $\pi$ .

Vì orbital  $\pi$  không có tính đối xứng đối với trục hai hạt nhân mà chỉ đối xứng với mặt phẳng nút chứa 2 trục đó nên liên kết  $\pi$  ít bền, dễ phân cực hoá. Mặt khác  $\pi$  cản trở sự quay tự do của nguyên tử hay nhóm nguyên tử xung quanh trục liên kết (do sự quay sẽ vi phạm nguyên lý cực đại). Đó là nguyên nhân làm xuất hiện các đồng phân hình học.

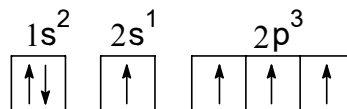
b. Sự lai hoá.

Phù hợp với nguyên lý xen phủ cực đại, để tăng hiệu lực của sự liên kết, các orbital tham gia xen phủ có thể bị lai hoá. Nội dung của sự lai hoá có thể tóm tắt trong trường hợp hình thành  $\text{CH}_4$  như sau:

Carbon  $\text{C}^6 - 1s^2 2s^2 2p^2$

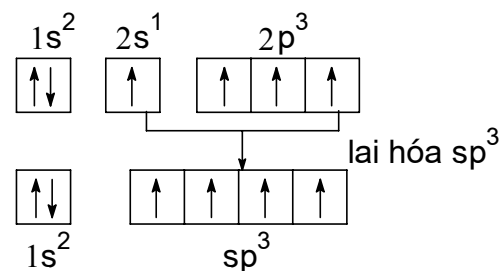


Theo sơ đồ hoá trị trên đây thì carbon có hoá trị 2 do đó nếu kết hợp với nguyên tử hydro thì phải tạo thành hợp chất  $\text{CH}_2$ . Thế nhưng trong phân tử metan, carbon có hoá trị 4. Điều đó được giải thích rằng: có một electron của orbital 2s chuyển qua orbital p còn trống.

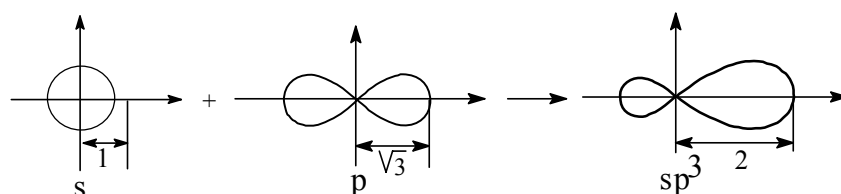


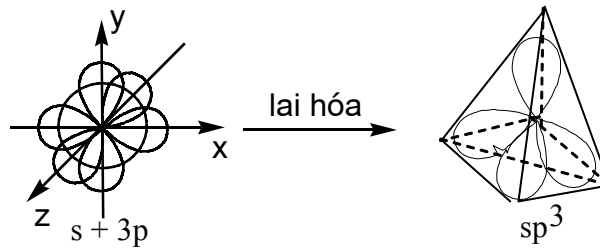
Kết quả tạo thành 4 điện tử độc thân và do đó có thể hợp với 4 nguyên tử hydro tạo thành  $\text{CH}_4$ . Như vậy có thể nhận thấy rằng carbon sẽ tạo thành 3 liên kết có cùng một loại liên kết của các orbital p và một liên kết của orbital s. Nhưng thực tế 4 liên kết của  $\text{CH}_4$  hoàn toàn giống nhau. Điều đó được giải thích bởi sự lai hoá của các orbital-tức là sự tổ hợp lai tạo thành những orbital có dạng khác với orbital ban đầu có khả năng xen phủ cao hơn do đó liên kết hình thành bền vững hơn. Thực vậy các kết quả tính toán cho thấy rằng:

- 1- Orbital lai tạo tốt nhất có hướng xen phủ cao hơn orbital s hoặc orbital p.
- 2- 4 orbital lai tạo tốt nhất có hướng xen phủ cao hơn hoàn toàn đồng nhất với nhau.
- 3- Các orbital này hướng đến góc của một tứ diện đều- tức là sự sắp xếp mà trong đó các orbital nằm ở vị trí cách xa nhau nhất. Sự lai hoá này gọi là lai hoá tứ diện. Góc lai hoá trong trường hợp này là  $109^{\circ}28'$ .

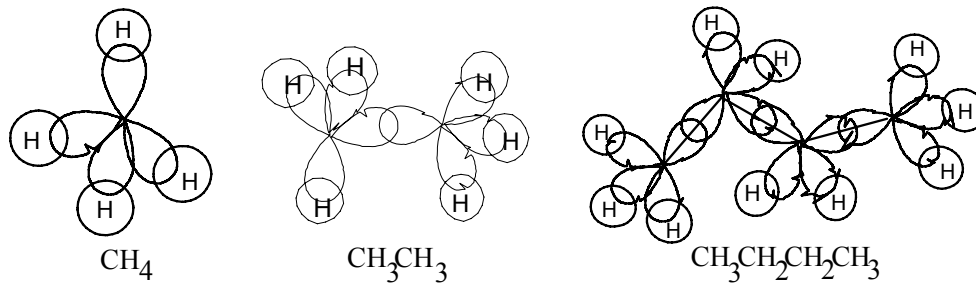


Sự lai hoá  $sp^3$  có thể biểu diễn như sau:

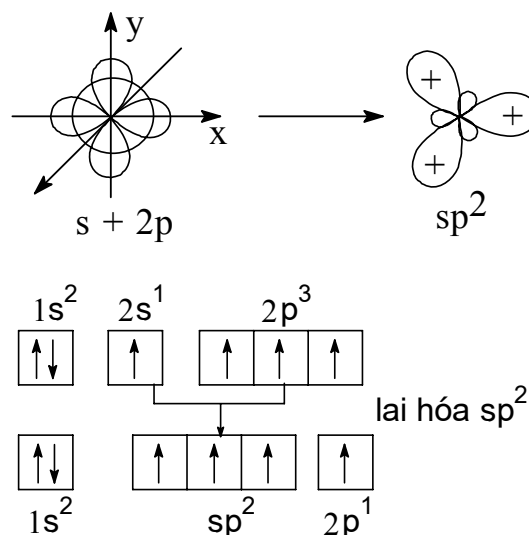




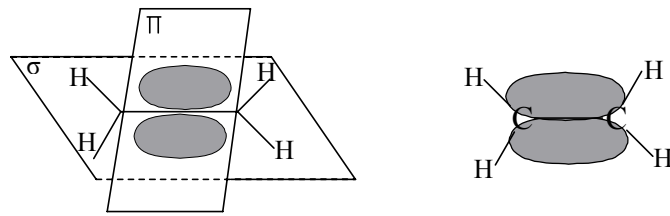
Các kết quả tính toán đã cho thấy rằng nếu coi khả năng xen phủ của orbital s là 1 thì orbital p là  $\sqrt{3}$  và orbital lai hoá  $sp^3$  là 2. Trong phân tử metan cũng như các đồng đẳng của nó, orbital lai tạo  $sp^3$  của cacbon xen phủ với orbital 1s của hydro tạo thành liên kết  $\sigma$  (C-H). Ở các đồng đẳng của metan 2 orbital  $sp^3$  của hai nguyên tử cacbon bên cạnh nhau tạo thành liên kết  $\sigma$  (C-C). Vì góc hoá trị của nguyên tử cacbon  $sp^3$  là  $109^{\circ}28'$  nên mạch cacbon trong phân tử ankan là đường gấp khúc khúc khúc hình ziczắc.



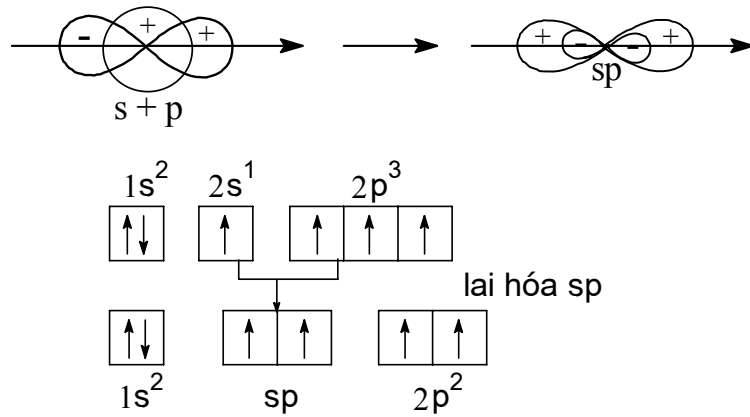
Kiểu lai hoá thứ hai là sự tổng hợp 1 orbital s với 2 orbital p tạo thành 3 orbital  $sp^2$  (lai tạo tam giác hoặc lai hoá phẳng). Trục đối xứng của 3 orbital  $sp^2$  nằm trên một mặt phẳng tạo thành góc  $120^{\circ}$ . Khả năng xen phủ tương đối của orbital  $sp^2$  là 1,99.



Trong phân tử êtylen các orbital  $sp^2$  tham gia xen phủ tạo nên 5 liên kết  $\sigma$  có trục nằm trong một mặt phẳng. Còn lại 2 orbital p thuần khiết chưa lai tạo xen phủ bên nhau tạo thành liên kết  $\pi$ .

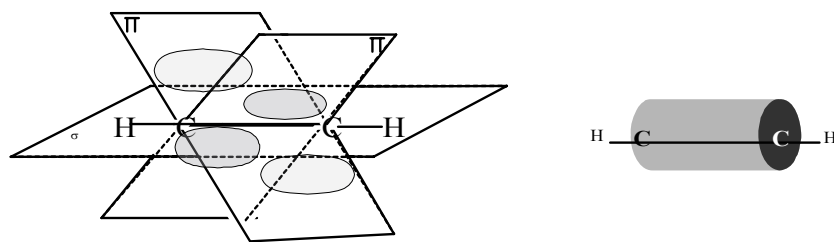
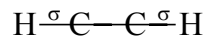


Kiểu lai hóa sp-tổ hợp của một orbital s và một orbital p gặp trong các phân tử có nối 3 với khả năng xen phủ là 1,93 và góc tạo bởi trục đối xứng của 2 orbital là 180<sup>0</sup> (kiểu lai hoá đường thẳng).



Trong phân tử axetylen, các orbital lai hoá sp xen phủ lẫn nhau và với orbital hydro (1s) tạo thành 3 liên kết  $\sigma$  mà trục liên kết cùng nằm trên một đường thẳng, còn lại 4 orbital p thuần khiết chúng sẽ xen phủ bên nhau từng đôi một tạo nên 2 liên kết  $\pi$ .

Các liên kết  $\sigma$  của axetylen.



1.5.8. Một số đặc tính của liên kết cộng hoá trị .

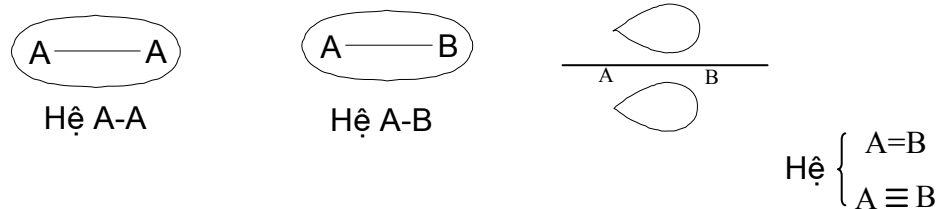
a. Năng lượng liên kết.

Năng lượng liên kết A-B là số năng lượng thoát ra khi hình thành liên kết đó từ hai nguyên tử A và B hay hai gốc tự do A $\cdot$  và B $\cdot$ . Đó cũng chính là năng lượng cần thiết để làm đứt liên kết A-B thành 2 nguyên tử hoặc 2 gốc tự do. Tuy vậy năng lượng liên kết chỉ những giá trị trung bình gần đúng của năng lượng phân ly. Ví dụ khi dùng khái niệm năng lượng liên kết ta đã giả thiết rằng tất cả các liên kết C-H chẳng hạn trong ankan là như nhau. Thực ra năng lượng

cần thiết để làm đứt liên kết C-H thứ nhất trong metan chẳng hạn không phải bằng  $\frac{1}{4}$  năng lượng cần thiết để phân cấp hoàn toàn phân tử này thành cacbon và hydro, cũng không phải bằng năng lượng làm đứt C-H trong êtan, prôpan, bezen... Năng lượng liên kết của C=C và C≡C không lớn gấp đôi hay gấp ba của C-C.

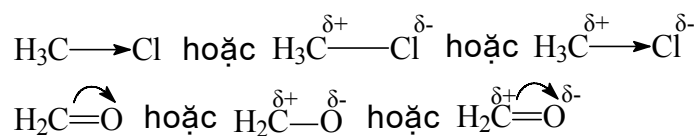
### b. Sự phân cực.

Trong liên kết cộng hoá trị cặp electron liên kết hay orbital phân tử liên kết chỉ được phân bố thật đều giữa hai nguyên tử và mômen lưỡng cực bằng 0 khi nào hai nguyên tử đó hoàn toàn đồng nhất như hệ A-A: Cl-Cl, H-H, H<sub>3</sub>C-CH<sub>3</sub>... Trong trường hợp hai nguyên tử liên kết với nhau không đồng nhất hệ A-B: H-Cl, CH<sub>3</sub>-Cl... cặp electron liên kết sẽ lệch đi ít nhiều về phía một nguyên tử nào đó có độ âm điện lớn hơn và do đó liên kết có mômen lưỡng cực khác 0 ( $\mu \neq 0$ ).



Sự phân cực không những có thể xảy ra ở liên kết  $\sigma$  mà còn xảy ra ở cả liên kết  $\pi$ , hệ A=B hoặc A≡B, ví dụ H<sub>2</sub>C=O, -C≡N...

Để mô tả sự phân cực của liên kết cộng hoá trị người ta thường dùng mũi tên thẳng cho liên kết  $\sigma$  và mũi tên cong cho liên kết  $\pi$  (chiều mũi tên là chiều chuyển dịch của các electron).

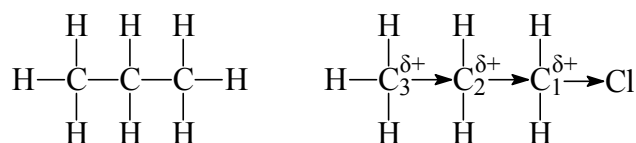


## 1.6. LÝ THUYẾT VÀ SỰ CHUYỂN DỊCH ELECTRON TRONG PHÂN TỬ CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ.

### 1.6.1. Hiệu ứng cảm ứng.

#### a. Định nghĩa và phân loại.

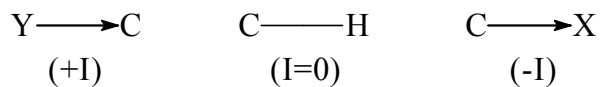
Xét hai phân tử prôpan và n-prôpylclorua.



Khác với prôpan, prôpylclorua có nguyên tử clo với độ âm điện lớn do đó liên kết C<sub>1</sub>-Cl bị phân cực và kết quả clo mang một phần điện tích âm và C<sub>1</sub> mang một phần điện tích dương. Vì C<sub>1</sub> có mật độ điện tích dương nhỏ nên liên kết C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> bị phân cực về phía C<sub>1</sub>, đến lượt C<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>

lại cũng bị phân cực về phía  $C_2$ . Sự phân cực đó không những xảy ra ở liên kết C-C mà còn ở cả liên kết C-H. Kết quả là phân tử bị phân cực và xuất hiện một mômen lưỡng cực, còn hydro thì trở nên linh động hơn (so với hydro ở propan). Dạng phân cực này gọi là phân cực cảm ứng hay hiệu ứng cảm ứng.

Vậy bản chất của vấn đề hiệu ứng cảm ứng là sự phân cực các liên kết lan truyền theo mạch các liên kết do sự khác nhau về độ âm điện. Người ta ký hiệu hiệu ứng cảm ứng  $I_\sigma$  (Inductive Effect). Hiệu ứng cảm ứng có thể gây ra bởi nguyên tử hay nhóm nguyên tử hút electron gọi là hiệu ứng cảm ứng âm (-I), nguyên tử hay nhóm nguyên tử nhường electron gọi là hiệu ứng cảm ứng dương (+I). Chiều chuyển dịch electron được mô tả bằng mũi tên.

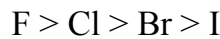


b. Quy luật về hiệu ứng cảm ứng của nguyên tử và nhóm nguyên tử.

Phân tích những dữ kiện về hiệu ứng cảm ứng những nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác nhau người ta rút ra một số quy luật sau:

1. Các nhóm mang điện tích dương có hiệu ứng -I, các nhóm mang điện tích âm có hiệu ứng +I. Ví dụ:  $-N^+R_3$  là nhóm -I mạnh còn  $-O^-$  là nhóm +I mạnh.

2. Nếu các nguyên tử của cùng các nguyên tố cùng một chu kỳ nhỏ hay phân nhóm chính trong hệ thống tuần hoàn đều có hiệu ứng -I thì hiệu ứng đó càng lớn khi nguyên tố tương ứng càng ở về phía bên phải chu kỳ hoặc càng ở phía trên phân nhóm chính.



3. Các nhóm ankyr luôn luôn có hiệu ứng +I, hiệu ứng đó tăng theo bậc của nhóm:

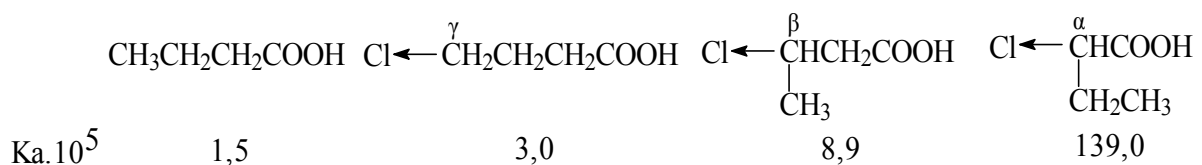


4. Trạng thái lai tạo của cacbon có -I biến đổi:



c. Đặc điểm của hiệu ứng cảm ứng.

Đặc điểm nổi bật của hiệu ứng cảm ứng  $I_\sigma$  là giảm rất nhanh khi kéo dài mạch truyền ảnh hưởng. Ví dụ ảnh hưởng của clo đến lực của axit butyric như sau:



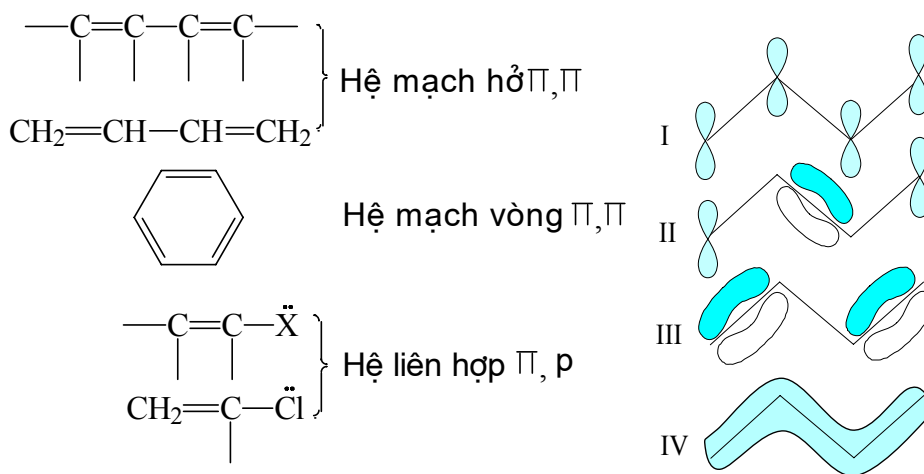
Theo kết quả của bảng trên đây thì clo ở vị trí  $\alpha$  làm tăng lực axit lên 87 lần, ở vị trí  $\beta$  làm tăng 6 lần, ở vị trí  $\gamma$  làm tăng 2 lần.

## 1.6.2. Hiệu ứng liên hợp.

## a. Định nghĩa và phân loại.

Để xét hiệu ứng liên hợp ta xét phân tử đơn giản có hệ các liên kết liên hợp là butadien. Tương tự như trong phân tử êtylen, các nguyên tử cacbon trong phân tử butadien đều ở trạng thái lai hoá  $sp^2$  và hệ thống các liên kết  $\sigma$  là một hệ phẳng. Mỗi nguyên tử cacbon còn lại một orbital p thuần khiết xen phủ với nhau tạo thành 4 orbital phân tử  $\pi$  khác nhau I, II, III, IV. Các tính toán cơ lượng tử cho thấy rằng orbital phân tử IV có năng lượng thấp nhất ( $\pi$  bao trùm cả 4 nguyên tử cacbon gọi là orbital giải tỏa hay không khu trú). Hệ phân tử có orbital giải tỏa như butadien gọi là hệ liên hợp. Hệ liên hợp thường gặp  $\pi$ , p và  $\pi$ ,  $\pi$ ...

Ví dụ:



Bình thường phân tử butadien có giải tỏa như IV. Nếu thay một nguyên tử hydro ở  $CH_2$  bằng  $CH=O$  chẳng hạn thì do đặc tính phân cực sẵn có của nhóm  $CHO$  sẽ làm cho mật độ electron  $\pi$  chuyển động dịch một phần về phía nó làm cho toàn bộ phân tử bị phân cực.



Ta nói ở đây có hiệu ứng liên hợp và nhóm  $CHO$  gây hiệu ứng liên hợp (ký hiệu là C). Nhóm  $CHO$  làm chuyển dịch mật độ electron về phía nó nên có hiệu ứng liên hợp âm (-C). Ngược lại, nếu nguyên tử hay nhóm nguyên tử làm mật độ electron chuyển dịch từ phía nó đến cacbon thì nó có hiệu ứng liên hợp dương (+C).

Vậy hiệu ứng liên hợp là hiệu ứng electron truyền trên hệ liên hợp gây nên sự phân cực hệ electron  $\pi$  trên đó.

## b. Quan hệ giữa cấu tạo của nhóm thế với hiệu ứng liên hợp.

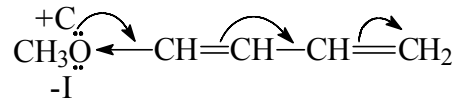
Hiệu ứng liên hợp có 3 loại:

1. Các nhóm +C: Các nhóm này nói chung đều có cặp electron chưa sử dụng hay electron dư:

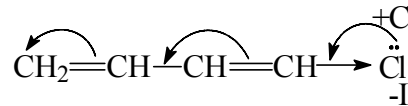


$-O^-$ ,  $-S^-$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NR_2$ ,  $-NHCOCH_3$ ,  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ .

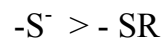
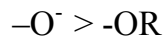
Đáng chú ý là hầu hết các nhóm có hiệu ứng  $+C$  đồng thời có hiệu ứng  $-I$  ở mức độ khác nhau. Vì vậy trong trường hợp cụ thể cần phân biệt ảnh hưởng của mỗi loại. Ví dụ:  $CH_3O-$  là nhóm đẩy electron nói chung và cả khi nói riêng về ảnh hưởng liên hợp vì  $+C > -I$ .



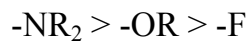
Trái lại clo là nhóm hút electron nói chung vì  $+C < -I$ .



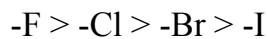
Đối với các nguyên tử hay nhóm nguyên tử có cùng hiệu ứng liên hợp  $+C$  thì: nguyên tử mang điện âm có hiệu ứng  $+C$  mạnh hơn nguyên tử tương tự không mang điện.



Trong một chu kỳ nguyên tố càng bên phải thì  $+C$  càng yếu:



Trong một phân nhóm chính lực  $+C$  giảm từ trên xuống dưới:

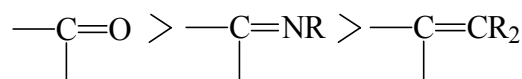


2. Các nhóm  $-C$ : Đa số các nhóm này là những nhóm không no:

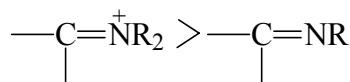


Thường các nhóm  $-C$  có cả hiệu ứng  $-I$ .

Các nhóm  $-C=Z$  có lực  $-C$  phụ thuộc vào  $Z$  (nếu  $Z$  càng ở bên phải chu kỳ thì lực  $-C$  càng lớn):

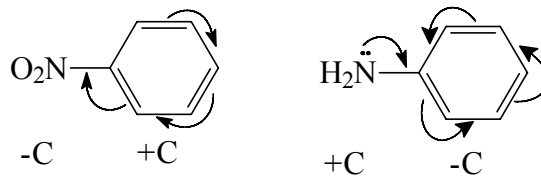


Nhóm mang điện tích dương có  $-C$  lớn hơn không mang điện:

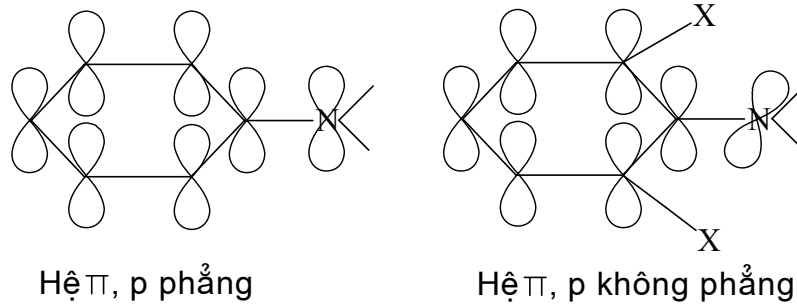


3. Các nhóm có hiệu ứng  $C$  với dấu không cố định.

Loại này thường là nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử chưa no như: vinyl, phenyl... Ví dụ: trong phân tử nitrobenzen và anilin phenyl, có thể biểu hiện hiệu ứng  $+C$  hay  $-C$  tùy theo nhóm nguyên tử gắn với phenyl là  $-NO_2$  (nhóm  $-C$ ) hay  $-NH_2$  (nhóm  $+C$ ).



Đặc điểm của hiệu ứng liên hợp: nó thay đổi tương đối ít khi kéo dài mạch các liên kết liên hợp. Hiệu ứng liên hợp chỉ có hiệu lực mạnh trên hệ liên hợp phẳng (tức là các orbital p thuần khiết phải có trục song song với nhau).

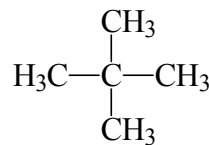


## 1.7. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP VẬT LÝ THƯỜNG DÙNG TRONG HOÁ HỌC HỮU CƠ

Để xác định công thức cấu tạo của một hợp chất hữu cơ, trong phần trước ta đã xem xét các phương pháp tinh chế các hợp chất, xác định thành phần và khối lượng các nguyên tố có trong một phân tử. Ngày nay để xác định cấu tạo của một hợp chất hữu cơ nhanh hơn và chính xác hơn, người ta dùng các phương pháp vật lý như khối phổ, quang phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân...

### 1.7.1. Khối phổ.

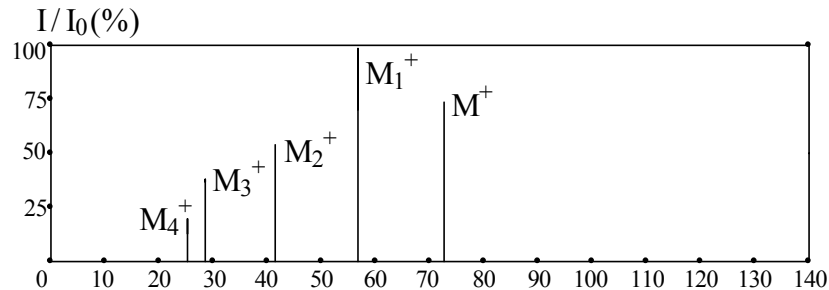
Nếu ta bắn phá phân tử của một hợp chất hữu cơ bằng một dòng electron có năng lượng trung bình (20-70 electron-vôn) thì các phân tử sẽ bị ion hoá và phá vỡ thành nhiều mảnh khác nhau, trong đó có một số mảnh là ion dương. Tỷ lệ khối lượng của mỗi loại ion với điện tích ( $m/e$ ) chính là khối lượng của ion. Ví dụ nếu ta bắn phá phân tử neopentan:



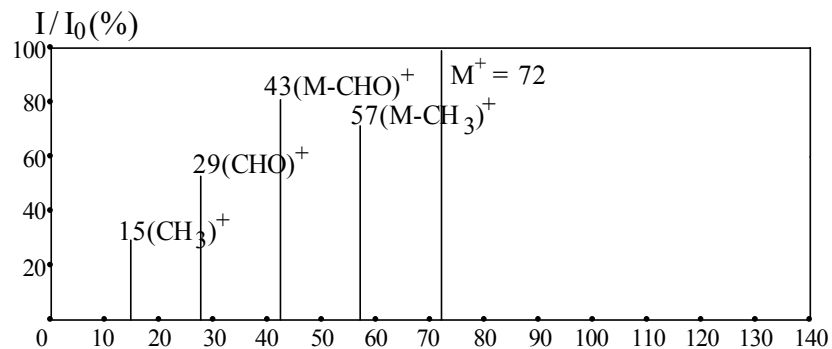
	$\text{M}^+(\text{C}_5\text{H}_{12})^+$	$\text{M}_1^+(\text{C}_4\text{H}_9)^+$	$\text{M}_2^+(\text{C}_3\text{H}_5)^+$	$\text{M}_3^+(\text{C}_2\text{H}_5)^+$	$\text{M}_4^+(\text{C}_2\text{H}_3)^+ \dots$
$m/e$	72	57	41	29	27

Nếu cho dòng các ion dương này vào một từ trường hướng vuông góc với hướng của từ trường thì các ion có tỷ lệ  $m/e$  khác nhau nên dưới tác dụng của từ trường sẽ bị lệch đi khỏi hướng ban đầu những quỹ đạo khác nhau. Tín hiệu thay đổi này của các ion sẽ được một bộ phận ghi tự động ghi lại và cho ta phổ khối lượng của hợp chất cần xác định mà trong đó mỗi

loại ion sẽ được thể hiện bằng một pic riêng biệt có cường độ ứng với đại lượng  $m/e$ . Pic cơ bản có cường độ tương đối lớn nhất  $M^+$  tương ứng với phân tử lượng của phân tử. Tuy nhiên nhiều khi pic  $M^+$  là một pic có cường độ tương đối yếu. Ví dụ khối phổ của nêopentan,  $M^+$  ứng với phân tử lượng của phân tử có cường độ tương đối yếu, còn  $M^+$  ứng với phân tử lượng của butandêhyt có cường độ tương đối lớn nhất.



Phổ khối lượng của nêopentan

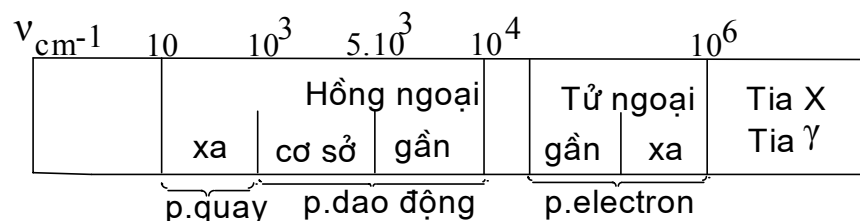


Phổ khối lượng của butandêhyt

### 1.7.2. Quang phổ hấp phụ.

#### a. Quang phổ điện từ.

Chúng ta đã biết một số bức xạ điện từ như ánh sáng thường, ánh sáng cực tím, hồng ngoại, tia Rongen, sóng radiô...

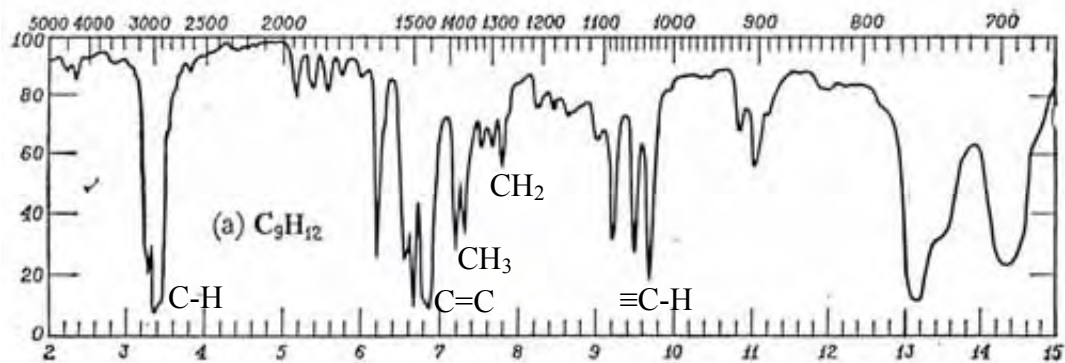


Tất cả các loại sóng trên đây đều có một tốc độ truyền sóng là  $3 \cdot 10^{10}$  cm/s và tần số  $\nu = c/\lambda$  trong đó  $c$  là tốc độ truyền sóng,  $\lambda$  là độ dài sóng (cm).

Khi một chùm tia sóng điện từ gặp phải một vật nào đó thì nó có thể xuyên qua, cũng có thể bị hấp thụ lại phụ thuộc vào tần số của sóng và cấu tạo của vật thể. Ta biết rằng, bức xạ điện từ là một dạng năng lượng, do đó khi phân tử hấp thụ bức xạ điện từ thì nó đã được cung cấp thêm một năng lượng  $\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda$ .



C-C	Ankin	2100-2260
C-O	Andêhyt, xêton	1690-1760
O-H	Ancol	3610-3640



### 1.7.3. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (CTN).

Hạt của một số nguyên tử giống như electron có spin. Theo tính toán của cơ học lượng tử thì số spin của hạt nhân nguyên tử có thể phân thành:

$I=0$	$^{12}\text{C}$ , $^{16}\text{O}$ , $^{28}\text{Si}$ ...
$I=1/2$	$^1\text{H}$ , $^3\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{31}\text{P}$ ...
$I=1$	$^2\text{H}$ , $^{14}\text{N}$
$I=3/2$	$^1\text{B}$ , $^{35}\text{Cl}$ , $^{37}\text{Cl}$ ...

$I=$  có những giá trị cao hơn.

Vì các hạt nhân nguyên tử là những phần mang điện tích nên những hạt nhân có  $I \neq 0$  khi quay quanh trục của nó sẽ sinh ra một mômen từ  $\mu$ . Các hạt nhân có mômen từ  $I=0$  không có tín hiệu cộng hưởng từ nhân. Các hạt nhân có  $I > 1/2$  cho các tín hiệu cộng hưởng từ nhân rất phức tạp nên ít sử dụng. Chỉ có các hạt nhân có  $I=1/2$  thuận tiện cho CTN. Đặc biệt trong hoá học hữu, thường sử dụng phổ cộng hưởng từ hạt nhân của proton (CTP) vì proton có hầu hết trong các hợp chất hữu cơ.

Nếu đặt proton trong từ trường  $H_0$ , theo định luật cơ học lượng tử mômen từ của proton có thể có  $2I+1$  định hướng, tức là  $2 \cdot 1/2 + 1 = 2$ :

- Một định hướng theo từ trường  $H_0$  ( $m = +1/2$ )
- Một định hướng đối lập với từ trường  $H_0$  ( $m = -1/2$ )

Điều đó có nghĩa là proton trong từ trường  $H_0$  được xếp trên 2 mức năng lượng:  $E_1 = +\mu \cdot H_0$   $E_2 = -\mu \cdot H_0$

Như vậy để chuyển hướng đối lập với từ trường theo hướng với từ trường cần phải có một năng lượng  $\Delta E = E_1 - E_2 = 2\mu \cdot H_0$ .

Thay  $\mu = \gamma h / 4\pi$  (trong đó  $\gamma$  hằng số đặc trưng cho mọi hạt nhân,  $h$  là hằng số Planck).

Ta có:  $\Delta E = \gamma h H_0 / 2\pi$  ( $\Delta E$  chỉ phụ thuộc vào  $H_0$ )

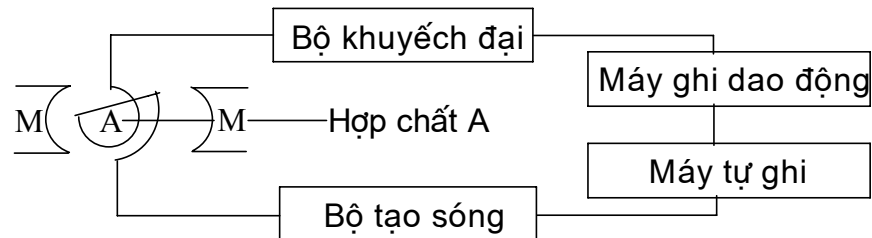
Mặt khác theo định luật hấp thụ, sự cộng hưởng chỉ xảy ra khi:

$$\Delta E = h\nu$$

Suy ra:  $h\nu = \gamma h H_0 / 2\pi$  do đó  $\nu = \gamma H_0 / 2\pi$

$\nu$  là tần số mà tại đó xảy ra cộng hưởng.

Nguyên tắc hoạt động của một máy CHP như sau:

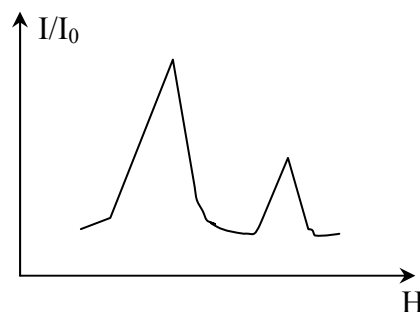


Trong thực tế có thể thu nhận phổ CHP bằng hai cách:

- 1- Cố định từ trường  $H_0$  và làm thay đổi tần số  $\nu$  của trường điện từ.
- 2- Cố định tần số  $\nu$  và làm thay đổi  $H_0$  (phương pháp này thường hay sử dụng hơn).

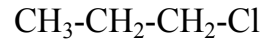
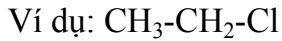
Nếu tất cả xảy ra đơn giản như trình bày trên đây thì tất cả mọi proton của các phân tử của các chất hữu cơ đều hấp thụ ở một  $H_0$  nhất định và phổ cộng hưởng proton chỉ có một vạch. Nhưng để đạt được một cường độ  $H_0$  (cường độ hiệu dụng) thì do mật độ điện tích bao quanh các proton khác nhau nên cần phải tác dụng lên mỗi một proton một từ trường  $H$  (cường độ tác dụng) khác nhau.

Như vậy ở một tần số  $\nu$  xác định các proton đều hấp thụ ở một cường độ hiệu dụng như nhau nhưng khác nhau về cường độ tác dụng  $H$ . Chính sự khác nhau này cho phép thu nhận phổ CHP thành những dãy pic hấp thụ đặc trưng cho sự bao bọc của các electron xung quanh proton.



Phổ CHP cho ta thông tin cần thiết để xác định cấu tạo của phân tử sau đây:

- 1- Số lượng các tín hiệu cộng hưởng chỉ ra có bao nhiêu loại proton khác nhau trong phân tử.



a b

a b a

a b c

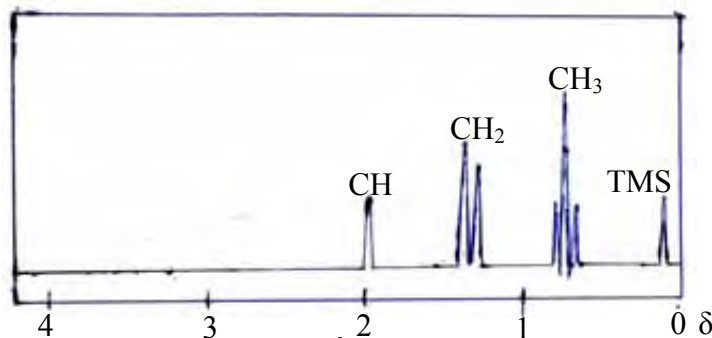
(2 tín hiệu)

(2 tín hiệu)

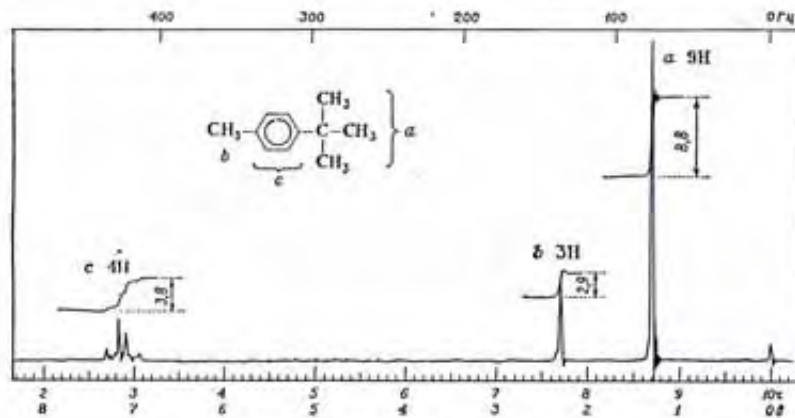
(3 tín hiệu)

2- Vị trí tín hiệu cộng hưởng chỉ ra thông tin về sự bao bọc của electron xung quanh proton. Vị trí này được đánh giá bằng khoảng cách giữa tín hiệu của những nhóm hạt nhân được khảo sát và tín hiệu của chất làm chuẩn. Đại lượng đó được gọi là độ chuyển dịch hoá học. Độ chuyển dịch hoá học được đo bằng đơn vị phần triệu (pt). Chất làm chuẩn thường chọn là tetramêtylsilan (TMS) vì TMS chỉ có một vạch hẹp và vạch này ở xa các tín hiệu cộng hưởng proton khác. Hiện nay trong hoá học tồn tại hai loại thang đo đo độ chuyển dịch hoá học  $\delta$  và  $\tau$  liên hệ với nhau theo  $\tau = 10 + \delta$

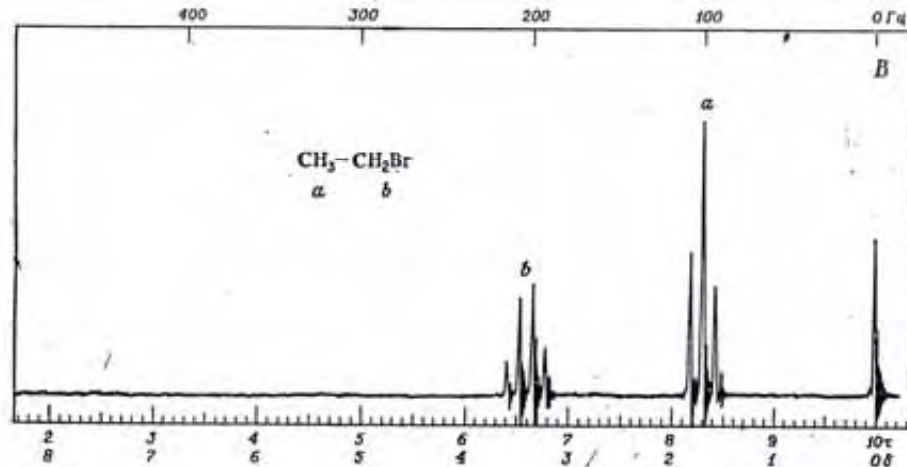
Trong ví dụ dưới đây độ chuyển dịch hoá học của  $-\text{CH}_3$  là 0,9pt;  $-\text{CH}_2$  là 1,3pt;  $-\text{CH}$  là 1,5pt được viết như sau: phổ CHP,  $\delta$ , pt. 0,9( $\text{CH}_3$ ); 1,3( $\text{CH}_2$ ); 1,5( $\text{CH}$ ).



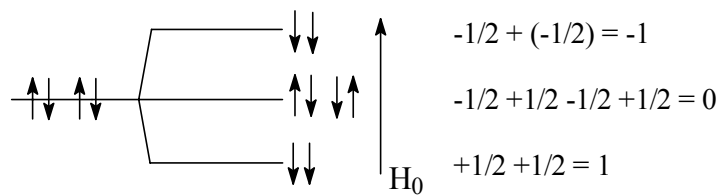
3- Cường độ (diện tích của pic) chỉ ra số lượng của proton mỗi loại trong phân tử. Thường cường độ này được chỉ ra trên phổ CHP bằng đường bậc thang và mỗi bậc của nó tỷ lệ với diện tích của tín hiệu. Ví dụ trong phổ CHP của p-tecbutyltoluen sau đây có số lượng proton a là 9 tương ứng với 18mm, proton b là 3 tương ứng với 6mm, proton c là 4 tương ứng với 8mm.



4- Sự phân chia tín hiệu thành các vạch chỉ ra ảnh hưởng của các proton xung quanh đến proton khảo sát do sự tương tác spin-spin. Ví dụ trong phổ CHP của etylbromua tín hiệu cộng hưởng của nhóm CH<sub>3</sub> là 3 vạch, còn của CH<sub>2</sub> là 4 vạch.

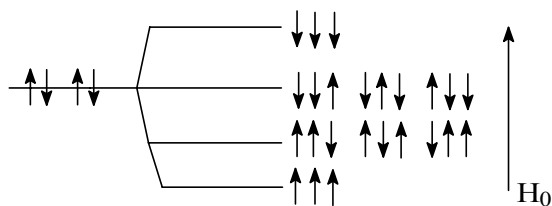


Xét nhóm CH<sub>3</sub> ta thấy proton của nó bị ảnh hưởng bởi nhóm CH<sub>2</sub>. Trong từ trường proton CH<sub>2</sub> có thể định hướng:



Do ảnh hưởng của proton CH<sub>2</sub> như trên nên proton nhóm CH<sub>3</sub> bị phân thành 3 vạch theo tỷ lệ 1:2:1.

Xét proton CH<sub>2</sub> ta thấy nó bị ảnh hưởng của nhóm CH<sub>3</sub>. Trong từ trường của CH<sub>3</sub> nó có thể định hướng:



Do ảnh hưởng của nhóm CH<sub>3</sub> nên proton của nhóm CH<sub>2</sub> bị phân thành 4 vạch theo tỷ lệ 1:3:3:1.

Khoảng cách giữa các vạch kề nhau của một tập hợp được đo bằng Hz gọi là hằng số tương tác spin-spin J. Hằng số này đặc trưng cho sự tương tác giữa các nhóm nguyên tử trong phổ CHP.



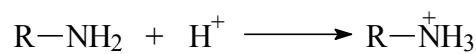
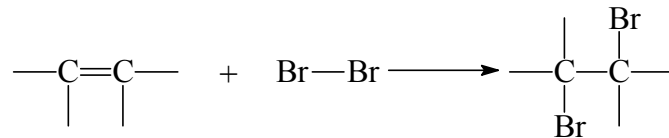
## 1.8. PHÂN LOẠI CÁC PHẢN ỨNG TRONG HOÁ HỌC HỮU CƠ.

Các phản ứng hữu cơ phân loại bằng nhiều cách khác nhau: theo tiến trình phản ứng, theo phương thức sắp xếp lại liên kết và theo số các phân tử tham gia vào bước quyết định tốc độ phản ứng.

## 1.8.1. Theo tiến trình phản ứng.

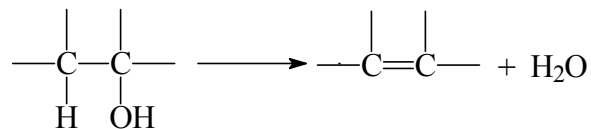
## a. Các phản ứng cộng hợp (kí hiệu là A từ chữ addition tức là cộng hợp).

Ví dụ:



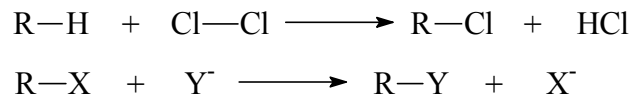
## b. Các phản ứng tách loại (ký hiệu là E từ chữ Elimination tức là tách)

Ví dụ:



## c. Các phản ứng thế (ký hiệu là S từ chữ Substitution tức là thế).

Ví dụ:

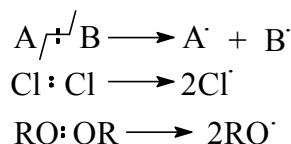


## 1.8.2. Theo phương thức sắp xếp lại liên kết.

## a. Các phản ứng gốc.

Đây là loại phản ứng mà trong đó ở một số giai đoạn của phản ứng đã xuất hiện những sản phẩm (hay sản phẩm trung gian) có một điện tử không liên kết. Thường các gốc tự do được tạo thành do sự phân cắt đồng ly.

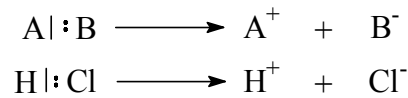
Ví dụ:



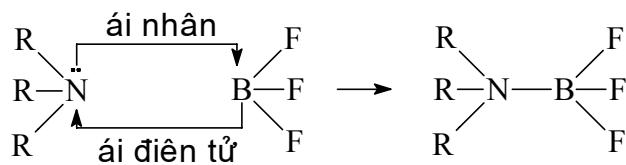
## b. Các phản ứng phân cực hay phản ứng ion.

Trong những phản ứng này các liên kết được tách ra hay tạo thành bằng một cách bất đối xứng, tức là cặp liên kết được một bên giữ lại hoặc do một bên của liên kết mang đi. Thường cặp liên kết điện tử được tạo thành do sự phân cắt dị ly.

Ví dụ:



Ta phân biệt những phản ứng ái nhân N (Nucleophin) và những phản ứng ái điện tử E (Electrophin). Theo qui định bao giờ cũng căn cứ vào tác nhân phản ứng (reagent) để xác định xem một phản ứng là ái nhân hay ái điện tử. Nhưng cũng giống như phản ứng Ôxi hoá- khử ái nhân và ái điện tử là hai mặt của một quá trình gắn bó với nhau cho nên nhiều khi gọi một cấu tử tham gia phản ứng là tác nhân hay là hợp chất (substrat) chỉ là điều kiện tùy ý. Thường thì chất có cấu trúc ít phức tạp là tác nhân, còn chất có cấu trúc phức tạp là chất nền. Ví dụ trong phản ứng cộng triankylamin với boriflorua thì triankylamin là tác nhân ái nhân còn boriflorua là tác nhân ái điện tử.



Các tác nhân ái nhân thường là:

- Các ion có điện tích âm, các hợp chất có cặp điện tử tự do, các hợp chất có liên kết bội hoặc các hợp chất thơm.

Các tác nhân ái điện tử thường là:

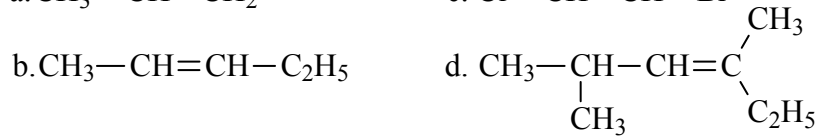
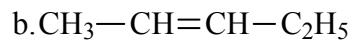
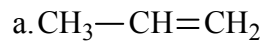
- Các ion có điện tích dương, các hợp chất có vỏ điện tử chưa hoàn chỉnh (Axit Liut), các hợp chất axetylen, các hợp chất có nhóm cacbonyl, các halogen.

1.8.3 Theo số các phân tử tham gia bước quyết định tốc độ phản ứng.

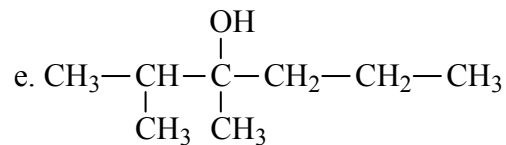
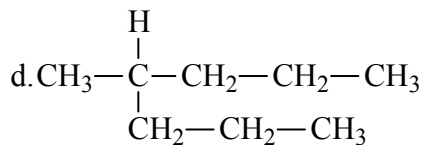
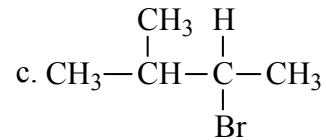
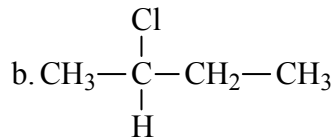
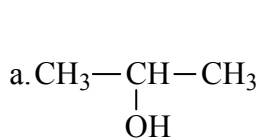
- 1, Các phản ứng đơn phân tử
- 2, Các phản ứng lưỡng phân tử
- 3, Các phản ứng có số phân tử cao hơn

## CÂU HỎI ÔN TẬP VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 1

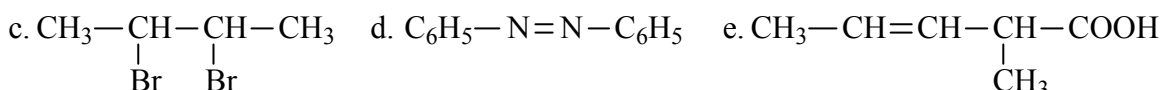
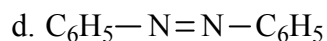
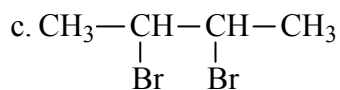
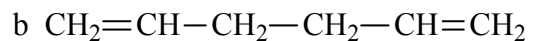
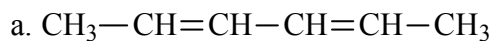
- 1.1. Bản chất và đặc điểm liên kết cộng hóa trị.  
 1.2. Định nghĩa hiện tượng đồng phân lập thể, phân loại đồng phân lập thể  
 1.3. Điều kiện cần và đủ để có đồng phân hình học. Cách gọi tên các đồng phân hình học.  
 1.4. Điều kiện cần và đủ để có đồng phân quang học. Cách gọi tên các đồng phân quang học.  
 1.5. Bản chất và đặc điểm của hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng liên hợp.  
 1.6. Viết công thức các đồng phân hình học có thể có và gọi tên các đồng phân đó, ứng với các công thức cấu tạo sau:



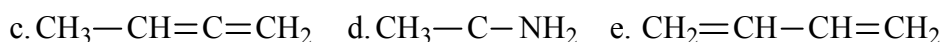
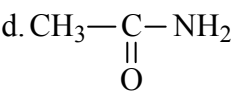
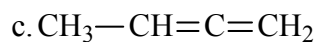
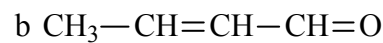
- 1.7. Trong các hợp chất sau, hợp chất nào có tính quang hoạt.



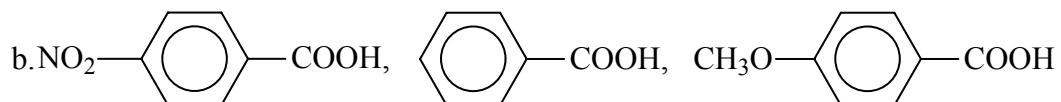
- 1.8. Viết công thức các đồng phân lập thể của các hợp chất sau đây và cho biết loại đồng phân.



- 1.9. Trong các hợp chất sau, hợp chất nào có hiệu ứng liên hợp.



- 1.10. Sắp xếp các hợp chất sau theo thứ tự tăng dần tính axit.



**TÀI LIỆU THAM KHẢO CỦA BÀI TẬP CHƯƠNG 1**

- [1]. **Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Hữu Tính, Nguyễn Huy Ngọc, Lê Khắc Tích**, *Bài tập hóa học hữu cơ*.
- [2]. **Ngô thị Thuận**, *Bài tập hóa học hữu cơ* (2008), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [3]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở lý thuyết hóa hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [4]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở hóa học hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [5]. **Nguyễn thị Bích Tuyết** (1995), *Giáo trình hóa hữu cơ*, Huế.

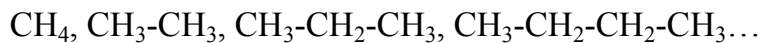
HYDRÔCACBON NO  
(ANKAN)

Các hợp chất hữu cơ chỉ có chứa 2 nguyên tố hydro và cacbon được gọi là hydrocacbon. Dựa vào sự cấu tạo khác nhau, các hydrocacbon được chia làm hai loại chính: hợp chất không thơm và hợp chất thơm. Các hợp chất không thơm được chia thành ankan, anken, ankin và các hợp chất mạch vòng tương ứng của chúng (xyclôankan, xyclôanken, xiclôankin).

## 2.1. Dãy đồng đẳng, đồng phân.

Hợp chất đơn giản nhất của ankan là  $\text{CH}_4$ . Nó có cấu tạo tứ diện (nguyên tử cacbon có orbital lai tạo  $\text{sp}^3$ , góc liên kết là  $109^\circ 28'$ , độ dài liên kết là  $1,09 \text{ \AA}$ ).

Các hợp chất tiếp theo là êtan, prôpan, butan... gọi là các hợp chất đồng đẳng của ankan:



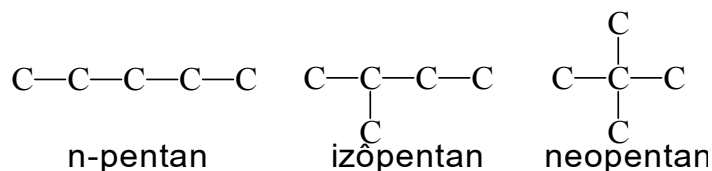
Dãy hợp chất mà trong đó thành phần phân tử của hợp chất tiếp theo khác với thành phần phân tử của hợp chất trước đó một đơn vị cấu tạo nhất định gọi là dãy đồng đẳng. Các hợp chất của dãy gọi là chất đồng đẳng.

Như vậy các hợp chất ankan tạo thành dãy đồng đẳng ankan mà trong đó hai hợp chất kề nhau khác nhau bởi một đơn vị cấu tạo là  $\text{CH}_2$ . Từ đó ta suy ra công thức tổng quát của ankan là:  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .

Cùng với sự tăng lên của số lượng nguyên tử cacbon trong phân tử sẽ làm tăng số lượng những khả năng phân bố khác nhau của các nguyên tử cacbon dẫn đến sự tạo thành các đồng phân khác nhau.

Ví dụ: pentan có 3 đồng phân, hexan có 5 đồng phân, heptan có 9 đồng phân, đêcan có 75 đồng phân, êkôzan ( $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ) có 366.319 đồng phân.

Pentan ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ )



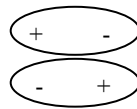
## 2.2. Danh pháp

Các hydrocacbon được gọi tên theo các danh pháp như đã trình bày ở phần đại cương (1.1.5).

## 2.3. Tính chất vật lý.

Lực liên kết phân tử gồm 2 loại: lực tác dụng lưỡng cực và lực Van-đéc-van.

Lực tác dụng lưỡng cực được gây ra bởi sự hút nhau của đầu mang điện tích dương của phân tử phân cực này với đầu âm của phân tử kia. (ví dụ như trong phân tử HCl).

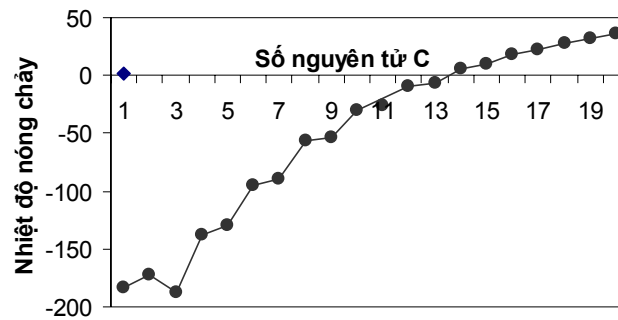


Trong trường hợp hợp chất không phân cực, sự phân bố của điện tích là đối xứng (ví dụ  $\text{CH}_4$ ) do đó tổng các mômen phân cực bằng 0. Nhưng mặt khác điện tích luôn luôn chuyển động, vì vậy ở một thời điểm xác định nào đó sự phân bố của chúng thay đổi do đó làm xuất hiện một sự phân cực nhỏ. Chính sự phân cực tức thời này làm ảnh hưởng đến sự phân bố của các điện tử trong phân tử  $\text{CH}_4$  khác. Kết quả làm phân tử phân cực cảm ứng. Sự phân cực này tạo ra lực liên kết các phân tử lại với nhau. Lực đó chính là lực Van-đơ-van. Lực này có hiệu lực trong một khoảng cách ngắn và chỉ giữa các phân tử tiếp xúc với nhau, tức là giữa các bề mặt của các phân tử. Vì vậy phân tử càng lớn, tức là bề mặt của các phân tử càng lớn thì lực đó càng mạnh. Thực nghiệm đã chứng minh rằng, nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của ankan tăng theo chiều tăng của số nguyên tử cacbon có trong phân tử.

Bảng tính chất vật lý của một số ankan.

Hợp chất	Công thức phân tử	$t_{nc}^0$	$t_s^0$	$d_{g/ml}$
Mêtan	$\text{CH}_4$	-183	-162	
Êtan	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	-172	-88,5	
Prôpan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-187	-42	
n-butan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-138	0	
n-pentan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-135	36	0,625
n-hecxan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-95	69	0,659
n-heptan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-90	89	0,684
n-octan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	-57	126	0,703
n-nonan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-54	151	0,718
n-đêkan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	-31	174	0,730

Nếu biểu diễn sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy của các hydrôcacbon no mạch thẳng vào số nguyên tử cacbon có trong phân tử thì ta sẽ thu được đồ thị hình răng cưa.



Theo quy tắc kinh nghiệm, trừ một số ankan thấp nếu mạch của phân tử tăng thêm một nguyên tử cacbon thì nhiệt độ sôi của ankan tăng lên 20-30<sup>0</sup>C.

Trên thực tế 4 ankan đầu là những chất khí, 13 ankan tiếp theo (từ C<sub>5</sub> đến C<sub>17</sub>) là chất lỏng, từ ankan C<sub>18</sub> trở đi là chất rắn.

Ankan không phân cực nên tan tốt trong dung môi không phân cực.

Tỷ trọng của các ankan tăng lên khi phân tử lượng tăng nhưng không quá 0,8 g/ml. Điều đó có nghĩa là ankan nhẹ hơn nước.

## 2.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ.

Thường các phương pháp điều chế các hợp chất hữu cơ được chia làm 2 loại: phương pháp công nghiệp và phương pháp phòng thí nghiệm. Hai phương pháp này có những điểm khác nhau sau đây:

Phương pháp công nghiệp thường thu nhận một khối lượng hợp chất lớn với giá thấp trong khi đó phòng thí nghiệm cần tổng hợp một vài trăm gam, một vài gam hoặc ít hơn, không quan tâm đến giá cả và thời gian cần thiết để tổng hợp.

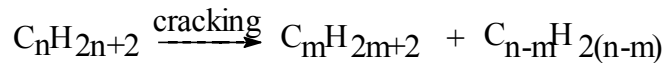
Phương pháp công nghiệp sử dụng các hợp chất không chỉ dạng tinh khiết mà cả dạng hỗn hợp nhiều chất, còn trong phòng thí nghiệm luôn luôn đòi hỏi phải ở dạng tinh khiết.

Phương pháp công nghiệp thường chọn cách thu nhận hợp chất sao cho thuận lợi về việc vận dụng các dây chuyền công nghệ và thiết bị. Vì vậy thường phương pháp công nghiệp chỉ có ý nghĩa với cách thu nhận một hợp chất nhất định. Trái lại phương pháp phòng thí nghiệm quan tâm đến việc sử dụng cho cả một loạt hợp chất cùng loại với nhau.

### 2.4.1. Phương pháp công nghiệp.

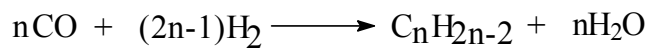
a. Nguồn thu nhận chính của ankan là dầu mỏ và khí thiên nhiên. Sự thổi rữa hàng triệu năm của các tầng địa chất đã chuyển hoá các hợp chất hữu cơ phức tạp của động thực vật thành hỗn hợp ankan có thành phần từ 1 đến 30, 40 nguyên tử cacbon. Thường khí thiên nhiên chỉ chứa những ankan nhẹ (có phân tử lượng nhỏ) chủ yếu là CH<sub>4</sub>. Dầu mỏ có thành phần ankan phức tạp hơn. Bằng phương pháp chưng cất dầu mỏ, người ta tách các loại ankan ra khỏi nhau, được ứng dụng rộng rãi trong đời sống, công nghiệp. Các ankan là chất khí được sử dụng làm

nhiên liệu đốt. Các ankan là chất lỏng được sử dụng làm nhiên liệu cho động cơ đốt trong, các ankan cao hơn dạng dầu (huile) dùng bôi trơn. Các ankan rắn như parafin dùng làm nến...



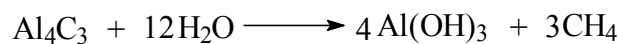
b. Phương pháp tổng hợp từ ôxyt cacbon CO.

Cho hỗn hợp ôxyt cacbon với hydro ở nhiệt độ 250°C và áp suất thường đi qua xúc tác kim loại hay Co.

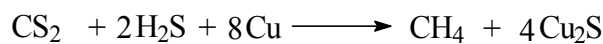


2.4.2. Phương pháp phòng thí nghiệm.

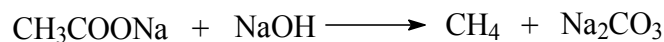
a. Tổng hợp metan từ cacbua nhôm.



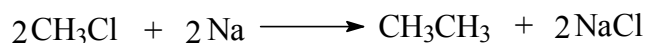
Từ sunfua cacbon



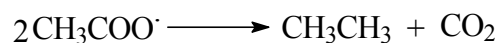
Từ axetat natri (phương pháp kiềm nóng chảy)



b. Tổng hợp êtan: phản ứng Vuyéc.

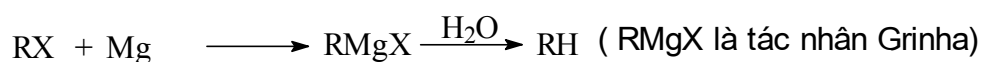


Phản ứng Kônbe: điện phân muối axetat. Tại anốt anion  $CH_3COO^-$  bị phóng điện tích thành radical  $CH_3COO^\cdot$  và bị phân huỷ thành  $CO_2$  và êtan.

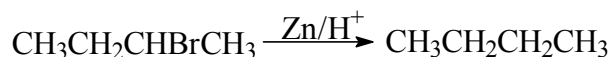
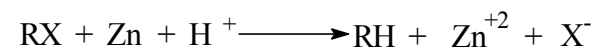


c. Tổng hợp các ankan cao hơn.

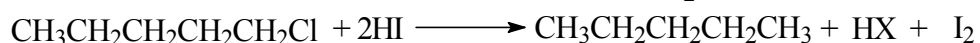
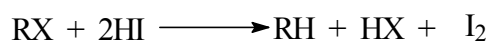
Khử hoá các dẫn xuất ankyhalogenua.



Khử bằng kim loại trong môi trường axit.

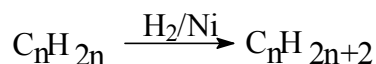


Khử bằng axit iodic ở nhiệt độ cao.





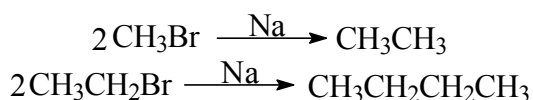
d. Hydrô hoá anken.



Trong tất cả các phương pháp trên đây, phương pháp hydrô hoá các anken có ý nghĩa nhất vì: phản ứng tiến hành đơn giản (khuấy trộn một anken với hydrô ở một áp suất vừa phải và một lượng xúc tác nhỏ, ta sẽ thu được một ankan có khung cacbon giống như anken ban đầu). Mặt khác nguồn nguyên liệu anken rẻ, dễ thu nhận bằng nhiều phương pháp khác nhau.

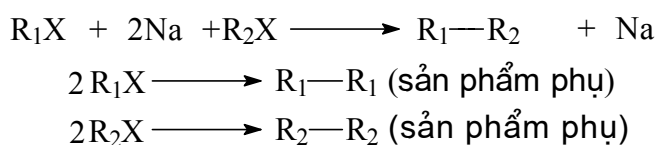
Khử hoá các ankyhalogenua bằng tác nhân Grinha là phản ứng thế trực tiếp nguyên tử halogen bằng hydrô. Ankan thu được cũng giữ nguyên khung cacbon ban đầu. Đây cũng là phương pháp có ý nghĩa thực tế lớn vì các alkylhalogenua dễ dàng thu nhận từ các hợp chất khác. Tuy nhiên trong trường hợp yêu cầu điều chế một chất nào đó mà có thể sử dụng được cả 2 phương pháp thì nên chọn phương pháp hydrô hoá anken vì nó đơn giản hơn và có hiệu suất phản ứng cao hơn. Phản ứng Vuyêc chỉ có ý nghĩa dùng để điều chế các ankan đối xứng.

Ví dụ:

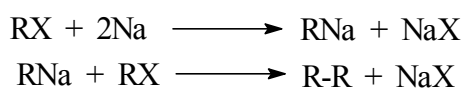


Trong trường hợp dùng để điều chế cacbon bất đối xứng thì phản ứng Vuyêc ít có ý nghĩa vì tạo thành một hỗn hợp sản phẩm do đó làm tăng thêm khối lượng chất ban đầu và làm phức tạp quá trình tách sản phẩm.

Ví dụ:



Cơ chế của phản ứng Vuyêc cho đến nay vẫn chưa được chứng minh nhưng trong đó có hai giai đoạn cơ bản là:

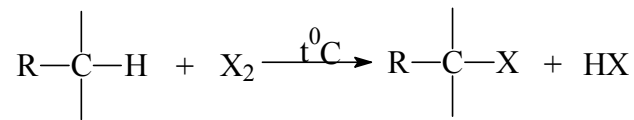


## 2.5. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC.

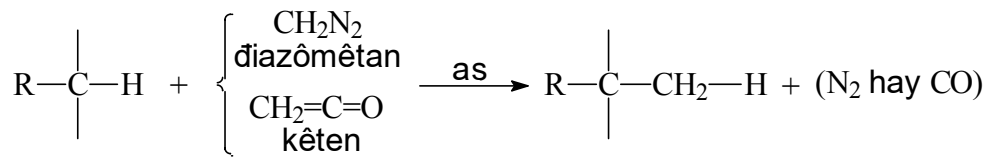
Ankan trước đây gọi là parafin (từ chữ latin parumaffinis tức là ái lực hoá học yếu) đã nói lên rằng khả năng phản ứng của chúng yếu. Ankan không có khả năng kết hợp với hydrô nên được gọi là hydrôcacbon no. Ankan không phản ứng trực tiếp với clo, brom ở điều kiện thường, chỉ bị oxy hoá bởi các tác nhân oxy hóa mạnh ở nhiệt độ cao như  $KMnO_4$ .

Các phản ứng của ankan.

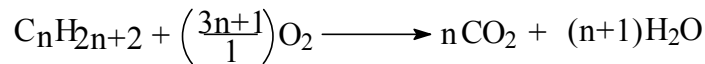
1- Phản ứng halogen hóa.



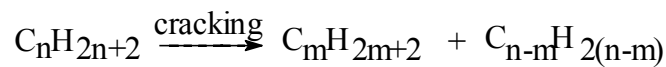
3- Phản ứng với điazômêtan và kêtên.



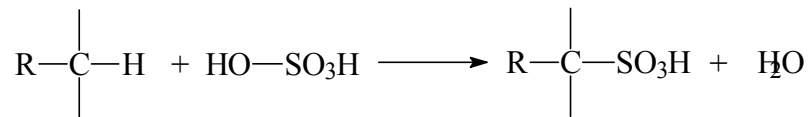
3- Phản ứng đốt cháy.



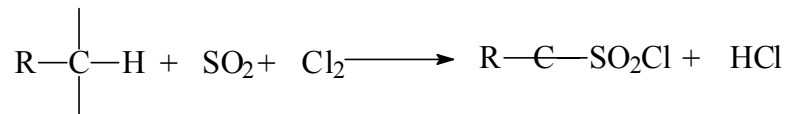
4- Phản ứng cracking.



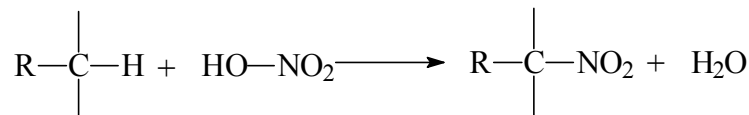
5- Phản ứng sunfôníc hoá:



6- Phản ứng sunfôclo hoá:



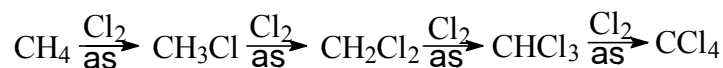
7- Phản ứng nitrô hoá:



2.5.1. Phản ứng halogen hoá.

a. Trước hết ta nghiên cứu phản ứng clo hoá mêtan.

Hỗn hợp khí mêtan và clo dưới tác dụng của ánh sáng hoặc nhiệt độ (250-400<sup>0</sup>C) thì chúng sẽ tác dụng mãnh liệt với nhau tạo thành phân tử mêtylclorua. Mêtylclorua có thể tiếp tục tham gia phản ứng clo hoá tạo thành mêtylenclorua. Phản ứng có thể tiếp tục xảy ra và tạo thành triclômêtan (clorofoc) hoặc têtraclômêtan (cacbon têtraclorua).

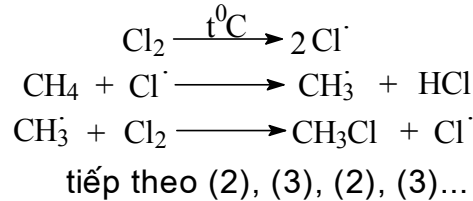


Vì vậy để hiểu rõ phản ứng ta phải làm sáng tỏ mấy vấn đề sau:

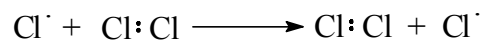
Mêtan và clo không tác dụng với nhau trong bóng tối ở nhiệt độ thường. Phản ứng dễ dàng xảy ra trong bóng tối ở nhiệt độ 250<sup>0</sup>C hoặc ở nhiệt độ thường khi được chiếu sáng. Nếu phản ứng được khơi mào bằng ánh sáng thì có hàng ngàn phân tử mêtylclorua được tạo thành

khi phản ứng hấp thụ một photon ánh sáng. Khi có một lượng nhỏ oxy sẽ làm giảm tốc độ phản ứng đi một thời gian. Thời gian này phụ thuộc vào lượng oxy có trong phản ứng.

Để giải thích phù hợp với các vấn đề đặt ra trên đây, người ta đã đề nghị một cơ chế tổng quát cho phản ứng clo hoá metan như sau:



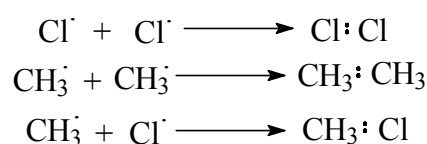
Quá trình viết phản ứng hoá học theo từng giai đoạn xảy ra gọi là cơ chế phản ứng. Loại cơ chế trên đây gọi là cơ chế gốc. Ở giai đoạn (1) xảy ra sự phá vỡ phân tử clo thành các gốc tự do cần một năng lượng để phá vỡ liên kết. Năng lượng đó được cung cấp bằng sự đun nóng hoặc chiếu sáng. Gốc tự do  $\text{Cl}^\cdot$  cũng giống như các gốc tự do khác có khả năng phản ứng rất mạnh và do đó nó tìm cách kết hợp với một electron để làm đầy lớp 8 điện tử của mình. Để đạt được điều đó gốc  $\text{Cl}^\cdot$  cần phải va chạm với các nguyên tử hoặc các phân tử khác. Sự va chạm với các gốc tự do  $\text{Cl}^\cdot$  khác có xác suất rất nhỏ vì rằng nồng độ của chúng tạo thành ở một thời điểm bất kỳ rất ít. Sự va chạm với phân tử clo chỉ dẫn đến sự thay đổi một gốc tự do này bằng một gốc tự do khác mà thôi.



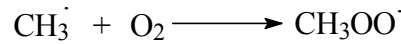
Vì vậy chỉ có sự va chạm với phân tử metan mới dẫn đến việc tạo thành một gốc tự do mới (giai đoạn 2).

Gốc methyl  $\text{CH}_3^\cdot$  mới sinh ra cũng tương tự như gốc clo trước đây tìm cách làm đầy lớp 8 điện tử của mình bằng sự va chạm với các phân tử hoặc nguyên tử khác. Sự va chạm cũng chỉ có ý nghĩa với phân tử clo vì mới tạo thành methylclorua và  $\text{Cl}^\cdot$  (giai đoạn 3). Gốc tự do clo mới sinh ra này lại tham gia vào phản ứng (2), tiếp theo là phản ứng (3). Quá trình này được lặp đi lặp lại nhiều lần tạo thành nhiều phân tử methylclorua.

Tuy nhiên các phân tử trên đây xảy ra không phải là vĩnh cửu vì rằng tuy sự va chạm của các gốc tự do với nhau rất ít nhưng vẫn có thể xảy ra và do đó dẫn đến sự mất đi các gốc tự do:



Nếu trong phản ứng có mặt oxy thì:



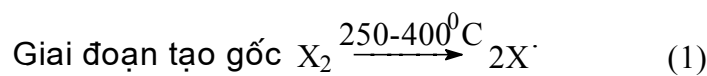
Gốc tự do  $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$  Có khả năng phản ứng thấp hơn nhiều so với gốc  $\text{CH}_3\cdot$  nên làm cho tốc độ phản ứng chậm lại. Hợp chất có khả năng làm cho phản ứng bị chậm lại hoặc làm dừng phản ứng ngay cả khi với một lượng rất nhỏ gọi là chất ức chế. Trong ví dụ trên đây oxy là chất ức chế  $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$  là gốc ức chế.

Điều cuối cùng chúng ta cần phải giải thích là tại sao thu được một hỗn hợp nhiều sản phẩm và có thể khống chế phản ứng để thu được một sản phẩm duy nhất là methylclorua hay không?

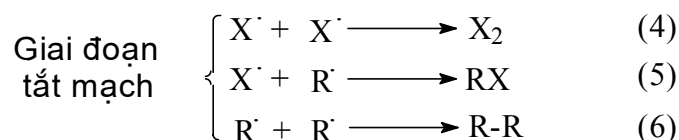
Ở thời gian đầu của phản ứng, metan tác dụng với clo tạo thành methylclorua (I). Theo thời gian khối lượng metan bớt dần và methylclorua tăng lên do đó methylclorua sẽ tham gia cạnh tranh với metan trong phản ứng clo hoá. Khi nồng độ của methylclorua lớn hơn nồng độ metan thì clo sẽ tác dụng nhiều hơn với methylclorua, II trở thành chủ yếu. Tương tự như vậy sẽ xảy ra các phản ứng III, IV. Vì vậy sản phẩm của phản ứng là một hỗn hợp 4 dẫn xuất ankyhalogenua. Có thể khống chế để phản ứng chỉ tạo ra một sản phẩm chủ yếu là methylclorua bằng cách cho dư metan. Trong trường hợp này lượng metan luôn luôn nhiều hơn methylclorua và do đó sẽ hạn chế được phản ứng II.

#### b. Phản ứng dây chuyền.

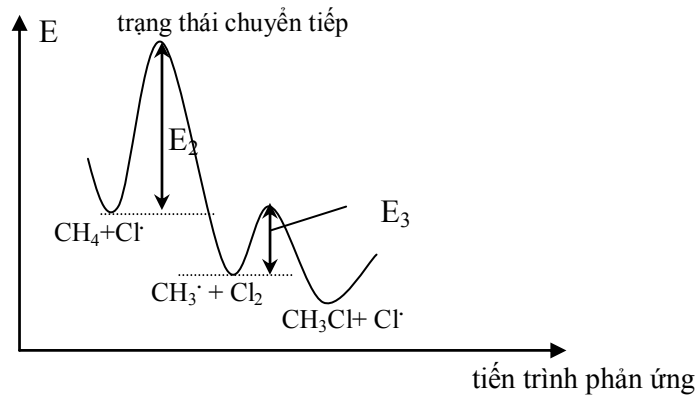
Phản ứng giữa metan và clo trên đây người ta gọi là phản ứng dây chuyền tức là phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn mà trong đó giai đoạn này làm sinh ra những trung tâm có khả năng phản ứng mạnh để gây ra phản ứng của giai đoạn tiếp theo. Đây cũng là phản ứng đặc trưng cho các hợp chất ankan nói chung.



tiếp theo (1), (2), (3)...

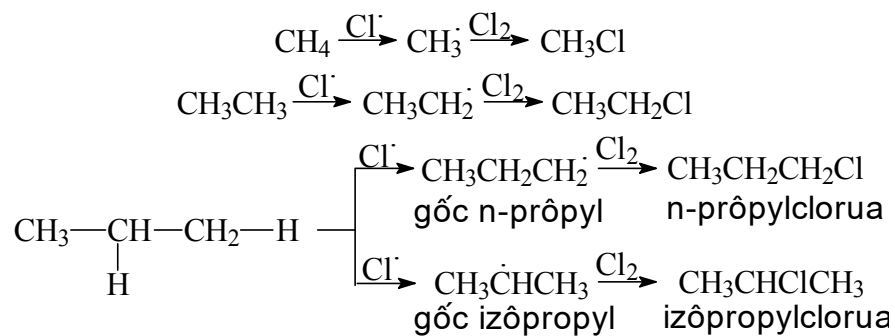


Trên giản đồ năng lượng của phản ứng clo hoá metan ta nhận thấy rằng  $E_2$ ,  $E_3$  có nghĩa là trong hai phản ứng phát triển mạch, phản ứng (2) xảy ra chậm hơn nhiều so với (3) do đó phản ứng (2) có tính chất quyết định tốc độ phản ứng.

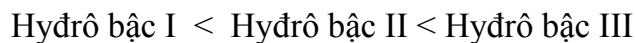


c. Định hướng phản ứng halogen hoá.

Xét các phản ứng halogen hoá các hợp chất sau:

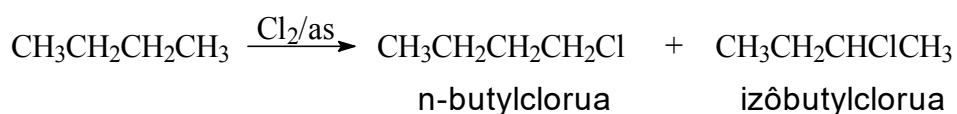


Trong phản ứng của prôpan với clo, gốc prôpyl được tạo thành khi tách đi một hydro bậc I, izôprôpyl được tạo thành khi tách hydro bậc II. Ta nhận thấy rằng trong phân tử prôpan có 6 hydro bậc I và 2 hydro bậc II nên xác suất va chạm của  $\text{Cl}\cdot$  với các loại hydro này là 6:2 (hay 3:1) có nghĩa là sản phẩm n-prôpylclorua: izôprôpylclorua là 3:1. Nhưng trong thực tế tỷ lệ thu được là 1:1 (45:55). Nghĩa là izôprôpylclorua được tạo thành vào khoảng 3 lần nhiều hơn là n-prôpylclorua. Điều đó chỉ có thể giải thích bằng năng lượng hoạt hoá  $E_a$  ( $E_a$  dùng để tách hydro bậc II nhỏ hơn rất nhiều so với hydro bậc I). Bằng sự khảo sát tương tự người ta đã đi đến kết luận rằng khả năng tham gia phản ứng halogen hoá của các nguyên tử hydro biến đổi theo dãy sau:



Ở nhiệt độ phòng tỷ lệ đó vào khoảng 5,0:3,8:1,0. Tỷ lệ này cho phép tiên đoán tỷ lệ các sản phẩm sinh ra trong một phản ứng clo hoá.

Ví dụ:



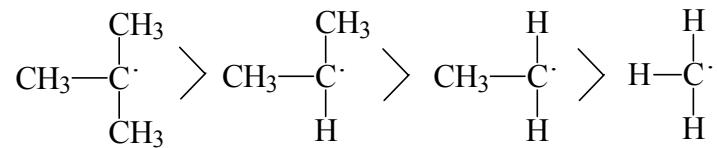
Ta có tỷ lệ sản phẩm:

$$\frac{\text{n-butylclorua}}{\text{izôbutylclorua}} = \frac{\text{số hydro bậc I}}{\text{số hydro bậc II}} \times \frac{\text{khả năng phản ứng hydro bậc I}}{\text{khả năng phản ứng hydro bậc II}}$$

$$= \frac{6}{4} \times \frac{1,0}{3,8} = \frac{6}{15,2} = \frac{28}{72}\%$$

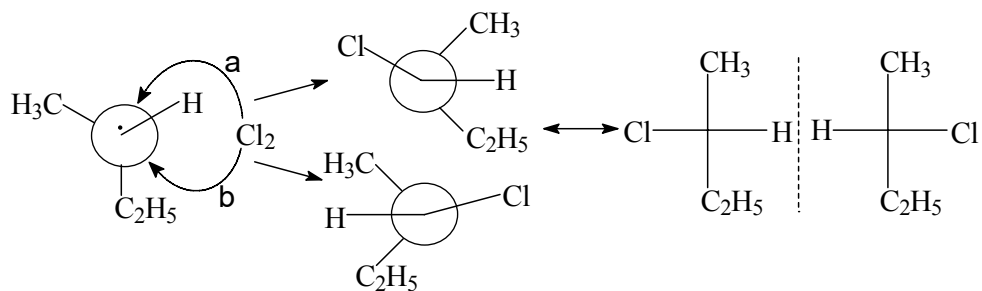
Khả năng tham gia phản ứng của hydro với brom xảy ra theo tỷ lệ hydro bậc I : hydro bậc II : hydro bậc III = 1600 : 82 : 1

Sở dĩ khả năng tham gia phản ứng của các loại hydro trong phản ứng halogen hoá thay đổi như trên là vì do ảnh hưởng của hiệu ứng +I của các nhóm ankyll nên dẫn đến độ bền của các radical biến đổi như sau:



c. Sự xuất hiện nguyên tử cacbon bất đối xứng.

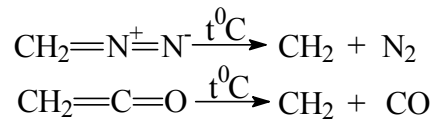
Trong phản ứng clo hoá n-butan có sản phẩm thu được sec-butylclorua có nguyên tử C<sub>2</sub> bất đối, nhưng thực nghiệm chứng minh rằng sec-butylclorua là một hợp chất không quang hoạt. Điều đó được giải thích rằng ở giai đoạn (2) gốc Cl<sup>·</sup> tách đi một nguyên tử hydro bậc II tạo thành sec-butylclorua. Nguyên tử cacbon trong gốc tự do có orbital lai tạo sp<sup>2</sup>. Giai đoạn tiếp theo để tạo thành liên kết C-Cl clo có thể tấn công cả từ hai phía của mặt phẳng chứa orbital lai tạo sp<sup>2</sup>. Vì xác suất tấn công vào hai phía của mặt phẳng như nhau nên tạo thành một số lượng bằng nhau các sản phẩm quay phải và quay trái, do đó góc quay của ánh sáng phân cực triệt tiêu lẫn nhau nên hỗn hợp sản phẩm thu được không quang hoạt. Người ta gọi hỗn hợp này là biến thể Raxêmic.



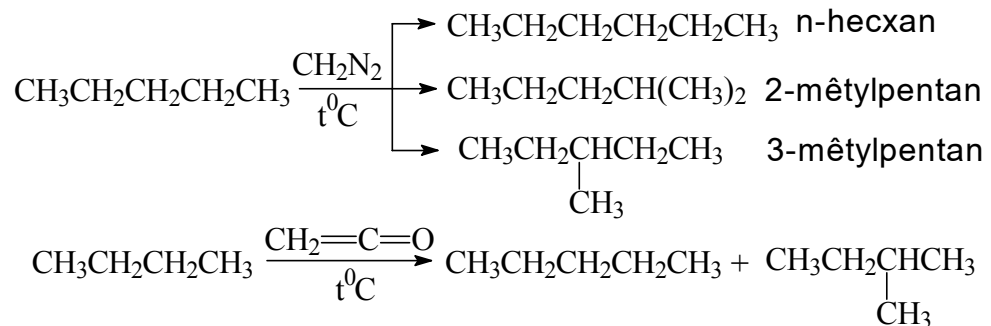
Vậy hỗn hợp Raxêmic tức là hỗn hợp một số lượng bằng nhau của đồng phân quang học quay phải và quay trái. Phản ứng tạo thành hỗn hợp Raxêmic gọi là phản ứng Raxêmic hoá.

### 2.5.2. Mêtylen hoá.

Mêtylen được tạo thành trong phản ứng phân tích các hợp chất diazômêtan hoặc xêten dưới tác dụng của nhiệt:



Mêtylen có tính hoạt động hoá học mạnh và do đó tham gia phản ứng mêtylen hoá:

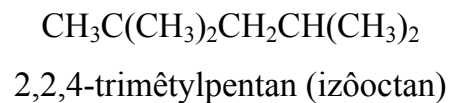


### 2.5.3. Phản ứng đốt cháy.

Phản ứng ankan với ôxy tạo thành  $\text{CO}_2$  và nước cùng với sự giải phóng một năng lượng lớn thường được sử dụng để thu năng lượng. Cho đến nay cơ chế của phản ứng này chưa được chứng minh nhưng chắc chắn rằng đây là phản ứng dây chuyền cơ chế gốc. Một trong những ứng dụng rất quan trọng của phản ứng này là dùng nhiệt đốt cháy các hydrocacbon để chạy các động cơ đốt trong. Việc sử dụng các động cơ áp suất cao đã có ý nghĩa rất lớn nhưng làm xuất hiện một khó khăn: nhiên liệu trong xy lanh thường tự nổ ở những thời điểm chưa cần thiết nên làm giảm sức máy. Để khắc phục điều này người ta khắc phục bằng hai phương pháp:

- 1- Chọn những hydrocacbon thích hợp để làm nhiên liệu động cơ.
- 2- Cho thêm hợp chất tetrametyl chì vào nhiên liệu.

Theo phương pháp thứ nhất người ta đã phân loại rằng hydrocacbon tốt nhất để làm nhiên liệu động cơ là hợp chất izooctan.



Người ta quy định izooctan có chỉ số octan là 100. Hợp chất có chỉ số octan kém nhất là n-heptan (bằng 0). Chỉ số octan của nhiên liệu tăng lên rất mạnh khi cho thêm một lượng tetraetyl chì.

## CÂU HỎI ÔN TẬP VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 2

2.1. Gọi tên ankan theo danh pháp thông thường và danh pháp IUPAC.

2.2. Các phương pháp điều chế ankan.

2.3. Những tính chất hóa học quan trọng của ankan.

2.4. Viết phương trình phản ứng điều chế các ankan sau đây:

a. n-Butan

b. izô-pentan

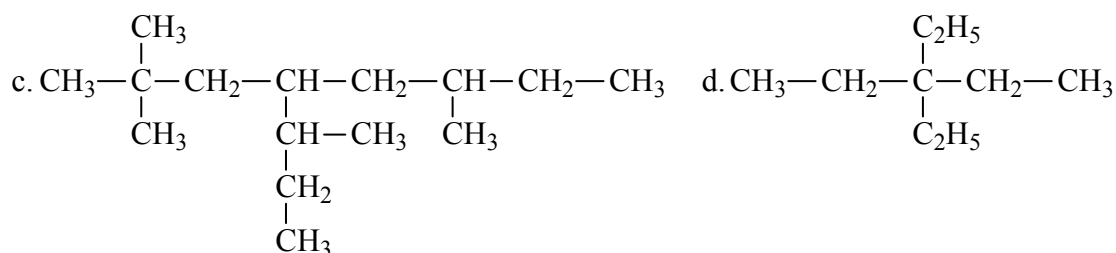
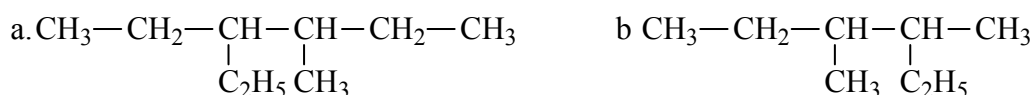
2.5. Khi Clo hóa các ankan sau đây trong điều kiện có ánh sáng xúc tác sẽ thu được những dẫn xuất mono Clo gì?

a. n-Propan

b. Izô-butan

Tính hiệu suất các sản phẩm trong mỗi trường hợp, giả sử khả năng phản ứng của các nguyên tử hydro ở cacbon bậc I, bậc II, bậc III tương ứng với: 1:3:5

2.6. Gọi tên theo danh pháp quốc tế các hợp chất sau đây:



2.7. Cho biết các sản phẩm phụ trong phản ứng điều chế n-pentan từ n-propyl iodua và etyl iodua theo phương pháp tổng hợp WURTZ (Vuyéc).

## TÀI LIỆU THAM KHẢO CỦA BÀI TẬP CHƯƠNG 2

[1]. **Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Hữu Tính, Nguyễn Huy Ngọc, Lê Khắc Tích**, *Bài tập hóa học hữu cơ*.

[2]. **Ngô thị Thuận**, *Bài tập hóa học hữu cơ* (2008), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.

[3]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở lý thuyết hóa hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.

[4]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở hóa học hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.

[5]. **Nguyễn thị Bích Tuyết** (1995), *Giáo trình hóa hữu cơ*, Huế.



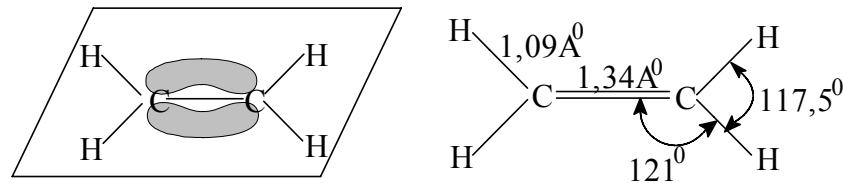
## ANKEN

Anken là loại hydrocarbon có số lượng nguyên tử hydro trong phân tử ít hơn trong ankan tương ứng là hai nguyên tử. Vì nó có khả năng cộng hợp với hydro nên được gọi là hydrocarbon chưa no. Công thức tổng quát của anken là  $C_nH_{2n}$ .

## 3.1. CẤU TẠO VÀ ĐỒNG PHÂN CỦA ANKEN.

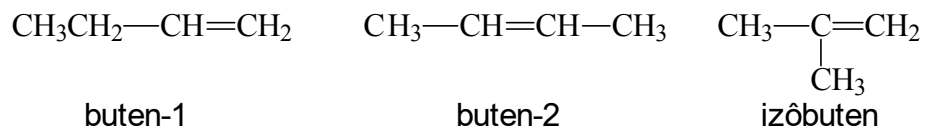
## 3.1.1. Cấu tạo.

Cấu tạo đơn giản nhất của dãy anken là êtylen  $C_2H_4$ , trong phân tử êtylen 2 nguyên tử carbon đều có orbital lai tạo là  $sp^2$ . Các orbital lai tạo này xen phủ với orbital s của hydro vào với nhau tạo thành 5 liên kết  $\sigma$  nằm trong một mặt phẳng. Mỗi nguyên tử carbon còn lại một điện tử tự do xen phủ với nhau tạo thành liên kết  $\pi$  (2 đám mây điện tử nằm phía trên và phía dưới của mặt phẳng chứa liên kết  $\sigma$ ).

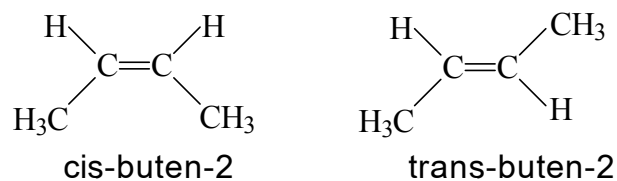


Hợp chất tiếp theo là propen  $C_3H_6$  có cấu tạo là  $CH_3-CH=CH_2$ .

Tiếp theo là butylen có một số cấu tạo:



Hợp chất buten-2 có thể viết dưới 2 dạng đồng phân hình học:

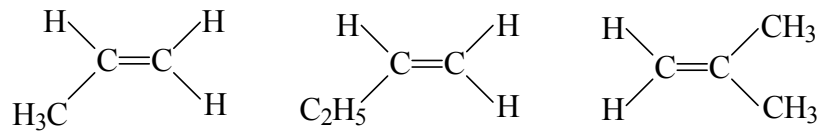


## 3.1.2. Đồng phân hình học.

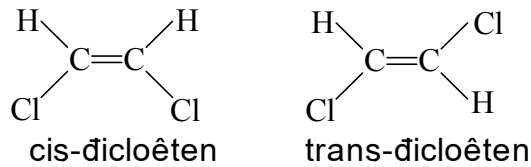
Đồng phân hình học là loại đồng phân xuất hiện do sự cản trở quay tự do của các nguyên tử xung quanh liên kết đôi  $C=C$ . Người ta ký hiệu các đồng phân có hai nhóm thế hoặc hai nguyên tử giống nhau nằm về cùng một phía của mặt phẳng  $\sigma$  là đồng phân cis, nếu nằm khác phía là đồng phân trans.

Tất nhiên sự cản trở quay xung quanh liên kết đôi đối với các nguyên tử carbon của anken nào cũng có thể nhưng đồng phân hình học chỉ xuất hiện khi nào các nhóm thế ở các nguyên tử carbon nối đôi khác nhau.

Ví dụ:



Không có đồng phân hình học



Đặc điểm của các đồng phân hình học là chúng có các tính chất vật lý khác nhau, có các tính chất hoá học tương tự nhau vì cùng một loại hợp chất nhưng mức độ tham gia các phản ứng hoá học của chúng khác nhau vì có cấu tạo hình học khác nhau.

### 3.2. CÁCH GỌI TÊN.

#### 3.2.1. Danh pháp thông thường.

Giống như ankan, các hợp chất anken đơn giản nhiều khi được gọi bằng các tên gọi thông thường như: êtylen, prôpylen, butylen...Hợp chất butylen phân biệt nhau bởi các tiền tố  $\alpha$ ,  $\beta$ , izô-. Các đồng phân hình học như đã nói ở trên phân biệt nhau bằng cis hoặc trans. Nhưng cách gọi này bị hạn chế khi dùng để gọi tên các anken phức tạp.

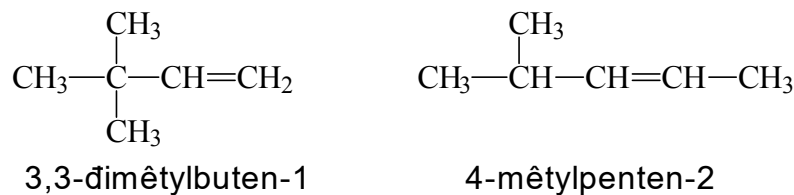
#### 3.2.2. Danh pháp IUPAC.

1- Mạch chính được chọn là mạch dài nhất có chứa nối đôi cacbon-cacbon. Hợp chất cần gọi được xem như là dẫn xuất của mạch chính mà ở đó các nguyên tử hydro được thay thế bằng các nhóm thế khác nhau. Tên gọi của mạch chính (êten, prôpen, buten, penten...) được tạo thành bằng cách đổi đuôi -an của ankan tương ứng thành đuôi -en.

2- Đánh số mạch chính sao cho vị trí nối đôi là nhỏ nhất (lấy số đầu của nguyên tử cacbon nối đôi).

3- Gọi tên các nhóm thế cùng với các chỉ số của nó trước tên gọi của mạch chính.

Ví dụ:



#### 3.2.3. Tính chất vật lý.

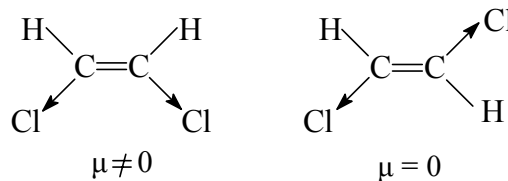
Tương tự như ankan, anken không hoà tan hoặc rất ít hoà tan trong nước nhưng tan tốt trong các dung môi không phân cực như benzen, ête,  $\text{CCl}_4$ ... Chúng có tỷ trọng nhỏ hơn nước.

Nhiệt độ sôi của các anken tương tự như ankan, cứ tăng thêm một nguyên tử cacbon trong mạch thì nhiệt độ sôi tăng lên 20-30<sup>0</sup>C.

Bảng một số tính chất vật lý của anken.

Tên gọi	Công thức	T <sup>0</sup> C	T <sub>nc</sub> <sup>0</sup> C	D
Êtylen	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	-102	-169	
Prôpylen	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>	-48	-185	
Buten-1	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-6,5		
Penten-1	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	30		0,648
Hexen-1	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	63,5	-138	0,675
Hepten-1	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	93	-119	0,698
Octen-1	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	132,5	-104	0,716
Nonen-1	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	146		0,731
Đêken-1	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	171	-87	0,743

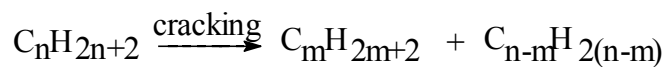
Nếu ankan hoàn toàn không phân cực thì anken tùy thuộc vào cấu tạo hình học của nó có thể phân cực.



### 3.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ.

#### 3.4.1. Phương pháp công nghiệp.

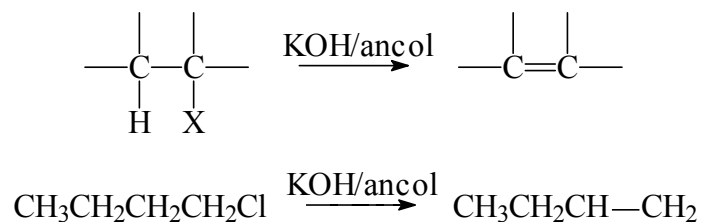
Trong công nghiệp anken được điều chế bằng phương pháp cracking dầu mỏ.

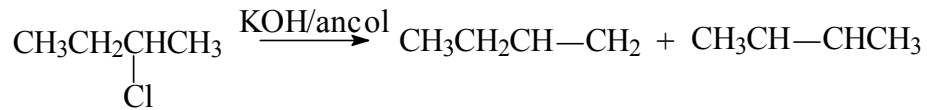


Các anken có số nguyên tử cacbon nhỏ hơn 5 có thể thu nhận được dưới dạng tinh khiết bằng cách chưng cất phân đoạn.

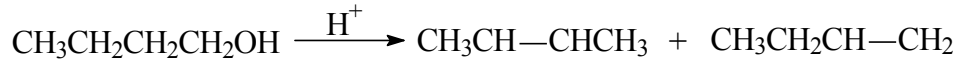
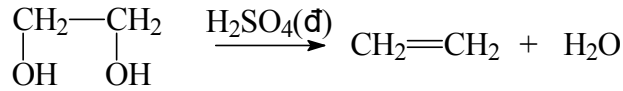
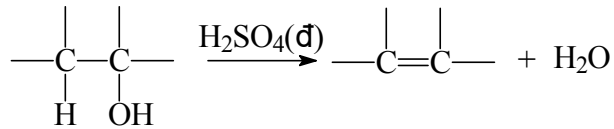
#### 3.4.2. Phương pháp tổng hợp.

##### 1- Tách loại ankyhalogenua.

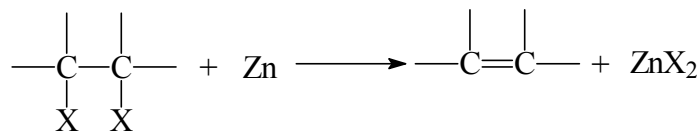




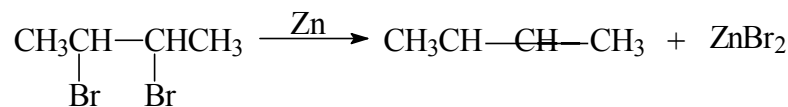
2- Đề hydrat ancol.



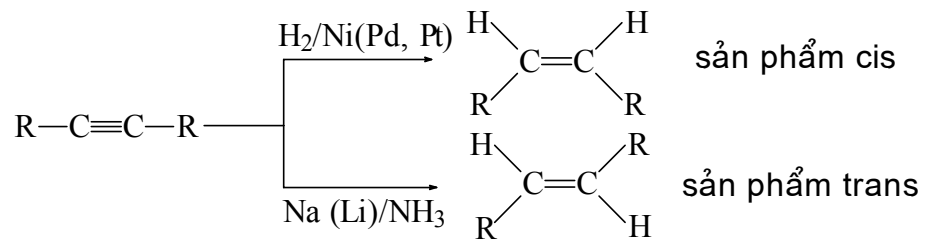
3. Tách loại alkylđihalogenua.



Ví dụ:



4. Khử hoá các ankin.

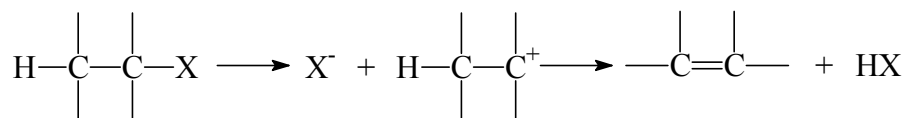


Trong các phương pháp trên đây 2 phương pháp quan trọng nhất là tách loại ankyhalogenua và đềhydrat ancol. Tất nhiên cả 2 phương pháp đều có một hạn chế lớn là hydro có thể bị tách ở cả 2 nguyên tử cacbon cạnh cacbon mang nhóm halogen nên sản phẩm của phản ứng không tinh khiết.

3.4.3. Phản ứng tách loại.

a. Phản ứng tách loại đơn phân tử E1.

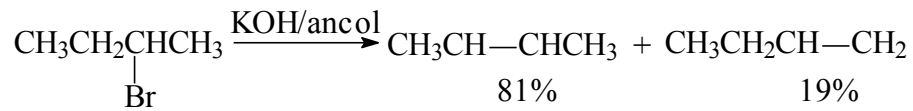
Trong phản ứng E1 tốc độ phản ứng được quyết định ở bước tạo thành cacbocation.



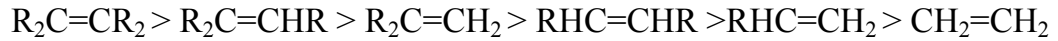
Ví dụ:



Ví dụ:

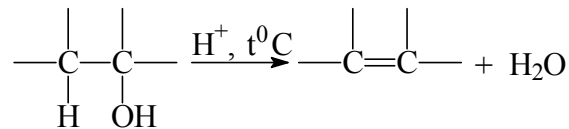


Tỷ lệ các sản phẩm anken trong một phản ứng tách loại được ưu tiên theo dãy biến đổi sau:

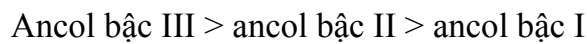


### 3.4.5. Tách loại ancol.

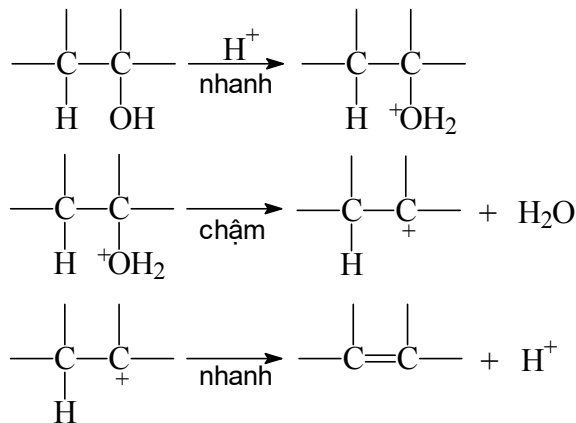
Phản ứng tách loại ancol xảy ra khi có mặt axit và đun nóng.



Khả năng tách loại của ancol biến đổi:



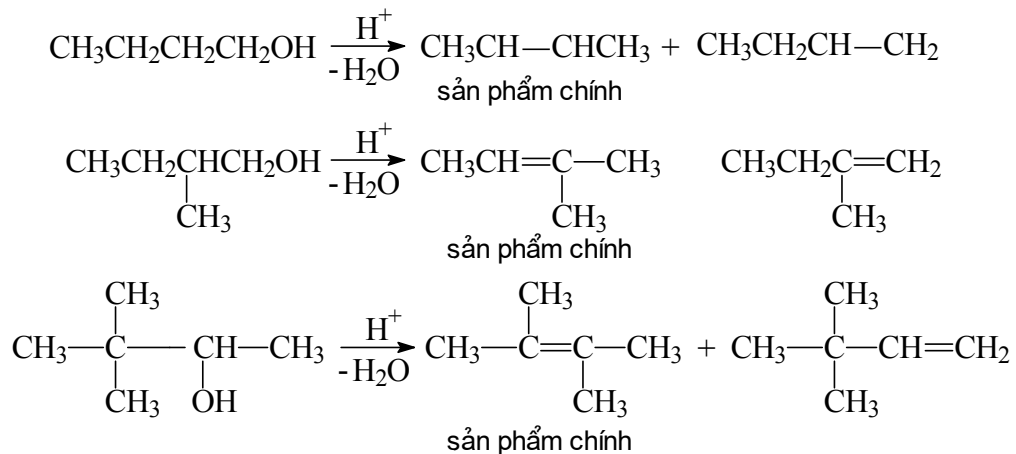
a. Cơ chế của phản ứng tách loại ancol.



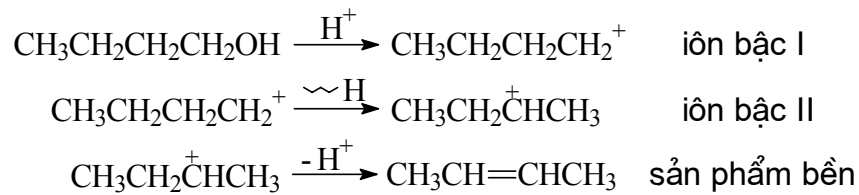
b. Độ bền của cacbocation

Trong phản ứng tách loại ancol, anken thu được nhiều khi không phù hợp với dự đoán của cơ chế phản ứng.

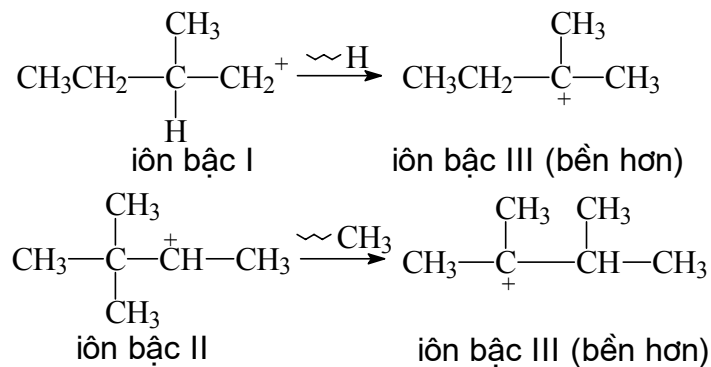
Ví dụ:



Sở dĩ thu được sản phẩm của phản ứng tách loại không phù hợp với dự đoán của cơ chế trong các phản ứng trên đây là do ion cacboni tự chuyển vị để tạo thành ion cacboni khác bền hơn.



Tương tự như vậy:



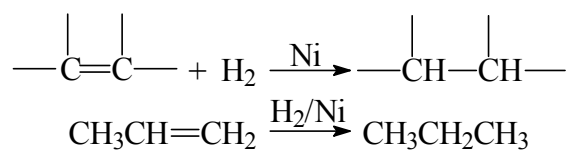
### 3.5. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC CỦA ANKEN

Anken có chứa liên kết đôi giàu điện tử không bền nên phản ứng đặc trưng cho loại hợp chất này là cộng hợp electrôphin phá vỡ liên kết.

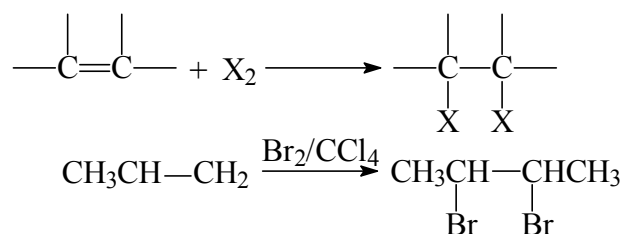
#### 3.5.1. Các phản ứng của anken.

##### a. Phản ứng cộng hợp.

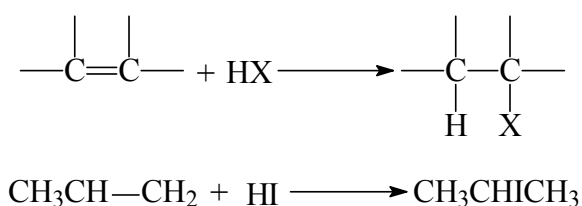
##### 1- Cộng hydro.

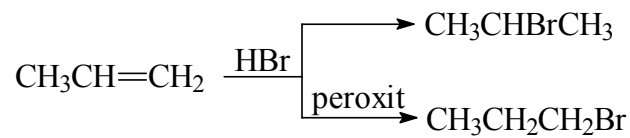


##### 2- Cộng halogen ( $\text{X}_2 = \text{Cl}_2, \text{Br}_2$ ).

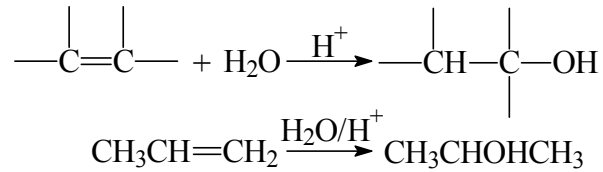


##### 3- Cộng hydrohalogenua.

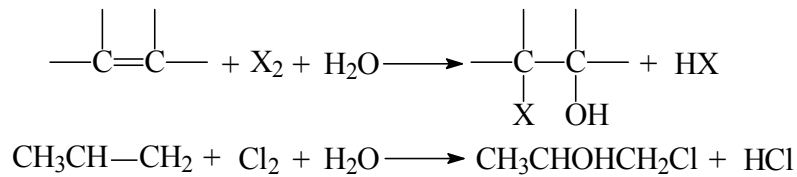




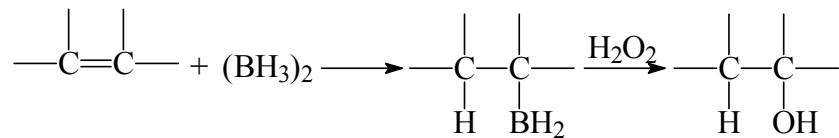
## 4- Cộng nước



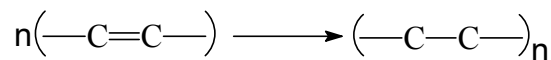
## 5- Cộng hypôhalogenua



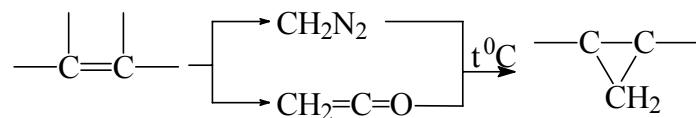
## 6- Hyđrô bo hoá



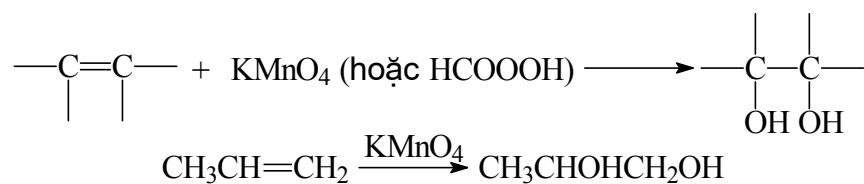
## 7- Polyme hoá



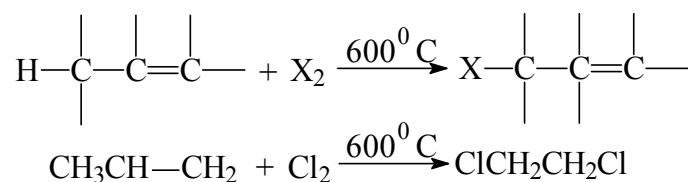
## 8- Cộng mêtýlen



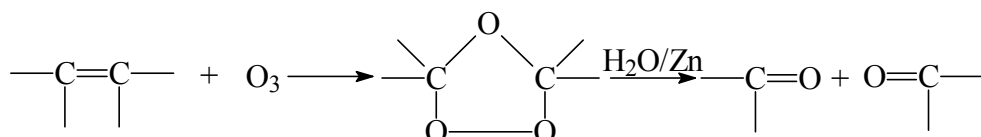
## 9- Phản ứng ôxy hóa



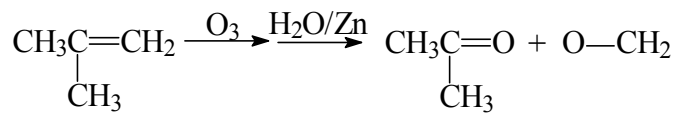
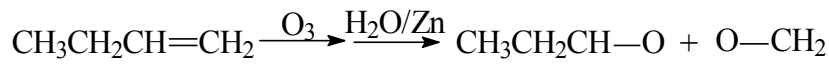
## 10- Phản ứng thế



## 11- Phản ứng ôzôn hoá.

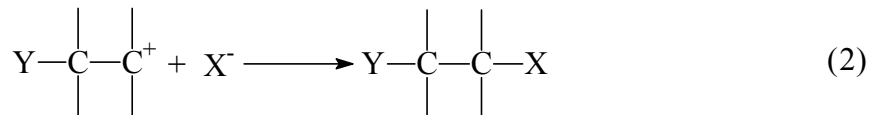
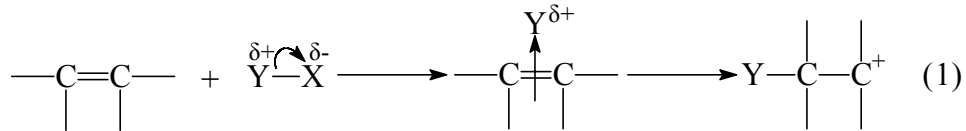






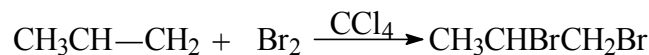
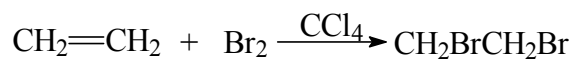
### 3.5.2 Cơ chế phản ứng cộng hợp electrôphin.

Cơ chế của phản ứng cộng hợp electrôphin  $A_E$  xảy ra theo 2 bước.



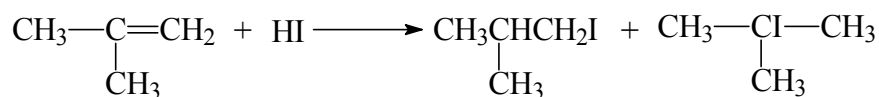
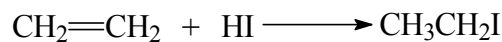
Bước (1) xảy ra chậm quyết định tốc độ phản ứng.

a. Phản ứng cộng halogen xảy ra trong môi trường trơ:

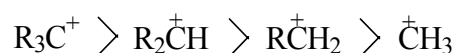


Đây là phản ứng dùng để phát hiện các hợp chất có chứa nối đôi  $\text{C}=\text{C}$  (làm mất màu đỏ nâu của nước brom).

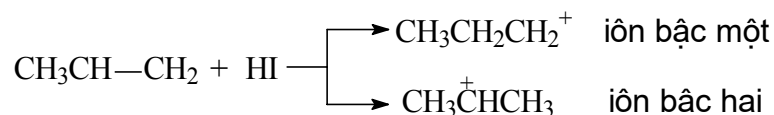
b. Phản ứng cộng hợp hydrôhalogenua



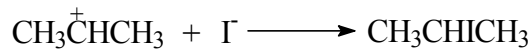
Khảo sát một lượng lớn các phản ứng cộng hợp tương tự như trên, Macôphnicôp (1869) đã đưa ra quy tắc: trong phản ứng cộng hợp electrôphin một axit có prôton vào một ôlêfin, nguyên tử hydrô liên kết với nguyên tử cacbon giàu hydrô nhất. Như ta đã biết hướng của phản ứng theo cơ chế  $A_E$  được trình bày trên đây phụ thuộc vào ion cacboni. Do ảnh hưởng của hiệu ứng +I nên độ bền vững của ion cacboni biến đổi:



Xét phản ứng:

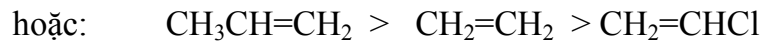


Vì độ bền của cacbocation bậc II lớn hơn bậc I nên sản phẩm chủ yếu là:

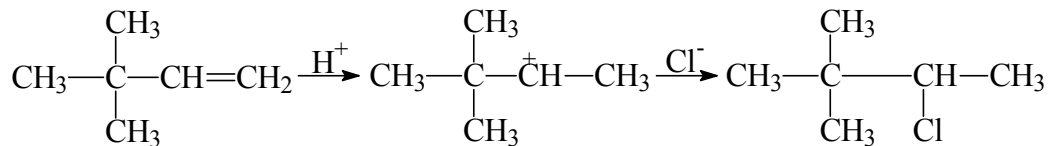


Theo kết quả của sự giải thích trên đây, quy tắc Macôpnhicôp có thể phát biểu tổng quát như sau: phản ứng cộng hợp electrôphin vào liên kết đôi carbon-carbon xảy ra theo hướng nào tạo thành ion cacboni bền vững hơn.

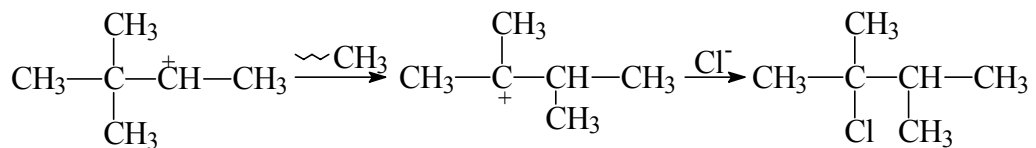
Theo quy tắc này thì khả năng phản ứng của các anken với các axit biến đổi:



Do phản ứng xảy ra qua bước tạo thành cacbocation nên sẽ tạo ra các sản phẩm chuyển vị:



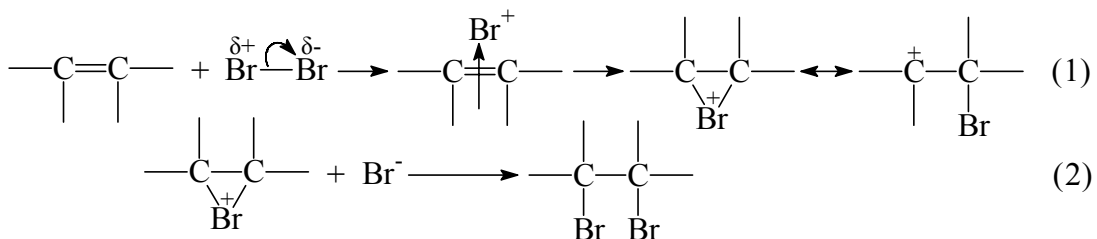
Nhưng mặt khác trong phản ứng này còn tạo ra một sản phẩm chuyển vị sau đây:



### c. Phản ứng cộng halogen.

Đây là phản ứng xảy ra theo cơ chế A<sub>E</sub> 2 giai đoạn:

- Giai đoạn 1 nguyên tử halogen dương điện cộng vào nối đôi tạo thành ion cacboni.
- Giai đoạn 2 ion cacboni kết hợp với nguyên tử halogen âm điện.

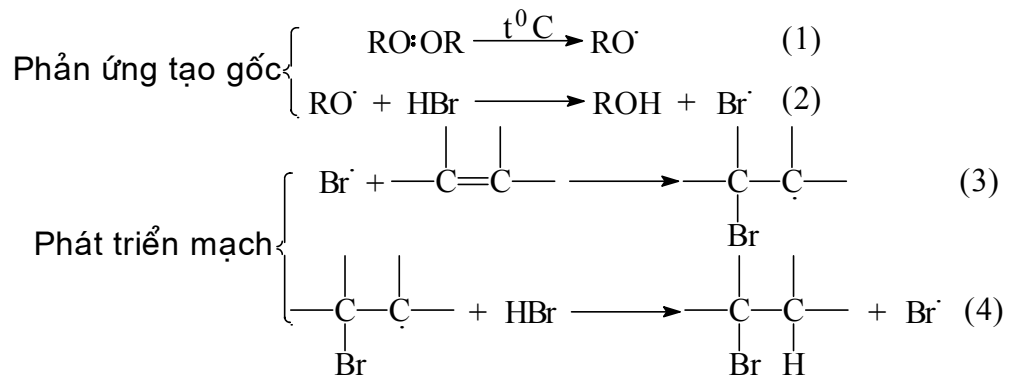


Phân tử Br<sub>2</sub> bình thường không phân cực nhưng dưới ánh sáng của trường điện từ mạnh của nối đôi nó bị phân cực. Hiện tượng này gọi là sự phân cực hoá.

Nếu phản ứng tiến hành trong môi trường có các anion khác thì sản phẩm tạo thành không phải duy nhất là dẫn xuất dihalogenua vì ion cacboni được tạo thành có thể kết hợp với các tác nhân khác có trong môi trường phản ứng.

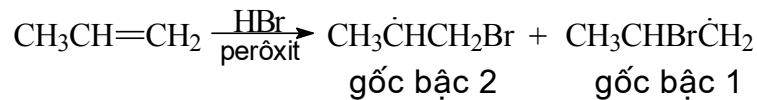
### 3.5.3. Phản ứng cộng hợp theo cơ chế gốc A<sub>R</sub>.

Khi có mặt của peôxit, phản ứng cộng hợp của hydrôbrômua vào anken không xảy ra theo quy tắc Macôpnhicôp. Kharash và Meo đã giải thích rằng, đây là phản ứng cộng hợp xảy ra theo cơ chế cộng hợp gốc tự do.



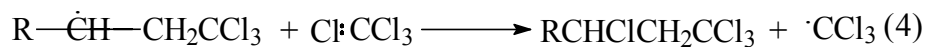
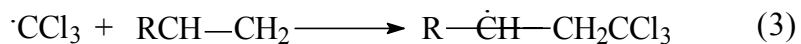
Tiếp theo(3), (4), (3), (4)...

Xét phản ứng:



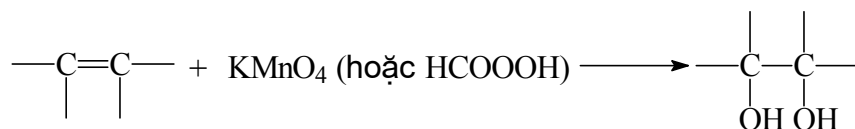
Trong phản ứng này gốc bậc 2 được tạo thành sẽ bền hơn gốc bậc 1 nên sản phẩm chủ yếu là prôpylbrômua.

Tương tự như vậy nếu cho anken tác dụng với  $\text{CCl}_4$  khi có mặt peôxit thì sẽ xảy ra theo cơ chế gốc như sau:

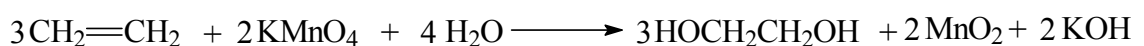


Tiếp theo(3), (4), (3), (4)....

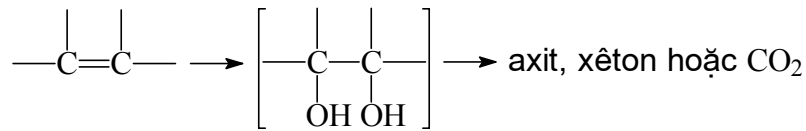
#### 3.5.4. Phản ứng ôxy hoá (hydrôxyl hoá).



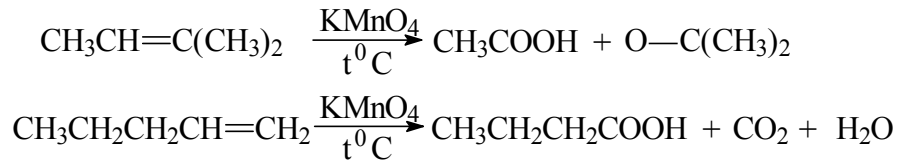
Ví dụ:



Nếu trong điều kiện khắc nghiệt ( $\text{KMnO}_4$ , đun nóng) thì:

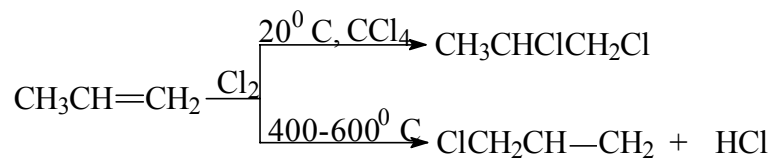


Ví dụ:

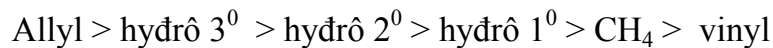


### 3.5.5. Phản ứng thế.

Phản ứng thế nguyên tử hydro của các nhóm alkyl trong phân tử anken xảy ra ở nhiệt độ cao hoặc được chiếu sáng bằng tia tử ngoại trong pha khí.

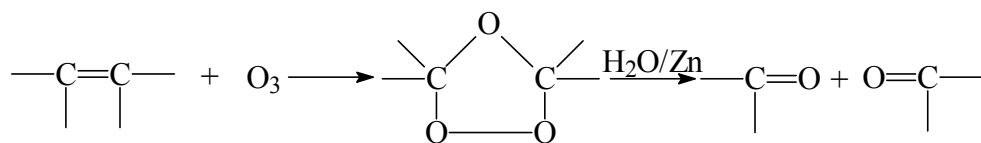


Tiến hành halogen hoá nhiều anken khác nhau, người ta đã đi đến kết luận rằng hydro vinyl được thay thế bằng halogen khó khăn hơn rất nhiều so với hydro allyl. Như vậy nếu kết hợp với các kết quả nghiên cứu trước đây ta có dãy hoạt động của nguyên tử hydro biến đổi như sau:



### 3.5.6. Phản ứng ôzôn hoá.

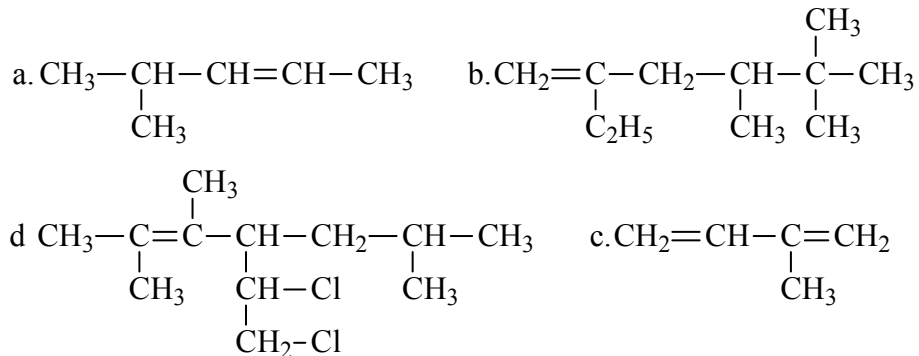
Đây là phản ứng phá vỡ các liên kết đôi carbon-carbon của anken tạo thành những phân tử nhỏ hơn. Phản ứng xảy ra trong môi trường trơ.



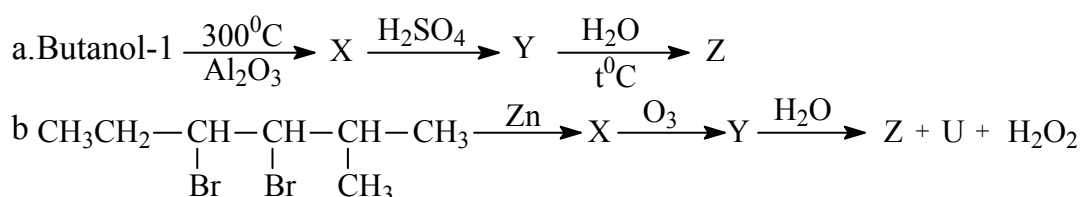
Sản phẩm tạo ra là các andehyđ hoặc xêton. Phản ứng thường dùng để phát hiện sự có mặt của các nối đôi trong phân tử.

## CÂU HỎI ÔN TẬP VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 3

- 3.1. Gọi tên các anken theo danh pháp thông thường và danh pháp IUPAC.  
 3.2. Các phương pháp quan trọng điều chế anken.  
 3.3. Đặc điểm cấu tạo và khả năng phản ứng của anken.  
 3.4. Những tính chất hóa học quan trọng của anken.  
 3.5. Các quy tắc định hướng của phản ứng cộng vào anken.  
 3.6. Đọc tên theo danh pháp quốc tế các chất sau đây:



- 3.7. Viết công thức cấu tạo các hợp chất sau đây và cho biết hợp chất nào có đồng phân lập thể:
- 3-metyl buten-1
  - 4-nitro-3-metyl buten-1
  - 4-(1-bromoetyl)-2,6-dimetyl hepten-2
- 3.8. Viết công thức cấu tạo các sản phẩm tạo thành trong phản ứng ôzôn hóa các hợp chất sau đây:
- Buten-1
  - 2,3-dimetyl buten-2
  - 2-metyl propen
- 3.9. Viết công thức cấu tạo các sản phẩm tạo thành trong phản ứng oxi hóa các anken sau đây bằng  $\text{KMnO}_4$  đậm đặc đun nóng:
- Propen
  - Buten-2
  - 2-metyl propen
- 3.10. Hoàn thành các sơ đồ phản ứng sau:



**TÀI LIỆU THAM KHẢO CỦA BÀI TẬP CHƯƠNG 3**

- [1]. **Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Hữu Tính, Nguyễn Huy Ngọc, Lê Khắc Tích**, *Bài tập hóa học hữu cơ*.
- [2]. **Ngô thị Thuận**, *Bài tập hóa học hữu cơ* (2008), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [3]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở lí thuyết hóa hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [4]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở hóa học hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [5]. **Nguyễn thị Bích Tuyết** (1995), *Giáo trình hóa hữu cơ*, Huế.

## ANKIN VÀ ĐIEN

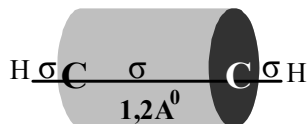
Công thức tổng quát của loại hợp chất này là  $C_nH_{2n-2}$

## 4.1. ANKIN.

## 4.1.1. Cấu tạo và cách gọi tên.

## a. Cấu tạo.

Hợp chất đơn giản nhất của ankin là axêtylen trong đó các nguyên tử cacbon có orbital lai tạo sp. Các orbital này liên kết với nhau và liên kết với hydro tạo thành 3 liên kết  $\sigma$ . Mỗi nguyên tử cacbon còn lại 2 điện tử p tự do xen phủ với nhau tạo thành 2 liên kết  $\pi$ . Các điện tử của 2 liên kết này lại xen phủ với nhau tạo thành một đám mây điện tử giống như hình trụ bao bọc xung quanh liên kết cacbon-cacbon.



Các ankin cao hơn có cấu tạo giống như axêtylen mà trong đó các nguyên tử hydro được thay thế bằng các gốc ankyl khác nhau.

## b. Cách gọi tên.

Các hợp chất ankin thường được gọi tên theo 2 cách sau đây:

- 1- Gọi tên các ankin giống như là dẫn xuất của axêtylen mà trong đó các nguyên tử hydro được thay thế bằng các gốc ankyl.
- 2- Gọi tên theo danh pháp IUPAC bằng cách đổi đuôi -an của hydrocarbon tương ứng thành đuôi -in.

Ví dụ:  $H-C \equiv C-C_2H_5$

Êtylaxêtylen

Butin-1

$CH_3-C \equiv C-CH_3$

đimetylaxêtylen

Butin-2

$CH_3-C \equiv C-CH(CH_3)_2$

metylizôpropylaxêtylen

4-metylpentin-2

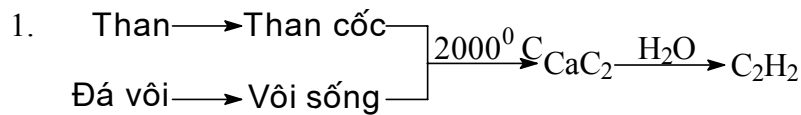
## 5.1.2. Tính chất vật lý.

Các ankin là những hợp chất phân cực yếu nên có các tính chất vật lý gần giống với ankan và anken: không tan hoặc rất ít tan trong nước, tan tốt trong các dung môi không phân cực như ête, benzen,  $CCl_4$ ... có tỷ trọng nhỏ hơn nước, nhiệt độ sôi tăng lên khi số nguyên tử cacbon trong phân tử tăng.

## 5.1.3. Các phương pháp điều chế.

## a. Các phương pháp công nghiệp.

Phương pháp điều chế axêtylen:



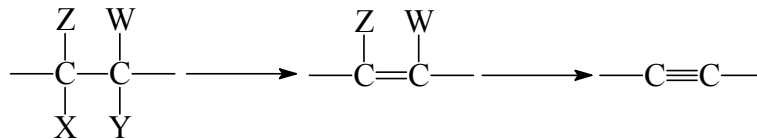
2- Ôxy hoá không hoàn toàn khí mêtan:



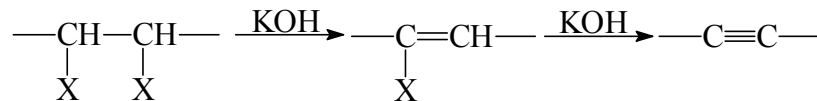
Axêtylen dùng để hàn, cắt kim loại (nó được giữ trong bình thép đặc biệt bằng cách hoà tan trong axêton dưới áp suất cao), dùng để làm nguyên liệu các hợp chất khác.

b. Phương pháp tổng hợp.

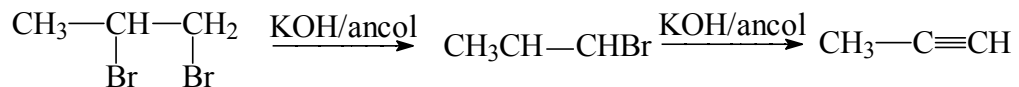
Phương pháp tách loại:



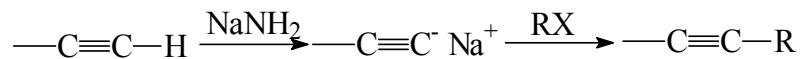
1- Đềhydrôhalogen hoá các hợp chất đihalogenua.



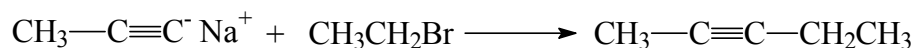
Ví dụ:



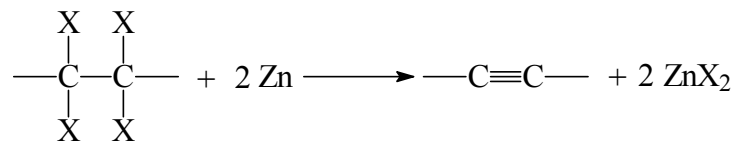
2- Phản ứng axêtylua kim loại với ankyhalogenua bậc 1.



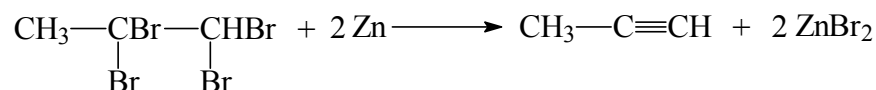
Ví dụ:



3- Đềhalogen hoá tetrahalogenua.



Ví dụ:



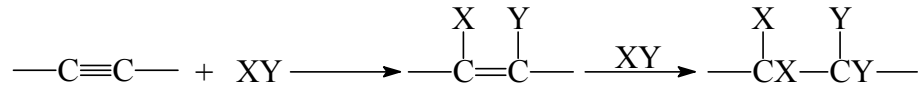
Trong tất cả các phương pháp đã nêu trên đây, phương pháp điều chế ankin bằng phản ứng đềhydrôhalogen hoá các hợp chất đihalogen là có ý nghĩa nhất vì các hợp chất này thường dễ điều chế từ anken.

4.1.4. Tính chất hoá học của ankin.

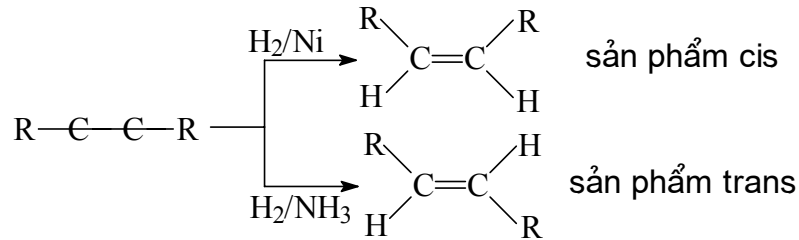


Tương tự như anken, ankin có độ âm điện lớn do sự có mặt của liên kết  $\Pi$  nên nó có khả năng tham gia các phản ứng  $A_E$ . Mặt khác do mật độ điện tử tập trung rất lớn giữa hai nguyên tử cacbon-cacbon của nối 3 làm cho liên kết  $\equiv C-H$  bị phân cực mạnh nên ankin tham gia một số phản ứng biểu hiện tính axit.

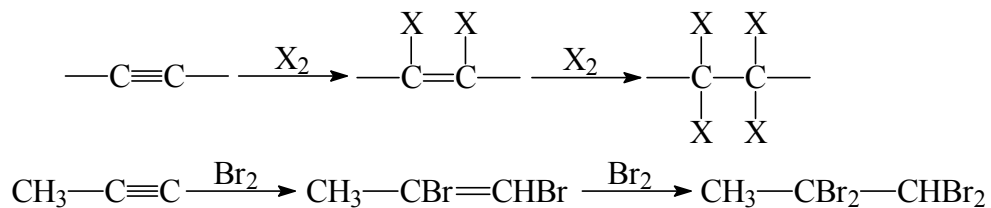
a. Phản ứng cộng hợp  $A_E$ .



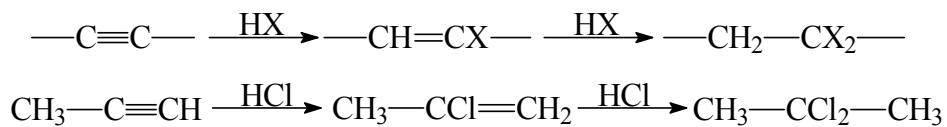
1- Cộng hợp hydro.



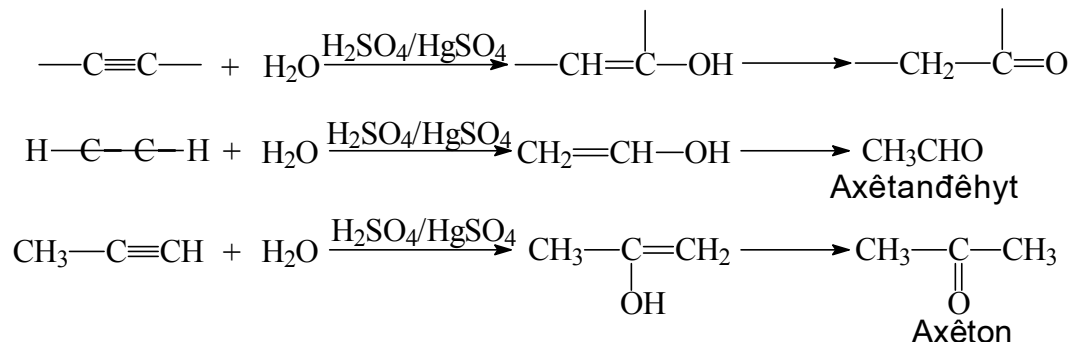
2- Cộng halogen ( $X_2 = Cl_2, Br_2$ ).



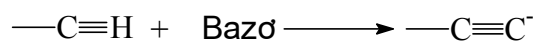
3- Cộng hợp hydrohalogenua ( $HX = HCl, HBr, HI$ ).



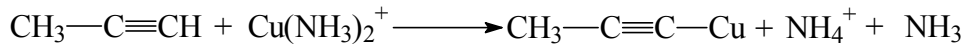
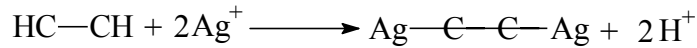
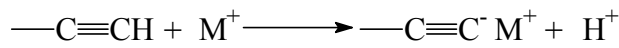
4- Phản ứng hydrat hoá.



b. Các phản ứng thể hiện tính axit.

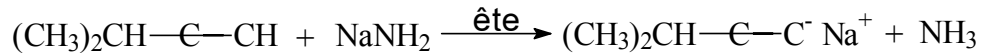
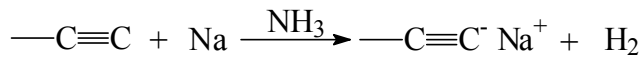


1- Tạo thành axêtylua các kim loại nặng hoá trị 1.

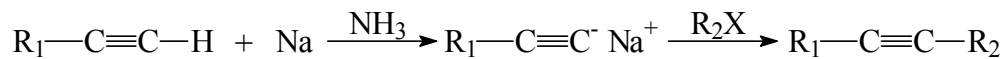


Các muối axêtylua là những chất tan trong nước và thường có màu đặc trưng nên được sử dụng để phân biệt các ankin đầu mạch.

2- Phản ứng với kim loại kiềm.



Một trong những ứng dụng của loại phản ứng này là dùng để tổng hợp những hợp chất ankin cao hơn.

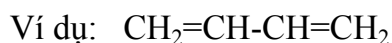


## 4.2. HỢP CHẤT ĐIEN.

### 4.2.1. Cấu tạo và cách gọi tên.

Đien là những hợp chất hydrocacbon có hai nối đôi trong phân tử vì vậy nó có cấu tạo tương tự như các hợp chất anken, do vậy chúng có những tính chất hoá học tương tự như anken. Tất nhiên trong một vài trường hợp nó có một số tính chất đặc thù cho hệ phân tử có hai nối đôi.

Các đien có thể được gọi tên theo danh pháp thông thường hoặc danh pháp quốc tế. Trong danh pháp IUPAC, người ta gọi tên các đien tương tự như anken, chỉ khác là đổi đuôi –en thành đuôi –adien cùng với 2 số chỉ số để chỉ các vị trí các nối đôi.

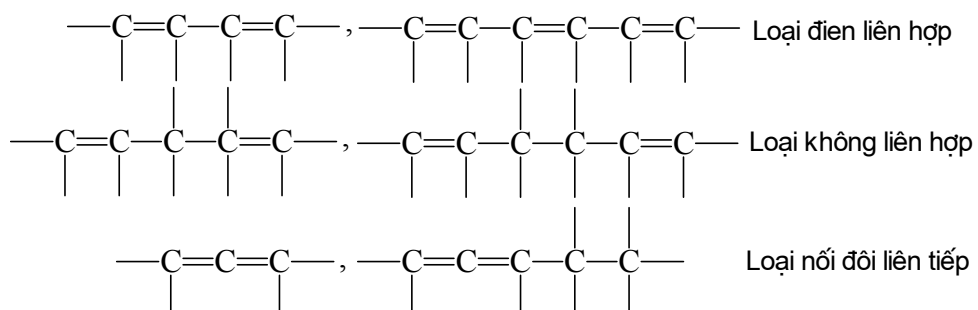


Butdien-1,3



pentadien-1,4

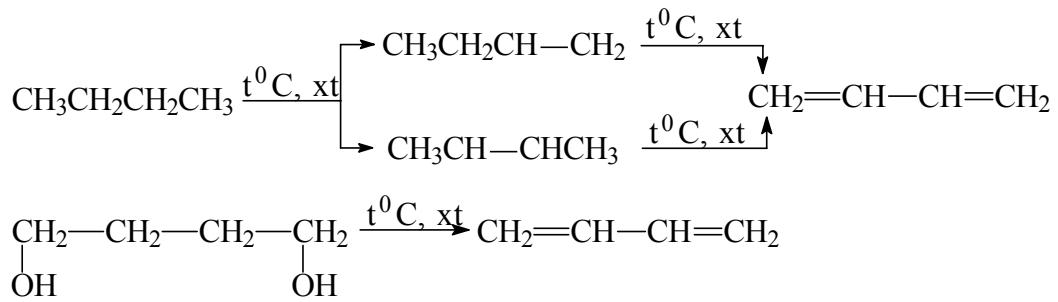
Đien được chia làm 3 loại sau đây:



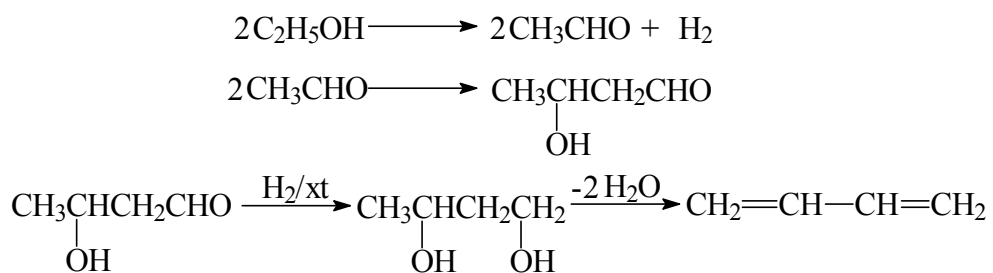
### 4.2.2. Các phương pháp điều chế đien.

Thông thường các phương pháp điều chế các đien tương tự như các phương pháp dùng để điều chế anken. Ngoài ra trong công nghiệp để điều chế butadien-1,3 dùng trong tổng hợp

cao su nhân tạo, ở Mỹ người ta dùng phương pháp cracking butan, ở Đức dùng phương pháp tách loại butadiol-1,4 còn ở Liên Xô dùng phương pháp tổng hợp từ rượu êtylic.



Phương pháp LÊBÊĐEP tổng hợp butadien-1,4 từ rượu êtylic ở nhiệt độ 400-500<sup>0</sup>C với xúc tác MgO-ZnO được dùng rộng rãi ở Liên Xô:



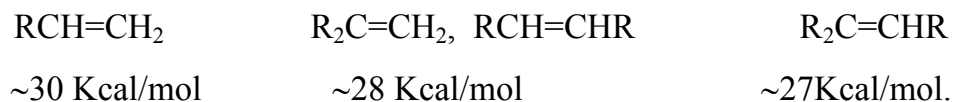
#### 4.2.3. Tính chất.

Tính chất của dien phụ thuộc vào sự sắp xếp của các nối đôi có trong phân tử. Nếu các nối đôi không liên hợp thì nó có các tính chất tương tự như anken. Nếu các nối đôi liên hợp với nhau thì nó có một số tính chất khác với anken như sau:

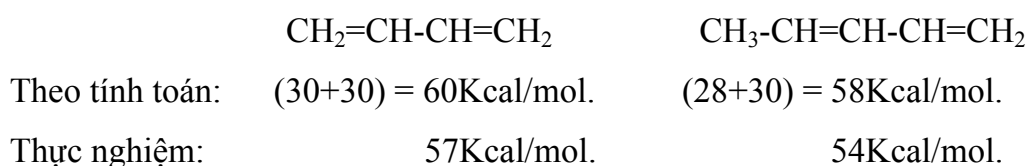
- 1- Bền hơn so với đồng phân không liên hợp.
- 2- Tham gia phản ứng cộng hợp A<sub>E</sub> 1,4.
- 3- Có khả năng tham gia các phản ứng mạnh hơn so với đồng phân không liên hợp.

a. Độ bền của dien liên hợp.

Độ bền của các dien liên hợp được xác định bằng nhiệt hydro hoá các dien. Kết quả thực nghiệm cho thấy rằng nhiệt hydro hoá của các anken dạng:



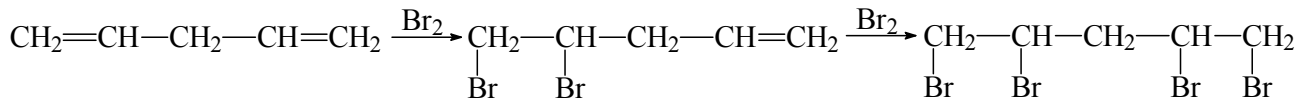
Dựa vào các số liệu trên đây ta tính được nhiệt hydro hoá cho 2 chất:



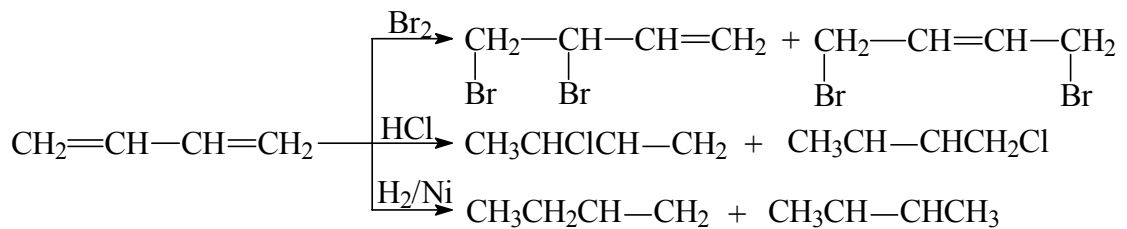
So sánh các kết quả tính toán theo lý thuyết và thực nghiệm ta thấy rằng nhiệt hydrô hoá của thực nghiệm thấp hơn. Điều đó chứng tỏ rằng các dien liên hợp bền hơn so với các dien không liên hợp.

b. Phản ứng cộng 1, 4.

Nếu cho pentađien-1,4 tác dụng với brom trong điều kiện thích hợp thì trước tiên ta thu được 4,5-đibrôm-penten-1 và tiếp theo là dẫn xuất 1,2,4,5-têtrabrôm-pentan.

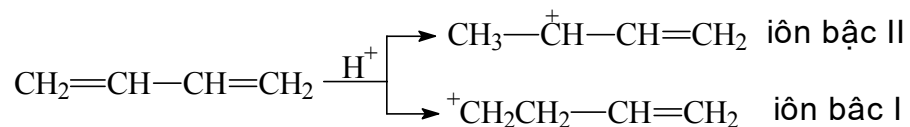


Còn khi cho butađien-1,3 tác dụng với brom cũng trong điều kiện đó thì ngoài sản phẩm 3,4-đibrôm-buten-1 ta còn thu được 1,4-đibrôm-buten-2. Phản ứng cũng xảy ra tương tự đối với các dien liên hợp khác và với các tác nhân khác nhau.

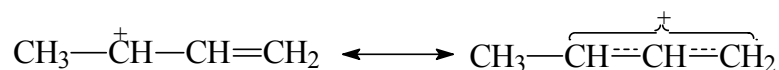


Sự khác nhau về kết quả của sản phẩm thu được của các phản ứng của pentađien-1,4 và butađien-1,3 với brom được giải thích như sau:

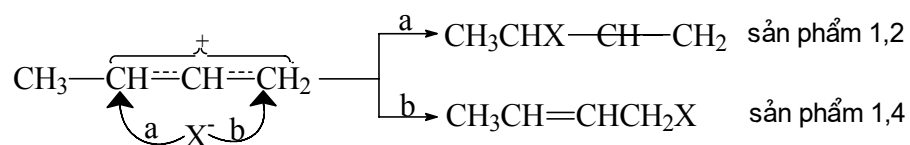
Phản ứng cộng electrôphin xảy ra qua bước tạo thành ion cacbôni:



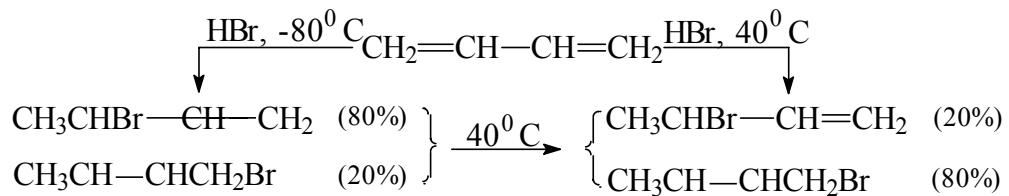
Theo sơ đồ phản ứng trên đây, ion cacbôni bậc II được tạo thành nhờ ảnh hưởng của hiệu ứng +I nên bền hơn ion bậc I. Vì vậy phản ứng xảy ra chủ yếu theo hướng tạo thành ion bậc II. Mặt khác ion bậc II này chủ yếu tồn tại dưới dạng cộng hưởng sau:



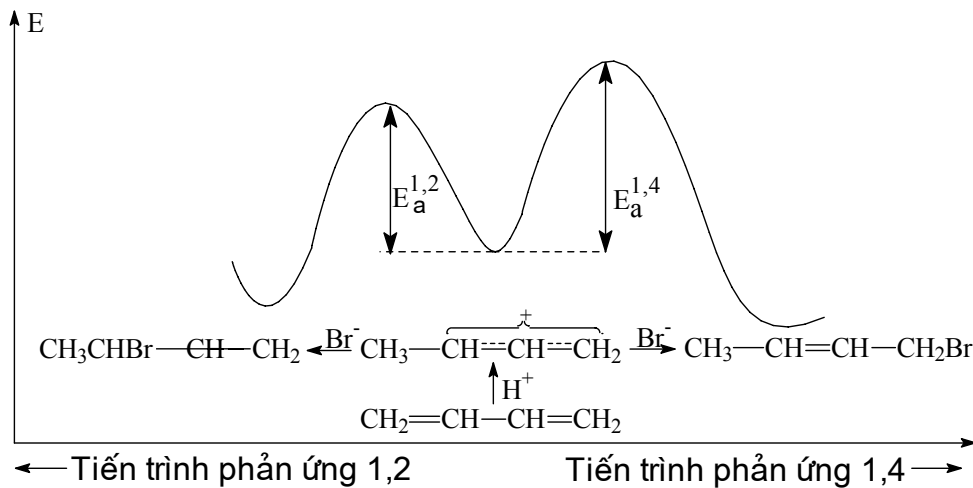
Giai đoạn tiếp theo các anion có thể cộng hợp vào cả 2 nguyên tử cacbon do đó tạo thành một hỗn hợp 2 sản phẩm.



Khi khảo sát phản ứng butađien -1, 3 với HBr người ta nhận thấy:



Vậy ở nhiệt độ thấp sản phẩm 1,2 ưu tiên hơn, trái lại ở nhiệt độ cao sản phẩm 1,4 là chủ yếu.



Giản đồ năng lượng của phản ứng butadien-1,3 với HBr

#### 4.2.4. Cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp.

##### a. Cao su thiên nhiên.

Cao su thiên nhiên được khai thác từ mủ của các cây thực vật thuộc họ Hevia. Cây cao su đầu tiên tìm thấy ở nam châu Phi, sau này được trồng ở Indônêxia, ở Đông Dương. Ngoài ra mủ cao su còn được khai thác ở một số loài cây khác như cây si, cây bồ công anh... Ở châu Âu, cao su được sử dụng vào đầu thế kỷ 18.

Những người da đỏ là những người đầu tiên sử dụng cao su. Họ phủ bọc cao su bằng những khuôn đất sét và sậy. Sau khi thu được những mẫu cao su đàn hồi và không thấm nước, họ đập vỡ vụn khuôn đất sét ra thành mảnh và kéo các mảnh đó qua một lỗ ở miệng bình tạo thành các loại bình để đựng nước.

Ở nước Anh, người ta dùng cao su thô hoà tan vào hydrôcacbon của nhựa than đá và thu được một dạng keo cao su. Người ta sử dụng keo cao su này phủ lên bề mặt của vải để làm vải không thấm nước. Để bề mặt được phủ bằng nhựa cao su không thấm nước, không bị dính bẩn, người ta gấp đôi chúng lại. Loại áo mưa có hai lớp dầu như vậy do Makintosh làm ra nên được gọi là áo măng tô. Về sau, để khắc phục sự dính bẩn này người ta cho thêm các loại bột khác nhau. Một trong những loại bột đó là lưu huỳnh và nhờ đó đã phát hiện ra sự lưu hoá cao su.

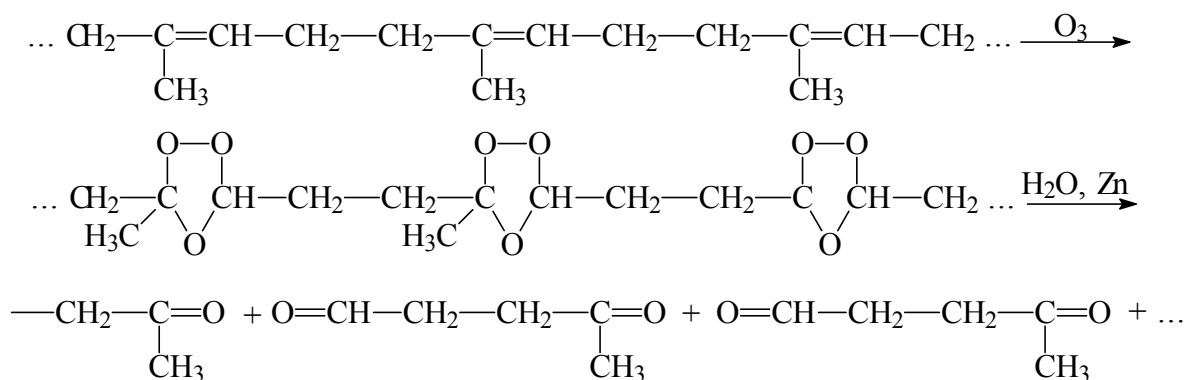
## b. Thu nhận và chế biến cao su.

Mủ cao su thu nhận được từ cây cao su được làm đông lại bằng axit axêtic (đây là dạng mủ thô). Cao su thô được nghiền trên máy nghiền có nhiều răng cưa. Trong quá trình đó, cao su thô cứng được chuyển thành dạng mềm mại, do đó có thể trộn lẫn chúng với các chất phụ gia, chất lưu hoá (cao su xám được trộn thêm bồ hóng, cao su trắng được trộn thêm ôxít titan, cao su đỏ trộn thêm sunfit antimô...)

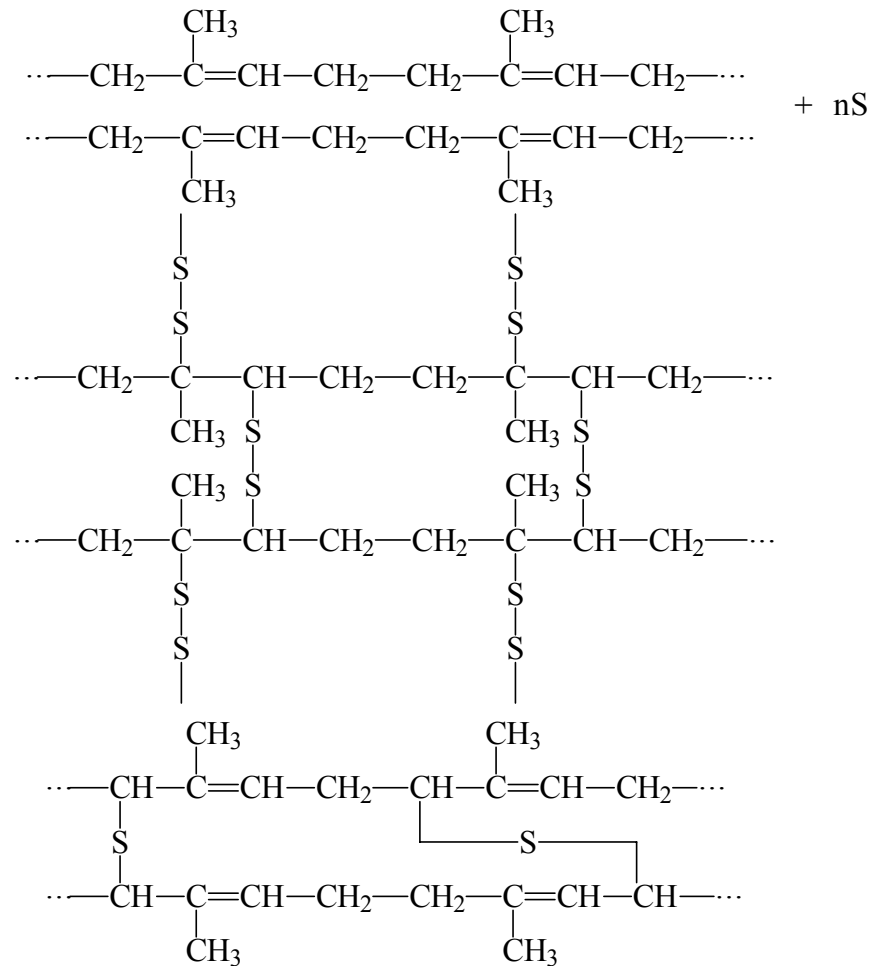
Hàng trăm năm sau của quá trình nghiền cao su, người ta mới giải thích được rằng: trong quá trình đó, cao su thô  $(C_5H_8)_n$  với phân tử lượng khoảng 100.000-150.000 dưới tác dụng cơ học đã bị đứt ra thành những mảnh nhỏ hơn bằng sự phân cắt đồng ly. Các đầu mạch gốc tự do này kết hợp với ôxy tạo thành peôxít và cuối cùng lại kết hợp với nhau tạo thành những phân tử nhỏ hơn. Sự giảm độ lớn của các phân tử đã làm tăng thêm tính đàn hồi, mềm mại của cao su tạo điều kiện cho sự lưu hoá hoặc trộn lẫn với các chất phụ gia.

## c. Cấu tạo của cao su thiên nhiên.

Khi ôzôn hoá cao su thiên nhiên, người ta thu được các kết quả sau:

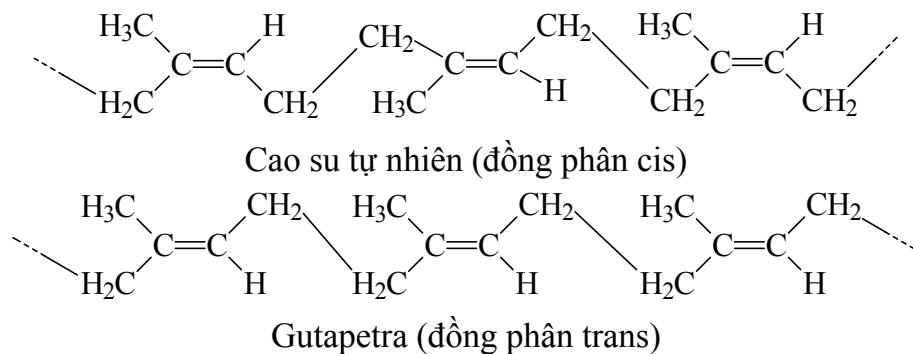


Sự có mặt của nối đôi trong phân tử cao su rất quan trọng vì nó cho phép tiến hành lưu hoá.



Cao su lưu hoá có cấu tạo mạng không gian nên cứng hơn. Nếu lưu hoá nhiều sẽ có sản phẩm là ebonít dùng làm chất cách điện.

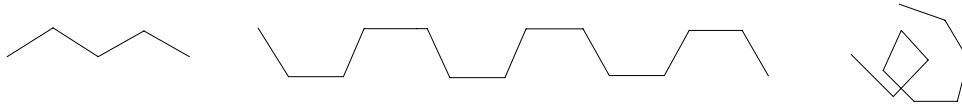
Một hợp chất tự nhiên gutapetra cũng có công thức phân tử giống cao su tự nhiên  $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$  nhưng hai hợp chất này khác nhau về sự phân bố hình học. Cao su tự nhiên có cấu hình cis, còn gutapetra có cấu hình trans.



Tại sao cao su có tính đàn hồi?

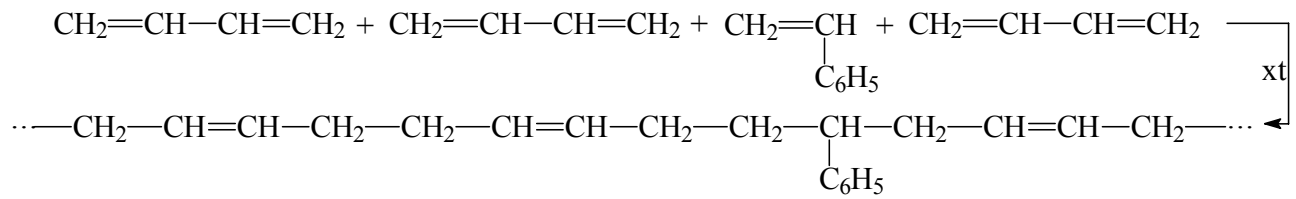
Ta biết rằng mạch cao su có phân tử lớn. Mặt khác do các nguyên tử cacbon có góc lai tạo là  $109^{\circ}28'$  cùng với sự quay tự do của các liên kết  $\sigma$  cacbon-cacbon tạo thành vô số cấu dạng khác nhau nhưng vị trí nối đôi trong phân tử không thay đổi. Ở một phân tử lớn, sự xếp đặt của mạch phân tử sẽ không điều hoà mà rất tùy tiện về cấu dạng. Khi kéo mạch những chỗ

sắp xếp không trật tự bị kéo ra làm cho mạch cao su bị giãn. Nếu bỏ lực kéo, nó lại trở về trạng thái bình thường.



d. Cao su tổng hợp.

Cao su tổng hợp là polybutadien. Để thay đổi tính chất của nó, cao su tổng hợp thường sử dụng các phản ứng đồng trùng hợp: butadien với styren, butadien với acrilônitrin...



Cao su butadien Styren (Buna S)



## CÂU HỎI ÔN TẬP VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 4

4.1. Danh pháp thông thường và danh pháp IUPAC đối với ankin.

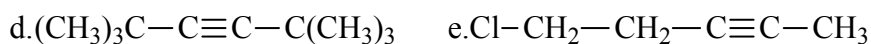
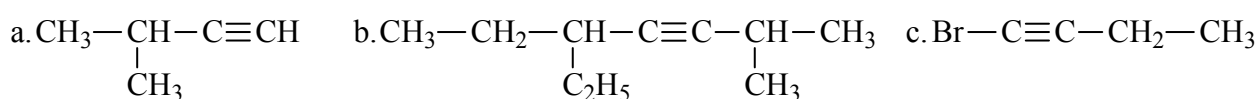
4.2. Các phương pháp điều chế ankin.

4.3. Các tính chất hóa học quan trọng của ankin.

4.4. a. Tại sao ankin không có đồng phân hình học. Viết đồng phân hình học của ankin có 5 carbon có nối đôi.

b. Tại sao xiclohexin không tồn tại. Viết đồng phân hình học của ankin có 6 carbon với vòng 3 cạnh.

4.5. Gọi tên những hợp chất sau đây theo danh pháp IUPAC:



4.6. Hãy dùng phương pháp hóa học để phân biệt: butan, buten-1, butin-1 và butin-2.

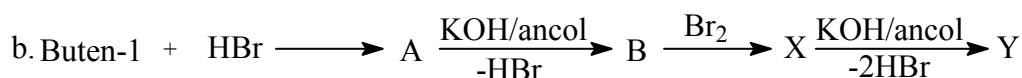
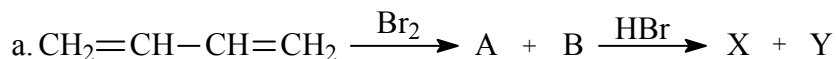
4.7. Từ axetilen và những hóa chất cần thiết điều chế các ankin sau:



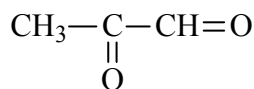
4.8. Viết công thức cấu tạo của các hidrocarbon có công thức phân tử  $\text{C}_5\text{H}_8$ . Gọi tên các đồng phân loại ankadien.

4.9. Từ buten-1 và các hóa chất cần thiết điều chế butadien-1,3.

4.10. Hoàn thành sơ đồ phản ứng sau:



4.11. Một ankadien có công thức phân tử  $\text{C}_5\text{H}_8$ , sau khi ôzôn hóa đem thủy phân ôzônit tạo thành đã thu được một trong các sản phẩm là:



Hãy cho biết công thức cấu tạo của ankadien ban đầu.

4.12. Viết công thức cấu tạo của những dien có công thức phân tử  $\text{C}_5\text{H}_8$ . Gọi tên các đồng phân và chỉ rõ carbon lai hóa sp.

4.13. Hai hidrocarbon đồng phân A và B có công thức phân tử  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  đều làm mất màu nước brom và có khả năng tác dụng với ozon. Khi thủy phân ozonit tạo thành từ A cho cho một phân tử  $\text{OHCCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  và hai phân tử  $\text{CH}_2\text{O}$ . Khi thủy phân ozonit tạo thành từ B cho 3 sản phẩm:  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  và  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Xác định công thức cấu tạo của A và B.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO CỦA BÀI TẬP CHƯƠNG 4**

- [1]. **Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Hữu Tính, Nguyễn Huy Ngọc, Lê Khắc Tích**, *Bài tập hóa học hữu cơ*.
- [2]. **Ngô thị Thuận**, *Bài tập hóa học hữu cơ* (2008), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [3]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở lí thuyết hóa hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [4]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở hóa học hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [5]. **Nguyễn thị Bích Tuyết** (1995), *Giáo trình hóa hữu cơ*, Huế.

## CÁC HỢP CHẤT HYDROCACBON VÒNG

Các hợp chất mà trong đó các nguyên tử cacbon tạo với nhau thành mạch kín gọi là các hợp chất vòng.

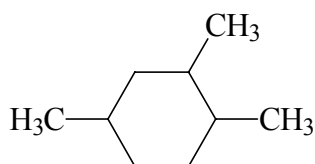
## 5.1. CÁCH GỌI TÊN VÀ CÁC ĐỒNG PHẦN.

Các hợp chất vòng được gọi tên bằng cách thêm tiếp đầu ngữ xyclô.

## 5.1.1. Cách gọi tên các hợp chất đơn vòng (mônôxyclô).

Để gọi tên các hợp chất đơn vòng, mạch chính được chọn là vòng xyclô sau đó đánh số thứ tự các nhóm thế sao cho tổng các chỉ số là nhỏ nhất. Thường để tiện lợi, người ta đơn giản viết các nguyên tử cacbon và hydro của vòng.

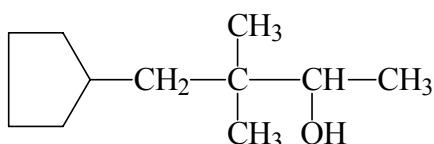
Ví dụ:



1,2,4-trimetyl-xyclôhexan

Trong trường hợp phân tử lớn, mạch chính phức tạp thì tên gọi trên đây không phù hợp nên người ta coi vòng xyclô như một nhóm thế.

Ví dụ:

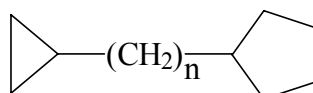


3,3-đimetyl-4-xyclôpentylbutanol-2

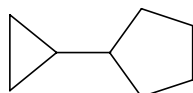
## 5.1.2. Cách gọi tên các hợp chất đa vòng (polyxyclô).

Thông thường các hợp chất đa vòng được chia làm các loại sau:

1- Các vòng riêng biệt



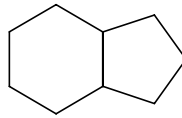
2- Các vòng nối với nhau bởi một liên kết cacbon-cacbon



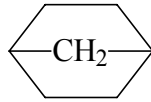
3- Các vòng có một nguyên tử cacbon chung



4- Các vòng có 2 nguyên tử cacbon chung

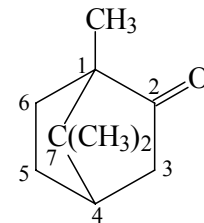
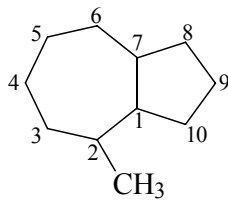


5- Các vòng có số nguyên tử cacbon chung lớn hơn 2



Tên gọi của 2 giống như đã trình bày ở phần trên.

Tất cả các vòng còn lại được xem như là hợp chất có cầu nối. Bắt đầu đánh số từ một đầu cầu nối theo vòng lớn, tiếp đến vòng bé hơn và cuối cùng là các nguyên tử cacbon của cầu nối. Nếu ở các nguyên tử cacbon của vòng còn có các nhóm thế thì chọn sao cho chỉ số là nhỏ nhất. Gọi tên mạch chính của vòng, thêm tiếp đầu ngữ bicyclô- tiếp theo là số nguyên tử cacbon của mỗi vòng đặt trong dấu ngoặc vuông (nguyên tử cacbon của 2 đầu cầu nối không tính).



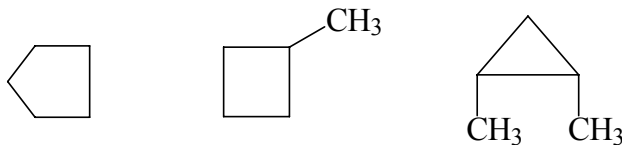
2-metyl-bicyclô[5,3,0]-đêkan 1,7,7-trimetyl-bicyclô[2,2,1]-heptanon-2

### 5.1.3. Đồng phân.

Đồng phân của một hợp chất vòng gồm các loại:

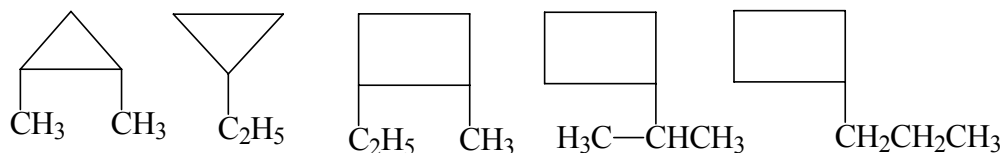
1- Đồng phân do sự thay đổi các nguyên tử cacbon của vòng.

Ví dụ: Hợp chất  $C_5H_{10}$  có các đồng phân sau đây:



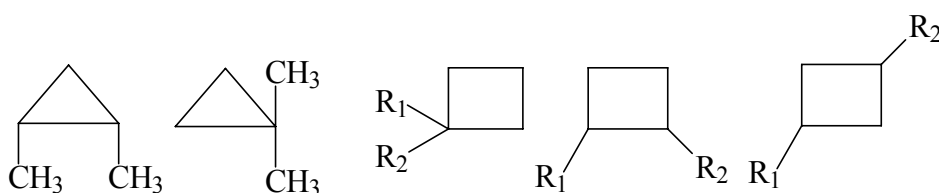
2- Đồng phân do sự thay đổi cấu tạo của mạch nhánh:

Ví dụ:



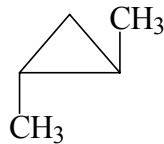
3- Đồng phân do sự sắp xếp của các nhóm thế khác nhau ở các vị trí khác nhau:

Ví dụ:

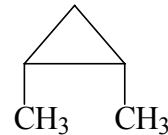


4- Đồng phân hình học:

Ví dụ:



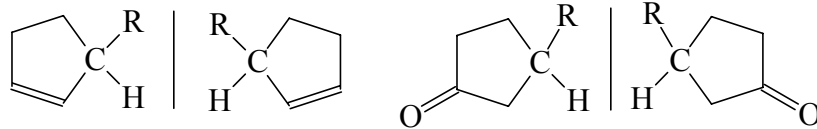
Đồng phân trans



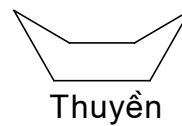
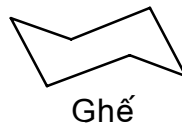
Đồng phân cis

5- Đồng phân quang học xuất hiện khi trong phân tử có carbon bất đối:

Ví dụ:



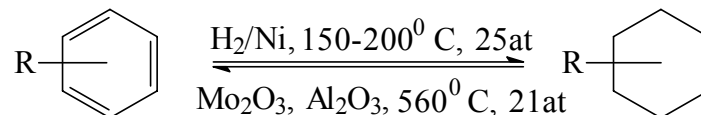
6- Đồng phân cấu dạng:



## 5.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ.

### 5.2.1. Phương pháp công nghiệp.

Từ dầu mỏ ta có thể thu nhận một số hợp chất vòng như: xyclôhexan, mêtylxyclôhexan, mêtylxyclôpentan, 1,2-đimêtylxyclôpentan. Các dẫn xuất xyclôhexan có thể điều chế bằng phản ứng hydro hoá benzen:



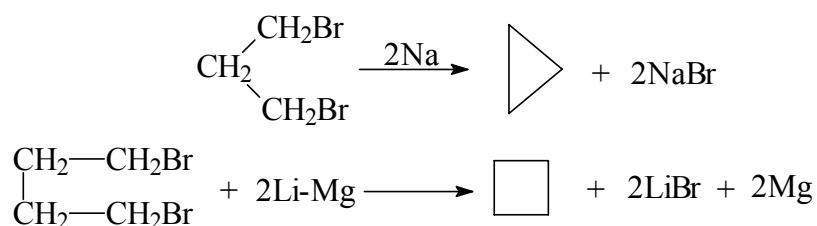
### 5.2.2. Phương pháp tổng hợp.

Để tổng hợp một hợp chất vòng thường có 2 giai đoạn:

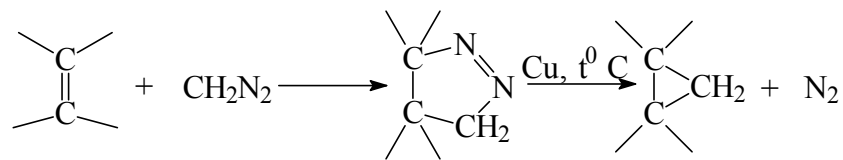
- 1- Chuyển hoá một hợp chất mạch hở nào đó thành mạch vòng (phản ứng đóng vòng).
- 2- Chuyển hoá một hợp chất vòng thu nhận được thành vòng cần thiết phải tổng hợp.

a. Tổng hợp các hợp chất xyclôpropan và xyclôbutan.

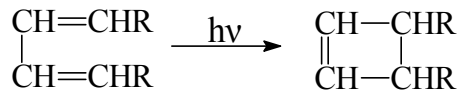
- Từ ankyldihalogenua



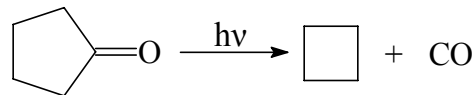
- Phản ứng với diazômêtan



- Các hợp chất dien-1,3 dưới tác dụng của tia tử ngoại cho xyclôbuten

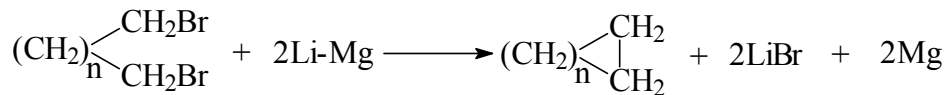


- Phản ứng quang hoá xyclôpentanon

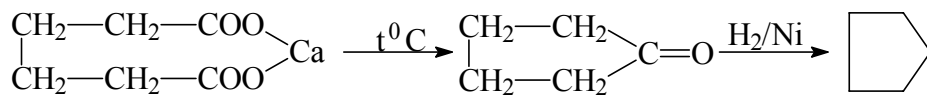


b. Tổng hợp các hợp chất xyclôpentan, xyclôhexan hoặc lớn hơn.

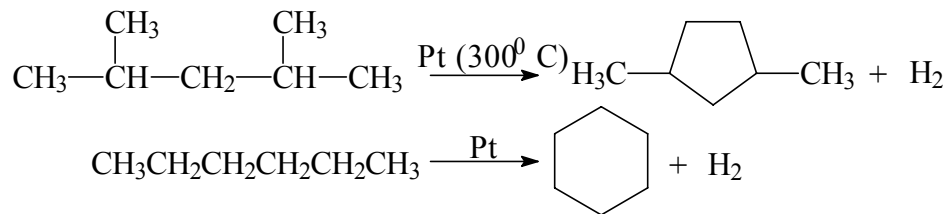
- Từ ankyldihalogenua



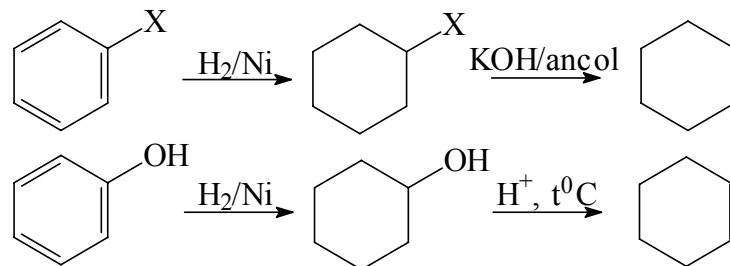
- Từ muối canxi đicacboxylat



- Từ ankan



c. Các hợp chất vòng không no có thể điều chế từ xyclôankan hoặc từ hợp chất thơm.



### 5.3. TÍNH CHẤT VẬT LÝ VÀ HÓA HỌC.

#### 5.3.1. Tính chất vật lý.

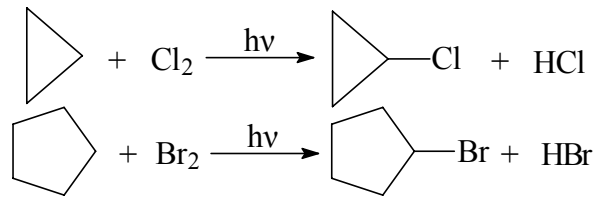
Tương tự như ankan và anken tương ứng, các hợp chất vòng không phân cực, có tỷ trọng nhỏ thua nước, có nhiệt độ sôi tăng theo chiều tăng của số nguyên tử cacbon...

#### 5.3.2. Tính chất hoá học.

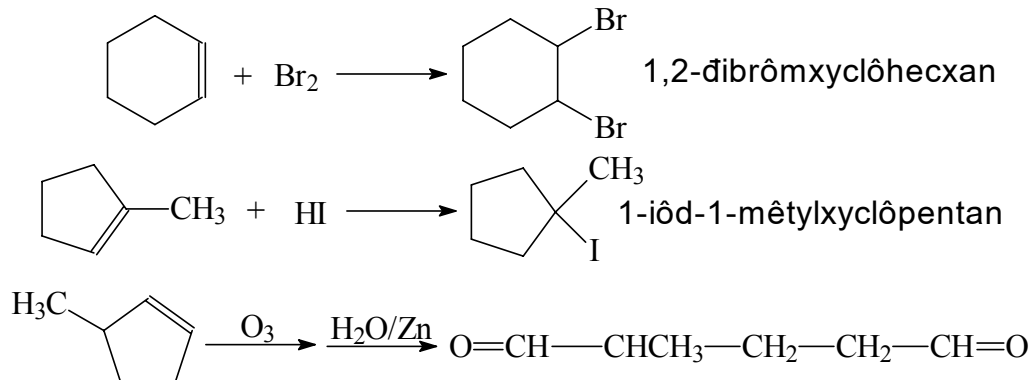
##### a. Tính chất chung.

Trừ một số phản ứng đặc biệt, xyclôankan và xyclôanken có các tính chất tương tự như ankan và anken.

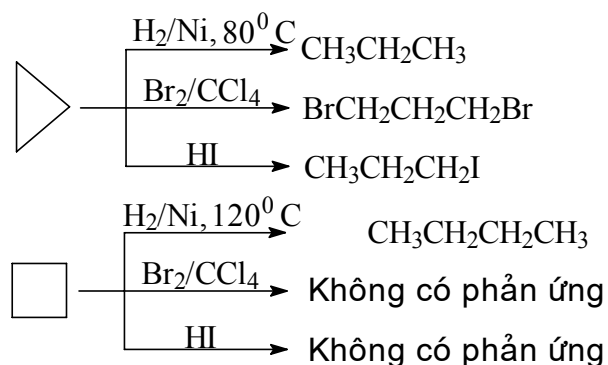
Phản ứng thế theo cơ chế gốc của xyclôankan:



Các phản ứng cộng electrophin của xyclôanken:



b. Các phản ứng đặc biệt của xyclôprôpan và xyclôbutan phản ứng thế theo cơ chế gốc đặc trưng cho các xyclôankan kể cả xyclôprôpan và xyclôbutan. Nhưng mặt khác xyclôprôpan và xyclôbutan còn tham gia một số phản ứng cộng sau đây:



Như vậy xyclôbutan kém hoạt động hoá học hơn nhiều so với xyclôprôpan.

c. Thuyết sức căng Meye.

Để giải thích khả năng tham gia phản ứng của xyclôprôpan và xyclôbutan trên đây, năm 1885 giáo sư Baye Adong trường đại học tổng hợp Miukhen đã cho rằng tất cả các nguyên tử của vòng đều nằm trong một mặt phẳng, do đó góc hoá trị của xyclôprôpan là  $60^\circ$ , xyclôbutan là  $90^\circ$ , xyclôpentan là  $108^\circ$ , xyclôhexan là  $120^\circ$ ... Vì vậy khi tạo thành vòng, góc tứ diện của nguyên tử cacbon bị xâm phạm gây ra một sức căng gọi là sức căng Meye. Theo Baye, sức căng này càng lớn thì vòng đó càng ít bền, tức là khả năng phản ứng cộng dẫn đến phá vỡ vòng càng lớn. Công thức toán học để tính sức căng Baye như sau:

$$[\alpha] = (109^{\circ}28' - \varphi)/2$$

$\varphi$  - góc đa diện đều của vòng

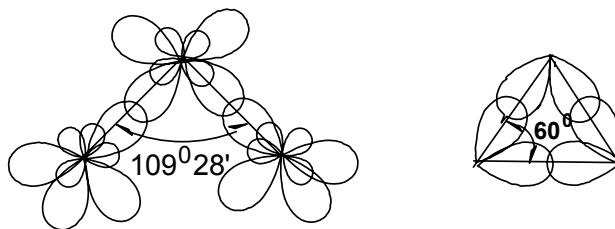
Giá trị sức căng Baye tính được cho các xyclôankan có n nguyên tử cacbon như sau:

n	3	4	5	6	7	8	9
$\alpha$	$29^{\circ}44'$	$9^{\circ}44'$	$0^{\circ}44'$	$-5^{\circ}16'$	$-9^{\circ}33'$	$-12^{\circ}46'$	$-36^{\circ}16'$

Như vậy theo Baye, vòng có sức căng lớn nhất là xyclôprôpan và các vòng lớn. Vòng có sức căng nhỏ nhất là xyclôpentan. Thực nghiệm cho thấy rằng đối với các vòng: xyclôprôpan, xyclôbutan, xyclôpentan sức căng Baye phù hợp với các tính chất của vòng. Nhưng đối với xyclôhexan và các vòng lớn hơn sức căng Baye không còn ý nghĩa. Xyclôhexan có sức căng lớn hơn xyclôpentan nhưng nó lại rất bền và bền hơn cả xyclôpentan. Tại sao vậy? Điều đó chỉ có thể giải thích rằng, trong khi đưa ra thuyết của mình, Baye đã phạm một sai lầm lớn là coi tất cả các nguyên tử cấu tạo nên vòng đều nằm trong một mặt phẳng.

d. Quan niệm hiện đại về cấu tạo của hợp chất vòng.

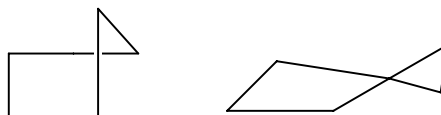
Theo quan niệm ngày nay, độ bền của một hợp chất vòng phụ thuộc: sức căng Baye (sức căng góc liên kết), sức căng Fitze (lực tác dụng tương hỗ giữa các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử kề nhau của vòng) và lực Van-đơ-van của các nhóm không kề nhau. Các nguyên tử cacbon trong ankan có orbital lai tạo  $sp^3$  do đó để hình thành liên kết chúng hướng các orbital lai hoá này lại với nhau và để có được sự xen phủ cực đại các góc liên kết phải là góc tứ diện  $109^{\circ}28'$ .



Nhưng trong phân tử xyclôprôpan, góc liên kết không thể là  $109^{\circ}28'$  mà là  $60^{\circ}$ , do đó nguyên tử cacbon không thể hướng các orbital lai hoá  $sp^3$  thẳng hàng lại với nhau nên sự xen phủ sẽ ít hơn, liên kết sẽ kém bền hơn. Trong trường hợp đối với xyclôbutan, để giảm bớt sức căng một nguyên tử cacbon còn lại nên tạo khả năng xen phủ cao hơn, vòng bền hơn.

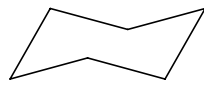


Để tránh các sức căng xyclôpentan có các cấu dạng thuận lợi, nhất là dạng phong bì và dạng nửa ghế.

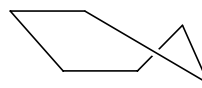


Xyclôhexan có cấu dạng ghế, xoắn, thuyền.

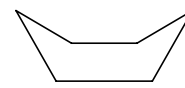




Ghế

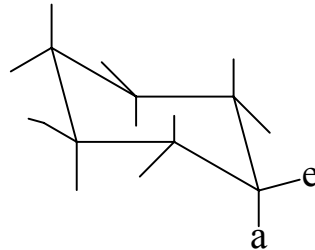


Xoắn



Thuyền

Nếu phân tử xyclôhexan tồn tại dưới dạng cấu tạo ghế thì trong đó có hai loại hydro liên kết khác nhau: 6 liên kết thẳng góc với mặt phẳng ghế là liên kết axial (a), còn 6 liên kết nằm trong mặt phẳng ghế là equatorial (e).



## HỢP CHẤT HYĐRÔCACBON THƠM

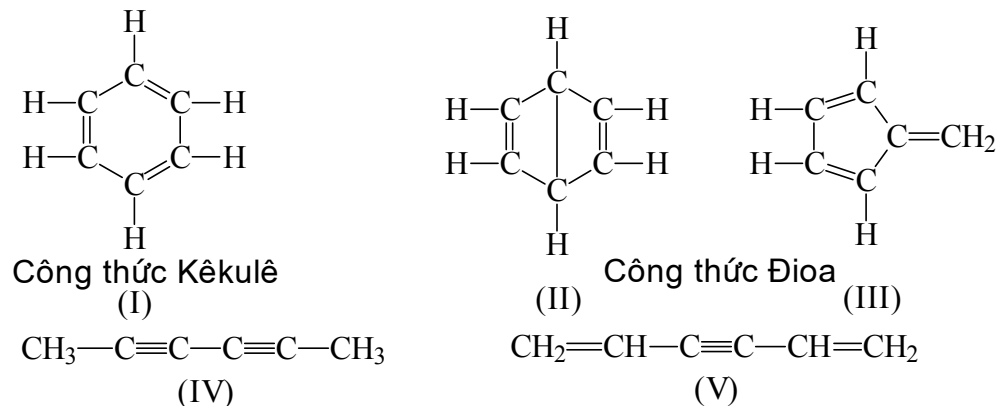
Các nhà hoá học chia các loại hợp chất hữu cơ thành 2 loại: hữu cơ béo và hợp chất thơm gồm có benzen và các loại hợp chất khác có tính chất tương tự như benzen.

## 6.1. CẤU TẠO CỦA BENZEN.

Trong tất cả các hợp chất hữu cơ, benzen được nghiên cứu kỹ nhất. Benzen được phát hiện từ năm 1825 nhưng mãi đến năm 1931 người ta mới đề nghị được một công thức cấu tạo phù hợp và phải 10-15 năm sau công thức đó mới được các nhà hoá học chấp nhận.

## 6.1.1. Công thức phân tử, số lượng đồng phân và cấu tạo của Kêkulê

1- Benzen có công thức phân tử  $C_6H_6$ . Các phương pháp phân tích nguyên tố đã xác định rằng điều đó hoàn toàn đúng. Với công thức  $C_6H_6$ , benzen có thể có các công thức cấu tạo sau đây:



Vậy công thức nào trên đây sẽ phù hợp với benzen?

2- Benzen chỉ cho một sản phẩm thế một lần duy nhất là  $C_6H_5X$ . Tức là nếu brom hoá benzen thì nó sẽ cho sản phẩm thế một lần duy nhất là  $C_6H_5Br$ , tương tự như vậy cũng chỉ thu được sản phẩm thế một lần duy nhất là  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5NO_2$ ... Điều đó chứng tỏ rằng, trong cấu tạo của benzen, 6 nguyên tử hydro hoàn toàn tương đương như nhau, do đó khi thay thế một nguyên tử hydro nào thì cũng chỉ cho một và chỉ một sản phẩm duy nhất mà thôi. Công thức cấu tạo V có 2 loại hydro nên sản phẩm thế một lần có thể là 2 sản phẩm, do đó V không thể là cấu tạo của benzen. Tương tự như vậy các công thức cấu tạo II và III cũng không phù hợp và do đó công thức cấu tạo của benzen chỉ có thể là I hoặc là IV.

b. Benzen cho 3 sản phẩm thế đồng phân 2 lần  $C_6H_4X_2$  hoặc  $C_6H_4XY$ , tức là chỉ thu được 3 sản phẩm đồng phân brom hoá 2 lần  $C_6H_4Br_2$  hoặc 3 sản phẩm  $C_6H_4NO_2Cl$ .

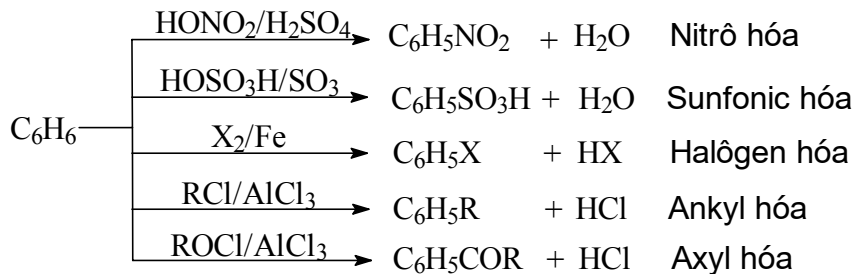


thực nghiệm cho thấy rằng, phản ứng đặc trưng của benzen là phản ứng thế chứ không phải là phản ứng cộng, mà đáng lẽ ra benzen theo công thức cấu tạo của Kêkulê thì có thể xem như là xyclôhexatrien nên nó phải dễ dàng tham gia các phản ứng cộng hợp.

Để so sánh, người ta nghiên cứu phản ứng cộng hợp của xyclôhexen và benzen với một số tác nhân sau đây:

Tác nhân	xyclôhexen	benzen
KMnO <sub>4</sub> (lạnh, loãng)	Bị oxy hoá rất nhanh	Không phản ứng
Br <sub>2</sub> /CCl <sub>4</sub> (bóng tối)	Kết hợp rất nhanh	Không phản ứng
HI	Kết hợp nhanh	Không phản ứng
H <sub>2</sub> /Ni	Kết hợp nhanh ở 25 <sup>0</sup> C và áp suất 1,4 at.	Hyđrô hoá chậm ở 100-200 <sup>0</sup> C, 105at.

Trong khi đó, benzen tham gia tốt một số phản ứng thế sau đây:



Các kết quả định tính trên đây cho phép kết luận rằng benzen bền hơn rất nhiều so với xyclôhexen.

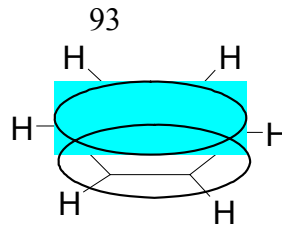
Bằng phương pháp định lượng nhiệt hydrô hoá và nhiệt phân huỷ, người ta cũng đã thu được kết quả tương tự. Ví dụ nhiệt hydrô hóa thu được bằng thực nghiệm ít hơn so với tính toán bằng lý thuyết là 36 Kcal/mol. Điều đó có nghĩa là benzen bền hơn 36 Kcal/mol so với sự tính toán cho xyclôhexatrien. Người ta gọi năng lượng này là năng lượng cộng hưởng.

### 6.1.3. Độ dài liên kết của cacbon-cacbon trong phân tử benzen.

Độ dài liên kết cacbon-cacbon của benzen như nhau và có giá trị ở vào khoảng giữa độ dài liên kết và nối đôi. Phương pháp nhiễu xạ Rongen đã xác định được độ dài liên kết cacbon-cacbon trong benzen là 1,39Å<sup>0</sup>.

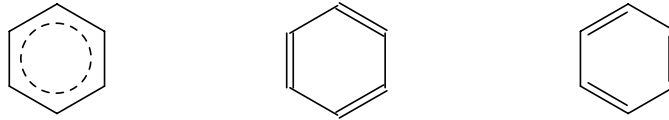
### 6.1.4. Cấu tạo của benzen dưới ánh sáng của thuyết ocbitan phân tử.

Benzen có cấu tạo phẳng, trong đó tất cả 6 nguyên tử cacbon đều nằm trong một mặt phẳng. Vòng benzen là một vòng đối xứng mà trong đó các nguyên tử có ocbitan lai tạo sp<sup>2</sup>, với góc liên kết là 120<sup>0</sup>. Mỗi nguyên tử cacbon còn lại một điện tử p xen phủ với nhau tạo thành một hệ đám mây điện tử π nằm ở phía trên và phía dưới mặt phẳng của vòng. Chính sự xen phủ hệ thống 6 điện tử p này lại với nhau tạo cho vòng benzen có tính bền vững.



### 6.1.5. Cách biểu diễn vòng benzen.

Người ta có thể biểu diễn vòng benzen bằng một trong các công thức cấu tạo sau đây:

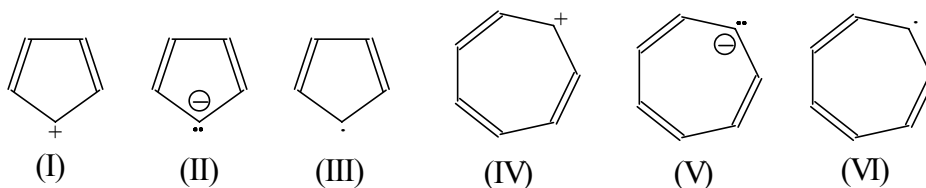


### 6.1.6. Quy tắc $(4n+2)$ của Huycken.

Ngoài những hợp chất có chứa vòng benzen, còn có rất nhiều hợp chất khác cũng được gọi là hợp chất thơm, mặc dù bề ngoài chúng không giống benzen. Vậy đặc tính chung cho tất cả các hợp chất thơm là gì?

Nếu nhìn nhận dưới góc độ thực nghiệm, các hợp chất thơm phải là những hợp chất mà phân tử của nó phải có tính không no lớn nhưng lại không tham gia các phản ứng cộng hợp đặc trưng cho các hợp chất không no. Trái lại dễ dàng tham gia các phản ứng thế giống benzen. Có độ bền cao so với hydrocacbon tương ứng và có cấu tạo phẳng, có mạch vòng.

Nếu nhìn nhận từ góc độ lý thuyết, một hợp chất muốn là hợp chất thơm thì trong phân tử của nó phải chứa hệ thống điện tử  $\pi$  cộng hưởng nằm ở phía dưới và phía trên mặt phẳng phân tử. Mặt khác số điện tử  $\pi$  phải là  $(4n+2)$  điện tử, tức là các điện tử trong phân tử phải là 2, 6, 10... Đó chính là quy tắc Huycken. Vì vậy benzen có 6 điện tử  $\pi$  nếu nó là hợp chất thơm. Dựa vào quy tắc Huycken ta xét một số hợp chất sau đây:



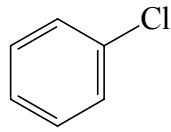
Trong các hợp chất trên đây ta nhận thấy:

- (I) - Xyclôpentadienyl-cation có 4 điện tử  $\pi$  (không thơm).
- (II) - Xyclôpentadienyl- radical có 5 điện tử  $\pi$  (không thơm).
- (III) - Xyclôpentadienyl- anion có 6 điện tử  $\pi$  (hợp chất thơm).

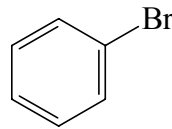
Tương tự như vậy, trong các cấu tạo (IV), (V), (VI) chỉ có cation (IV) có 6 điện tử  $\pi$  là thuộc loại hợp chất thơm.

### 6.1.7. Cách gọi tên các hợp chất của benzen.

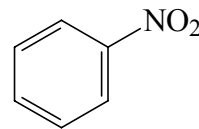
Để gọi một số lớn hợp chất của benzen, người ta gọi bằng cách thêm tên gọi của nhóm thế vào từ benzen.



Clobenzen

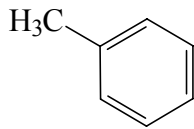


Brômbenzen

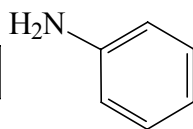


Nitrôbenzen

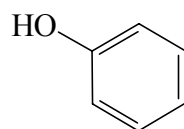
Một số hợp chất có tên gọi riêng không liên quan đến nhóm thế.



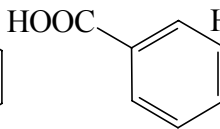
Tôluen



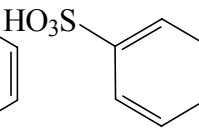
Anilin



Phênol

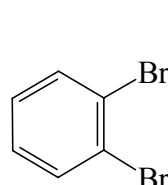


Axit benzôic

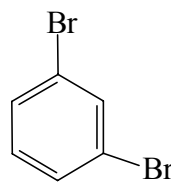


Axit benzôsulfôníc

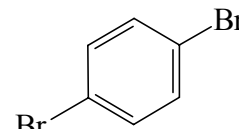
Nếu trong vòng benzen có một số nhóm thế thì khi gọi cần phải gọi tên các vị trí nhóm thế. Để gọi tên các dẫn xuất thế 2 lần của benzen thì dùng 3 tiếp đầu ngữ p- (para), m-(mêta), o-(ortho):



o-đibrômbenzen

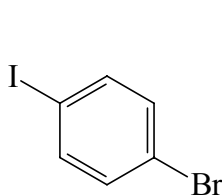


m-đibrômbenzen

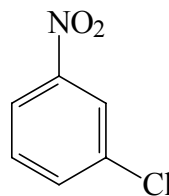


p-đibrômbenzen

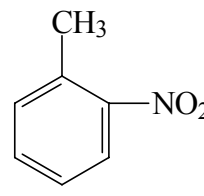
Nếu 2 nhóm thế khác nhau thì gọi:



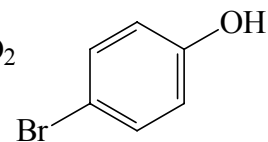
p-brômiôđbenzen



m-clônitrôbenzen



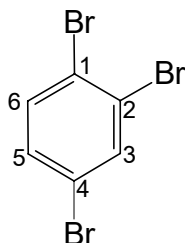
o-nitrôtôluen



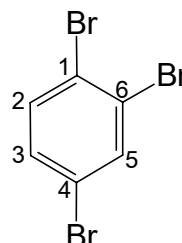
p-brômphenol

Nếu trong vòng benzen có hơn 2 nhóm thế thì phải đánh số:

- Nếu cả 3 nhóm thế như nhau thì đánh số sao cho tổng của các chỉ số là nhỏ nhất

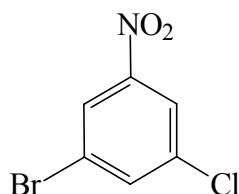


Gọi: 1,2,4-tribrômbenzen Không gọi: 1,4,6-tribrômbenzen

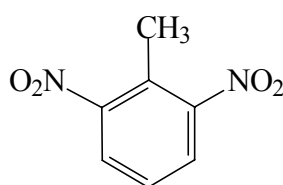


Nếu các nhóm thế khác nhau thì chọn một nhóm thế đánh số 1 và tiếp theo là các nhóm thế khác, khi gọi tên nhóm số 1 không gọi chỉ số. Trường hợp có nhóm thế nào đó phù hợp với tên gọi riêng thì xem như nó ở vị trí số 1.

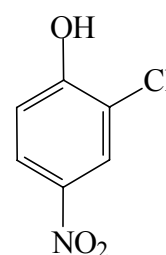
Ví dụ:



3-clo-5-brômnitrobenzen



2,6-đinitrotôluen



2-clo-4-nitrophêno

## 6.2. PHẢN ỨNG THỂ ELETRÔPHIN CỦA HỢP CHẤT THƠM.

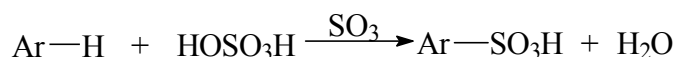
Các hợp chất thơm tương tự như benzen do cộng hưởng các điện tử của vòng nên làm tăng tính bền vững. Mặt khác, mật độ điện tử lớn đã cho phép vòng thơm đóng vai trò là 1 nguồn điện tử. Vì vậy nó có khả năng tham gia các phản ứng với tác nhân electrôphin.

### 6.2.1. Một số phản ứng thể electrôphin $S_E$ của các chất thơm.

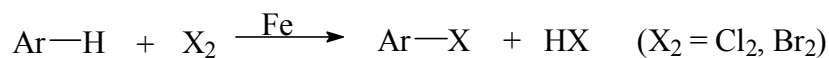
#### 1- Nitrô hoá



#### 2- Sunfôníc hoá



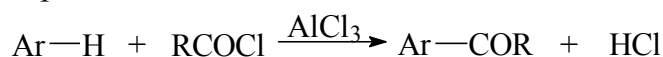
#### 3- Halogen hoá



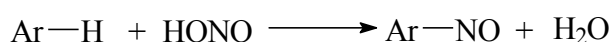
#### 4- Ankylic hoá Friden-Crap



#### 5- Axylic hoá Friden-Crap



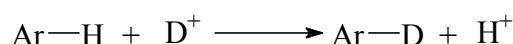
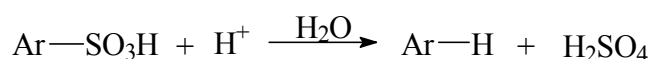
#### 6- Nitrôzô hoá



#### 7- Điazô hoá

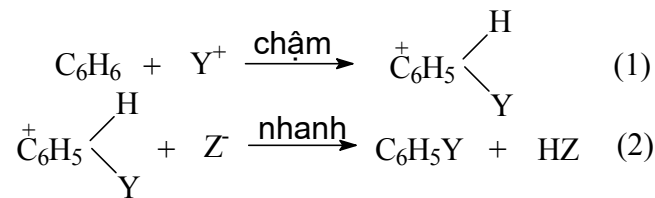


#### 8- Prôtôn hoá

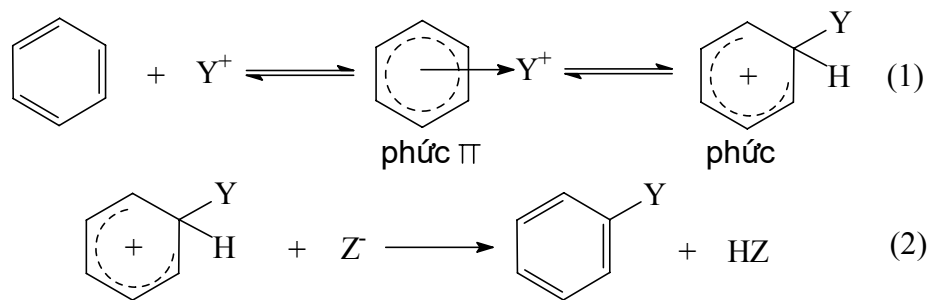


### 6.2.2. Cơ chế chung của các phản ứng thể electrôphin của benzen.

Phản ứng thể electrôphin của các hợp chất thơm xảy ra theo một cơ chế duy nhất không phụ thuộc vào sự cạnh tranh của các tác nhân, gồm có 2 giai đoạn:



Giai đoạn (1) là sự tấn công của tác nhân electrophin vào vòng thơm tạo thành ion cacboni. Giai đoạn (2) là sự tách ion hydro dưới tác dụng của một bazơ để tạo thành một sản phẩm thế. Ngày nay, bằng các phương pháp vật lý hiện đại, người ta đã nhận thấy rằng giai đoạn (1) của  $S_E$  xảy ra qua bước tạo thành phức  $\Pi$  và phức  $\sigma$  sau đây:



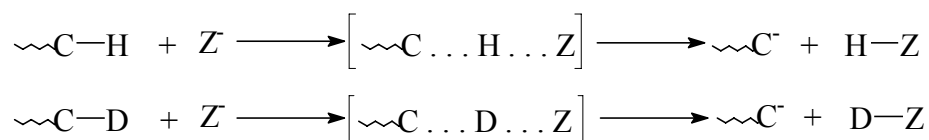
Như vậy, cơ chế của  $S_E$  ở giai đoạn (1) tương tự như  $A_E$  là bước tạo thành ion cacboni nhưng khác với  $A_E$  để bền hoá sản phẩm bằng cách cộng thêm 1 prôtôn thì ở  $S_E$  lại tách đi 1 prôtôn để tạo thành hệ liên hợp điện tử  $\pi$ .

### 6.2.3. Chứng minh cơ chế $S_E$ .

#### a. Khái niệm về hiệu ứng đồng vị.

Nếu một nguyên tử đã biết trong trạng thái chuyển tiếp của phản ứng có liên kết yếu hơn so với trong hợp chất thì phản ứng đó với đồng vị nặng hơn của nó sẽ xảy ra chậm hơn. Sự khác nhau của tốc độ phản ứng gây ra bởi các đồng vị khác nhau của một nguyên tố gọi là hiệu ứng đồng vị. Hiệu ứng đồng vị thường biểu hiện ở các phản ứng có phân cắt liên kết.

Ví dụ:

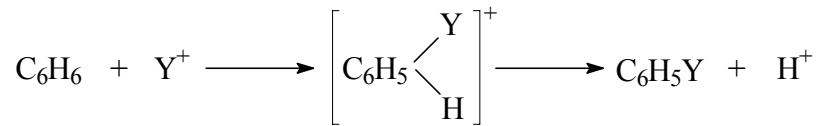


Đo  $K_H$  và  $K_D$  người ta nhận thấy rằng  $K_H/K_D \sim 5-8$ , tức là phản ứng xảy ra với hydro nhanh hơn khoảng 5-8 lần so với đêteri.

#### b. Chứng minh cơ chế 2 bước của $S_E$ .

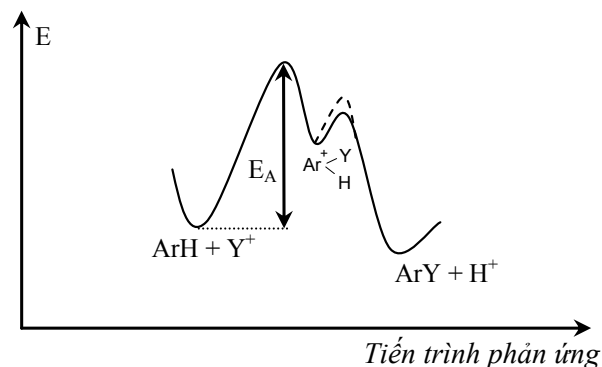
Ta nói phản ứng  $S_E$  xảy ra theo cơ chế 2 giai đoạn như đã trình bày ở trên đây mà không phải xảy ra một giai đoạn:





Tại sao vậy? Vì rằng nếu thay thế hydro trong nhân thơm bằng deuteri hay triti và sau đó tiến hành phản ứng  $\text{S}_\text{E}$  thì nhận thấy rằng tốc độ phản ứng không thay đổi - tức là không có hiệu ứng đồng vị. Điều đó có nghĩa là tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào giai đoạn làm đứt liên kết cacbon-hydro. Nghĩa là tốc độ phản ứng chỉ phụ thuộc vào giai đoạn (1) tạo thành phức  $\sigma$  mà ở đó không xảy ra sự đứt liên kết nên đối với hydro, deuteri, triti đều như nhau. Nếu phản ứng xảy ra theo cơ chế một giai đoạn thì tất nhiên phải quan sát thấy hiệu ứng đồng vị vì có sự phá vỡ liên kết cacbon-hydro nhưng điều đó đã không nhận thấy. Tương tự nếu giai đoạn (2) của cơ chế 2 giai đoạn xảy ra chậm hơn so với (1) (nó quyết định tốc độ phản ứng) thì cũng phải quan sát thấy hiệu ứng đồng vị. Điều này cũng không nhận thấy. Vậy cơ chế 2 giai đoạn và giai đoạn (1) quyết định tốc độ phản ứng trên đây là đúng.

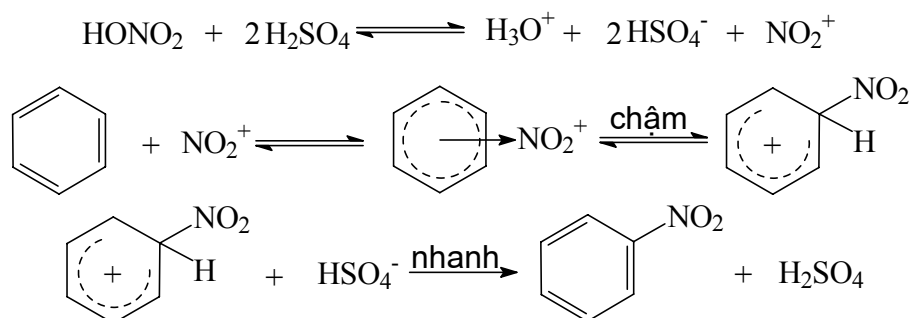
Ta có thể nhận thấy điều đó qua sự thay đổi của giản đồ năng lượng phản ứng dưới đây (đường chấm chấm không liên tục chỉ trường hợp khi thay thế hydro bằng deuteri).



Vậy giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn (1) tạo thành phức  $\sigma$ , không phụ thuộc vào hydro hay deuteri nằm ở vị trí tấn công của nhóm thế vì liên kết cacbon-hydro không bị phá vỡ.

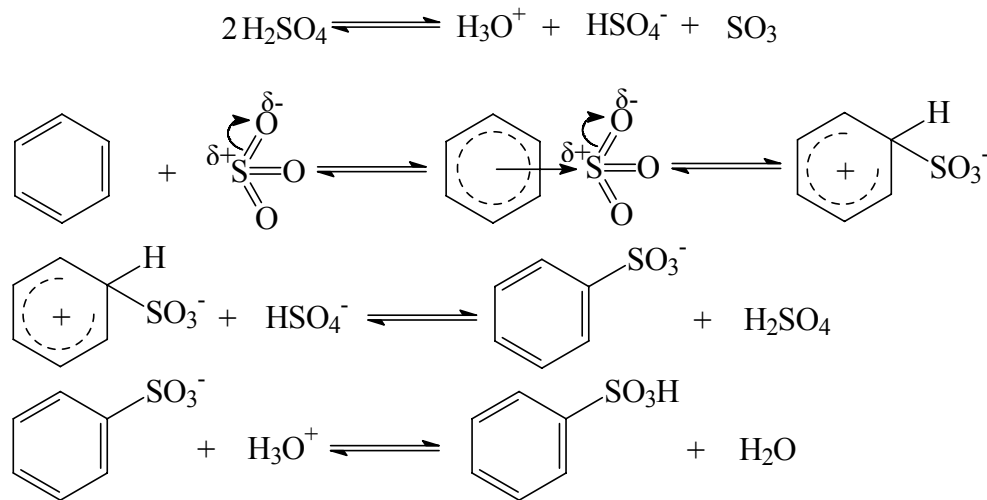
#### 6.2.4. Cơ chế của phản ứng nitro hoá.

Tác nhân electrophin là cation nitroni  $\text{NO}_2^+$  được tạo thành trong phản ứng của axit sunfuric và nitric đậm đặc.



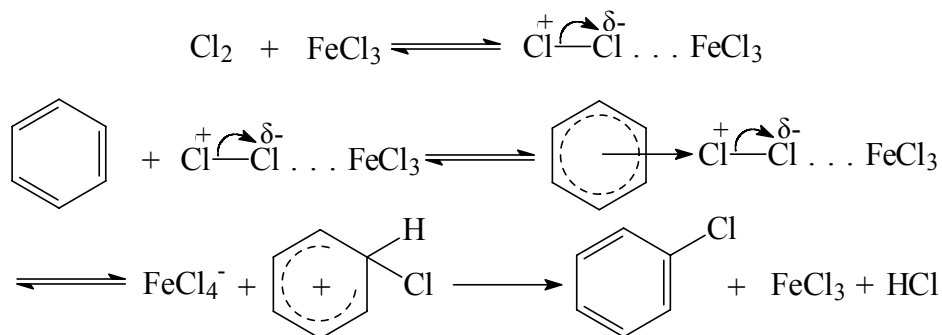
## 6.2.5. Cơ chế phản ứng sunfôníc hoá.

Tác nhân sunfôníc hoá thông dụng nhất là axit sunfuric từ 70-100% và ôlêum với hàm lượng  $\text{SO}_3$  khác nhau.



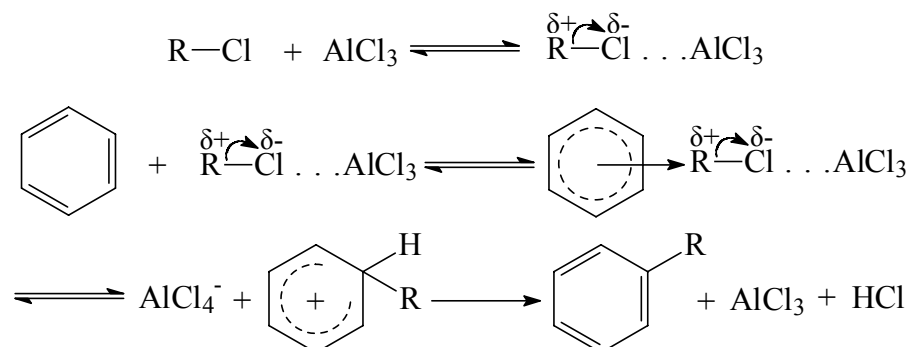
Trong các giai đoạn phản ứng trên đây,  $\text{SO}_3$  không mang điện tích dương nhưng nó cần nhiều điện tử nên đóng vai trò là tác nhân electrophin.

## 6.2.6. Cơ chế phản ứng halogen hoá.



Trong phản ứng trên có thể thay xúc tác  $\text{FeCl}_3$  bằng các axit Luit khác như  $\text{AlCl}_3$ ...

## 6.2.7. Phản ứng ankyli hoá Frیدن-Crap.



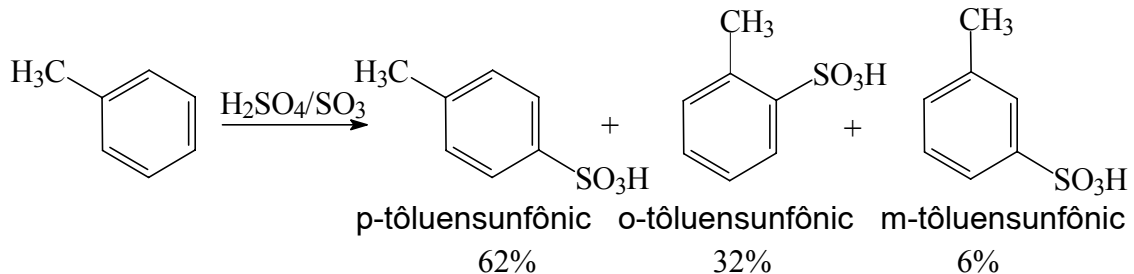
Trong phản ứng này cũng có thể thay  $\text{AlCl}_3$  bằng  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{HF}$ .

Cơ chế cũng xảy ra tương tự như vậy với phản ứng axyl hoá Frیدن-Crap.

6.3. ẢNH HƯỞNG CỦA NHÓM THỂ ĐẾN PHẢN ỨNG S<sub>E</sub>.

## 6.3.1. Phân loại các nhóm thế

Tôluen cũng giống như benzen, tham gia phản ứng S<sub>E</sub> nhưng các sản phẩm tạo thành là một hỗn hợp có tỷ lệ khác nhau. Ví dụ trong phản ứng sunfôníc hoá tôluen người ta thu được kết quả sau:



Như vậy trong sản phẩm tạo thành chỉ có các đồng phân p- và o- là chủ yếu còn đồng phân m- không đáng kể. Mặt khác thực nghiệm cũng cho thấy rằng, tôluen tham gia phản ứng sunfôníc hoá rất mạnh so với benzen. Nghiên cứu các phản ứng halogen hoá, ankyl hoá Friden-Crap.. người ta cũng thu được kết quả tương tự. Điều đó đã cho phép kết luận rằng nhóm mêtyl đã làm tăng hoạt tính của vòng thơm so với benzen và hướng phản ứng thế S<sub>E</sub> vào các vị trí ortho và para. Ngược lại thực nghiệm cũng cho thấy rằng hợp chất nitrôbenzen có hoạt tính kém hơn benzen và hướng phản ứng thế S<sub>E</sub> vào vị trí meta.

Như vậy bất kỳ một nhóm thế nào liên kết với nhân benzen thì sẽ gây ảnh hưởng đến khả năng phản ứng của nó và quyết định hướng phản ứng của S<sub>E</sub>.

Nhóm thế mà ảnh hưởng của nó gây ra làm cho nhân thơm trở nên hoạt động hơn vòng benzen gọi là nhóm tăng hoạt (nhóm thế loại 1). Nhóm này chủ yếu định hướng các phản ứng thế S<sub>E</sub> vào các vị trí o- và p-

Nhóm thế làm giảm tính hoạt động của vòng thơm gọi là nhóm giảm hoạt (nhóm thế loại 2). Nhóm này chủ yếu định hướng phản ứng thế vào vị trí m- (trừ halogen).

Bằng phương pháp thực nghiệm, người ta đã xác định được các nhóm thế thuộc loại 1 và loại 2 sau đây:

Các nhóm thế loại 1	Các nhóm thế loại 2
Tăng hoạt mạnh:	-NO <sub>2</sub>
-NH <sub>2</sub> (-NHR, -NR <sub>2</sub> )	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
-OH	-CN
Tăng hoạt vừa:	-COOH (COOR)
-OCH <sub>3</sub> (-OR)	-SO <sub>3</sub> H
-NHCOCH <sub>3</sub>	-CHO, -COR

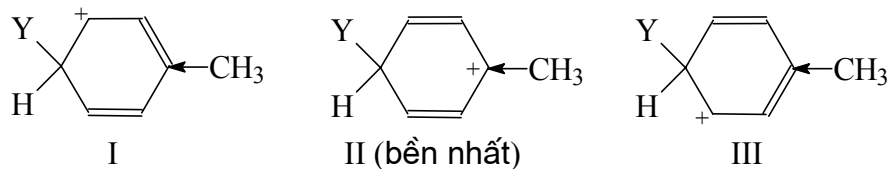
Tăng hoạt yếu:	Các nhóm giảm hoạt nhưng
$-C_6H_5$	định hướng octô và para: $-F, -$
$-CH_3(-R)$	$Cl, -Br, -I$

## 6.3.2. Thuyết định hướng.

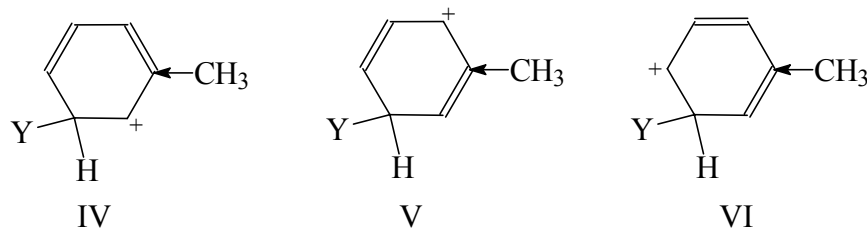
## a. Trường hợp thế loại 1.

Ta nói rằng nhóm mêtyl hoạt hoá nhân thơm và định hướng  $S_E$  vào vị trí para và octô. Điều đó có nghĩa là nhóm mêtyl đã làm cho vòng thơm tham gia phản ứng nhanh hơn benzen và phản ứng  $S_E$  xảy ra ở vị trí octô và para nhanh hơn ở vị trí mêta. Nói cách khác nhóm mêtyl đã làm thay đổi tốc độ phản ứng. Vì tốc độ phản ứng được xác định bởi giai đoạn (1) tạo thành phức  $\sigma$  nên để nghiên cứu sự định hướng, ta có thể nghiên cứu phức  $\sigma$  tạo thành. Phức  $\sigma$  của toluen có thể được biểu diễn:

Các công thức định hướng của para.



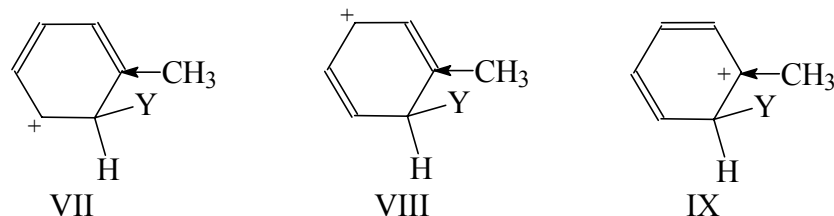
Các công thức định hướng của mêta



Chỉ có cấu tạo cộng hưởng II trong 6 công thức trên đây có nguyên tử cacbon mang điện tích dương liên kết trực tiếp với nhóm  $CH_3$  và do đó nó được nhóm này làm bền hoá nhiều nhất bởi hiệu ứng +I. Điều đó giải thích rằng, phản ứng thế ở para xảy ra nhanh hơn so với mêta.

Kết quả cũng thu được tương tự khi so sánh octô với mêta:

Các công thức cộng hưởng của octô:

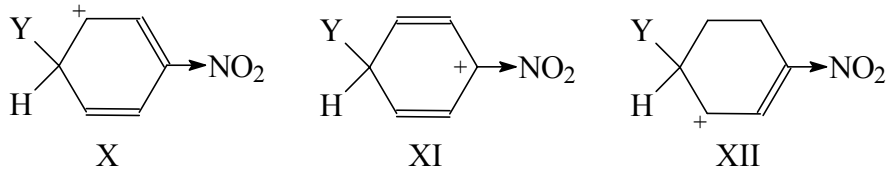


Công thức cấu tạo IX bền nhất nên phản ứng xảy ra ở octô nhanh hơn nhiều so với mêta.

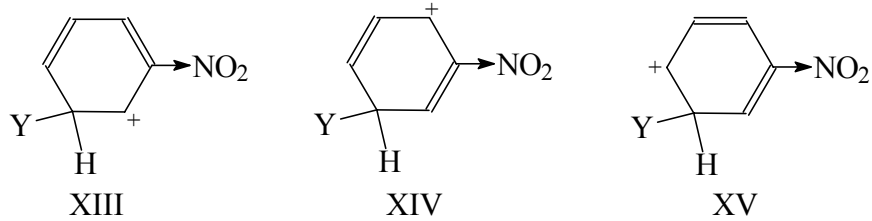
## b. Trường hợp nhóm thế loại 2.

Các công thức cộng hưởng của ion cacboni của phản ứng thế  $S_E$  ở nitrôbenzen được biểu diễn như sau: trong các công thức đó thì công thức cấu tạo XI kém bền nhất (khó có thể tồn tại)

do ảnh hưởng hiệu ứng  $-I$  của nhóm  $-\text{NO}_2$ . Do đó định hướng para chỉ có 2 công thức cộng hưởng X và XII ít hơn so với định hướng meta có 3 công thức cộng hưởng XIII, XIV và XV nên phản ứng xảy ra ở vị trí meta nhanh hơn para.

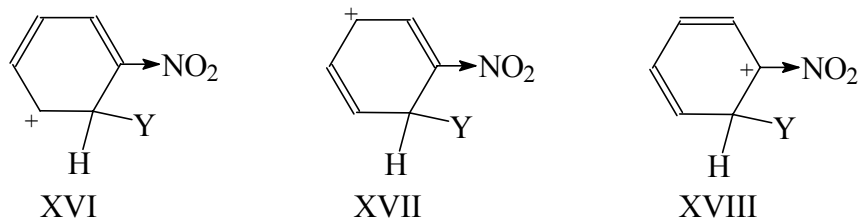


Các công thức cộng hưởng định hướng para của nitrôbenzen



Các công thức cộng hưởng định hướng meta của nitrôbenzen.

Kết quả thu được tương tự khi so sánh định hướng ortho và meta.

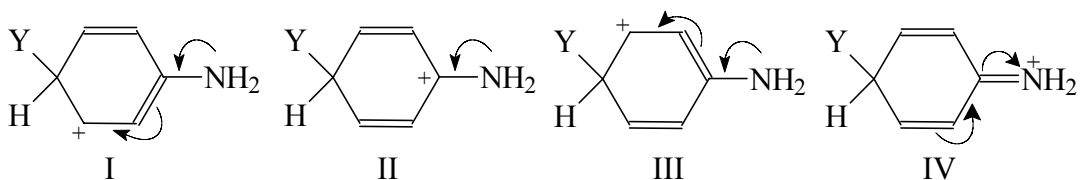


Các công thức cộng hưởng định hướng ortho của nitrôbenzen.

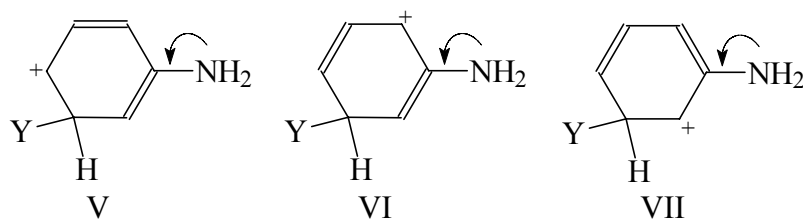
Trong các công thức cộng hưởng trên đây, công thức cộng hưởng XVIII không thể tồn tại được nên định hướng meta sẽ xảy ra nhanh hơn.

c. Sự dịch chuyển điện tử do hiệu ứng liên hợp.

Trong các trường hợp trên đây ta chỉ xét các định hướng gây ra do hiệu ứng cảm ứng. Đối với các nhóm thế  $\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ... sự chuyển dịch điện tử gây ra hiệu ứng liên hợp. Sau đây là các công thức cộng hưởng của ion cacboni của anilin trong phản ứng  $\text{S}_\text{E}$ .



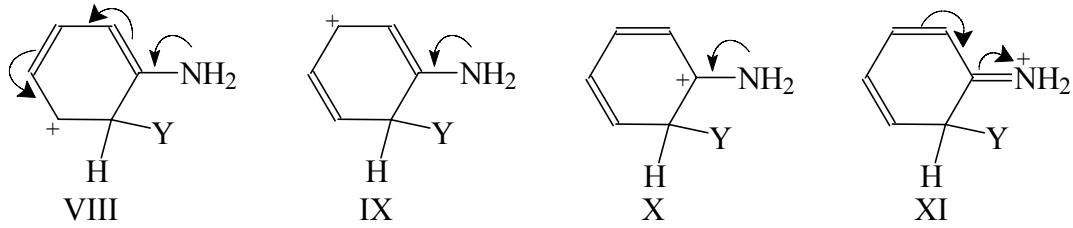
Các định hướng para.



Các định hướng meta.

Do sự tạo thành IV bền vững vì được bền hoá bởi hiệu ứng liên hợp nên định hướng para ưu tiên hơn.

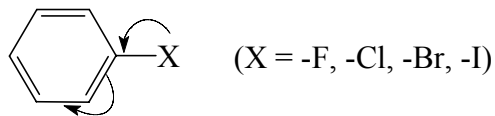
Kết quả cũng thu được tương tự trong trường hợp định hướng octô.



Các định hướng octô.

d. Định hướng của các nhóm halogen.

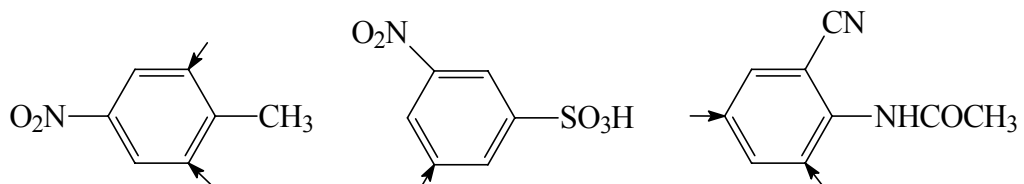
Các nhóm halogen là nhóm thế loại 2 nhưng lại định hướng para và octô vì do hiệu ứng  $+C > -I$ .



#### 6.4. ĐỊNH HƯỚNG TRONG CÁC HỢP CHẤT HAI LẦN THẾ.

Sự có mặt của 2 nhóm thế trong nhân thơm sẽ làm phức tạp sự định hướng của phản ứng  $S_E$ . Do đó ta có thể phân thành các trường hợp sau:

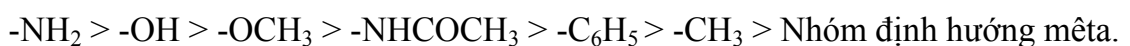
1- Hai nhóm thế cùng định hướng vào một vị trí thì định hướng theo chiều mũi tên như sau:

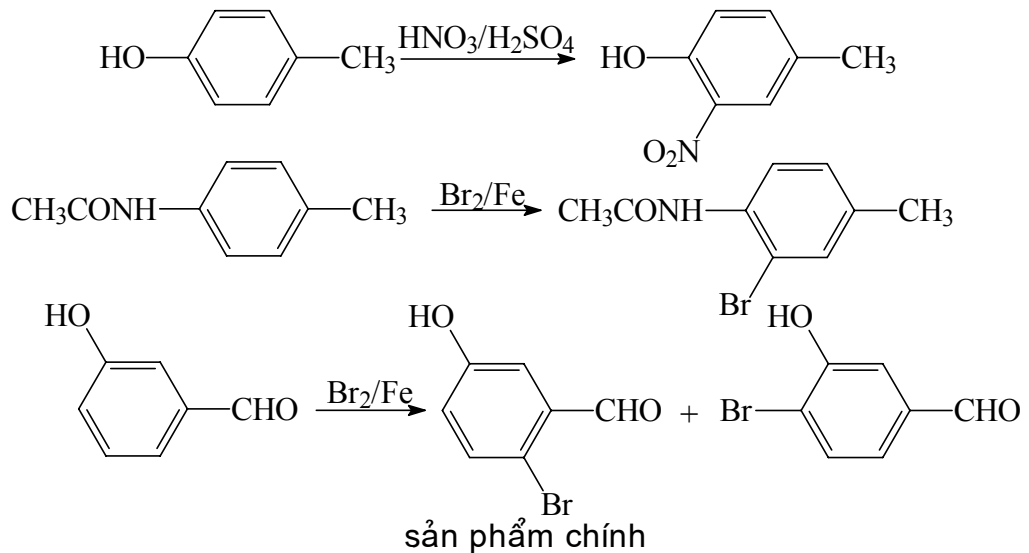


2- Hai nhóm thế định hướng khác nhau thì theo quy tắc:

- Ảnh hưởng của nhóm hoạt hoá mạnh sẽ quyết định hướng của phản ứng  $S_E$  so với nhóm hoạt hoá yếu.
- Ảnh hưởng của nhóm tăng hoạt sẽ quyết định hướng của  $S_E$  so với nhóm giảm hoạt.

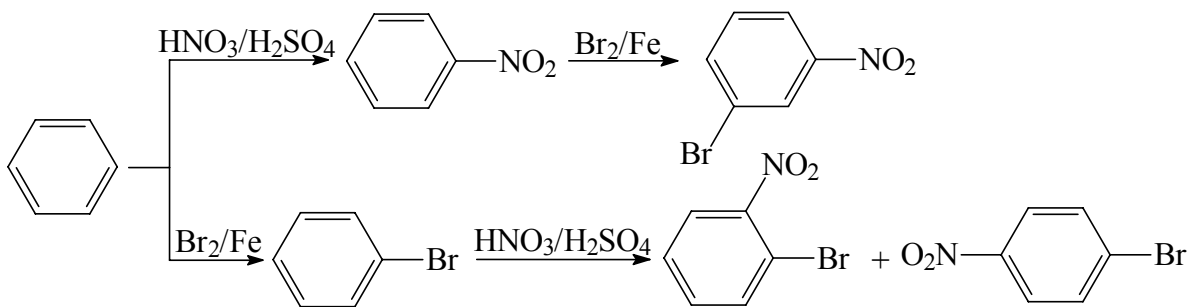
Ảnh hưởng đó thay đổi theo dãy sau:



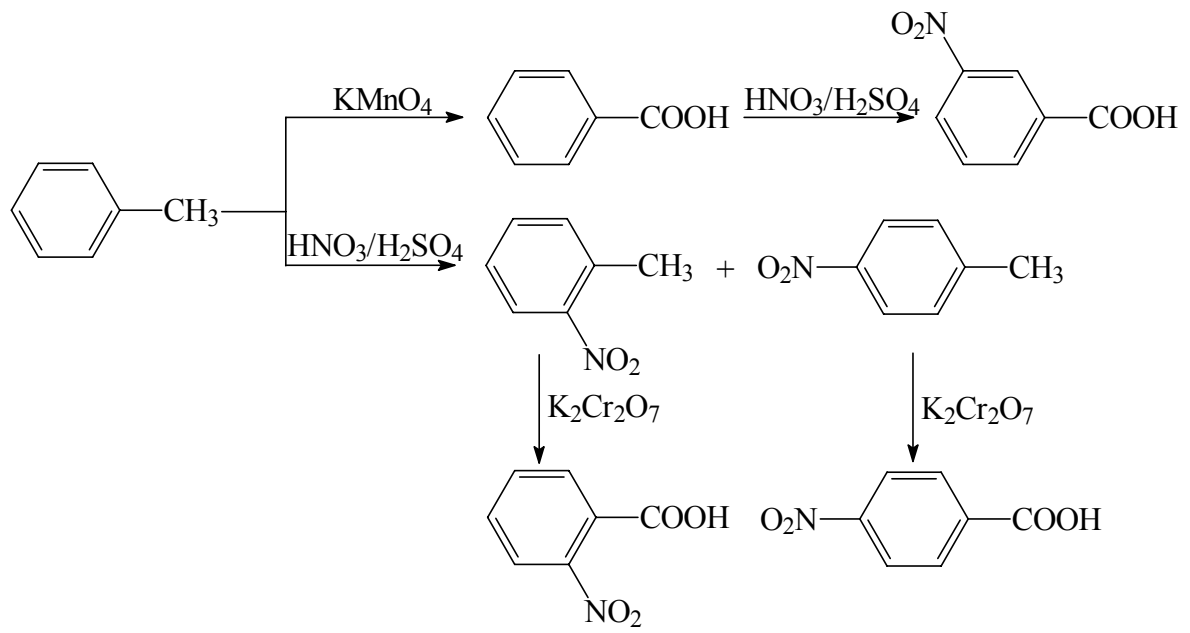


### 6.5. ĐỊNH HƯỚNG VÀ SỰ TỔNG HỢP.

Như đã nêu ở trên phương pháp tổng hợp thường tiến hành sao cho thu nhận được hợp chất tinh khiết và càng hạn chế được sản phẩm phụ xảy ra chừng nào càng tốt chừng đó. Ví dụ trong phản ứng sau:

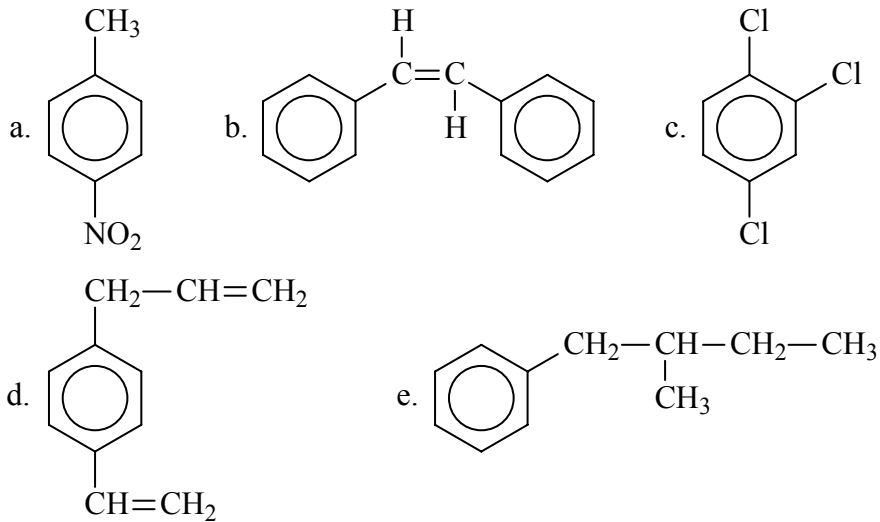


Trong sơ đồ phản ứng trên đây, ta nhận thấy rằng: muốn thu nhận m-brômnitrôbenzen thì tiến hành nitơ hoá trước sau đó mới brom hoá. Trái lại, muốn có đồng phân para hoặc octô thì phải tiến hành ngược lại. Điều đó cũng xảy ra tương tự trong các trường hợp khác. Ví dụ trong sơ đồ phản ứng sau đây, nếu muốn điều chế m-nitrôbenzôic axit từ toluen thì trước hết phải ôxy hoá rồi sau đó mới tiến hành nitơ hoá, trái lại muốn điều chế p- hoặc o-nitrôbenzôic axit thì phải tiến hành ngược lại.





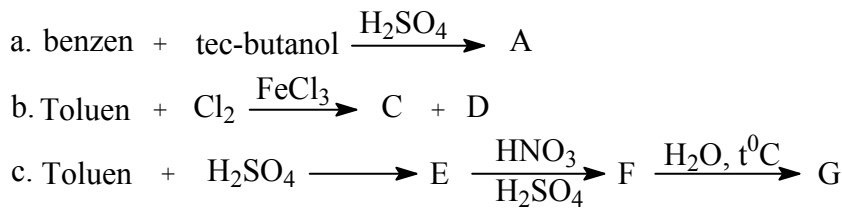
6.1. Gọi tên theo danh pháp IUPAC các hợp chất sau đây:



6.2. Sắp xếp theo thứ tự tăng dần hoạt tính của các hợp chất sau đây trong phản ứng nitro hóa:

- benzen, toluen, clobenzen.
- axit benzen sunfonic, phenol, p-nitrotoluen.

6.3. Hoàn thành các sơ đồ phản ứng sau:



6.4. Từ benzen hay toluen và các hóa chất cần thiết hãy điều chế:

- o-clonitrobenzen và p-clonitrobenzen
- m-clonitrobenzen
- 2-clo-4-nitrotoluen
- axit p-nitrobenzoic
- 2-brom-4-nitrotoluen
- 2,6-dibrom-4-nitrotoluen
- axit 2-nitro-4-brombenzoic

6.5. Trình bày cơ chế phản ứng sunfonic hóa một hidrocarbon thơm và vẽ giản đồ biểu diễn sự biến đổi năng lượng theo tiến trình phản ứng.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO CỦA BÀI TẬP CHƯƠNG 6**

- [1]. **Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Hữu Tính, Nguyễn Huy Ngọc, Lê Khắc Tích**, *Bài tập hóa học hữu cơ*.
- [2]. **Ngô thị Thuận**, *Bài tập hóa học hữu cơ* (2008), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [3]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở lí thuyết hóa hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [4]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở hóa học hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [5]. **Nguyễn thị Bích Tuyết** (1995), *Giáo trình hóa hữu cơ*, Huế.

## DẪN XUẤT HALOGEN

## 7.1. CẤU TẠO.

Dẫn xuất halogen là những hợp chất có công thức R-X (trong đó R- là những nhóm ankyl) và Ar-X (Ar- là nhóm aryl).

1- ankyhalogenua:

Ví dụ:

$(\text{CH}_3)_3\text{-Cl}$	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$
Tec-butylclorua	Allylbrômua	Benzylclorua
$\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$	$\text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{Br}$
Vinylclorua	1,2-đibrômêtan	2-brômêtanol

2- arylhalogenua:

Ví dụ:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	$m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	$p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	$o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$
Brômabenzen	m-clonitrôbenzen	p-iôđtôluen	axít o-clobenzôic

## 7.2. CÁCH GỌI TÊN.

Các dẫn xuất halogen được gọi tên như đã trình bày ở chương 1.

## 7.3. TÍNH CHẤT VẬT LÝ.

Các dẫn xuất halogen có một số tính chất vật lý chung sau đây:

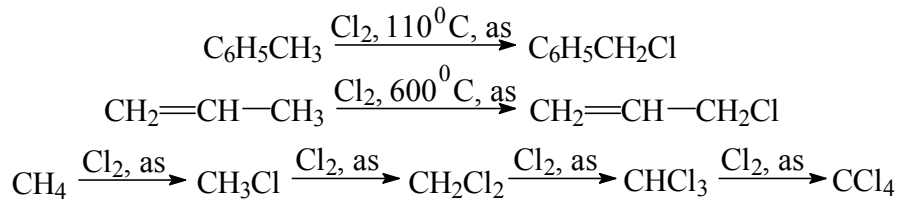
- Nhiệt độ sôi của ankyhalogenua cao hơn các ankan tương ứng.
- Nhiệt độ sôi tăng khi nguyên tử lượng của dẫn xuất halogen tăng lên: dẫn xuất flo có nhiệt độ sôi thấp nhất, dẫn xuất iôđ có nhiệt độ sôi cao nhất.
- Phân tử ankyhalogenua phân cực nhưng không hoà tan trong nước (có thể do không có khả năng tạo liên kết hydro) nhưng hoà tan tốt trong dung môi hữu cơ.
- Các dẫn xuất iôđ, brom và polyclo có tỷ trọng nặng hơn nước.

## 7.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ.

## 7.4.1. Các phương pháp công nghiệp.

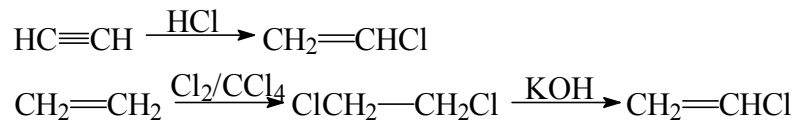
Trong công nghiệp các dẫn xuất ankyhalogenua thường được sản xuất nhiều nhất bằng phương pháp clo hoá trực tiếp hydrocacbon ở nhiệt độ cao theo cơ chế gốc.

Ví dụ:



Trong các phản ứng thường tạo thành một hỗn hợp sản phẩm nhưng trong công nghiệp người ta không cần tách ra mà sử dụng luôn cho sản xuất.

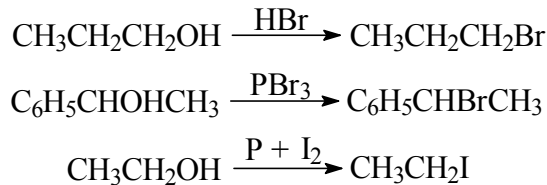
Một số dẫn xuất halogen điều chế bằng phương pháp A<sub>E</sub>.



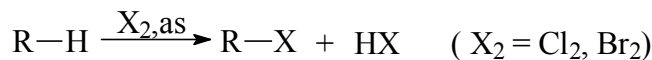
#### 7.4.2. Các phương pháp tổng hợp.

##### a. Từ ancol

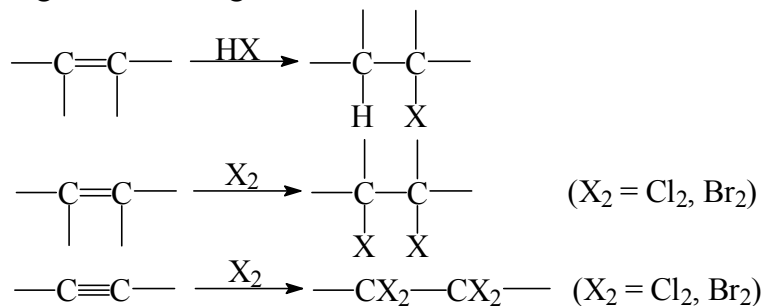
Ví dụ:



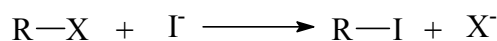
##### b. Halogen hoá.



##### c. Cộng hydrôhalogenua và halogen vào anken và ankin.

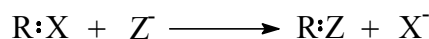


##### d. Thay thế halogen lẫn nhau.



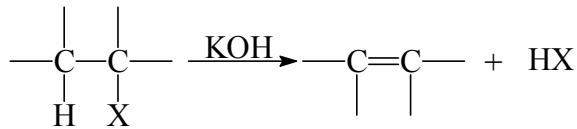
#### 7.5. Tính chất hoá học.

Trong phân tử ankyhalogenua, halogen rất dễ dàng tách ra dưới dạng anion bằng cách thay thế bởi một tác nhân có tính bazơ mạnh hơn nó:

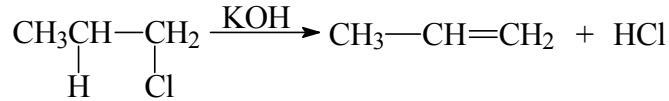
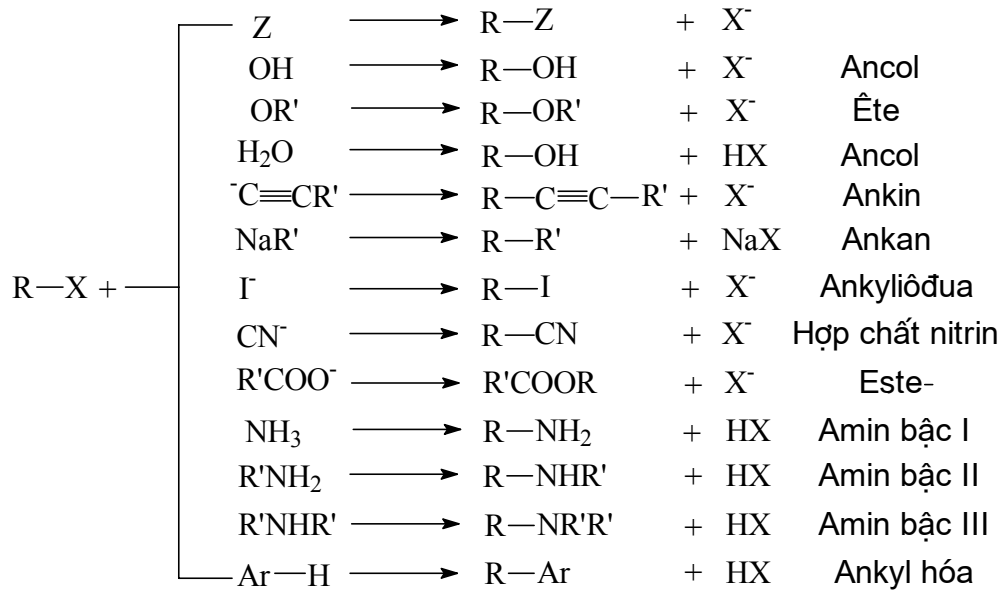


Tác nhân bazơ có cặp điện tử tự do tấn công vào trung tâm dương của phân tử thay thế nhóm halogen của nhóm hợp chất ankyhalogenua. Phản ứng loại này gọi là phản ứng thế nucleôphin S<sub>N</sub>. Mặt khác ankyhalogenua còn tham gia phản ứng tách loại tạo thành các hợp chất hydrôcacbon chưa no và một số phản ứng khác.

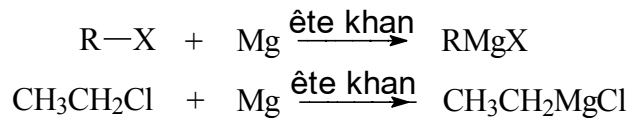
## 1- Phản ứng tách loại.



Ví dụ:

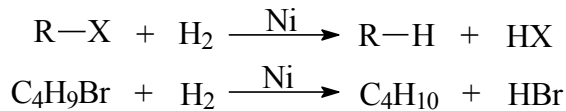
2- Phản ứng thế nucleôphin S<sub>N</sub>.

## 3- Tổng hợp Grinha

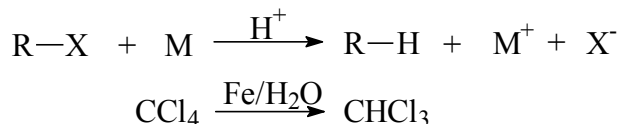


## 4- Phản ứng khử:

- Khử bằng kim loại:

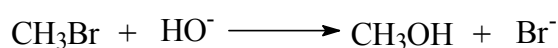


- Khử bằng hoá học:

7.6. PHẢN ỨNG THẾ NUCLÊÔPHIN S<sub>N</sub>.

## 7.6.1. Phản ứng bậc I và bậc II.

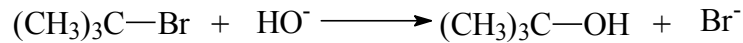
a. Xét phản ứng điều chế rượu metylic từ metylbromua:



Nếu phản ứng là kết quả của sự va chạm giữa các ion hydroxyl và phân tử methylbromua thì vận tốc phản ứng phải phụ thuộc vào nồng độ của cả hai thành phần đó, nên nếu tăng nồng độ của  $\text{HO}^-$  hoặc  $\text{CH}_3\text{Br}$  lên hai lần thì tốc độ phản ứng cũng phải tăng gấp hai lần và ngược lại. Thực nghiệm đã xác nhận điều đó đã xảy ra nên tốc độ của phản ứng trên đây là:

$$v = k [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{HO}^-] \quad k \text{ là hằng số}$$

b. Xét phản ứng:



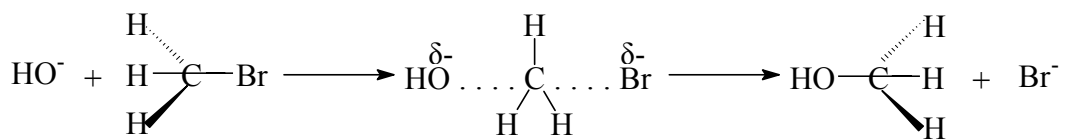
Thực nghiệm cho thấy rằng, trong phản ứng này nếu tăng nồng độ của  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$  lên 2 lần thì tốc độ của phản ứng tăng gấp đôi và nếu giảm nồng độ  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$  2 lần thì tốc độ của phản ứng sẽ giảm 2 lần. Trái lại, nếu tăng hoặc giảm nồng độ  $\text{HO}^-$  thì tốc độ của phản ứng vẫn không thay đổi - tức là tốc độ của phản ứng không phụ thuộc vào nồng độ của ion  $\text{HO}^-$ . Vậy tốc độ phản ứng tec-butylbromua với ion  $\text{HO}^-$  chỉ phụ thuộc vào nồng độ của  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$  cho nên có thể viết:

$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}]$$

Người ta nói rằng, phản ứng của rượu methylic với ion  $\text{HO}^-$  là phản ứng bậc II, còn phản ứng tec-butylbromua với ion  $\text{HO}^-$  là phản ứng bậc I. Vậy tại sao các phản ứng có bậc khác nhau và trong phản ứng của tec-butylbromua, tốc độ phản ứng lại không phụ thuộc vào nồng độ của ion  $\text{HO}^-$ ? Để giải thích những vấn đề này người ta đã cho rằng phản ứng  $\text{S}_\text{N}$  xảy ra theo 2 cơ chế khác nhau.

#### 7.6.2. Cơ chế $\text{S}_\text{N}2$ .

a. Cơ chế: Phản ứng của methylbromua với ion  $\text{HO}^-$  trên đây là phản ứng bậc II và nó được viết dưới dạng cơ chế như sau:

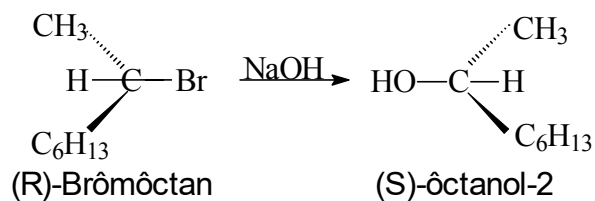


Theo như cơ chế được trình bày trên đây thì chỉ những ion  $\text{HO}^-$  nào va chạm với phân tử methylbromua từ phía sau (phía ngược với nguyên tử brom) và chỉ có những va chạm nào đạt được năng lượng hoạt hoá  $E_a$  cần thiết thì mới làm tách được ion  $\text{Br}^-$  và hình thành liên kết C-OH. Trạng thái chuyển tiếp có cấu tạo mà ở đó nguyên tử cacbon có một phần nào đó liên kết với  $\text{HO}^-$  và một phần nào đó liên kết với  $\text{Br}^-$ . Ở đây liên kết C-OH chưa được hoàn toàn hình thành và liên kết C-Br chưa hoàn toàn bị đứt ra còn các ion  $\text{HO}^-$  và  $\text{Br}^-$  được phân bố xa nhau nhất, 3 nguyên tử hydro và nguyên tử cacbon nằm trong một mặt phẳng với góc liên kết là  $120^\circ$ .

Giai đoạn tiếp theo, điện tích âm của  $\text{HO}^-$  bị giảm dần vì nó chuyển giao điện tử để nó tạo thành liên kết C-OH, brom mang theo cặp điện tử và tạo thành ion  $\text{Br}^-$ .

b. Hoá lập thể của phản ứng  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

Thực nghiệm đã chứng minh rằng phản ứng  $\text{S}_{\text{N}}2$  xảy ra với sự đảo ngược hoàn toàn cấu hình. Ví dụ khi cho R(-)-2-bromôctan tác dụng với NaOH nếu trong điều kiện của cơ chế  $\text{S}_{\text{N}}2$  thì sẽ thu được S(-)-ôctanol-2. Trong sản phẩm tạo thành của sự nghịch đảo hoàn toàn cấu hình này nhóm  $\text{HO}^-$  nằm ở vị trí đối nghịch với nhóm  $\text{Br}^-$  trước đây (tương tự như một cái dù che mưa bị lật ngược lại).



Sự đảo ngược cấu hình đã cho phép kết luận rằng trong phản ứng  $\text{S}_{\text{N}}2$  tác nhân nucleôphin tấn công từ phía đối ngược với nhóm halogen.

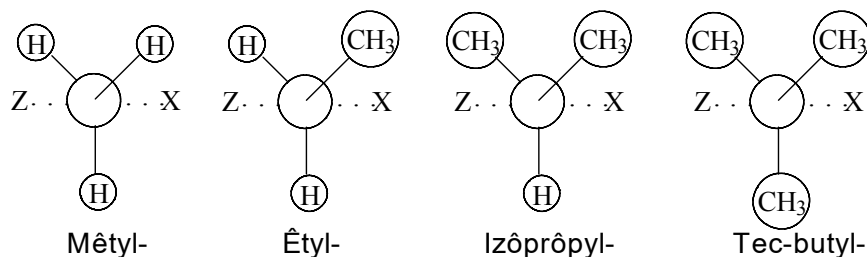
c. Ảnh hưởng của các nhóm thế đến phản ứng  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

Trong phản ứng  $\text{S}_{\text{N}}2$  khả năng phản ứng của R-X thay đổi theo dãy sau:



Sự biến đổi trên đây giải thích rằng, phản ứng  $\text{S}_{\text{N}}2$  xảy ra một giai đoạn qua bước hình thành trạng thái chuyển tiếp nên các yếu tố điện tử không có ý nghĩa làm ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng mà chỉ có các yếu tố ảnh hưởng đến sự tấn công của nhóm OH vào trung tâm phản ứng mới làm thay đổi tốc độ phản ứng.

Ta xét các trạng thái chuyển tiếp sau đây:

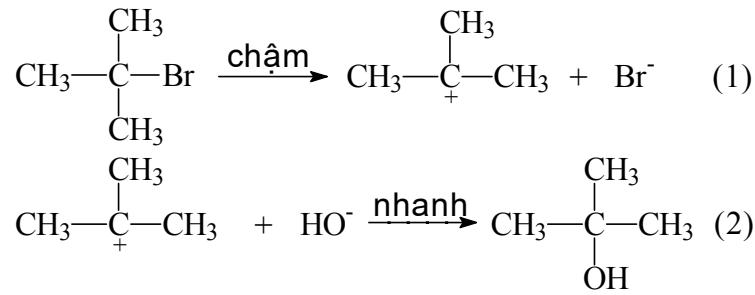


Qua các trạng thái chuyển tiếp trên đây, ta nhận thấy rằng nếu nguyên tử hydro trong nhóm methyl được thay thế bởi nhiều nhóm methyl thì sự cản trở không gian làm ảnh hưởng đến sự tấn công của tác nhân Z vào nguyên tử cacbon cũng tăng lên. Điều đó sẽ làm tăng năng lượng hoạt hoá của phản ứng tức là làm giảm tốc độ phản ứng.

Vậy tốc độ của phản ứng  $\text{S}_{\text{N}}2$  được quyết định chủ yếu bởi ảnh hưởng của các yếu tố không gian.

7.6.3. Cơ chế của phản ứng S<sub>N</sub>1.

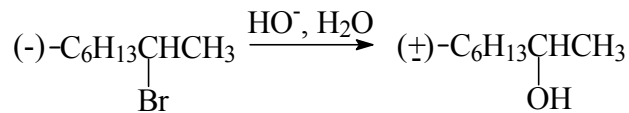
a. Cơ chế: Cơ chế của phản ứng S<sub>N</sub>1 xảy ra như sau:



Ở đây tốc độ phản ứng được xác định bởi giai đoạn (1).

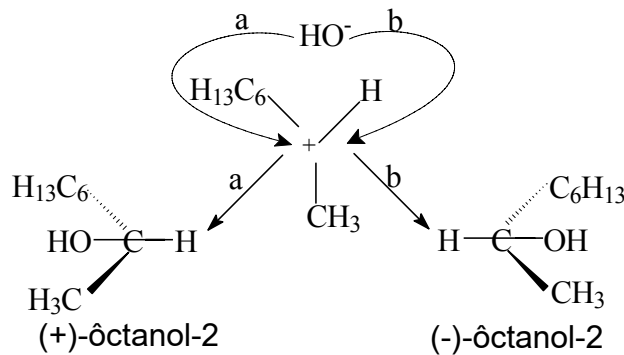
b. Hoá lập thể của phản ứng S<sub>N</sub>1.

Thực nghiệm chứng minh rằng, phản ứng S<sub>N</sub>1 xảy ra với sự raxêmic hoá. Ví dụ: khi hydrat hoá (-)-2-bromôctan trong điều kiện của phản ứng S<sub>N</sub>1 (nồng độ HO<sup>-</sup> thấp) thì sẽ thu được biến thể raxêmic (±)-ôctanol-2.



Sự raxêmic hoá của sản phẩm thế S<sub>N</sub>1 có thể giải thích như sau:

Phản ứng S<sub>N</sub>1 xảy ra qua bước tạo thành ion cacbônium có cấu trúc phẳng:



Do có cấu trúc phẳng nên khả năng tấn công của ion HO<sup>-</sup> vào hai phía của mặt phẳng hoàn toàn như nhau, kết quả tạo thành các lượng đồng phân quay phải và quay trái như nhau (tức là tạo thành biến thể raxêmic).

c. Ảnh hưởng của các nhóm thế đến phản ứng S<sub>N</sub>1.

Thực nghiệm chứng minh rằng, khả năng phản ứng của R-X trong các phản ứng S<sub>N</sub>1 thay đổi như sau:



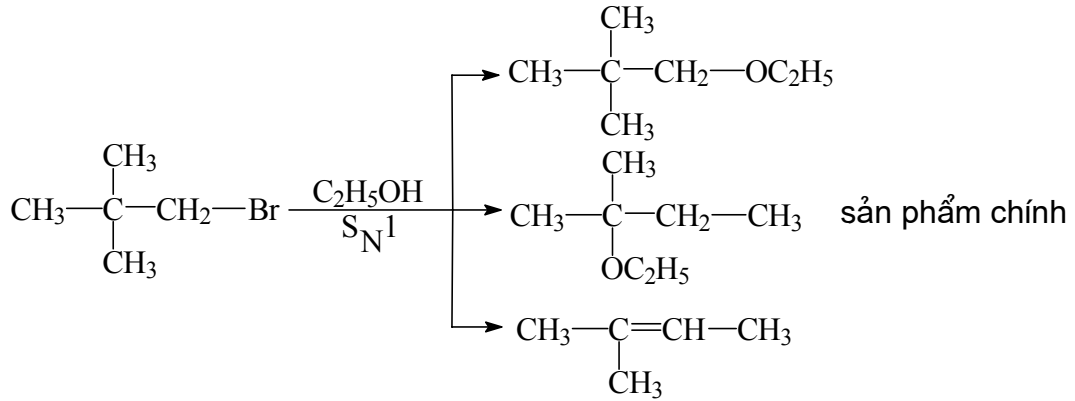


Sự thay đổi khả năng phản ứng trên đây có thể giải thích rằng vì phản ứng xảy ra qua bước hình thành ion cacbôni nên các yếu tố nào làm bền hoá ion này sẽ làm cho phản ứng xảy ra nhanh hơn.

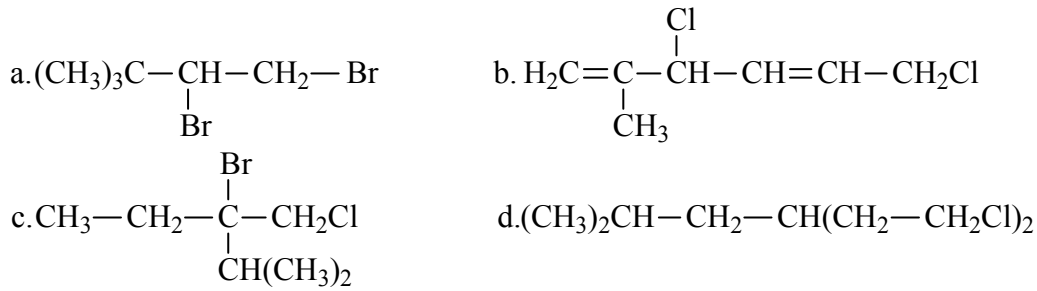
d. Phản ứng  $S_N1$  xảy ra với sự chuyển vị.

Vì qua bước tạo thành ion cacbôni nên phản ứng  $S_N1$  xảy ra cùng với sự chuyển vị.

Ví dụ:



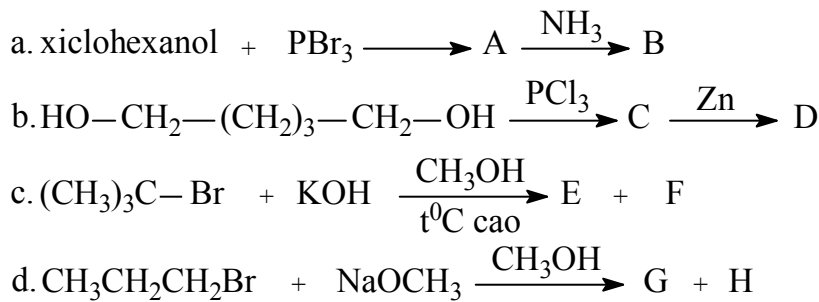
7.1. Gọi tên theo danh pháp IUPAC các hợp chất sau đây:



7.2. Viết phương trình phản ứng của Toluene với clo trong các điều kiện sau:

- Trong điều kiện nhiệt độ cao và có ánh sáng xúc tác.
- Trong điều kiện có mặt bột sắt và ở nhiệt độ thường.

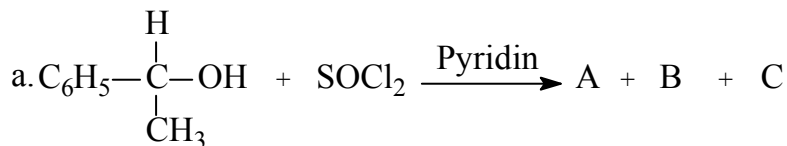
7.3. Hoàn thành các sơ đồ phản ứng sau đây:



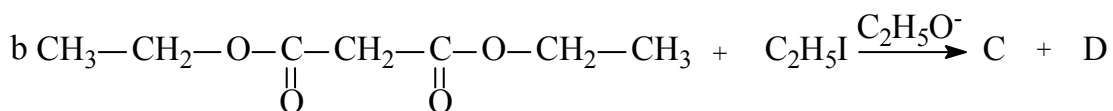
7.4. Viết công thức cấu tạo các sản phẩm tạo thành trong phản ứng giữa các hợp chất sau đây:

- 2-clopropan và natri etylat.
- 2-brombutan và KOH đậm đặc trong rượu và đun nóng.
- 2-brombutan và dung dịch KOH loãng trong nước ở nhiệt độ thường.

7.5. Hoàn thành các sơ đồ phản ứng sau đây:



Vai trò của Pyridin trong phản ứng trên và đặc điểm lập thể của sản phẩm tạo thành?



7.6. Điều chế các sản phẩm sau đây:

- 2-brompropan (izopropyl bromua) từ propanol-1.
- n-propyl bromua từ 1,2-dibrompropan.
- 2-metoxibutan từ n-butyl iodua.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO CỦA BÀI TẬP CHƯƠNG 7**

- [1]. **Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Hữu Tính, Nguyễn Huy Ngọc, Lê Khắc Tích**, *Bài tập hóa học hữu cơ*.
- [2]. **Ngô thị Thuận**, *Bài tập hóa học hữu cơ* (2008), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [3]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở lí thuyết hóa hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [4]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở hóa học hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [5]. **Nguyễn thị Bích Tuyết** (1995), *Giáo trình hóa hữu cơ*, Huế.

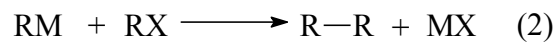
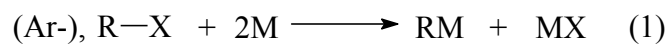
## HỢP CHẤT CƠ NGUYÊN TỐ

Hoá học cơ nguyên tố là hoá học của các hợp chất hữu cơ với tất cả các nguyên tố. Một số lượng rất lớn các nguyên tố trong bảng tuần hoàn là kim loại, do đó hơn một nửa các hợp chất cơ nguyên tố là các hợp chất cơ kim. Đó là những hợp chất mà trong đó nguyên tố kim loại liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon bằng liên kết cộng hoá trị hoặc liên kết ion. Các hợp chất ankyl hoặc aryl của các nguyên tố kim loại kiềm hoặc kiềm thổ hoạt động mạnh: chúng dễ bị phân huỷ bởi axit, nước, rượu cho sản phẩm là hydrocacbon, dễ bị oxy hoá bởi oxy phân tử, tác dụng với các hợp chất có chứa nhóm cacbonyl, tham gia nhiều phản ứng với các hợp chất có chứa các nhóm thế là oxy, lưu huỳnh, nitơ...

## 8.1. CÁC HỢP CHẤT CƠ NGUYÊN TỐ CỦA KIM LOẠI KIỀM.

## 8.1.1. Các phương pháp điều chế.

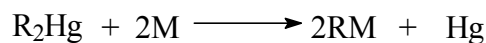
## a. Từ ankyl- hoặc arylhalogenua.



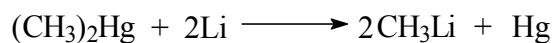
Trong phản ứng điều chế trên đây cần lưu ý rằng:

- Phản ứng phải tiến hành trong dung môi trơ (hexan, octan...)
- Phản ứng với kim loại Natri không dừng ở (1) mà tiếp tục (2).
- Phản ứng với Kali thường chỉ xảy ra theo (1).

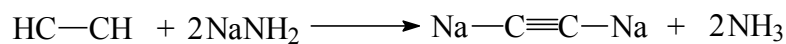
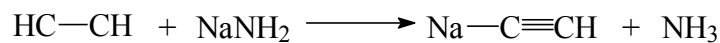
## b. Từ hợp chất cơ thủy ngân.



Ví dụ:

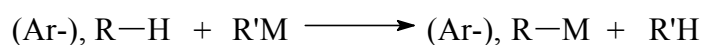


## c. Từ axetylen

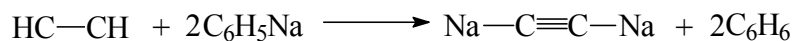
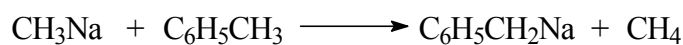


## 8.1.2. Tính chất hoá học.

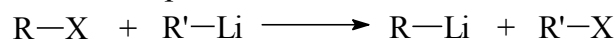
## a. Phản ứng thế hydro bằng kim loại



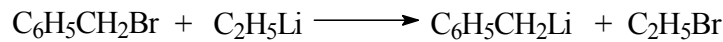
Ví dụ:



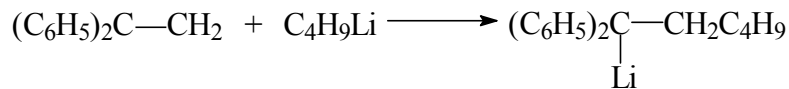
## b. Phản ứng trao đổi thành hợp chất cơ kim mới.



Ví dụ:

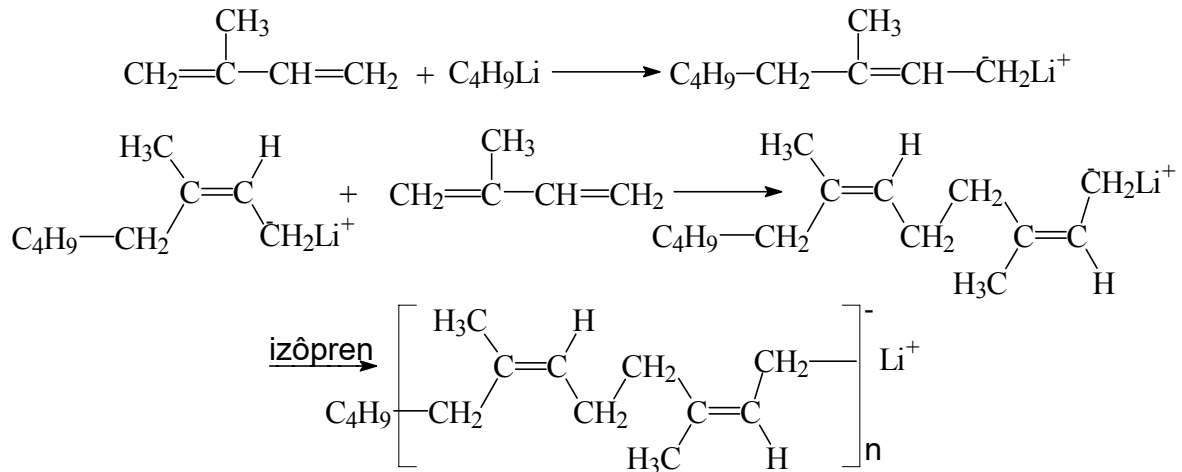


c. Phản ứng cộng vào các hợp chất không no.



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

Ví dụ:



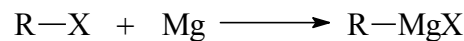
## 8.2. CÁC HỢP CHẤT CƠ KIM CỦA KIM LOẠI KIỀM THỔ.

### 8.2.1. Hợp chất cơ magiê.

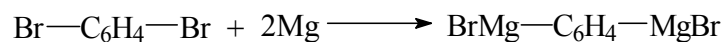
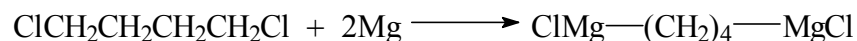
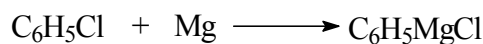
Hợp chất cơ magiê gồm có 2 loại:  $\text{R}_2\text{Mg}$  và  $\text{RMgX}$  (tác nhân Grinha).

a. Các phương pháp điều chế.

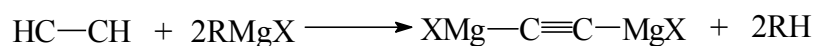
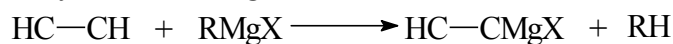
- Cho Magiê tác dụng với ankyhalogenua trong eter khan



Ví dụ:

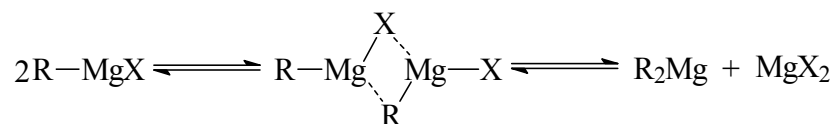


- Từ các hợp chất có hydro linh động



d. Cấu tạo.

Cho đến nay, một trong những hợp chất cơ nguyên tố quan trọng là hợp chất cơ magiê vẫn chưa được xác định một cách chi tiết nhưng người ta giả thiết rằng trong dung môi eter hợp chất Grinha tồn tại dưới dạng cân bằng như sau:

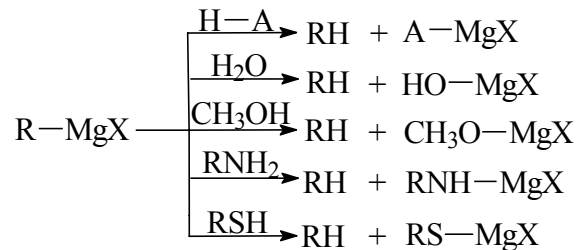


Thông thường người ta thường hay viết công thức cấu tạo của hợp chất Grinha dưới dạng:



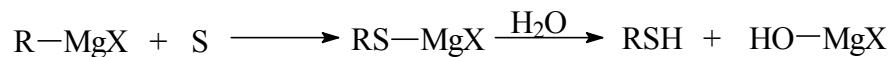
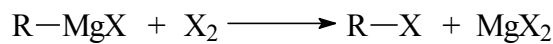
c. Các phản ứng quan trọng của hợp chất Grinha.

1- Phản ứng với các hợp chất có hydro linh động dạng H-A.

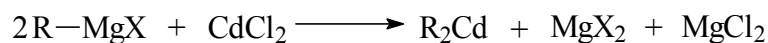
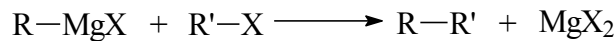


Các phản ứng này thường được sử dụng để xác định độ linh động của hydro bằng cách so sánh lượng khí metan bay ra khi sử dụng hợp chất Grinha là  $\text{CH}_3\text{MgCl}$ .

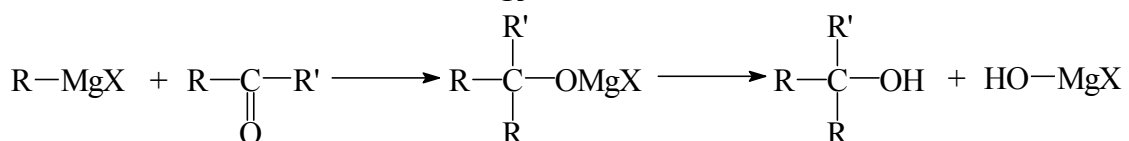
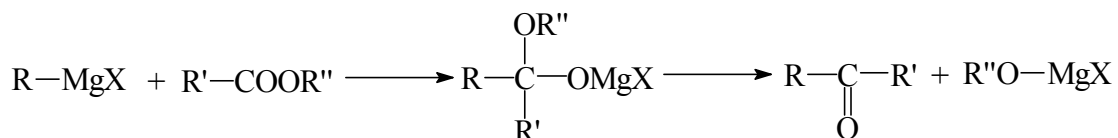
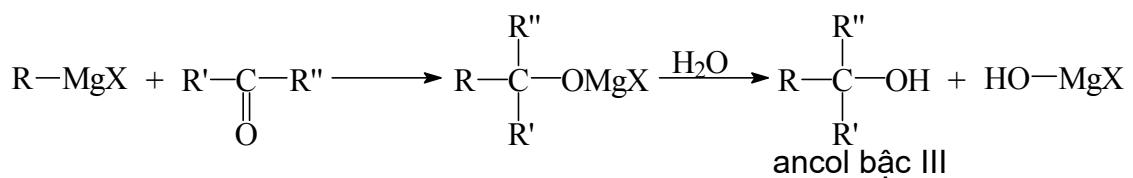
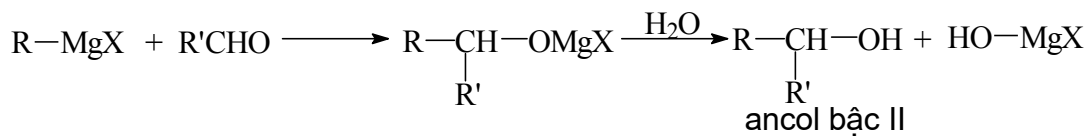
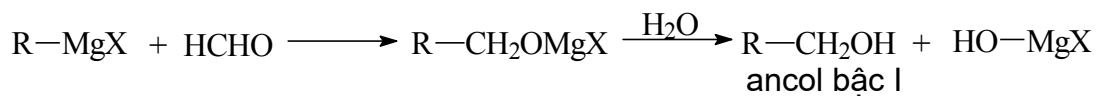
2- Các phản ứng với halogen, oxy, lưu huỳnh:



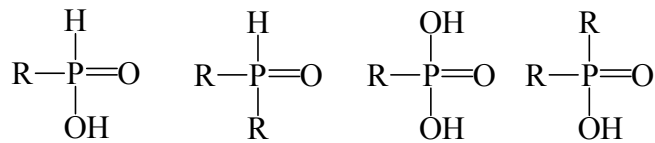
3- Phản ứng với dẫn xuất halogen.



4- Các phản ứng với hợp chất cacbonyl.



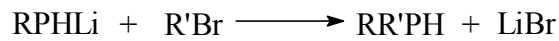
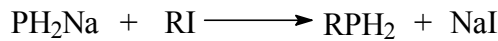




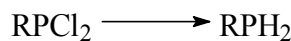
Các hợp chất photpho loại 1 được điều chế bằng phương pháp sau:

- Ankyli hoá các photphin kim loại.

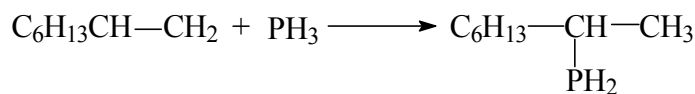
Ví dụ:



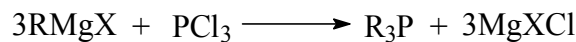
- Khử các dẫn xuất clophotphin



- Cộng photphin vào anken

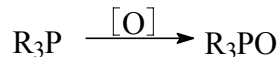
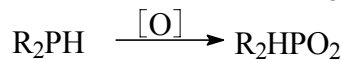
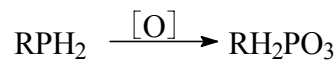


- Tổng hợp bằng tác nhân Grinha.

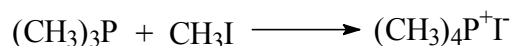


Các hợp chất photphin có một số tính chất hoá học đặc trưng sau:

- Dễ bị ôzôn hoá

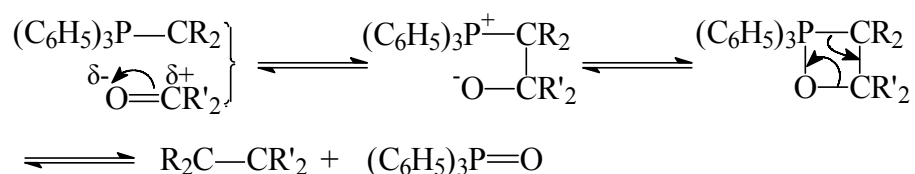
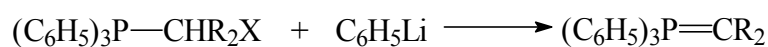


- Ankyli hoá thành muối photphoni



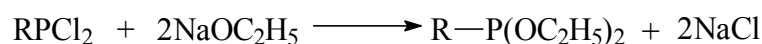
Từ muối photphoni có thể điều chế photphinmetylen được ứng dụng trong tổng hợp

Vitich như sau:



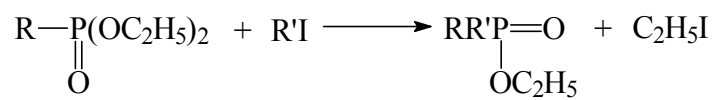
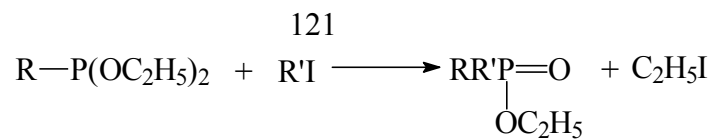
b. Các hợp chất cơ photpho loại 2.

Loại hợp chất này có thể được điều chế bằng một trong các phương pháp sau:

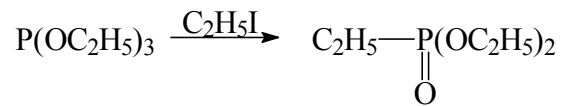


Este này dễ bị chuyển vị dưới tác dụng của R-X.

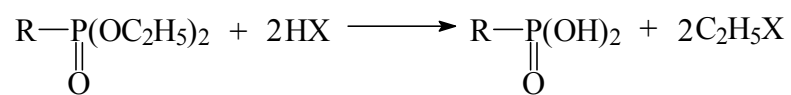




Tương tự như vậy ta có:

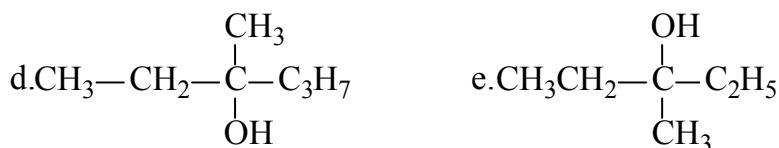
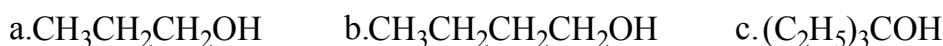


Các este này khi bị thủy phân thì tạo thành các axit tương ứng:

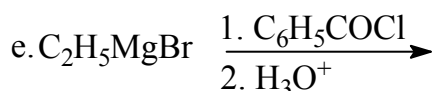
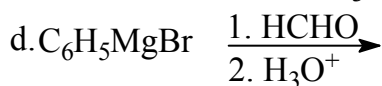
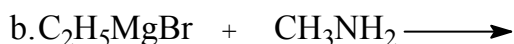
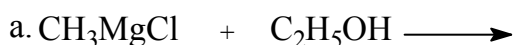


## CÂU HỎI ÔN TẬP VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 8

8.1. Từ  $C_2H_5MgBr$  và những hoá chất cần thiết điều chế các hợp chất sau:



8.2. Hoàn thành các sơ đồ phản ứng sau:



8.3. Điều chế các sản phẩm sau đây:

a. xiclopentylcacbinol từ xiclopenten.

b. pentanol-3 từ propanal.

c. butanal từ propanol-1.

8.4. Hợp chất A ( $C_5H_{12}O_2$ ) có tính quang hoạt. Khi cho 0,52 gam A tác dụng với  $CH_3MgBr$ , ta thu được 112  $cm^3$  metan trong điều kiện tiêu chuẩn và hợp chất B. Khi cho B tác dụng với  $CH_3I$  cho ra hợp chất C không có tính quang hoạt. Viết tất cả những công thức có thể có của A và B.

8.5. Viết phương trình phản ứng của  $C_6H_5MgBr$  với các chất sau:

a.  $I_2$                       b.  $AgBr$                       c.  $CH_2O$

d.  $CH_3CHO$                 e.  $CH_3COCl$                 f.  $CO_2$

## TÀI LIỆU THAM KHẢO CỦA BÀI TẬP CHƯƠNG 8

[1]. Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Hữu Tính, Nguyễn Huy Ngọc, Lê Khắc Tích, *Bài tập hóa học hữu cơ*.

[2]. Ngô thị Thuận, *Bài tập hóa học hữu cơ* (2008), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.

[3]. Thái Doãn Tĩnh, *Bài tập cơ sở lý thuyết hóa hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.

[4]. Thái Doãn Tĩnh, *Bài tập cơ sở hóa học hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.

[5]. Nguyễn thị Bích Tuyết (1995), *Giáo trình hóa hữu cơ*, Huế.

DẪN XUẤT HYDRÔXI CỦA HYDRÔCACBON  
(Ancol và Phenol)

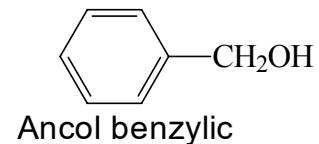
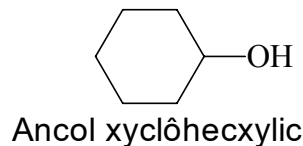
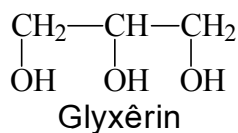
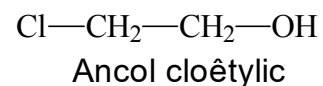
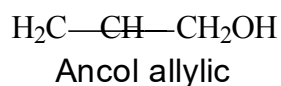
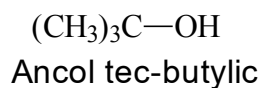
## A. ANCOL.

## 9.1. CẤU TẠO, PHÂN LOẠI VÀ CÁCH GỌI TÊN.

## 9.1.1. Cấu tạo.

Ancol là những hợp chất có công thức R-OH, trong đó R- là các nhóm ankyl, ankenyl, ankinyl, xyclôankyl...

Ví dụ:

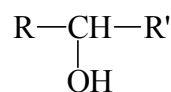
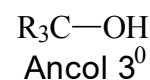
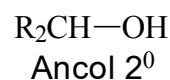
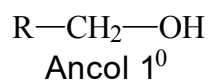


Tất cả các ancol đều có chứa nhóm -OH, là nhóm chức quyết định tính chất đặc trưng cho loại hợp chất này.

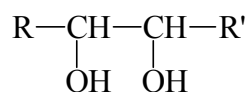
## 9.1.2. Phân loại.

Người ta phân loại bằng nhiều cách khác nhau. Thông thường thì dựa vào số nhóm -OH có trong các phân tử ancol để phân thành ancol đơn chức hoặc đa chức. Cũng rất nhiều khi người ta dựa vào bậc liên kết của nguyên tử cacbon để phân loại ancol thành bậc I, bậc II, bậc III.

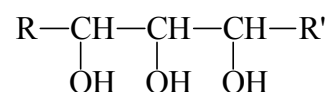
Ví dụ:



Ancol đơn chức



Ancol đa chức



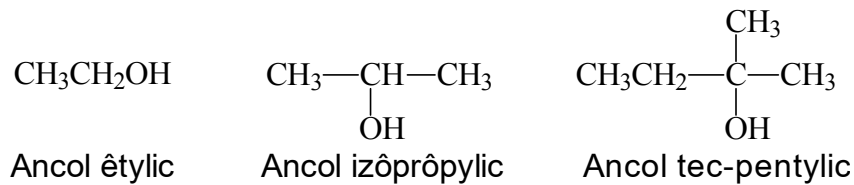
## 9.1.3. Cách gọi tên.

Để gọi các ancol người ta thường sử dụng các danh pháp sau:

## a. Danh pháp thông thường.

Trong danh pháp này người ta gọi tên của nhóm chức ankyl, ankenyl, ankinyl... cộng với đuôi -ic.

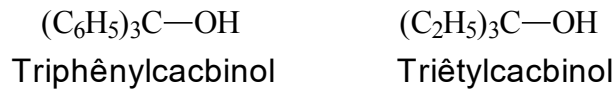
Ví dụ:



b. Tên gọi hợp lý (tên gọi cacbinol).

Trong danh pháp này người ta xem các ancol như các dẫn xuất của cacbinol  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Ví dụ:



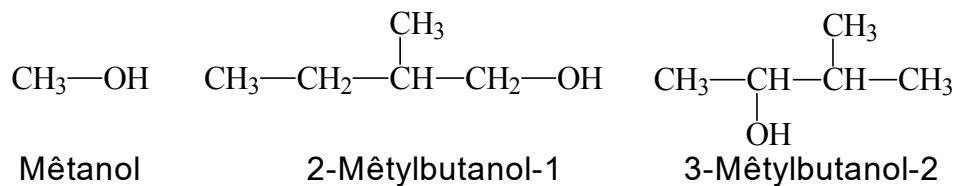
c. Danh pháp IUPAC.

1- Chọn mạch dài nhất có chứa nhóm  $-\text{OH}$  làm mạch chính và coi hợp chất phải gọi là dẫn xuất của mạch chính mà trong đó các nguyên tử hydro được thay thế bằng các nhóm thế.

2- Đánh số thứ tự mạch chính sao cho nhóm  $-\text{OH}$  có chỉ số là nhỏ nhất.

3- Gọi tên các hợp chất bằng cách để tên các nhóm thế cùng với các chỉ số của nó trước tên gọi của mạch chính (tên gọi của mạch chính được tạo thành bằng cách cộng thêm đuôi  $-\text{ol}$  vào tên gọi của các hợp chất hydrocarbon tương ứng).

Ví dụ:



## 9.2. TÍNH CHẤT VẬT LÝ.

a. Sự có mặt của nhóm  $-\text{OH}$  trong phân tử ancol làm cho phân tử phân cực do đó dễ hoà tan trong nước. Nhưng khi gốc R- trong các phân tử tăng lên thì độ hoà tan của các ancol trong nước giảm dần. Trong thực tế chỉ có các ancol mạch thẳng có 4 đến 5 nguyên tử cacbon trở xuống là hoà tan tốt trong nước.

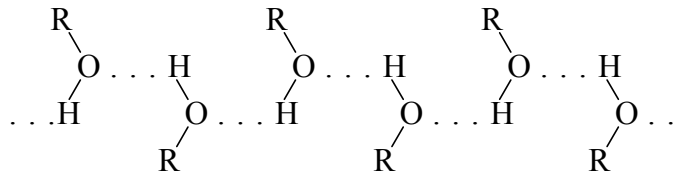
b. Nhiệt độ sôi của ancol tăng khi phân tử lượng tăng lên. Mặt khác nhiệt độ sôi của ancol cũng cao hơn nhiều so với các hợp chất có cùng phân tử lượng với nó.

Ví dụ:	M	$\mu$	$t_s^\circ\text{C}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	72	0	36
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	74	1,18	35
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	74	1,36	118
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	79	2,10	47

Các kết quả thu nhận được trên đây có thể giải thích bằng 2 yếu tố:

1- Phân tử ancol phân cực mạnh – do có mômen phân cực lớn nên có nhiệt độ sôi cao.

## 2- Ancol có khả năng tạo liên kết hydro.



Liên kết hydro là liên kết mà trong đó nguyên tử hydro đóng vai trò làm cầu nối giữa 2 nguyên tử âm điện, mặt khác một trong hai nguyên tử âm điện phải có liên kết cộng hoá trị với hydro còn nguyên tử kia được liên kết bằng lực hút tĩnh điện. Để tạo liên kết hydro trong phân tử cần phải có mặt các nguyên tử có độ âm điện lớn hơn như: F, O, N.

Trong phổ hồng ngoại: - nhóm OH riêng biệt có  $\nu(\text{OH}) = 3620\text{cm}^{-1}$

- nhóm OH liên kết hydro có  $\nu(\text{OH}) = 3350\text{cm}^{-1}$ .

## 9.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ.

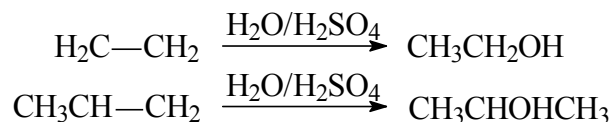
## 9.3.1. Phương pháp công nghiệp.

Để thu nhận ancol trong công nghiệp có 2 phương pháp chính: hydrat hoá các anken và lên men, thuỷ phân các hydrat cacbon.

## a. Hydrat hoá các anken.

Từ phương pháp cracking dầu mỏ, người ta thu nhận được các anken có 4 đến 5 nguyên tử cacbon, sau đó dễ dàng chuyển thành ancol bằng phản ứng hydrat hoá.

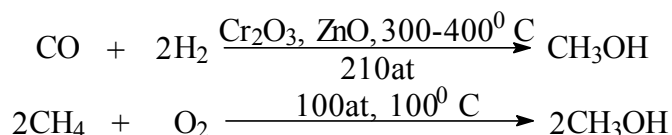
Ví dụ:



## b. Lên men và thuỷ phân các hydrat cacbon.

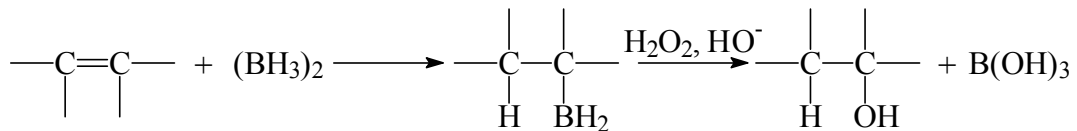
Thuỷ phân đường bằng men rượu qua 2 giai đoạn chính: thuỷ phân và chưng cất. Chất lượng rượu phụ thuộc vào nguyên liệu ban đầu; nếu từ đường sẽ thu được  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  có chất lượng tốt, từ tinh bột các loại sẽ có các sản phẩm phụ. Trong chiến tranh thế giới thứ II, Beisman người Đức đã dùng men vi sinh *Clostridium Acetobutylicum* (20%), axêton (30%). Axêton đã được sử dụng làm thuốc súng không khói. Phương pháp này về sau được sử dụng sản xuất n-butanol dùng cho công nghiệp ô tô.

## c. Phương pháp riêng dùng để sản xuất mêtanol.

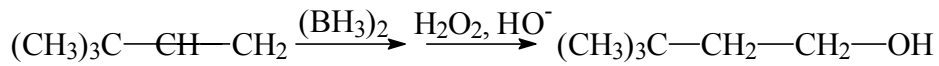


## 9.3.2. Phương pháp tổng hợp phòng thí nghiệm.

## a. Hydrô bo hoá.



Ví dụ:



## b. Tổng hợp Grinha.

Trong phòng thí nghiệm ancol được tổng hợp theo phản ứng Grinha như đã trình bày trong phần hợp chất cơ magiê.

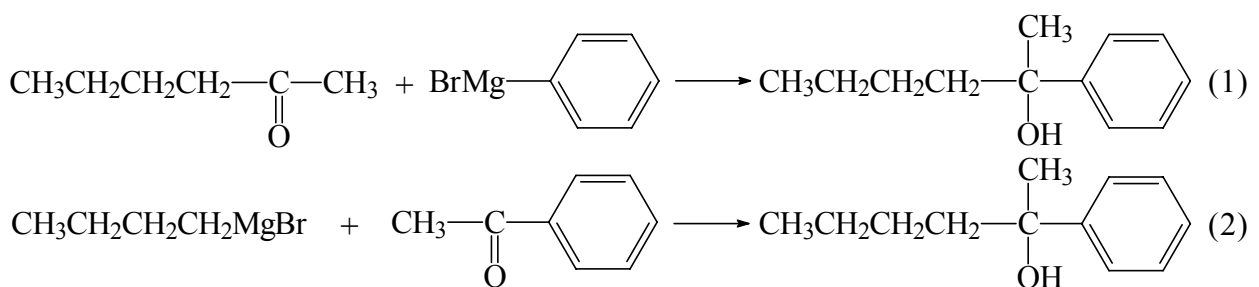
## c. Thủy phân ankyhalogenua (xem phần dẫn xuất halogen)

Trong các phản ứng đã nêu trên đây, tổng hợp Grinha là quan trọng nhất vì: các hợp chất đầu của phản ứng này là dẫn xuất halogen thường dễ tìm, phản ứng có hiệu suất cao, có thể tổng hợp các ancol đơn giản hoặc phức tạp khác nhau. Điểm hạn chế lớn nhất của phản ứng tổng hợp Grinha là ngoài nhóm thế trực tiếp tham gia phản ứng các hợp chất đầu không được chứa các nhóm có chứa hydrô linh động như  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ... cũng như các nhóm cacbonyl không cần thiết khác.

## d. Phương pháp thiết lập một phản ứng Grinha

Hầu hết các ancol đều có thể tổng hợp bằng phương pháp Grinha bằng những cách tổ hợp các tác nhân khác nhau. Vì vậy phải chọn con đường tổng hợp sao cho tối ưu nhất.

Ví dụ: hợp chất 2-phenylhexanol-2 có thể tổng hợp bằng 2 cách sau đây:



Trong 2 cách trên đây thì nên chọn (2) vì hợp chất xeton dễ điều chế hơn nhiều so với (1).

## 9.4. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC.

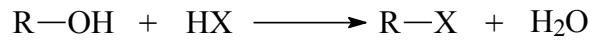
Tính chất hoá học của ancol được xác định bởi nhóm  $-\text{OH}$  có trong phân tử. Vì vậy khả năng có thể xảy ra các loại phản ứng sau đây:

- Phản ứng làm phá vỡ liên kết C – OH với sự tách đi nhóm  $-\text{OH}$ .
- Phản ứng làm phá vỡ liên kết O – H với sự tách đi hydrô.

Nhóm R- nói chung chỉ có ý nghĩa làm ảnh hưởng đến tốc độ và hướng của phản ứng mà thôi.

#### 9.4.1. Các phản ứng làm đứt liên kết C – OH.

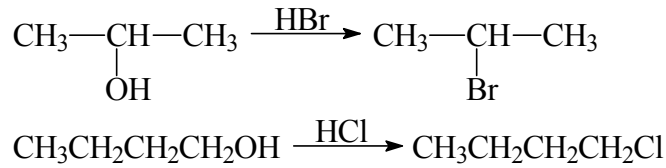
##### a. Phản ứng với hydrôhalogenua.



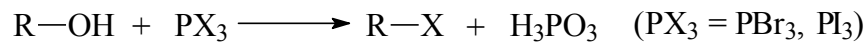
Khả năng phản ứng của HX: HI > HBr > HCl

Khả năng phản ứng của ROH: R<sub>3</sub>C-OH > R<sub>2</sub>CH-OH > RCH<sub>2</sub>-OH > CH<sub>3</sub>-OH.

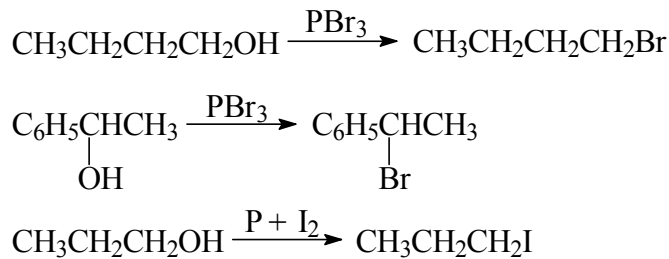
Ví dụ:



##### b. Phản ứng với trihalogenua phot pho.



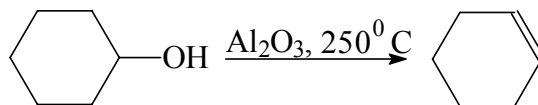
Ví dụ:



##### c. Phản ứng tách loại.

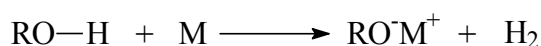


Ví dụ:

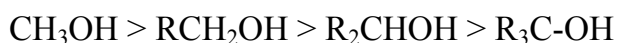


#### 9.4.2. Phản ứng làm đứt liên kết O-H.

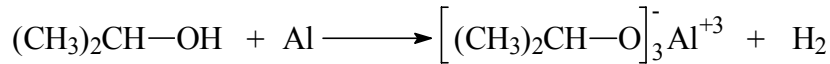
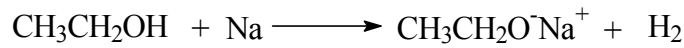
##### a. Phản ứng của ancol giống như một axit với các kim loại hoạt động mạnh.



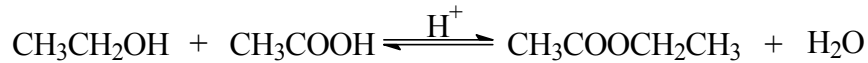
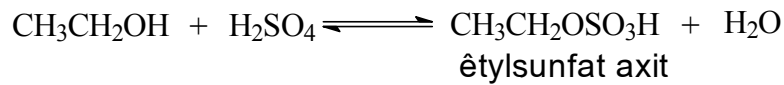
Khả năng phản ứng của RO-H:



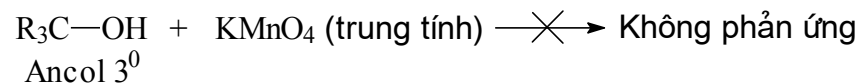
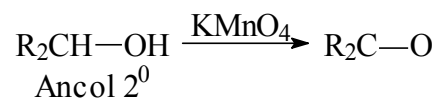
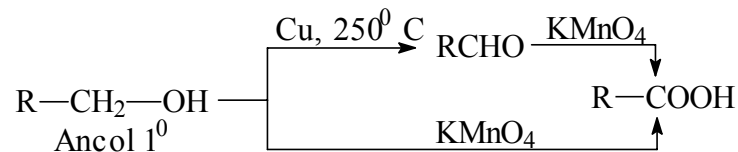
Ví dụ:



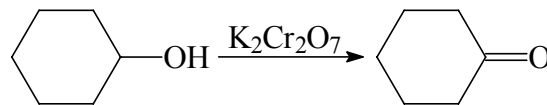
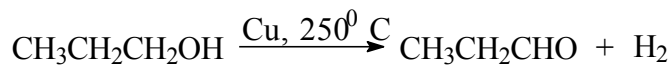
b. Phản ứng tạo thành este (phản ứng este hóa).



c. Phản ứng ôxy hóa.



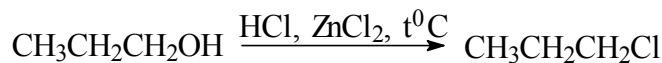
Ví dụ:



#### 9.4.3. Phản ứng với hydrôhalogenua.

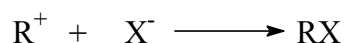
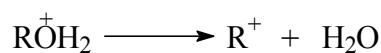
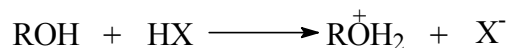
Đây là phản ứng xảy ra khi cho khí hydrôhalogenua đi qua ancol hoặc đun nóng ancol với axit HX đậm đặc.

Ví dụ:



Các phản ứng của ancol với hydrôhalogenua xảy ra theo cơ chế S<sub>N</sub>1 và S<sub>N</sub>2.

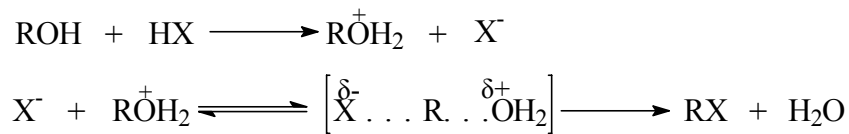
Cơ chế S<sub>N</sub>1:





Phản ứng xảy ra theo cơ chế này với hầu hết các ancol trừ metanol và các ancol bậc I.

Cơ chế S<sub>N</sub>2:



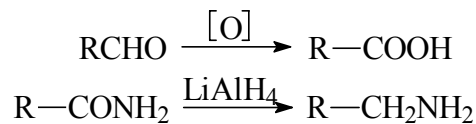
Phản ứng xảy ra theo cơ chế này với metanol và các ancol bậc I.

#### 9.4.4. Phản ứng oxy hoá ancol.

a. Khái niệm oxy hoá - khử trong hoá học hữu cơ.

Theo quan niệm trước đây, oxy hoá tức là đưa thêm nguyên tử oxy vào phân tử, khử tức là bớt đi nguyên tử oxy.

Ví dụ:



Trong hoá học vô cơ, sự oxy hoá-khử gắn liền với sự nhận và cho điện tử, trái lại khái niệm này không phù hợp với hoá học hữu cơ vì ở đây cacbon luôn có hoá trị 4. Vì vậy trong hoá học hữu cơ, người ta dùng khái niệm số oxy hoá (số phân cực...)- tức là số điện tích quy ước của nguyên tử tính được khi giả thiết rằng phân tử gồm toàn những ion trái dấu (số oxy hoá có ký hiệu là n).

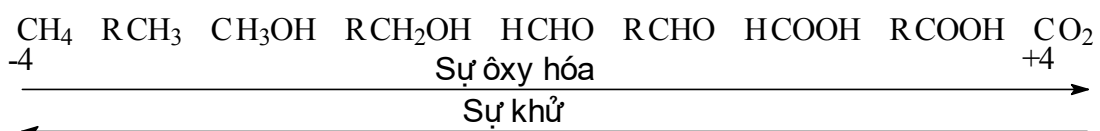
Trong khái niệm này số oxy hoá có thể là âm, dương, bằng 0. Nguyên tử cacbon trong các hợp chất hữu cơ có số oxy hoá từ -4 đến +4.

Để xác định số oxy hoá, người ta đưa ra một số quy ước sau đây:

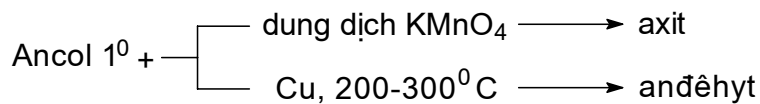
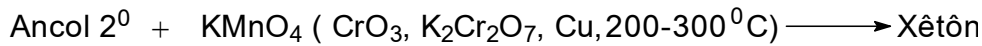
- Tổng đại số của tất cả các số oxy hoá của phân tử bằng 0, của ion bằng điện tích ion.
- Hai nguyên tử đồng nhất liên kết với nhau không làm xuất hiện số oxy hoá. Số oxy hoá của mọi nguyên tố trong đơn chất đều bằng 0.
- Số oxy hoá của hydro bằng +1 (trừ các hợp chất với kim loại), của oxy bằng -2 (trừ các hợp chất peôxít), của các nguyên tố kim loại bằng hoá trị của nó.

Như vậy từ khái niệm của số oxy hoá trên đây ta có thể nhận thấy rằng: quá trình oxy hoá là quá trình làm tăng số oxy hoá ở chất phản ứng (cơ chất, chất nền) và làm giảm số oxy hoá ở tác nhân phản ứng, còn quá trình khử là quá trình ngược lại.

Đối với nguyên tử cacbon, sự khử và sự oxy hoá biến đổi theo dãy sau:



b. Phản ứng oxy hoá các hợp chất ancol.



Ancol  $3^0$ : không bị oxy hoá trong môi trường kiềm, trong môi trường axit, trước nó bị tách thành anken sau đó tùy theo điều kiện phản ứng có thể bị oxy hoá thành xêton hoặc axit.

9.5. Giới thiệu một số ancol quan trọng.

9.5.1. Rượu êtylic.

Rượu êtylic được điều chế bằng phương pháp lên men tinh bột, hydrat hóa êtylen... Trong đời sống và công nghiệp, nó được sử dụng làm dung môi, làm nguyên liệu chất ban đầu để tổng hợp, dùng cho công nghiệp thực phẩm, dùng trong y học...

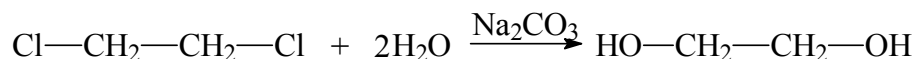
Rượu êtylic 95% trong công nghiệp trong công nghiệp được thu nhận bằng phương pháp chưng cất phân đoạn.

Rượu êtylic tuyệt đối 100% được thu nhận bằng cách chưng cất đẳng phí (hỗn hợp đẳng phí gồm 7,5% nước, 18,5% rượu, 74% benzen sôi ở nhiệt độ  $64,9^\circ\text{C}$ ). Nhiều khi người ta còn làm tuyệt đối rượu êtylic bằng cách đun rượu êtylic 95% với magiê sau đó đem chưng cất.

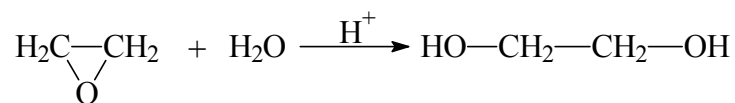
9.5.2. Êtylenglycol.

a. Êtylenglycol được điều chế bằng các phương pháp điều chế ancol thông thường. Dưới đây là một số phương pháp quan trọng.

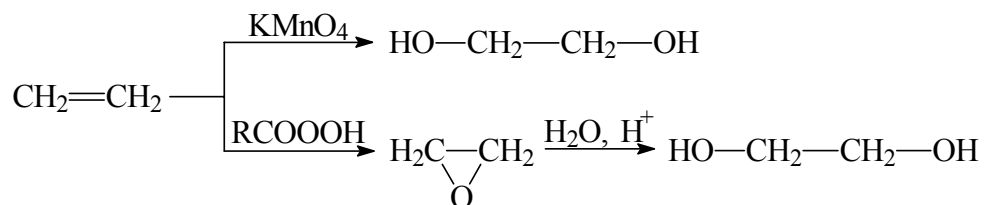
1- Thủy phân dẫn xuất halogen



2- Thủy phân êtylenôxít.



3- Hydrôxyl hoá các anken bằng  $\text{KMnO}_4$  hoặc peaxít.



b. Tính chất.

Êtylenglycol có các tính chất giống như ancol thông thường nhưng do ảnh hưởng của nhóm  $-\text{OH}$  thứ 2 nên có tính axit mạnh hơn. Vì vậy nó có khả năng phản ứng với hydrôxít đồng.



## 9.6. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP DÙNG ĐỂ NHẬN BIẾT ANCOL

Để nhận biết ancol có thể dùng phương pháp phổ hồng ngoại:

- Nhóm  $-OH$  riêng biệt (không có liên kết hydro) có  $\nu(OH) = 3620$  đến  $3640\text{cm}^{-1}$ .
- Nhóm  $-OH$  có liên kết hydro có  $\nu(OH) = 3200-3350\text{cm}^{-1}$ .

Trong phương pháp hoá học, người ta dùng thuốc thử Luca. Đó là hỗn hợp axit HCl đậm đặc và  $ZnCl_2$ . Phương pháp này có thể dùng để phân biệt các ancol bậc I, bậc II, bậc III có số nguyên tử cacbon nhỏ hơn 6. Phản ứng tạo thành ankylclorua không tan trong hỗn hợp tác nhân, làm đục dung dịch phản ứng. Ancol bậc III tác dụng ngay lập tức với hỗn hợp tác nhân, ancol bậc II sẽ thấy phản ứng xảy ra sau 5 phút còn ancol bậc I ở nhiệt độ phòng sẽ không phản ứng.

## B. PHÊNOL

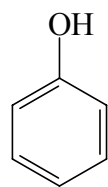
## 9.7. CẤU TẠO VÀ CÁCH GỌI TÊN.

## 9.7.1. Cấu tạo.

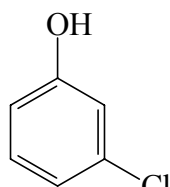
Phênol là những hợp chất có công thức phân tử  $Ar-OH$  trong đó  $Ar-$  là nhóm phenyl hoặc các dẫn xuất của phenyl. Khác với ancol, trong hợp chất phenol nhóm  $-OH$  liên kết trực tiếp với nhân thơm.

## 9.7.2. Cách gọi tên.

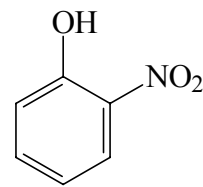
Các hợp chất phenol được gọi tên như là dẫn xuất, đơn giản nhất của dãy này là phenol.



Phênol

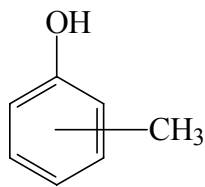


m-Clophenol

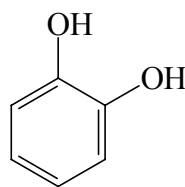


o-Nitrophenol

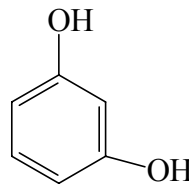
Một số hợp chất khác có tên gọi riêng như sau:



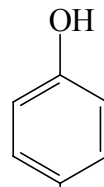
(o, m), p-Crêzol



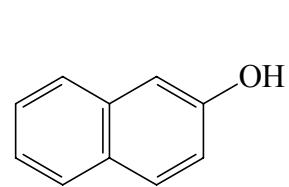
Catechon

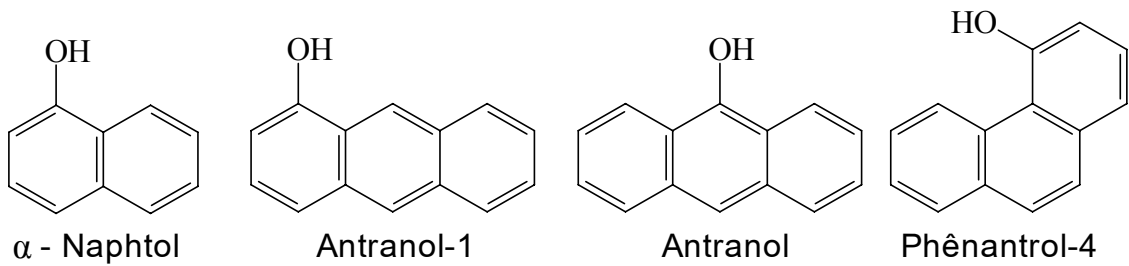


Rêzôcxin



Hyđrôquinon

 $\beta$ -Naphтол



### 9.8. TÍNH CHẤT VẬT LÝ.

Hợp chất đơn giản nhất của dãy này là phenol, ít tan trong nước ở nhiệt độ thường. Do có khả năng tạo thành liên kết hydro nên phenol có nhiệt độ sôi cao. Các hợp chất phenol khác hầu như không tan trong nước.

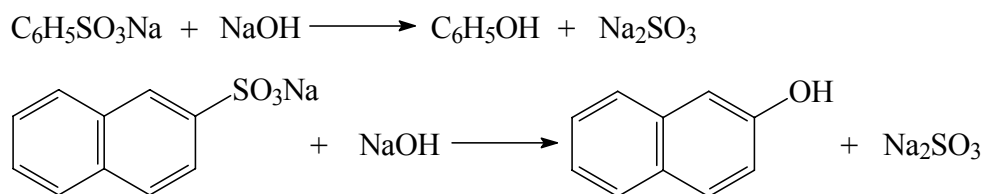
### 9.9. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ.

#### 9.9.1. Phương pháp công nghiệp.

Một số lượng rất lớn phenol được điều chế trong công nghiệp bằng phương pháp như phòng thí nghiệm. Ngoài ra còn có một số phương pháp dùng để điều chế phenol trong công nghiệp như sau:

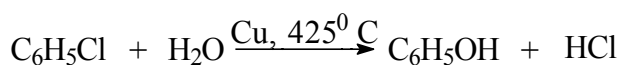
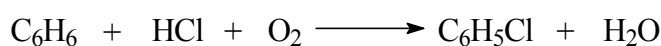
a. Chung cất nhựa than đá ở 170-240<sup>0</sup>C để thu phenol thô. Dung dịch phenol sau khi loại naphthalen cho tác dụng với NaOH thu được phenolat. Tách loại các chất không tác dụng với NaOH có trong dung dịch sau đó cho khí CO<sub>2</sub> dư vào để chuyển phenolat thành phenol tự do và chung cất lấy phenol.

b. Phản ứng nung nóng chảy benzensulfonat natri với NaOH (phương pháp kiềm nóng chảy).

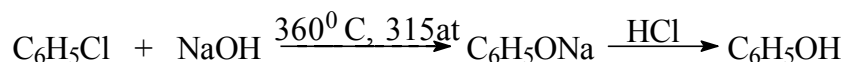


c. Phương pháp thủy phân clobenzen.

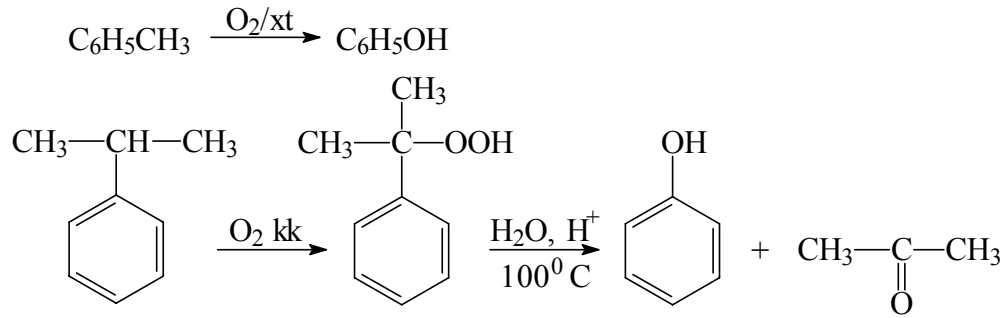
- Thủy phân clobenzen bằng hơi nước dưới áp suất thích hợp ở nhiệt độ cao có xúc tác đồng kim loại (phương pháp Rasic).



- Thủy phân bằng NaOH nóng chảy.



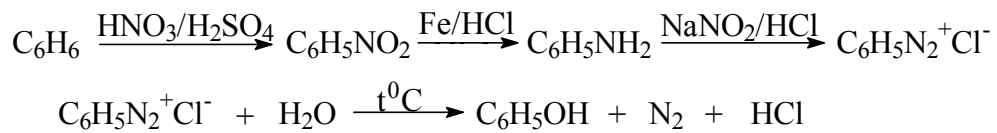
## d. Ôxy hoá toluen hoặc cumen (izôprôpylbenzen).



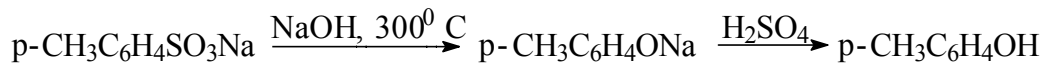
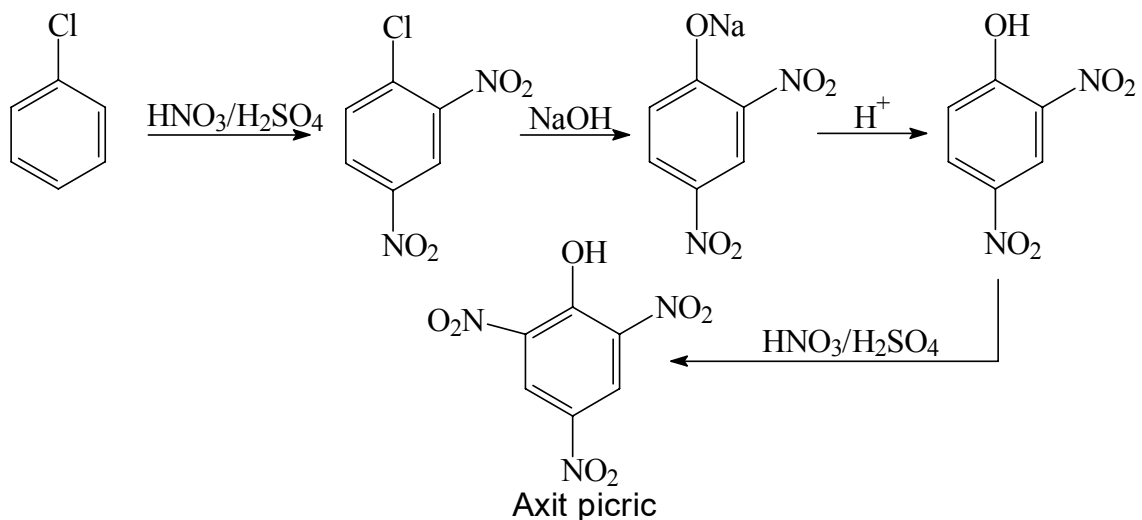
Phương pháp ôxy hoá cumen là phương pháp quan trọng nhất vì cả hai sản phẩm tạo thành đều có ý nghĩa lớn sử dụng trong công nghiệp.

## 9.9.2. Các phương pháp tổng hợp.

## a. Thủy phân muối diazôni.

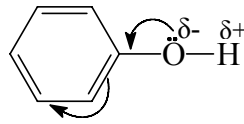


## b. Phương pháp kiềm nóng chảy cũng được sử dụng trong phòng thí nghiệm.

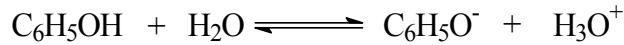
c. Tổng hợp phenol bằng phản ứng thế  $\text{S}_\text{N}$ .

## 9.10. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC.

Tương tự như các hợp chất thơm, phenol tham gia các phản ứng thế electrophin nhưng do hiệu ứng liên hợp  $\pi$ , p nên khả năng phản ứng của phenol rất mạnh. Mặt khác cũng do hiệu ứng liên hợp  $\pi$ , p nên liên kết O-H phân cực mạnh do đó phenol biểu hiện tính axit của phenol mạnh hơn ancol nhưng yếu hơn axit cacboxylic.

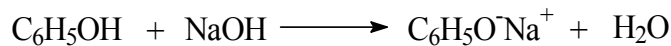


9.10.1. Các phản ứng biểu hiện tính axit.

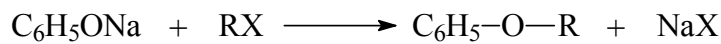


Những nhóm hút điện tử sẽ làm tăng tính axit của phenol, trái lại những nhóm đẩy điện tử sẽ làm giảm tính axit của phenol.

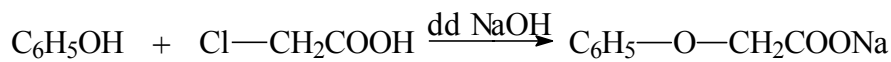
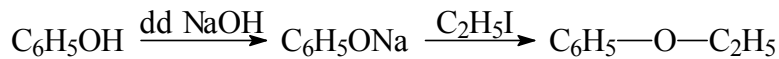
a. Phản ứng tạo muối phenolat.



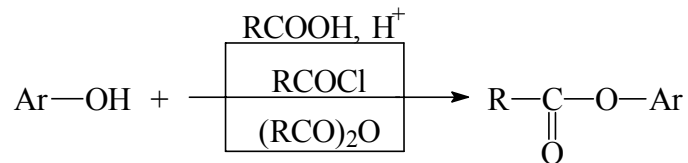
b. Phản ứng tạo ete (tổng hợp Williamxon).



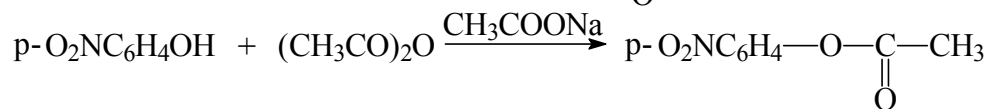
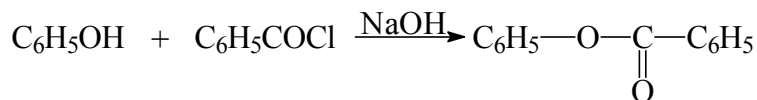
Ví dụ:



c. Phản ứng tạo thành este. Chuyển vị Frizơ.

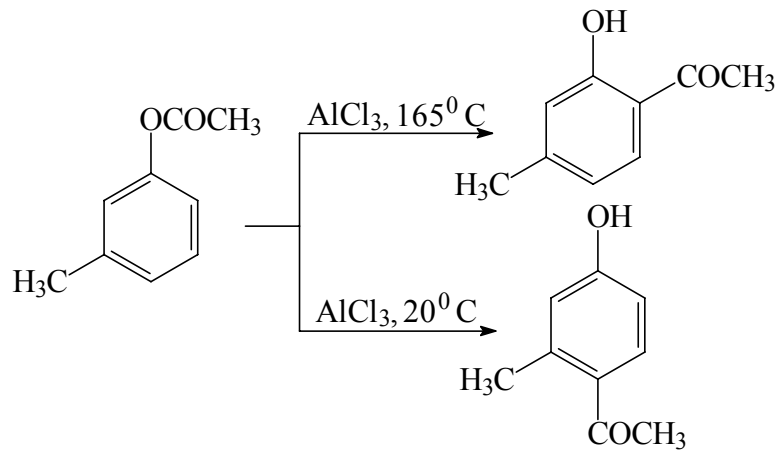


Ví dụ:

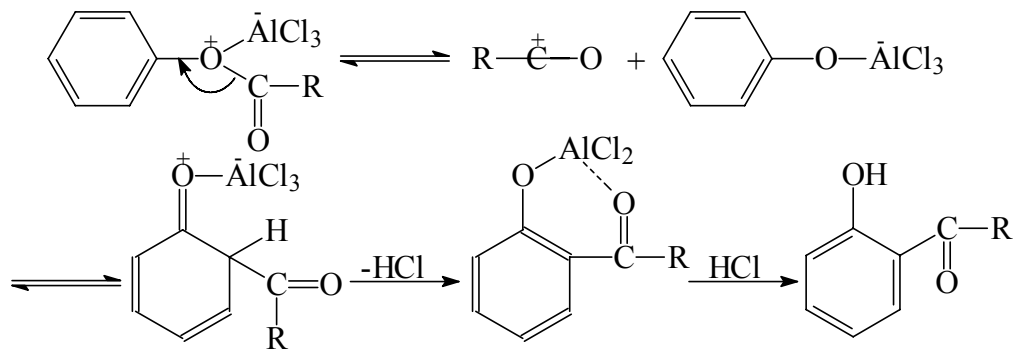


Khi đun nóng este của phenol với  $\text{AlCl}_3$  sẽ xảy ra sự chuyển vị nhóm axyl đến vị trí ortho hoặc para của nhân thơm. Phản ứng này gọi là phản ứng chuyển vị Frizơ dùng để điều chế các hợp chất hydroxi-xêton thơm.

Ví dụ:



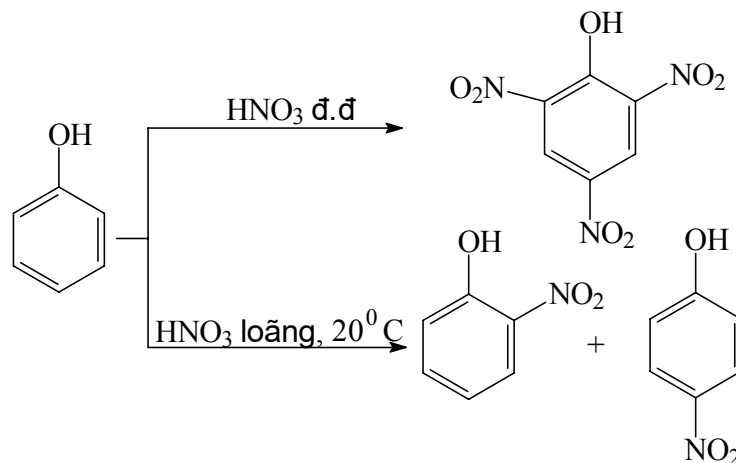
Cơ chế:



### 9.10.2. Các phản ứng thế $S_E$ .

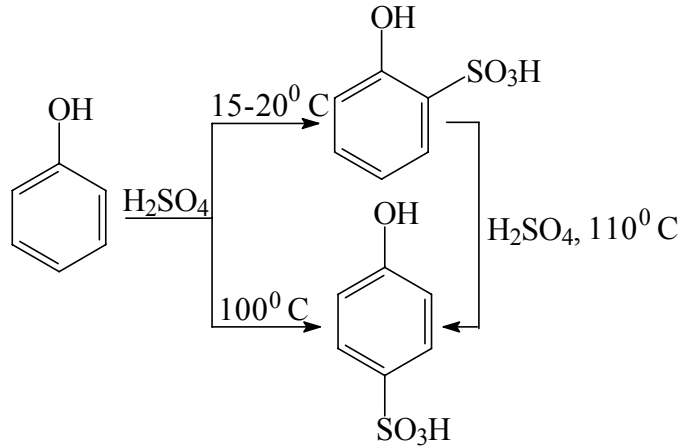
Trong các phản ứng thế  $S_E$ , nhóm  $-OH$  là nhóm thế loại 1 nên nó có định hướng chủ yếu vào vị trí ortho và para.

#### a. Phản ứng nitro hoá.

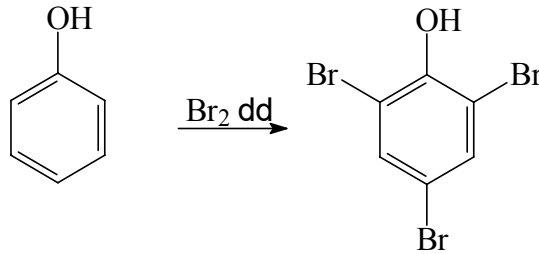




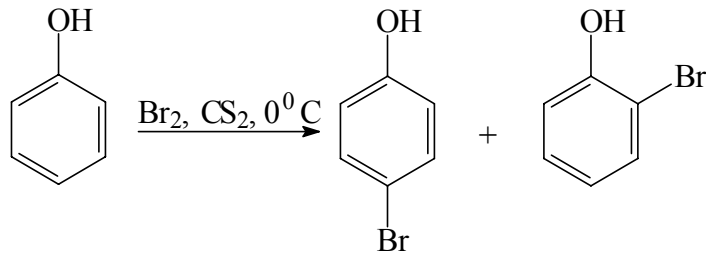
## b. Phản ứng sunfôníc hoá.



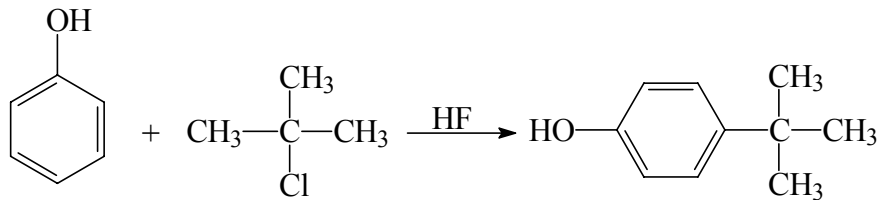
## c. Phản ứng halogen hoá.



Nếu phản ứng xảy ra trong dung môi ít phân cực sẽ tạo thành hỗn hợp sản phẩm.

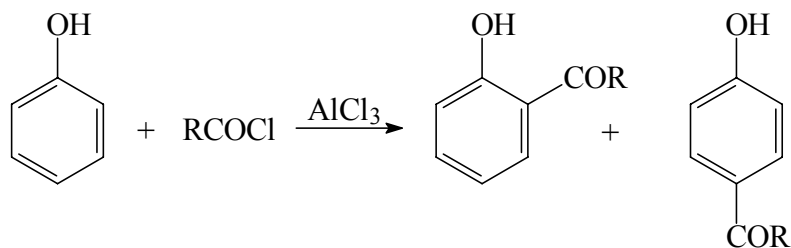


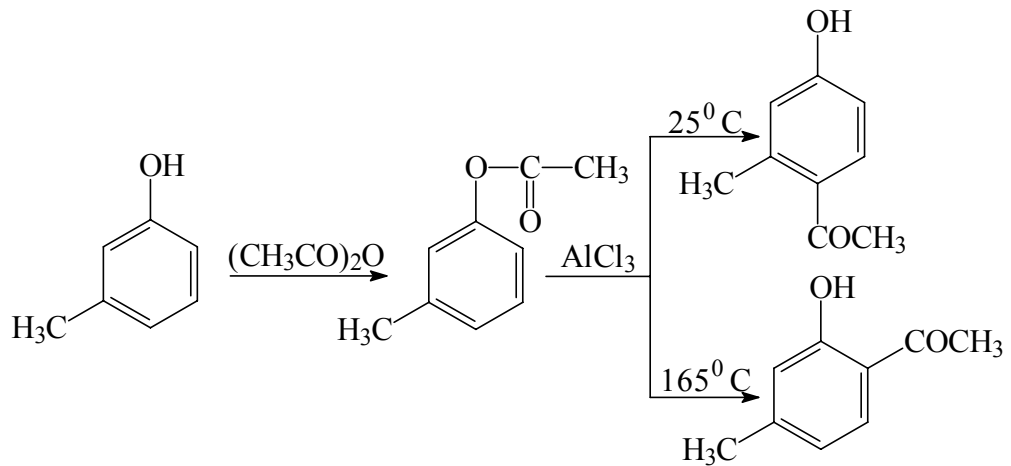
## d. Phản ứng ankyl hoá Friden-Crap.



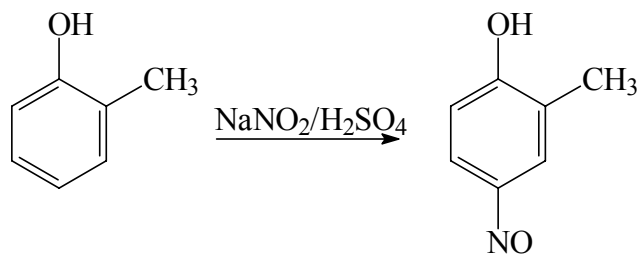
## e. Phản ứng axyl hoá Friden-Crap.

Phản ứng axyl hoá các hợp chất phenol có thể xảy ra trực tiếp và cũng có thể xảy ra qua bước tạo thành este rồi sau đó chuyển vị Frizơ.



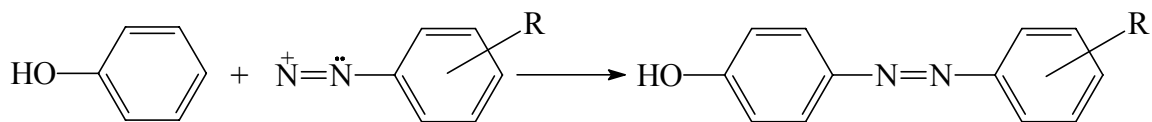


g. Phản ứng nitrô hoá.



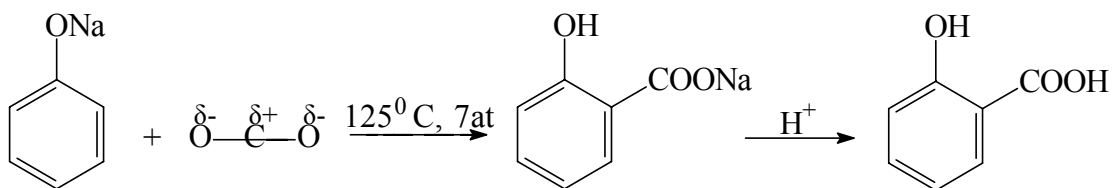
h. Phản ứng ghép với muối diazôni.

Đây là phản ứng được ứng dụng nhiều trong hoá học tổng hợp các loại thuốc nhuộm, các chất chỉ thị màu.



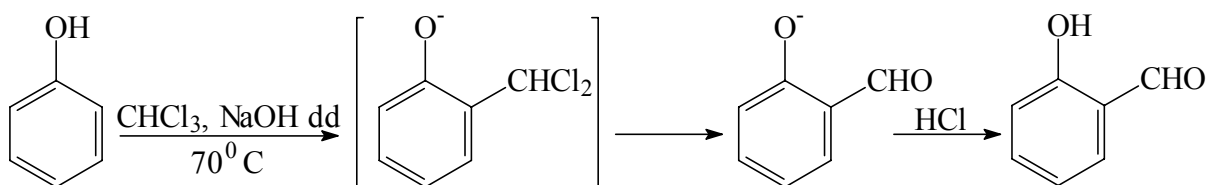
i. Phản ứng Konbe.

Đây là phản ứng dùng để điều chế các o-hydroxybenzôic axit.

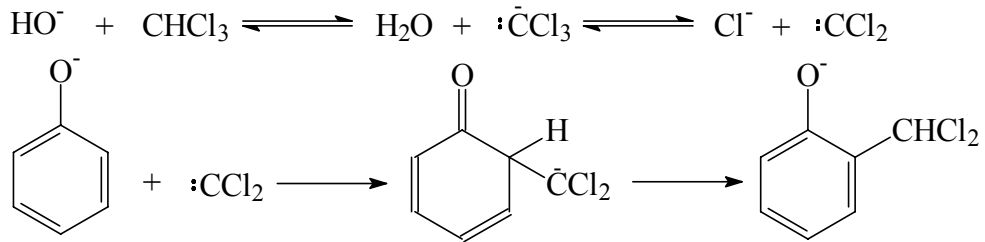


k. Phản ứng Raimor-Timan.

Đây là phản ứng dùng để điều chế các andêhyt của các hợp chất thơm có chứa nhóm  $\text{OH}$ .

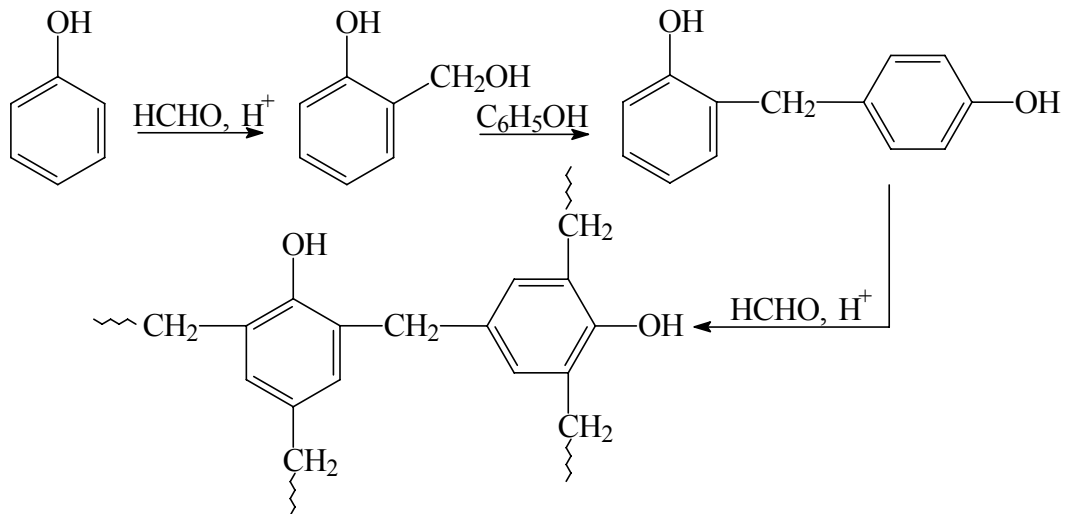


Cơ chế của phản ứng Raimo-Timan có thể viết như sau:



### 1. Phản ứng coi focmandêhyt.

Phản ứng này dùng để tổng hợp polyphenolfocmandêhyt. Phản ứng có thể xảy ra trong môi trường kiềm hoặc axit.



## 9.11. CÁCH NHẬN BIẾT CÁC HỢP CHẤT PHÊNOL.

Để nhận biết các hợp chất phenol, người ta thường dựa vào tính axit: phenol có tính axit mạnh hơn nước nhưng yếu hơn axit cacbonic, do đó nếu hợp chất không hoà tan trong nước nhưng tan trong dung dịch NaOH và không hoà tan trong dung dịch bicacbonat natri thì đó có thể là phenol. Cũng có khi người ta dùng phản ứng làm mất màu Br<sub>2</sub> hoặc dùng phản ứng với muối sắt III cho màu tím đặc trưng để phát hiện phenol.

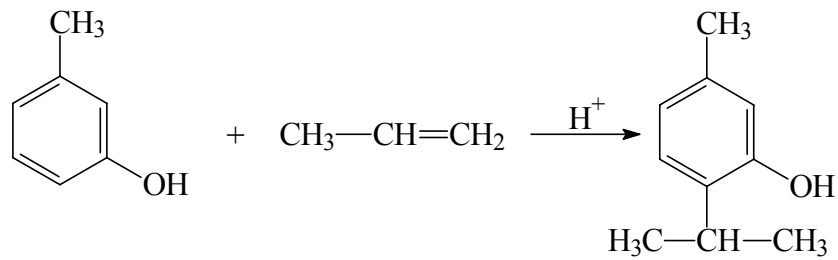
## 9.12. GIỚI THIỆU MỘT SỐ HỢP CHẤT PHÊNOL QUAN TRỌNG.

### 9.12.1. Phenol.

Phenol là nguyên liệu công nghiệp quan trọng dùng để sản xuất nhựa, phenolfocmandêhyt, sản xuất axit xalixylic, phẩm nhuộm... Ngoài ra, nó còn được dùng để sát trùng, bảo quản gỗ, sản xuất thuốc diệt cỏ 2,4-D, thuốc trừ sâu...

### 9.12.2. Timol.

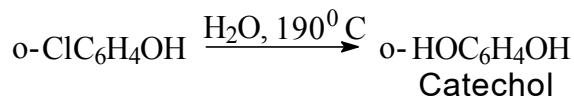
Timol (3-hydrôxi-4-izôprôpyltôluen) có nhiều trong các tinh dầu, là sản phẩm chuyển hoá của các tecpen trong thực vật. Timol có thể tổng hợp bằng phản ứng sau:



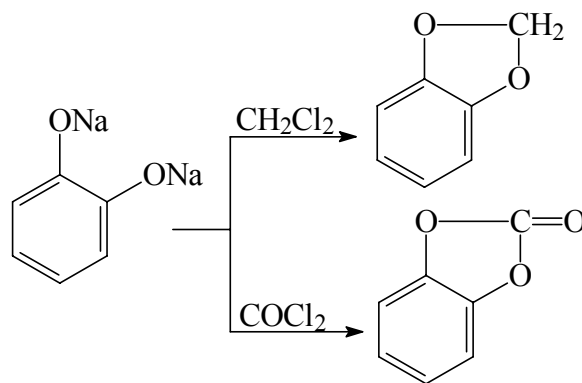
Timol được dùng làm hương liệu, làm chất sát trùng. Khi tiến hành phản ứng dehydro hoá timol sẽ thu được mentol.

### 9.12.3. Catechol.

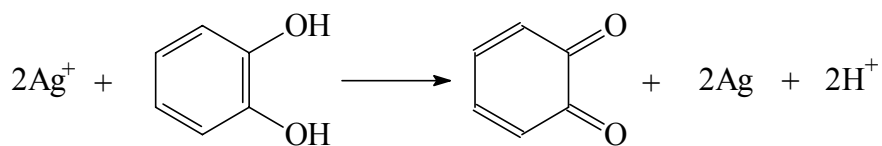
Catechol (1,2-dihydroxibenzen) có thể thu nhận bằng cách chưng cất nhựa than đá hoặc bằng phương pháp tổng hợp.



Trong catechol cả 2 nhóm  $-\text{OH}$  đều tham gia phản ứng tạo thành hợp chất vòng:

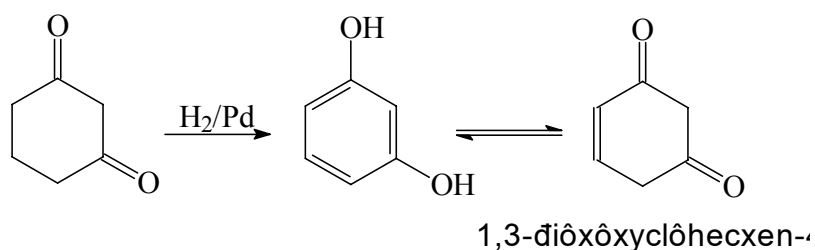


Catechol rất dễ bị oxy hoá:



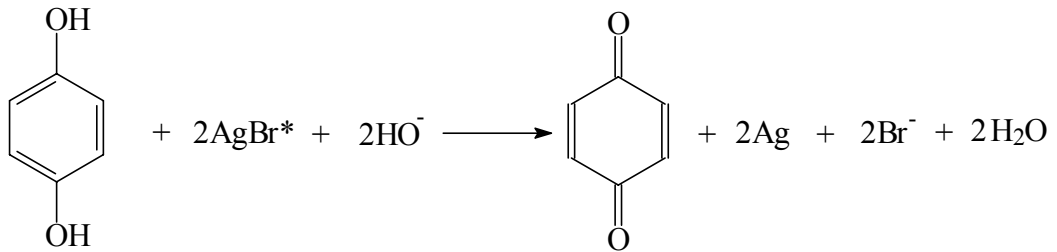
Catechol là nguyên liệu dùng để điều chế các ancaloit papaverin, pèparin, dùng để sản xuất gaiacol, đrênalin...

9.12.4. Rezocxinol. Rezocxinol (1,3-dihydroxibenzen) được điều chế bằng cách nung chảy kiềm với 1,3-benzendisulfonic axit. Rezocxinol thường tồn tại dưới các dạng:



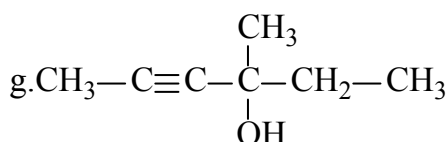
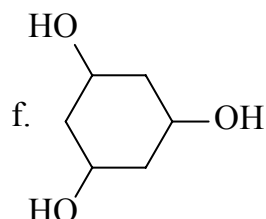
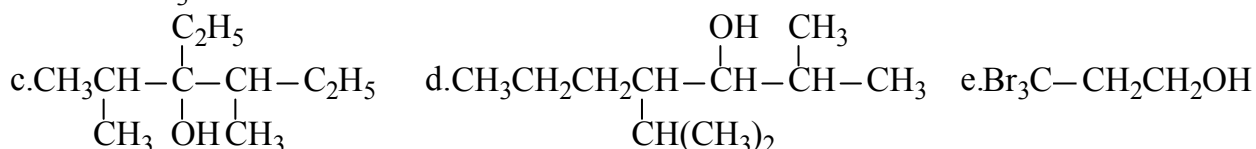
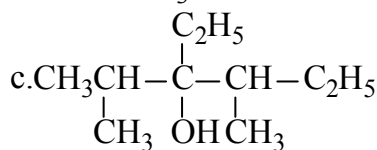
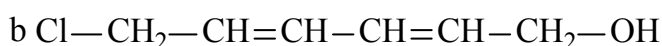
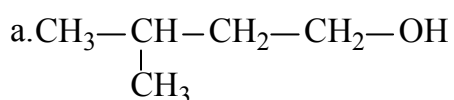
## 9.12.5. Hydrôquinon.

Hydrôquinon (1,4-đihyđrôxibenzen) đưọc ứng dụng rộng rãi trong kỹ thuật làm ảnh, làm phim. Phim ảnh đưọc tráng một lớp nhũ tương AgBr. Khi bị chiếu sáng, một số hạt bạc bromua đưọc hoạt hoá AgBr\*. Nếu phim đã chụp tiếp xúc với hydrôquinon thì các hạt bạc đã đưọc hoạt hoá sẽ bị khử thành bạc kim loại nhanh hơn bạc bromua chưa bị hoạt hoá.

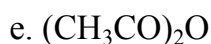
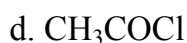
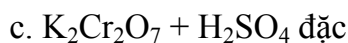
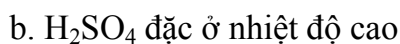


Nếu ta dùng một dung dịch hiện hình, ví dụ tiôsunit natri để loại phần AgBr không bị khử (lưu hình) thì các hạt bạc mịn sẽ phân tán trên phim tạo thành một tấm ảnh trái (âm ảnh). Dem tấm âm ảnh này vào máy in ảnh ta sẽ thu đưọc dương ảnh.

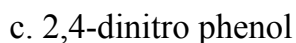
9.1. Gọi tên theo danh pháp quốc tế các rượu sau đây:



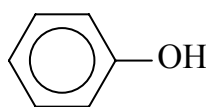
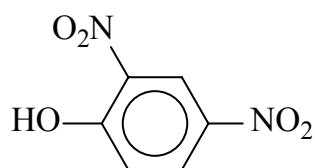
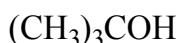
9.2. Viết phương trình phản ứng của rượu n-propylic với các chất sau:



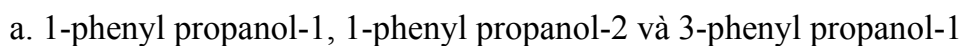
9.3. Từ benzen và các hóa chất thích hợp, viết phương trình phản ứng điều chế:



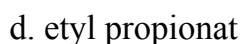
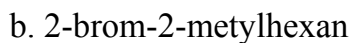
9.4. Sắp xếp theo thứ tự tăng dần tính axit của các hợp chất sau đây:



9.5. Sắp xếp theo thứ tự tăng dần hoạt tính của các rượu sau đây với thuốc thử Luca:



9.6. Từ etanol và các hóa chất thích hợp khác chứa tối đa 4 nguyên tử cacbon điều chế các hợp chất sau đây:



**TÀI LIỆU THAM KHẢO CỦA BÀI TẬP CHƯƠNG 9**

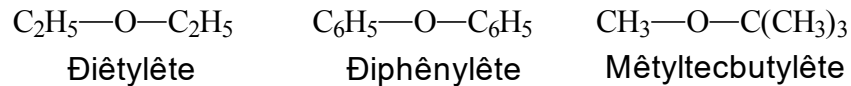
- [1]. **Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Hữu Tính, Nguyễn Huy Ngọc, Lê Khắc Tích**, *Bài tập hóa học hữu cơ*.
- [2]. **Ngô thị Thuận**, *Bài tập hóa học hữu cơ* (2008), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [3]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở lí thuyết hóa hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [4]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở hóa học hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [5]. **Nguyễn thị Bích Tuyết** (1995), *Giáo trình hóa hữu cơ*, Huế.

## 10.1 CẤU TẠO, PHÂN LOẠI VÀ CÁCH GỌI TÊN

Ête là những hợp chất có công thức phân tử  $R-O-R'$ ,  $R-O-Ar$  hoặc  $Ar-O-Ar$ .

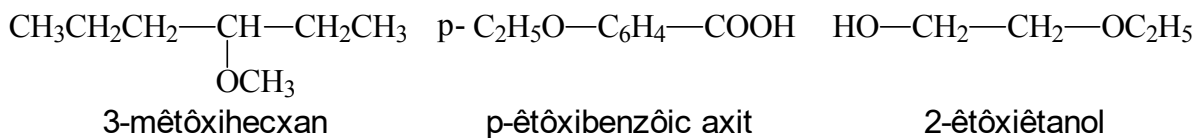
1- Tên gọi của ête được tạo thành từ tên gọi của 2 nhóm liên kết với nguyên tử ôxy và chữ ête.

Ví dụ:



2- Nếu một trong 2 nhóm liên kết với ôxy không có tên gọi đơn giản thì hợp chất được gọi như dẫn xuất ankôxi:  $CH_3O-$  (mêtôxi),  $C_2H_5O-$  (êtôxi),  $C_6H_5O-$  (phenôxi)...

Ví dụ:

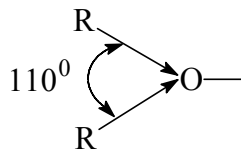


3- Hợp chất đơn giản nhất của ankylylête là anizol  $C_6H_5-OCH_3$ .

4- Nếu ête có hai nhóm thế giống nhau thì người ta gọi đó là ête đối xứng. nếu các nhóm thế khác nhau thì đó là ête bất đối xứng.

## 10.2. TÍNH CHẤT VẬT LÝ.

Do đặc điểm về cấu tạo: góc liên kết  $C-O-C$  trong phân tử ête không phải là  $180^\circ$  nên mômen lưỡng cực giữa 2 liên kết  $C-O$  không triệt tiêu lẫn nhau do đó ête phân cực yếu.



Nhưng sự có mặt của mômen phân cực này không ảnh hưởng đến nhiệt độ của ête vì vậy ête có nhiệt độ sôi gần với ankan tương ứng và thấp hơn nhiều so với ancol tương ứng. Độ hoà tan của ête thấp trong nước tương tự như các ancol. Ví dụ đietylête và n-butanol có độ hoà tan trong nước như nhau là 8g/100g (HOH). Điều đó có thể giải thích bằng sự liên kết hydro của nước với ancol và ête tương tự như nhau.

## 10.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ.

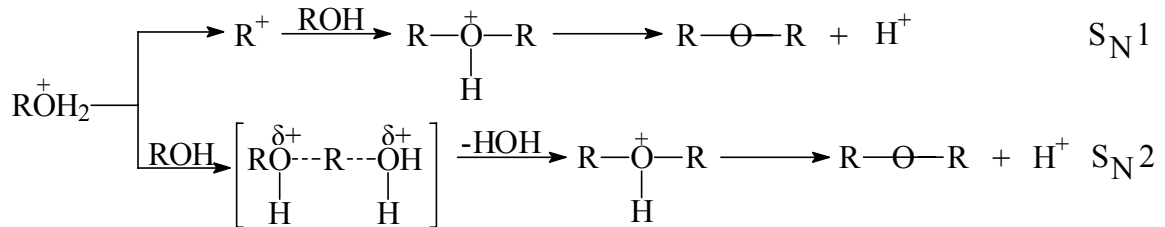
## 10.3.1. Phương pháp công nghiệp.

Trong công nghiệp, để điều chế một số ête đối xứng thấp người ta dùng phương pháp dehydrat hoá giữa 2 phân tử ancol.

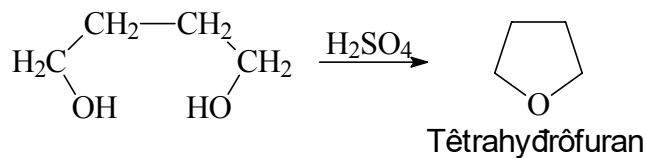


Sự cạnh tranh của phản ứng dehydrat hoá lưỡng phân tử với phản ứng tách loại được khống chế bằng cách khống chế điều kiện phản ứng. Ví dụ êtylen được tạo thành là sản phẩm chủ yếu khi đun nóng rượu êtylic với axit sunfuric đậm đặc ở nhiệt độ 180°C, trái lại đietylête là sản phẩm chủ yếu được tạo thành ở 140°C với lượng rượu êtylic luôn luôn dư.

Phản ứng tạo ête xảy ra theo cơ chế S<sub>N</sub>1 và S<sub>N</sub>2 như sau:



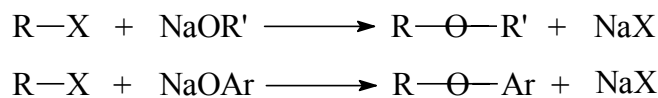
Phương pháp điều chế trên đây chỉ có ý nghĩa đối với các ête đối xứng. Trong trường hợp dùng các ancol khác nhau, phản ứng sẽ tạo thành hỗn hợp sản phẩm. Phương pháp này còn dùng để điều chế các ête vòng với rượu đa chức.



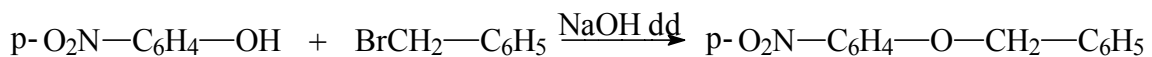
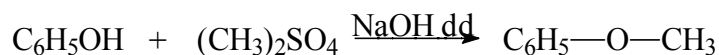
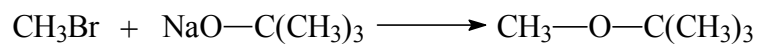
Phản ứng tách loại nước không xảy ra đối với các hợp chất phenol nói chung do hiệu ứng liên hợp π, p của nhân thơm với ôxy nên không có khả năng bền hoá ion oxoni.

### 10.3.2. Phương pháp phòng thí nghiệm.

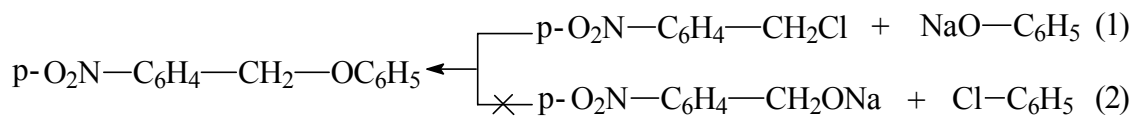
Trong phòng thí nghiệm để điều chế ête chủ yếu người ta sử dụng phương pháp Uyliecxon.



Ví dụ:

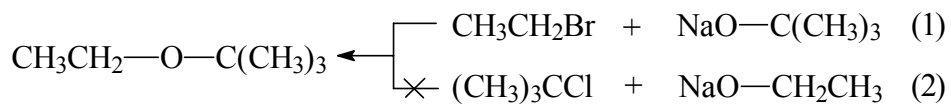


Phương pháp uyliecxon có thể điều chế ête đối xứng, ête không đối xứng và các ête thơm. Mặt khác cũng cần lưu ý rằng trong phương pháp này không thể dùng arylhalogenua (trừ trường hợp trong nhân thơm có các nhóm thế hút điện tử mạnh) cho tổng hợp Uyliecxon vì phản ứng khó có thể xảy ra. Ví dụ để tổng hợp p-nitrobenzylphenylête chỉ có thể tiến hành theo sơ đồ (1) trong 2 sơ đồ phản ứng sau, vì theo (2) phản ứng sẽ không thể xảy ra.



Trong phương pháp này cũng không được sử dụng các ankyhalogenua bậc III vì sẽ xảy ra chủ yếu là phản ứng tách loại.

Ví dụ: để điều chế êtyltecbutylête sau đây chỉ có thể tiến hành phản ứng theo sơ đồ (1).

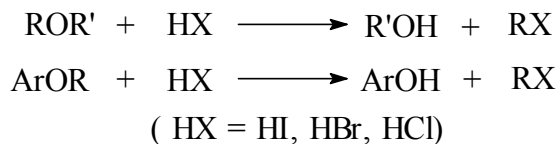


#### 10.4. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC.

##### 10.4.1. Phản ứng phân cắt ête.

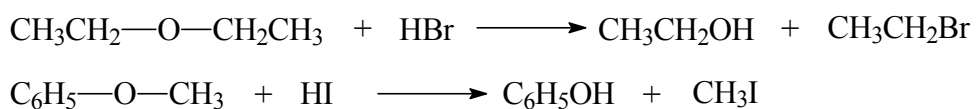
Ête là một chất tương đối trơ. Nó bền vững dưới tác dụng của kiềm, tác nhân ôxy hoá và tác nhân khử. Nó chỉ bị phân cắt bởi axit mạnh.

Ví dụ:

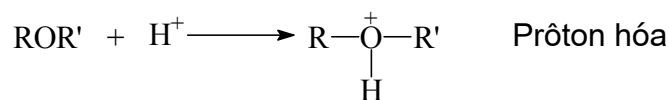


Các phản ứng phân cắt ête chỉ xảy ra trong điều kiện khắc nghiệt: HX đun nóng, đậm đặc. Các axit thường dùng là HI và HBr.

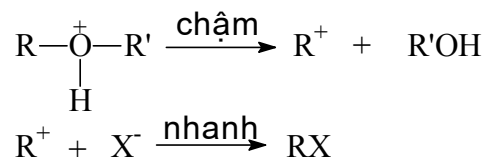
Ví dụ:



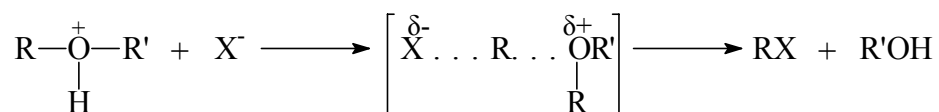
Phản ứng phân cắt ête xảy ra theo cơ chế S<sub>N</sub>1 và S<sub>N</sub>2.



Theo S<sub>N</sub>1

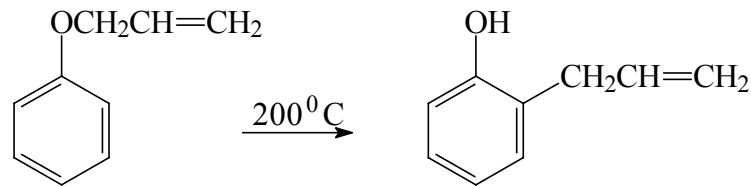


Theo S<sub>N</sub>2

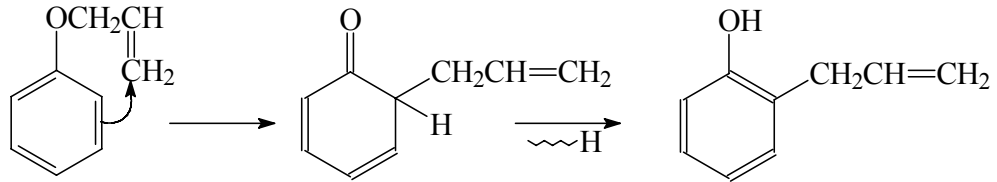


##### 10.4.2. Chuyển vị Claizen.

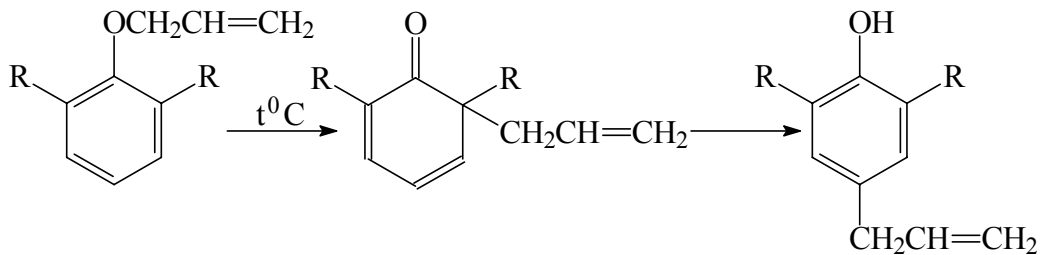
Khi bị đun nóng đến 200<sup>0</sup>C, phenylallylête chuyển thành o-allylphenol.



Người ta gọi phản ứng trên đây là chuyển vị Claisen. Phản ứng này xảy ra theo cơ chế vòng sau đây:



Nếu các vị trí ôcto bị chiếm chỗ thì nó xảy ra ở vị trí para.



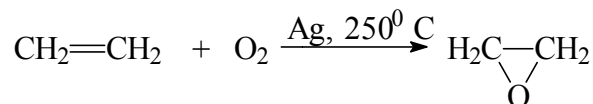
## 10.5. MỘT SỐ ÊTE QUAN TRỌNG.

### 10.5.1. Ête êtylic.

Ête êtylic được điều chế từ ancol êtylic với xúc tác nhôm triôxít hoặc  $H_2SO_4$ . Ête êtylic là một chất lỏng có mùi đặc trưng, nhẹ, dễ bay hơi, dễ cháy. Ête êtylic được dùng làm dung môi, làm chất gây mê trong y học. Khi để lâu, trong ête êtylic sinh ra peôxít nên khi chưng cất rất dễ nổ. Ête êtylic tuyệt đối được thu nhận bằng cách chưng cất ête với  $H_2SO_4$  đậm đặc và sau đó đựng trong bình thủy tinh có chứa natri kim loại.

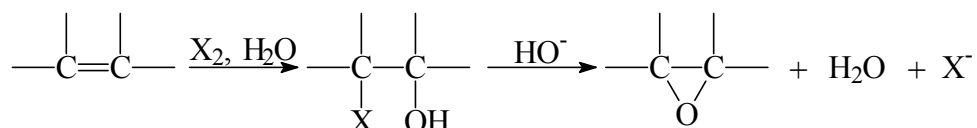
### 10.5.2. Êtylenôxít.

Êtylenôxít (ôxiran) trong công nghiệp được điều chế bằng phản ứng ôxy hoá êtylen với xúc tác kim loại.



Trong phòng thí nghiệm các hợp chất êpôxít có thể điều chế theo các phương pháp sau:

a. Từ halogenhydrin.



b. Ôxy hoá các anken bằng peaxít.





**TÀI LIỆU THAM KHẢO CỦA BÀI TẬP CHƯƠNG 10**

- [1]. **Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Hữu Tính, Nguyễn Huy Ngọc, Lê Khắc Tích**, *Bài tập hóa học hữu cơ*.
- [2]. **Ngô thị Thuận**, *Bài tập hóa học hữu cơ* (2008), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [3]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở lí thuyết hóa hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [4]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở hóa học hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [5]. **Nguyễn thị Bích Tuyết** (1995), *Giáo trình hóa hữu cơ*, Huế.

## ANĐÊHYT VÀ XÊTON.

## 11.1. CẤU TẠO.

Andêhyt là những hợp chất có công thức phân tử là  $RCHO$  và xêton là  $RCOR'$ . Góc  $R$ - và  $R'$ - có thể là góc béo hoặc thom. Như vậy là cả andêhyt lẫn xêton đều chứa nhóm  $-C=O$  nên người ta xem nó là loại hợp chất cacbonyl. Chính sự có mặt của nhóm cacbonyl này xác định những tính chất cơ bản của andêhyt và xêton.

Nhìn chung nhiều tính chất cơ bản của andêhyt và xêton giống nhau nhưng sự có mặt của các nhóm thế khác nhau bên cạnh nhóm cacbonyl (trong andêhyt là hydro còn trong xêton là  $R'$ ) đã dẫn đến một số tính chất khác nhau giữa andêhyt và xêton:

1- Andêhyt dễ dàng bị ôxy hoá còn xêton bị ôxy hoá khó khăn hơn.

2- Andêhyt tham gia phản ứng cộng nucleôphin, loại phản ứng đặc trưng cho nhóm cacbonyl mạnh hơn xêton.

Xét về mặt cấu tạo ta nhận thấy rằng nguyên tử cacbon của nhóm cacbonyl có trạng thái lai hoá  $sp^2$  do đó nó có 3 liên kết  $\sigma$  với các nguyên tử khác. Orbital p tự do còn lại của cacbon xen phủ với orbital p của ôxy tạo thành liên kết  $\pi$ . Như vậy liên kết của cacbon và ôxy trong nhóm cacbonyl là liên kết bội. Mặt khác do độ âm điện khác nhau nên nhóm cacbonyl bị phân cực về phía ôxy.



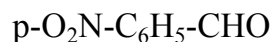
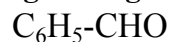
## 11.2. CÁCH GỌI TÊN.

## 11.2.1. Tên gọi của andêhyt.

Tên gọi của các andêhyt được tạo thành từ tên gọi của các axit cacboxylic tương ứng bằng cách thay từ axit bằng từ andêhyt.

Tên gọi các andêhyt theo IUPAC được hình thành như sau: mạch chính được tính là mạch dài nhất có chứa nhóm  $-CHO$  và tên gọi của mạch chính là tên gọi của hydrocarbon tương ứng cộng với đuôi  $-al$ . Vị trí các nhóm thế được gọi tên cùng với các chỉ số mà trong đó nguyên tử cacbon của nhóm cacbonyl có chỉ số 1. Ví dụ:

HCHO	$CH_3-CHO$	$CH_3CH_2-CHO$
Focmandêhyt	Andêhyt axêtic	Andêhyt prôpanôic
Mêtanal	Êtanal	Prôpanal
	(Axêtandaêhyt)	(Prôpiônandêhyt)



Benzandêhyt

p-Nitrôbenzandêhyt

2-Mêtylpentanal

## 11.2.2. Xêton.

Tên gọi thông thường của hợp chất xêton đơn giản nhất là axêton, tên gọi thông thường của các xêton béo khác được hình thành bằng cách gọi tên của 2 nhóm thế liên tục liên kết với nguyên tử cacbon cacbonyl cộng thêm đuôi xêton. Tên gọi của các xêton mà nhóm cacbonyl liên kết trực tiếp với nhân benzen có đuôi là phenon.

Tên gọi xêton theo IUPAC được chọn mạch chính là mạch dài nhất, có chứa nhóm cacbonyl và gọi tên hydrocarbon tương ứng cộng thêm đuôi -on. Vị trí các nhóm thế được đánh số sao cho nhóm cacbonyl có chỉ số là nhỏ nhất.

Ví dụ:

$CH_3COCH_3$	$CH_3CH_2-CO-CH_3$	$(CH_3)_2CH-CO-CH_3$
Axêton	Mêtylêtylxêton	Mêtylizôprôpylxêton
Prôpanon	Butanon-2	3-Mêtylbutanon-2
$C_6H_5-CO-CH_3$	$C_6H_5-CO-CH_2CH_2CH_3$	$C_6H_5-CO-C_6H_5$
Axetonphenon	n-Butyrophênon	Benzophênon

Ngoài ra còn có tên gọi theo nhóm ôxô (-CO-).

Ví dụ: $O=CH-CH=O$	$CH_3-CO-CO-CH_3$
1,2-điôxôêtan	2,3-điôxôbutan

## 11.3. TÍNH CHẤT VẬT LÝ.

Như đã nói trên đây, phân tử andêhyt và xêton phân cực nên chúng có nhiệt độ sôi cao hơn các hợp chất có cùng phân tử lượng tương ứng. Các phân tử andêhyt và xêton không có khả năng tạo liên kết hydro với nhau nên chúng có nhiệt độ sôi thấp hơn các ancol hoặc axit cacboxylic tương ứng.

Ví dụ: Hợp chất	M	t <sup>0</sup> C
$CH_3CH_2CH_2-CHO$ (Butanal)	72	76
$CH_3-CO-CH_2CH_3$ (Mêtylêtylxêton)	72	80
$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$ (Pentan)	72	36
$C_2H_5-O-C_2H_5$ (Ête êtylic)	74	34
$C_3H_7-CH_2-OH$ (n-Butanol)	74	118
$CH_3CH_2-COOH$ (A.Prôpanôic)	74	141

Các andêhyt và xêton thấp hoà tan tốt trong nước có thể do có khả năng tạo liên kết hydro với nước. Andêhyt và xêton tan tốt trong các dung môi hữu cơ.



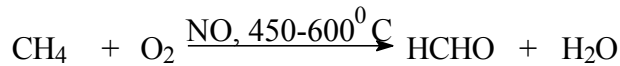
## 11.4. ĐIỀU CHẾ.

## 11.4.1. Phương pháp công nghiệp.

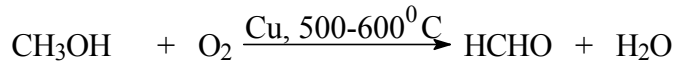
## a. Điều chế focmandêhyt.

Trong công nghiệp focmandêhyt được điều chế bằng 2 phương pháp sau đây:

1- Ôxy hoá trực tiếp  $\text{CH}_4$  có xúc tác và nhiệt độ thích hợp



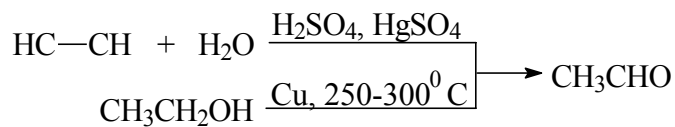
2- Ôxy hoá rượu mêtylic bởi không khí có xúc tác



Focmandêhyt là chất khí thường được sử dụng trong công nghiệp dưới dạng dung dịch (focmalin), dạng rắn polyme  $(\text{HCHO})_n$ , parafofmandêhyt hoặc triôxan  $(\text{CH}_2\text{O})_3$ .

## b. Axêtanđêhyt.

Axêtanđêhyt được điều chế bằng phản ứng hydrat hoá axêtylen hoặc dehydro hoá rượu êtylic.



Trong công nghiệp axêtanđêhyt chủ yếu dùng để điều chế axit axêtic.

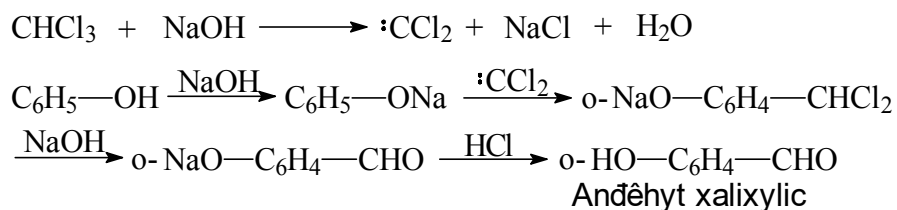
## c. Benzandêhyt.

Trong công nghiệp benzandêhyt được điều chế từ toluen bằng phản ứng clo hoá và thủy phân sau đây:

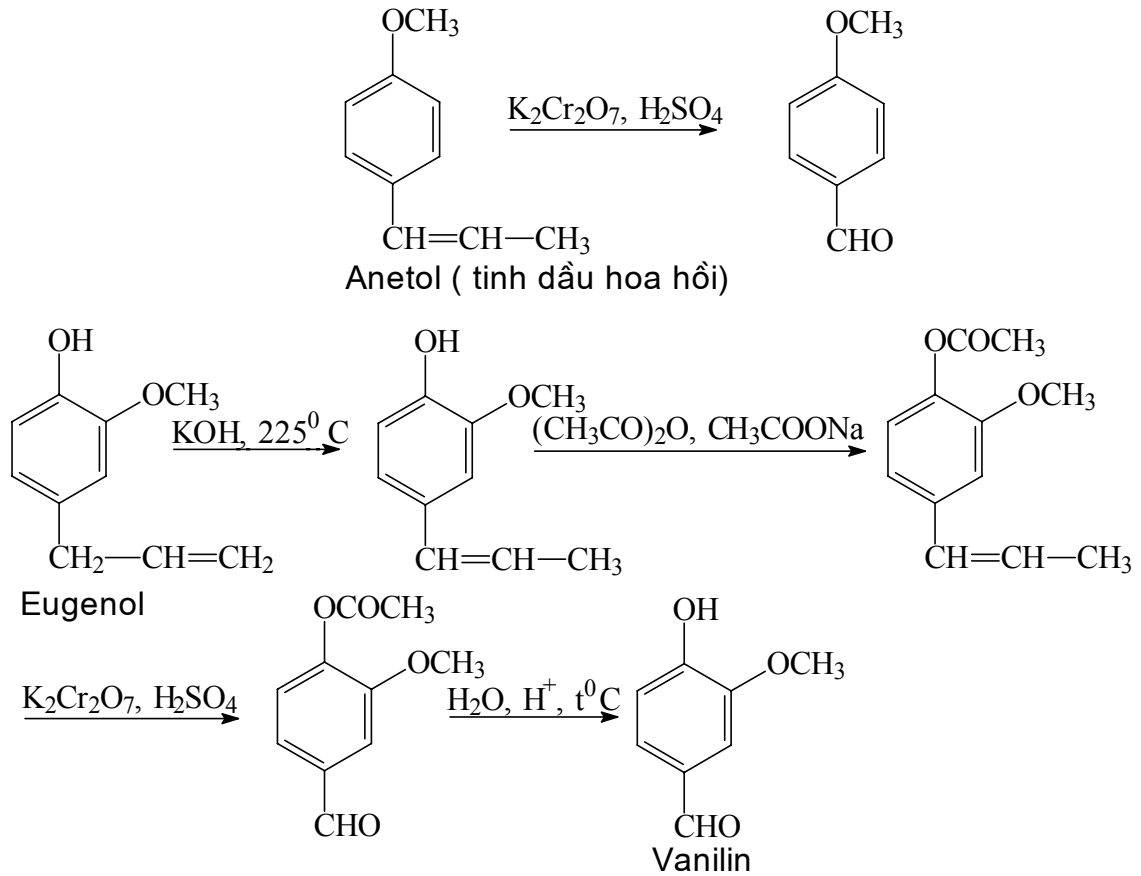


## d. Andêhyt xalixylic.

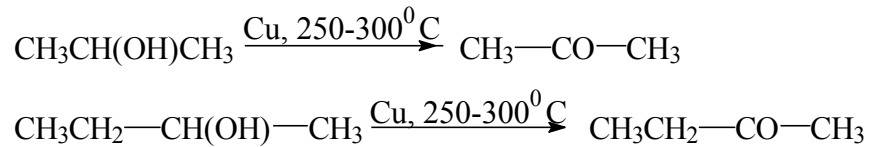
Andêhyt xalixylic và một số andêhyt có chứa nhóm phenol có thể điều chế bằng phản ứng Raimo-Timan như sau:



Một số andêhyt thơm dùng trong công nghiệp nước hoa, công nghiệp thực phẩm thường được điều chế bằng phản ứng ôxy hoá nối đôi của các hợp chất tự nhiên.



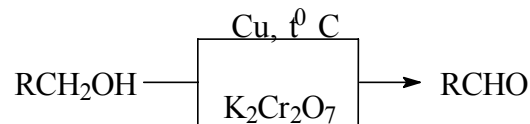
Một số dung môi quan trọng như axêton, êtylmêtylxêton được điều chế bằng phản ứng dehydro hóa ancol.



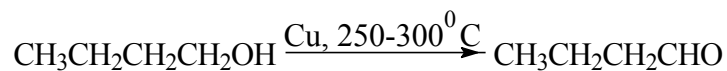
#### 11.4.2. Phương pháp phòng thí nghiệm.

##### a. Các phương pháp tổng hợp andêhyt.

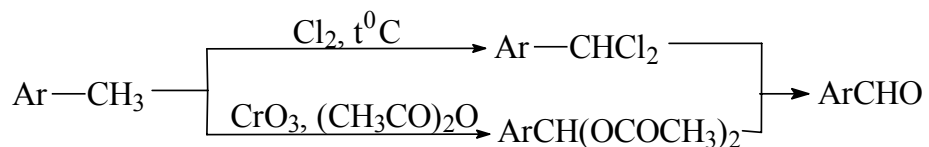
##### 1- Ôxy hoá các ancol 1<sup>o</sup>.



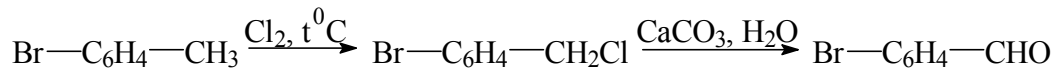
Ví dụ:



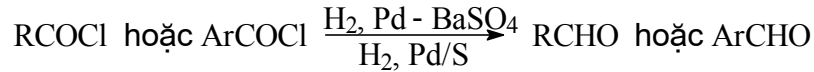
##### 2- Ôxy hoá các ankybenzen.



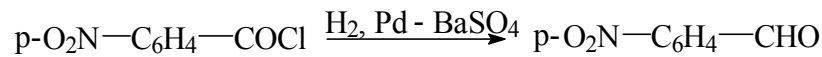
Ví dụ:



3- Khử hoá cloranhydrit.

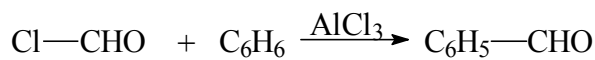
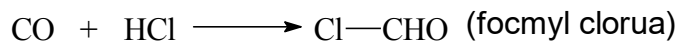


Ví dụ:



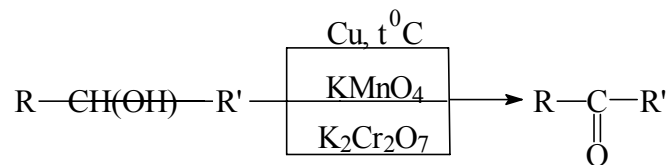
4- Phản ứng Raimo-Taiman. (Xem phần 9.10.2.).

5- Phương pháp Gatteman-Kốc.

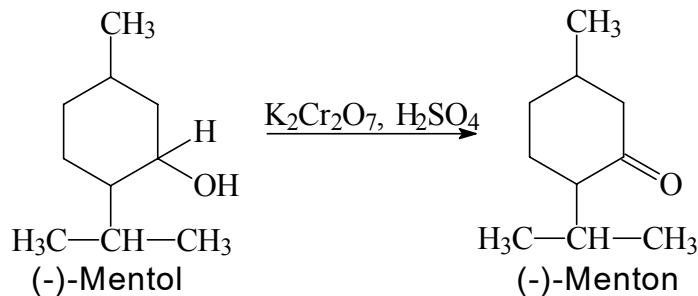


b. Các phương pháp tổng hợp xêton.

1- Ôxy hoá ancol bậc II.



Ví dụ:



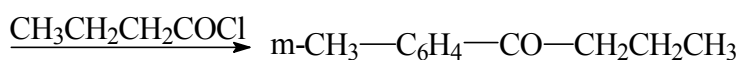
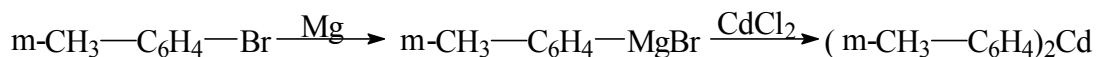
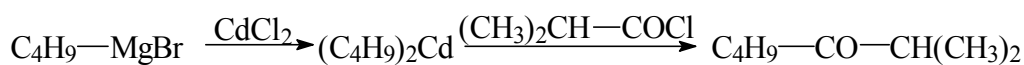
2- Axyl hoá Friden-Crap.



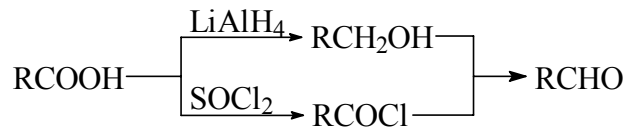
4- Phản ứng của cloanhydrit với hợp chất cơ cadimium.



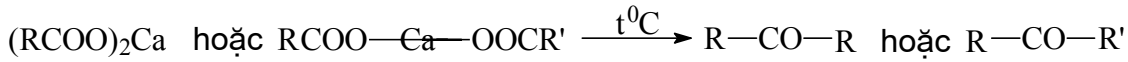
Ví dụ:



4- Đêcacbôxyl hoá các axit cacbôxylic hoặc dẫn xuất của chúng.



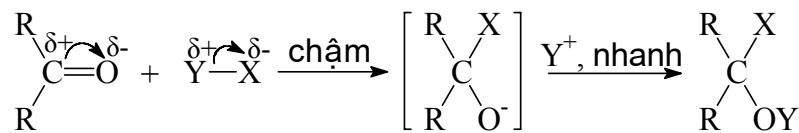
-Từ muối đicacbôxylat canxi.



## 11.5. TÍNH CHẤT HÓA HỌC.

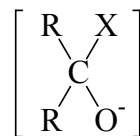
### 11.5.1. Phản ứng cộng nucleôphin.

Phản ứng nucleôphin của các hợp chất andêhyt và xêton xảy ra qua hai giai đoạn: giai đoạn 1 cộng tác nhân mang điện tích âm vào nguyên tử cacbon cacbônyl, xảy ra chậm quyết định tốc độ phản ứng, giai đoạn 2 bền hoá sản phẩm xảy ra nhanh bằng cách cộng với phân mang điện tích dương.



Vì giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng được quyết định bởi sự tấn công của tác nhân nucleôphin nên đây là phản ứng  $A_N$ .

Andêhyt tham gia phản ứng  $A_N$  dễ hơn xêton vì do ảnh hưởng của hiệu ứng không gian và điện tử đến trạng thái chuyển tiếp:

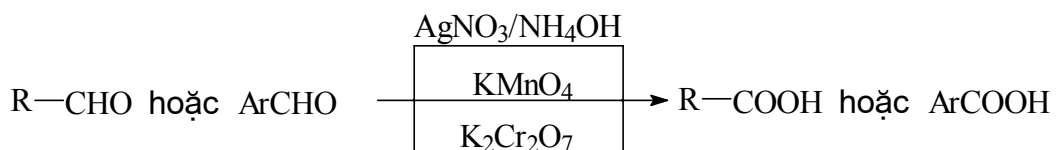


- Nhóm thế  $R' > H$  làm cản trở sự tấn công của tác nhân  $X^-$ .
- Nhóm thế  $R'$  có hiệu ứng +I làm giảm độ bền của trạng thái chuyển tiếp.

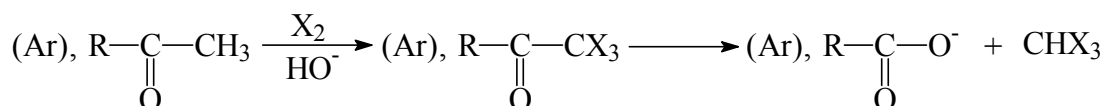
### 1.5.2. Một số phản ứng $A_N$ của andêhyt và xêton.

#### 1- Phản ứng ôxy hoá.

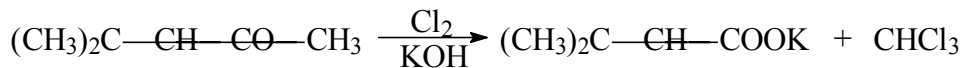
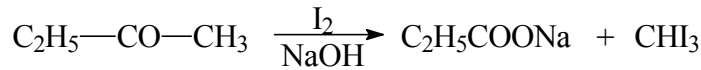
- Andêhyt:



- Mêtylxêton:

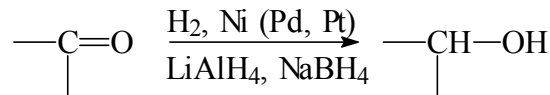


Ví dụ:



2- Phản ứng khử.

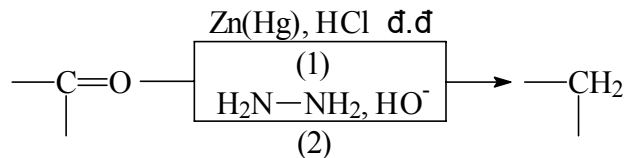
- Khử thành ancol:



Ví dụ:



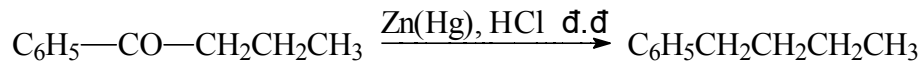
- Khử thành hydrocacbon.



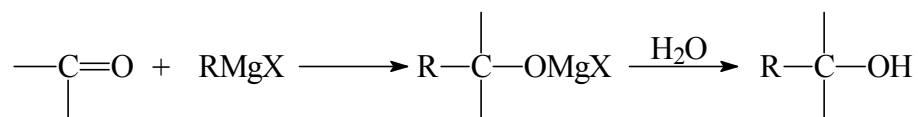
(1)- Gọi là phản ứng Klêmenxen dùng để khử các hợp chất không bền trong môi trường kiềm.

(2)- Gọi là phản ứng Kizne-Vônơ dùng để khử các hợp chất không bền trong môi trường axit.

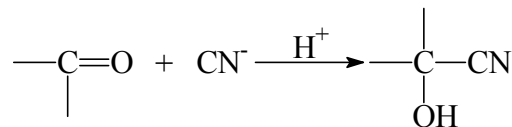
Ví dụ:



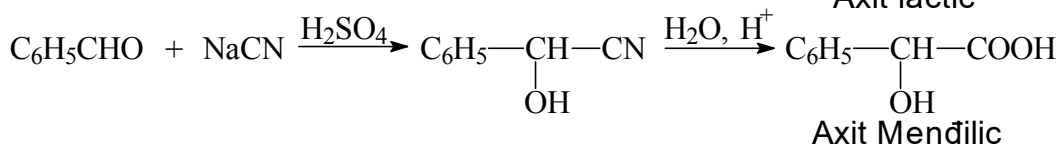
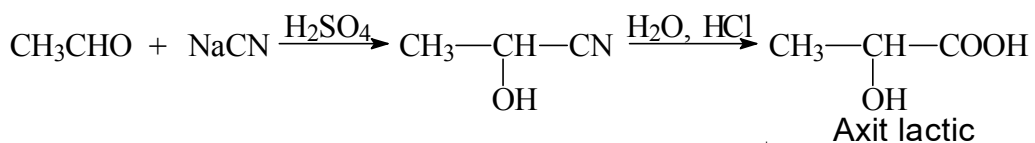
3- Phản ứng Grinha. (Xem phần điều chế các hợp chất ancol).



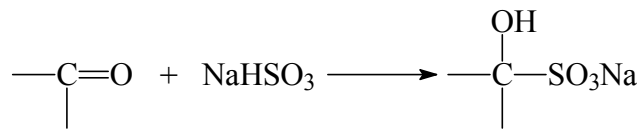
4- Phản ứng tạo thành hợp chất xianhydrin.



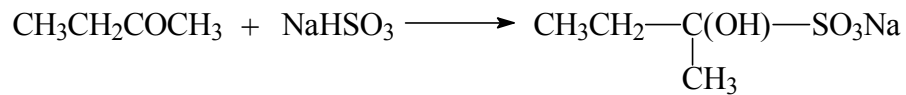
Ví dụ:



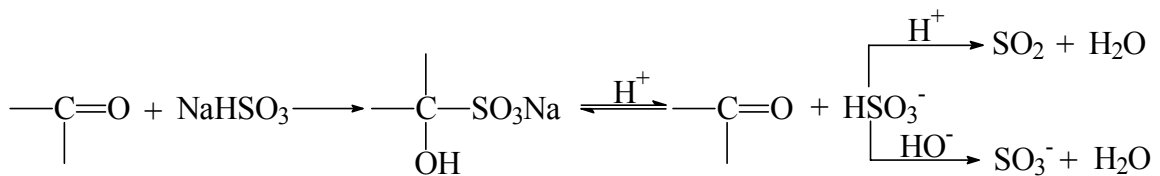
5- Phản ứng cộng bisunfit natri.



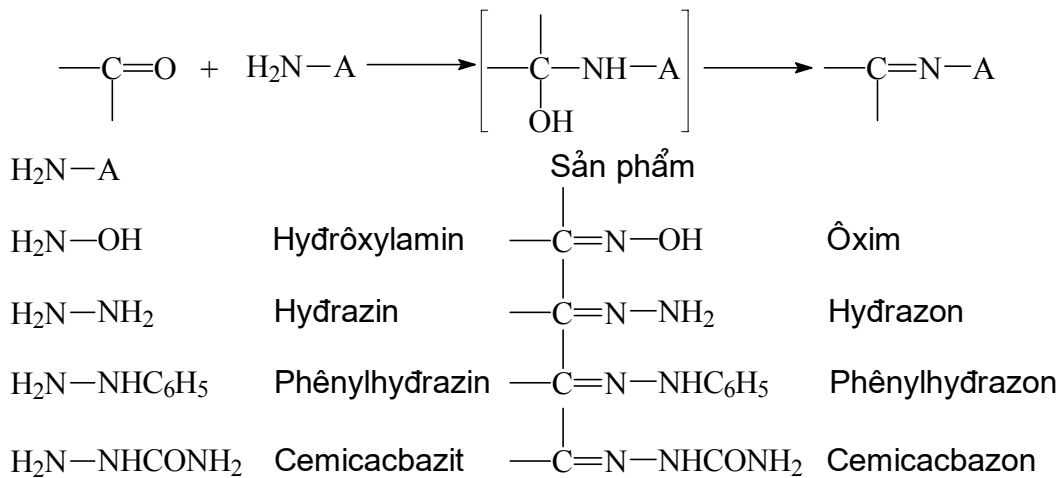
Ví dụ:



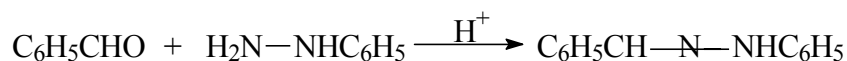
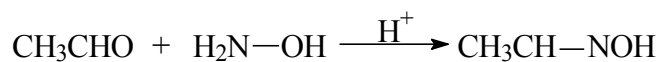
Phản ứng này chỉ xảy ra ở những andêhyt và xêton có hiệu ứng không gian nhỏ (chủ yếu là các mêtylxêton). Sản phẩm phản ứng thu được là những chất kết tủa vì vậy người ta thường dùng phản ứng này để tách các hợp chất cacbonyl ra khỏi các hợp chất hữu cơ không phải là cacbonyl.



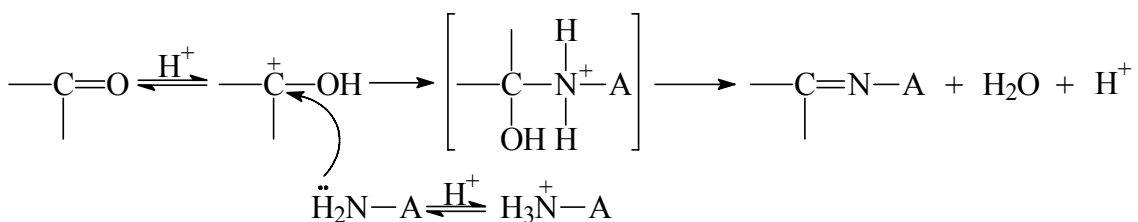
6- Phản ứng với các dẫn xuất của amôniắc.



Ví dụ:



Cơ chế của phản ứng:

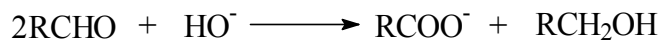


Phản ứng thường xảy ra trong môi trường axit hoá nhiều, thuận lợi cho phản ứng  $A_N$  nhưng amin cũng bị prôton hoá nên làm giảm tính nucleôphin của tác nhân và ngược lại khi pH cao. Do đó các phản ứng của andêhyt và xêton với các dẫn xuất amin thường có một pH tối ưu. Ví dụ phản ứng của axêton với hydrôxylamin có pH tối ưu là 5.

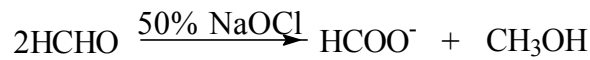
Các phản ứng này thường dùng để định tính andêhyt và xêton vì hợp chất chất tạo thành có màu đặc trưng.

### 7- Phản ứng Canizaro.

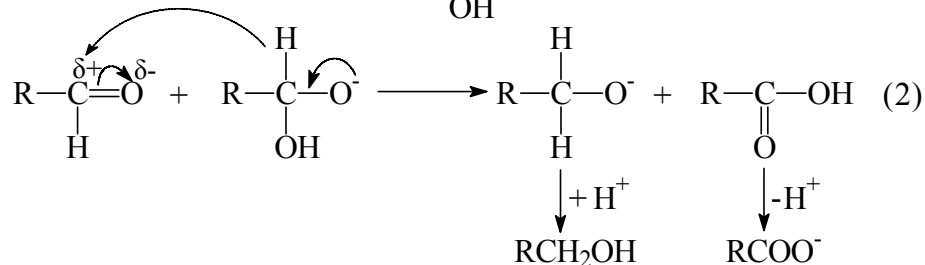
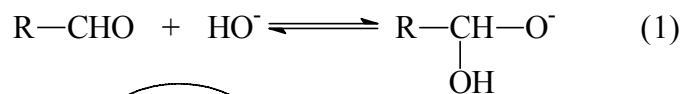
Đây là loại phản ứng của các andêhyt không chứa các  $\alpha$ -hydrô linh hoạt trong phân tử dưới tác dụng của kiềm mạnh.



Ví dụ:

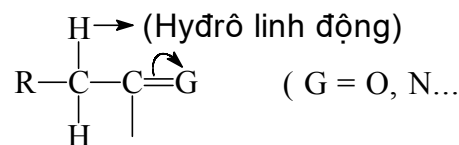


Đây là loại phản ứng xảy ra theo cơ chế 2 giai đoạn:

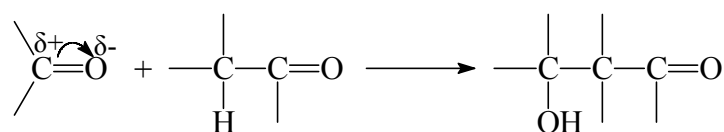


### 8- Phản ứng với các hợp chất có nhóm mêtylen linh động

Những hợp chất có nguyên tử hydrô ở vị trí linh động được gây ra do hiệu ứng  $-C$  tham gia phản ứng với các hợp chất cacbonyl được gọi là hợp phần mêtylen.

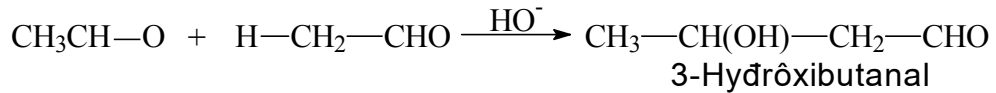


Phản ứng của hợp chất cacbonyl với hợp phần mêtylen có thể xảy ra như sau:

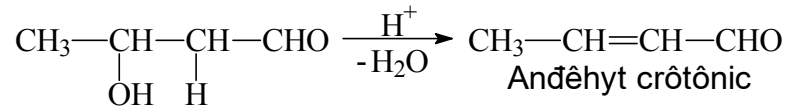


Phản ứng này gọi là cộng andol hay andol hoá.

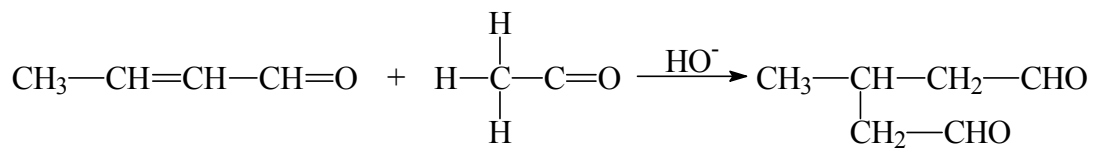
Ví dụ:



Tiếp theo xảy ra giai đoạn tách nước, được gọi là phản ứng ngưng tụ crôton hay crôton hoá:



Hợp chất crôton được tạo thành tiếp tục phản ứng với hợp phần mêtýlen, gọi là phản ứng Maicson.



### 9- Các phương pháp nhận biết andêhyt và xêton.

Người ta thường nhận biết các andêhyt và xêton bằng các phương pháp sau đây:

- Cho andêhyt và xêton tác dụng với 2,4-đinitrôphênylhydrazin tạo kết tủa màu vàng hoặc màu đỏ.
- Phân biệt andêhyt và xêton bằng phản ứng tráng gương- thuốc thử Tôlen,
- Các mêtýlxêton được nhận biết bằng phản ứng halofoc.
- Trong phổ hồng ngoại, nhóm cacbonyl có số sóng:  $\nu(\text{CO}) = 1700\text{cm}^{-1}$





- [1]. **Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Hữu Tính, Nguyễn Huy Ngọc, Lê Khắc Tích**, *Bài tập hóa học hữu cơ*.
- [2]. **Ngô thị Thuận**, *Bài tập hóa học hữu cơ* (2008), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [3]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở lí thuyết hóa hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [4]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở hóa học hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [5]. **Nguyễn thị Bích Tuyết** (1995), *Giáo trình hóa hữu cơ*, Huế.

## AXÍT CACBÔXYLIC VÀ DẪN XUẤT CỦA NÓ.

## A. AXÍT CACBÔXYLIC.

## 12.1. CẤU TẠO

Axít cacbôxylic là loại hợp chất hữu cơ có tính axit, chứa nhóm cacbôxyl  $-\text{COOH}$  liên kết với các nhóm ankyl, ankenyl, aryl...

Ví dụ:  $\text{HCOOH}$        $\text{CH}_3\text{COOH}$        $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$

Người ta phân loại các axit cacbôxylic theo 2 cách:

1- Theo số lượng nhóm cacbôxyl có trong phân tử:

- Mônôcacbôxylic axit chỉ chứa một nhóm cacbôxyl  $\text{R-COOH}$
- Đicacbôxylic axit chứa 2 nhóm cacbôxyl



Axit ôxalic



Axit malônic

- Tricacbôxylic axit (có 3 nhóm  $-\text{COOH}$ ); polycacbôxylic có chứa n nhóm  $-\text{COOH}$ ...

2- Theo bản chất gốc liên kết với nhóm  $-\text{COOH}$ :

- Axit cacbôxylic no:  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$
- Axit cacbôxylic thơm:  $\text{Ar-COOH}$ .
- Axit cacbôxylic không no:  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ .

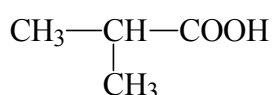
## 12.2. CÁCH GỌI TÊN.

## 12.2.1. Tên gọi thông thường.

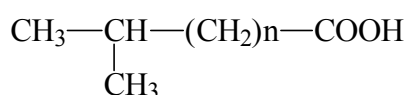
Tên gọi thông thường hay được sử dụng để gọi tên các axit cacbôxylic. Các tên gọi này thường liên quan đến nguồn gốc thu nhận axit cacbôxylic. Ví dụ axit focmic (chất gây rát bỏng khi bị kiến cắn) vì có trong cơ thể kiến (kiến theo tiếng Latinh là focmica) nên có tên là focmic. Axit caprilic  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$  được tách ra từ mỡ của con dê cái (dê cái là caper)...

Trong tên gọi thông thường, người ta cũng hay dùng tiếp đầu ngữ izô- để chỉ nhóm mêtyl phân nhánh ở đầu mạch.

Ví dụ:

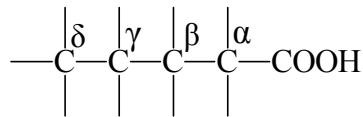


Axit izôbutyric



Axit izôcacbôxylic

Để đánh dấu các nhóm thế trong tên gọi thông thường, người ta sử dụng các chữ cái Hy Lạp  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ...

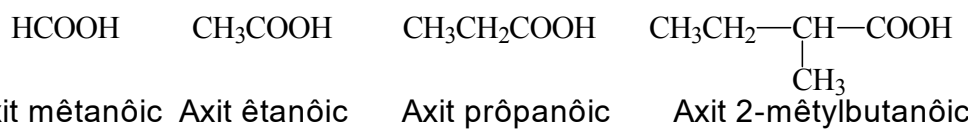


Trong nhiều trường hợp người ta gọi tên của các axit như là dẫn xuất của axit axêtic (không thơm) và dẫn xuất của axit benzoic (hợp chất thơm).

### 12.2.2. Danh pháp IUPAC.

Trong danh pháp này, mạch chính được chọn là mạch dài nhất, có chứa nhóm  $-COOH$  và đánh số thứ tự của các nguyên tử carbon với nguyên tử carbon của nhóm cacbôxyl mang số 1. Gọi tên các axit bằng cách gọi tên của hydrocarbon tương ứng cộng thêm đuôi  $-ÔIC$  và các nhóm thế cùng với số chỉ của nó.

Ví dụ:

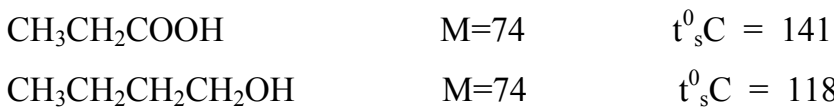


### 12.3. TÍNH CHẤT VẬT LÝ.

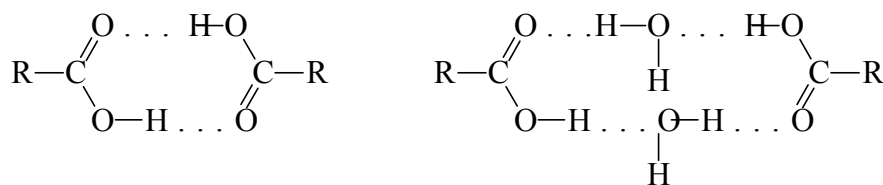
Phân tử axit cacbôxylic phân cực và tương tự như ancol nó có khả năng tạo liên kết hydro giữa chúng với nhau và với các phân tử của các hợp chất khác. Do đó tính hoà tan của các axit cacbôxylic béo tương tự như các ancol: các axit cacbôxylic có số nguyên tử carbon  $C < 4$  tan tốt trong nước;  $C > 5$  chỉ tan một phần còn  $C > 10$  không tan trong nước. Axit thơm đơn giản nhất là axit benzoic hầu như không tan trong nước.

Các axit cacbôxylic có nhiệt độ sôi cao hơn ancol có cùng phân tử lượng tương ứng.

Ví dụ:



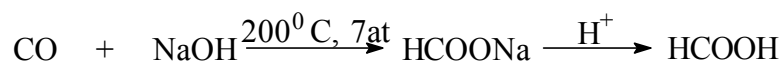
Sự tăng lên về nhiệt độ sôi của các axit so với ancol được gây ra bởi sự liên kết hydro hoặc sự sonvat hoá.



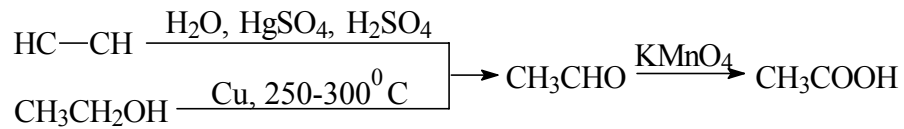
### 12.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ.

#### 12.4.1. Phương pháp công nghiệp.

a. Điều chế axit focmic.



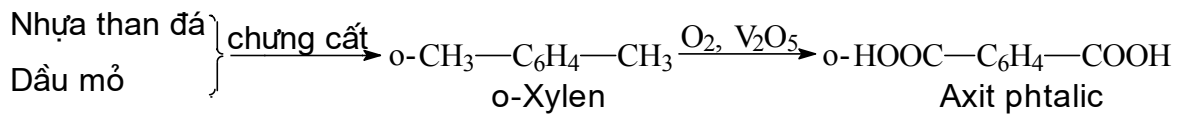
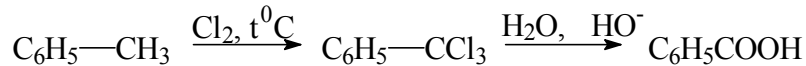
b. Điều chế axit axêtic:



Axít axêtic có ý nghĩa rất quan trọng trong công nghiệp. Một lượng lớn axit này thu nhận bằng phương pháp lên men.

Ngoài ra trong công nghiệp, một nguồn nguyên liệu rất lớn để thu nhận axit cacbôxylic là dầu mỡ thực vật và động vật các loại.

c. Điều chế axit benzôic.



1.4.2. Phương pháp phòng thí nghiệm.

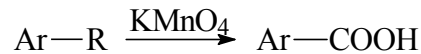
a. Ôxy hoá các ancol bậc I.



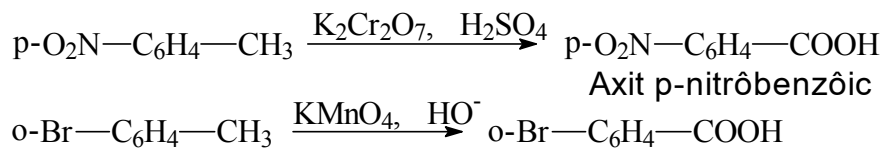
Ví dụ:



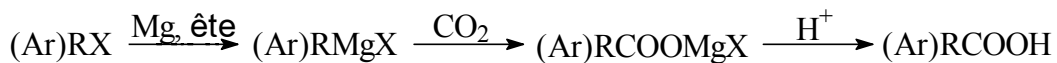
c. Ôxy hoá các ankybenzen.



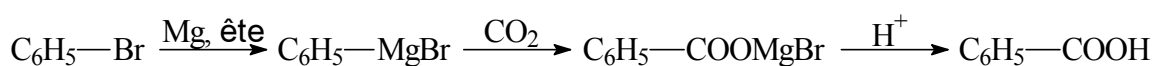
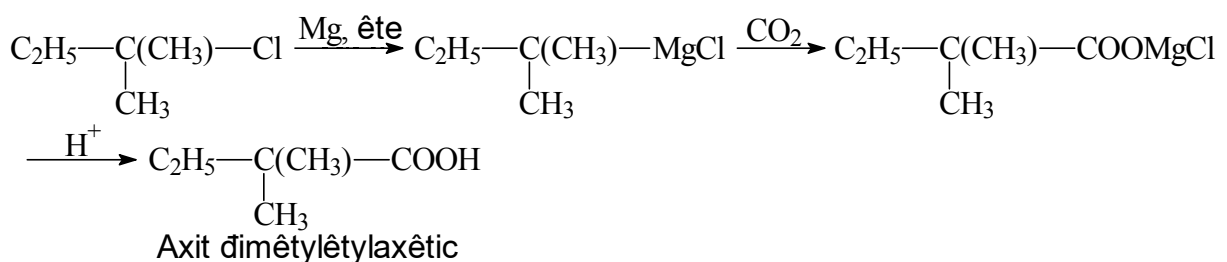
Ví dụ:



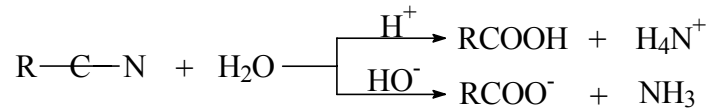
d. Cacbôxyl hoá tác nhân Grinha.



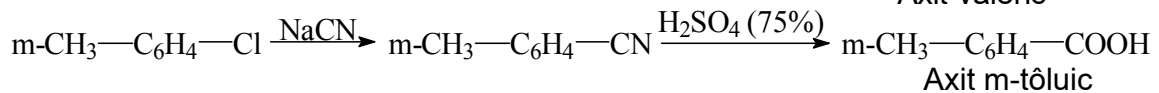
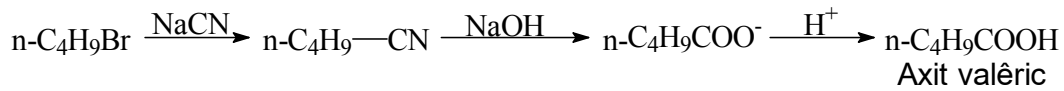
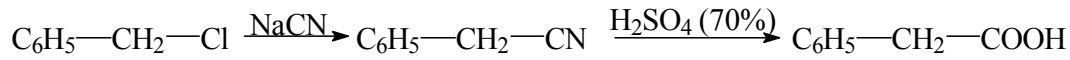
Ví dụ:



## 3- Thủy phân các hợp chất nitrin.



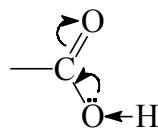
Ví dụ:



Trong các phản ứng điều chế đã nêu trên đây, phản ứng ôxy hoá trực tiếp thu được axit giữ nguyên khung cacbon. Các phản ứng Grinha hay tổng hợp nitrin làm tăng mạch thêm một nguyên tử cacbon.

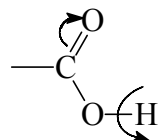
## 12.5. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC.

Tính chất hoá học của axit cacbôxylic được quyết định bởi nhóm cacbôxyl  $-\text{COOH}$  có mặt trong phân tử. Mặt khác nhóm  $-\text{COOH}$  được tạo thành từ nhóm  $-\text{CO}$  và nhóm  $-\text{OH}$  mà 2 nhóm này tạo hiệu ứng liên hợp  $\pi$ ,  $p$  lẫn nhau làm cho liên kết O-H phân cực mạnh dẫn đến hydro dễ tách ra dưới dạng ion  $\text{H}^+$ .

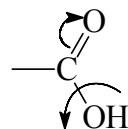


Từ đặc điểm cấu tạo trên đây, có thể suy ra axit cacbôxylic có khả năng tham gia một số phản ứng sau đây:

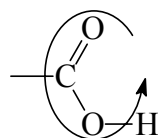
1- Phản ứng làm đứt liên kết O-H biểu hiện tính axit.



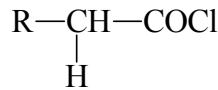
2- Phản ứng cộng vào nhóm cacbônyl làm đứt liên kết C-OH



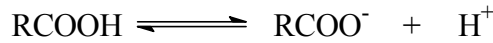
3- Phản ứng đêcacbôxyl hoá (tách nhóm  $\text{CO}_2$ ).



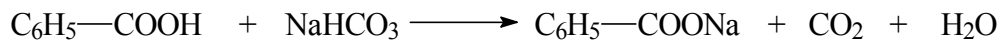
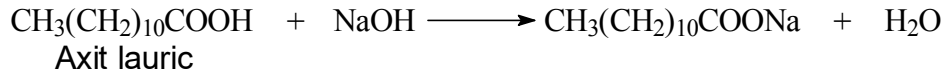
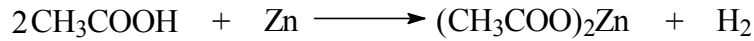
4- Phản ứng thế các nguyên tử hydro linh động.



12.5.1. Phản ứng làm đứt liên kết O-H biểu hiện tính axit.



Ví dụ:

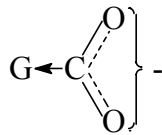


Hằng số axit  $K_a$  của axit cacbôxylic có bậc vào khoảng  $10^{-4} - 10^{-5}$ . Điều đó có nghĩa là axit cacbôxylic rất yếu. Khả năng biểu hiện tính axit của nó có thể so sánh với một số chất sau đây:

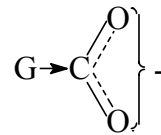


Các nhóm thế khác nhau có mặt trong gốc R gây ảnh hưởng đến tính axit:

- Các nhóm thế hút điện tử sẽ làm tăng tính axit.
- Các nhóm thế đẩy điện tử sẽ làm giảm tính axit.



Nhóm hút bền hoá anion



Nhóm đẩy giảm độ bền anion.

Ví dụ:

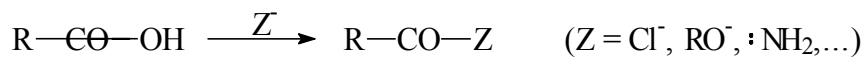
	HCOOH	CH <sub>3</sub> COOH	ClCH <sub>2</sub> COOH	Cl <sub>2</sub> CHCOOH	Cl <sub>3</sub> C—COOH
$K_a \cdot 10^{-5}$	17,7	1,75	136	5530	23200

Các nhóm thế ở vị trí  $\alpha$  gây ảnh hưởng lớn nhất:

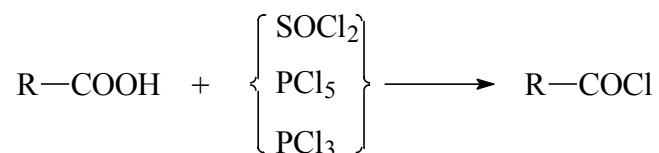
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> $\underset{\text{Cl}}{\text{C}}$ COOH	CH <sub>3</sub> $\underset{\text{Cl}}{\text{C}}$ CH <sub>2</sub> COOH	$\underset{\text{Cl}}{\text{C}}$ CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
$K_a \cdot 10^{-5}$	1,52	139	8,9	2,96

Qui luật trên đây cũng tìm thấy tương tự đối với các axit thơm.

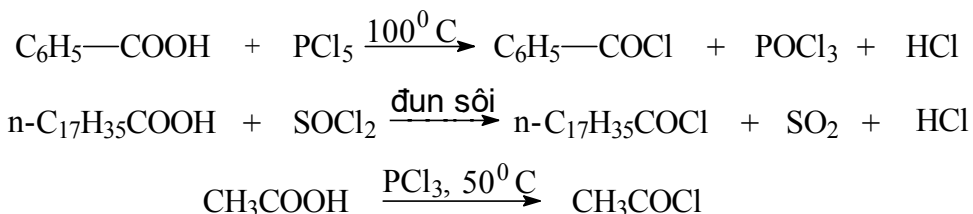
12.5.2. Phản ứng cộng vào nhóm cacbonyl làm đứt liên kết C-OH



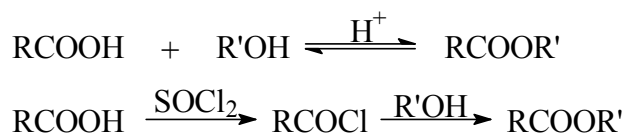
a. Phản ứng tạo thành cloranhydrat (clorua axit).



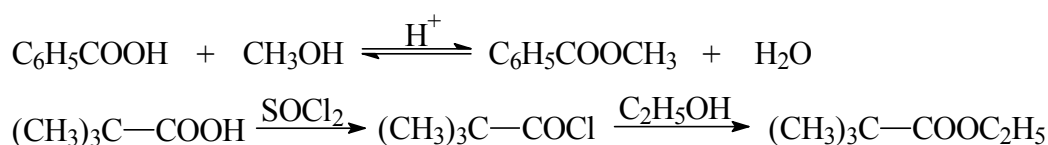
Ví dụ:



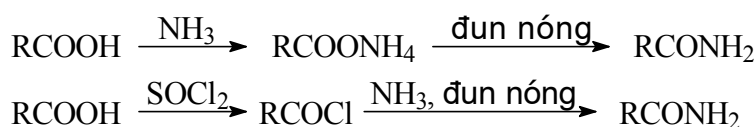
b. Phản ứng este hoá.



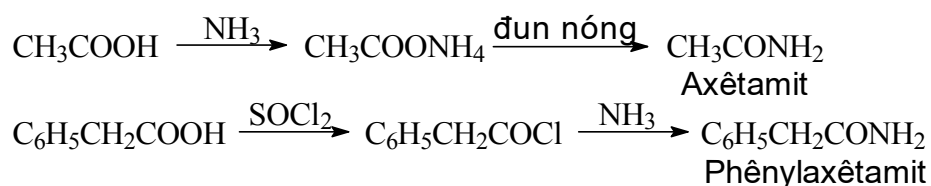
Ví dụ:



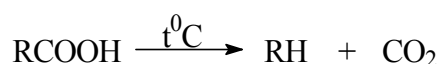
c. Phản ứng tạo thành amit.



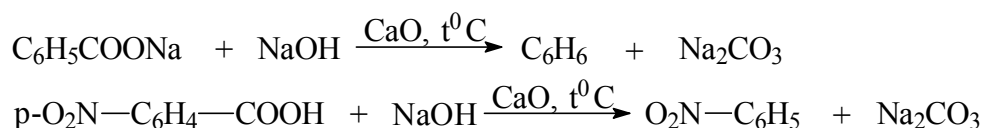
Ví dụ:



12.5.3. Phản ứng decarboxyl hoá.



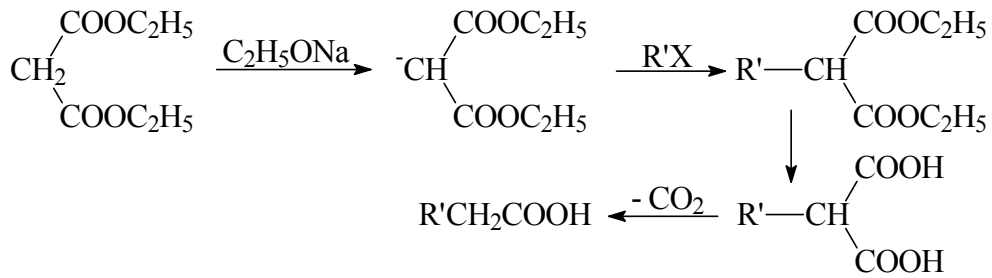
Ví dụ:



Nhìn chung phương pháp decarboxyl hoá chỉ có ý nghĩa đối với các axit cacboxylic thơm. Đối với các axit béo phương pháp này chỉ có ý nghĩa trong tổng hợp manôlic và tổng hợp axêtoaxít mà thôi.



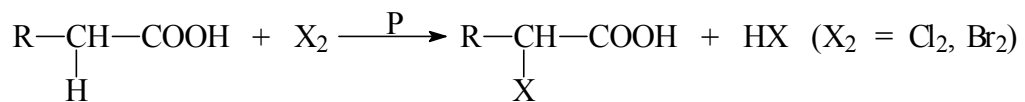
Ví dụ:



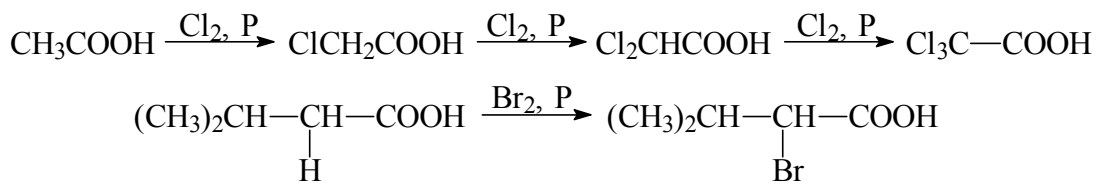
Tổng hợp malonic cho phép điều chế các dẫn xuất của axit cacboxylic mà trong đó hydro được thay thế bởi các nhóm ankyll khác nhau.

#### 12.5.4. Phản ứng thế hydro.

a. Halogen hoá hydro của các axit béo (Phản ứng Hen-Fonhac-Zenlinxki).

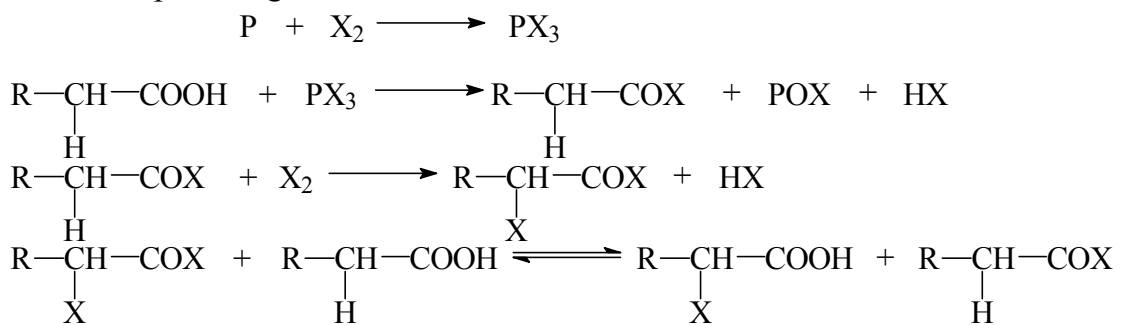


Ví dụ:

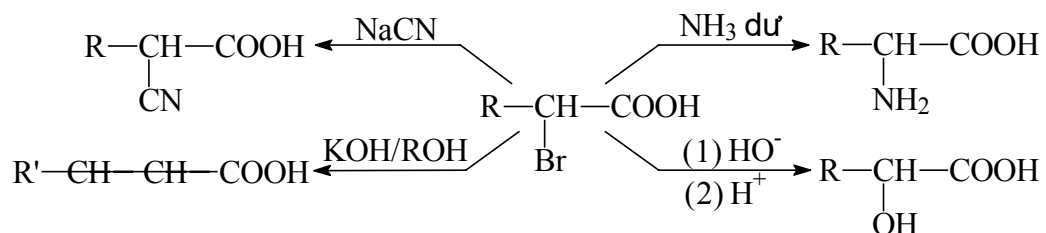


Phản ứng này chỉ xảy ra với  $\alpha$ -hydro. Với  $\beta$ -hydro sẽ không có phản ứng xảy ra.

Cơ chế của phản ứng:

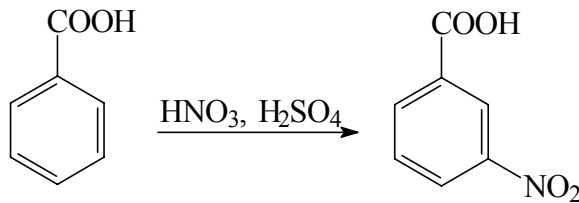


Các hợp chất halogenua axit có nhiều ý nghĩa trong thực tế vì qua nó có thể điều chế được nhiều hợp chất khác nhau như axit không no, aminô axit, axit đa chức...



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

Nhóm cacboxyl  $-\text{COOH}$  là nhóm thế loại 2 nên nó có khả năng định hướng meta.

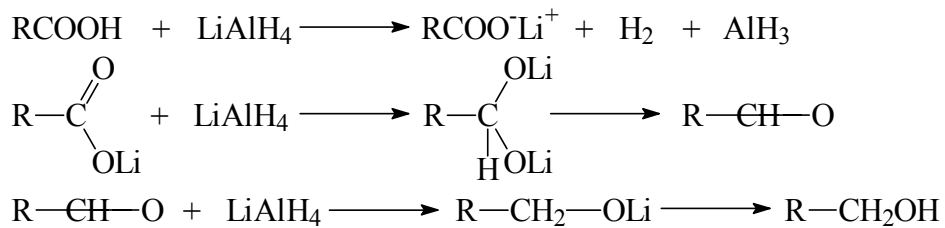


## 12.5.5. Phản ứng khử

Tác nhân thường dùng để khử các axit cacbôxylic là  $\text{LiAlH}_4$ .



Cơ chế:



Ví dụ:



## 12.6. CÁCH NHẬN BIẾT AXÍT CACBÔXYLIC.

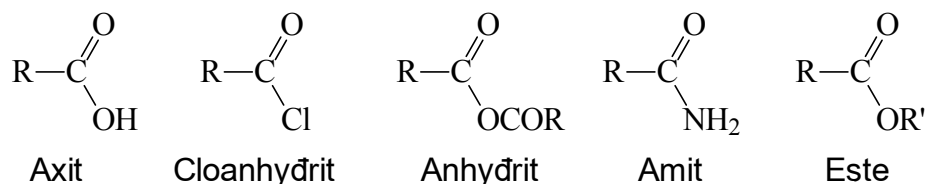
Axít cacbôxylic có thể nhận biết bằng tính axit của nó: tan trong kiềm, trong bicacbonat natri có  $\text{CO}_2$  bay ra, hoặc bằng các phương pháp đặc trưng cho các tính chất của axit. Trong phổ hồng ngoại, axit cacbôxylic có các số sóng đặc trưng sau:

$$\nu(\text{CO}) = 1650\text{-}1750 \text{ cm}^{-1} \quad \nu(\text{OH}) = 2500\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$$

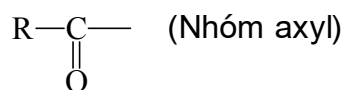
## B. CÁC DẪN XUẤT CỦA AXÍT CACBÔXYLIC.

## 12.7. CẤU TẠO.

Dẫn xuất các axit cacbôxylic bao gồm cloranhydrit, anhydrit, amit và este. Chúng là những hợp chất mà trong đó nhóm  $-\text{OH}$  của axit được thay thế bởi  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{OCOR}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OR}$ .



Tất cả các hợp chất này đều chứa nhóm axyl, do đó cũng giống như các hợp chất khác chính nhóm định chức này quyết định tính chất của các axit cacbôxylic.



## 12.8. CÁCH GỌI TÊN.

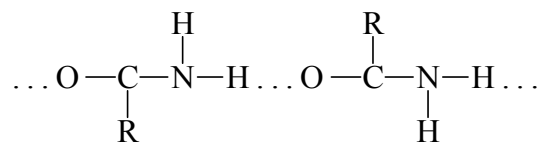
Các dẫn xuất của axit cacbôxylic có tên gọi thông thường và IUPAC tương tự như tên gọi của các axit tương ứng.

Ví dụ:

CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COCl	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Axit axêtic	Axêtylclorua	Anhyđrit axêtic	Axêtamit	Êtylaxêtat
Axit êtanôic	Êtanôylclorua	Anhyđrit êtanôic	Êtanamit	Êtylêtanôat
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO) <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CONH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Axit benzôic	Benzôylclorua	Anhyđritbenzôic	Benzamit	Êtylbenzôat

## 12.9. TÍNH CHẤT VẬT LÝ.

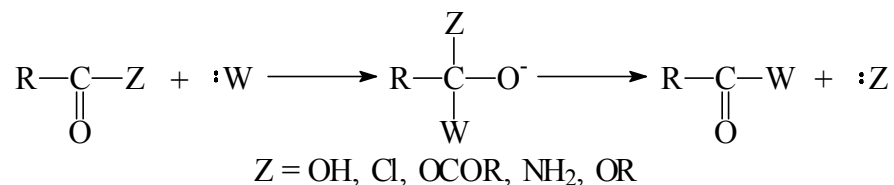
Sự có mặt của nhóm cacbonyl –CO đã làm cho tất cả dẫn xuất của axit cacbôxylic phân cực, vì vậy chúng có nhiệt độ sôi gần giống nhiệt độ sôi của andêhyt hoặc xêton có cùng phân tử lượng tương ứng. Chỉ có amit có nhiệt độ sôi cao hơn vì có khả năng tạo liên kết hydro liên phân tử.



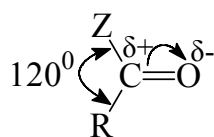
Các dẫn xuất của axit cacbôxylic tan tốt trong dung môi hữu cơ và chỉ có một số dẫn xuất có C < 5 là tan trong nước.

## 12.10. PHẢN ỨNG THẾ NUCLÊÔPHIN Ở CÁC DẪN XUẤT AXÍT.

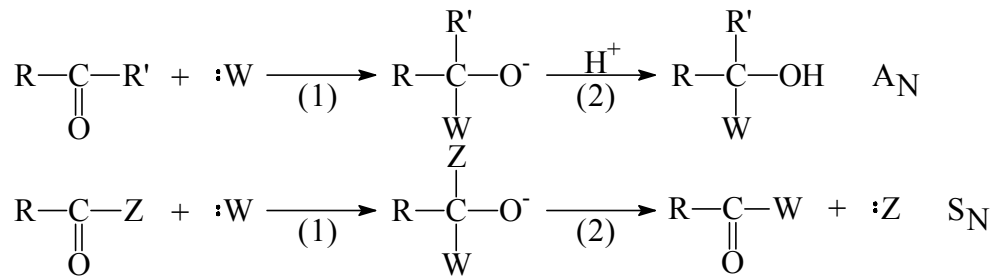
Các hợp chất axyl thường có xu hướng tham gia phản ứng thế S<sub>N</sub> mà trong đó các nhóm –OH, –Cl, –OCOR, –NH<sub>2</sub>, –OR được thay thế bằng một nhóm khác. Phản ứng thế S<sub>N</sub> ở đây xảy ra dễ dàng hơn so với trường hợp phản ứng thế xảy ra đối với các nhóm thế liên kết với nguyên tử cacbon tứ diện.



a. Xét về mặt cấu tạo, giống như andêhyt và xêton ở đây nhóm cacbonyl có orbital lai hoá sp<sup>2</sup>, phân cực nên thuận lợi cho sự tấn công của các tác nhân nuclêôphin.

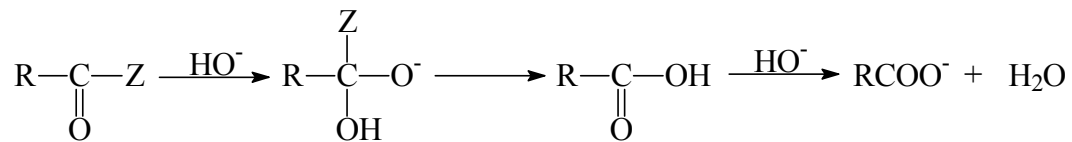


Phản ứng xảy ra ở giai đoạn đầu tạo thành trạng thái chuyển tiếp tứ diện như trong trường hợp đối với andêhyt hoặc xêton nhưng trong giai đoạn tiếp theo thay vì bền hoá sản phẩm bằng sự kết hợp với prôton thì đã xảy ra sự tách loại nhóm Z.

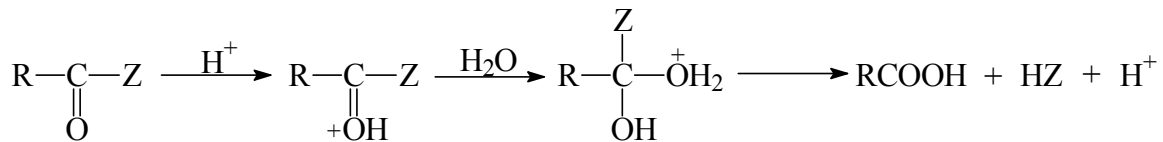


b. Phản ứng  $\text{S}_\text{N}$  xảy ra ở các dẫn xuất của axit và có thể được xúc tác bằng axit hoặc bazơ. Trong môi trường bazơ, nhóm  $-\text{OH}$  là một tác nhân nucleôphin mạnh, còn trong môi trường axit prôton sẽ prôton hoá nhóm cacbonyl làm giảm năng lượng hoạt hoá  $E_a$  của phản ứng.

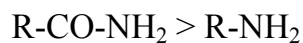
Thủy phân bằng bazơ:



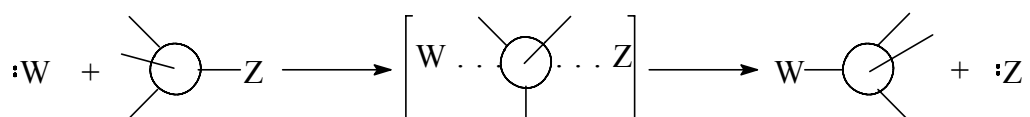
Thủy phân bằng axit:



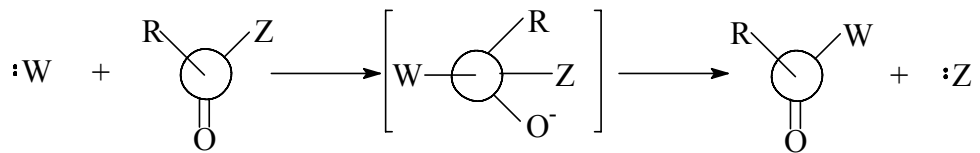
c. Khả năng tham gia phản ứng nucleôphin của các dẫn xuất axit cacbôxylic được sắp xếp theo dãy sau:



Yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng  $\text{S}_\text{N}2$  trong các hợp chất R-Z được gây ra bởi hiệu ứng không gian (vì trạng thái chuyển tiếp nguyên tử cacbon có hoá trị 5):

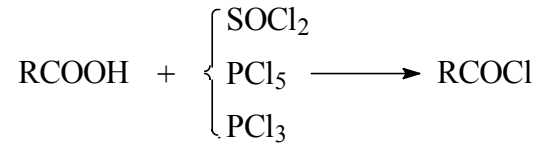


Trái lại trong phản ứng  $\text{S}_\text{N}$  của các dẫn xuất axit cacbôxylic tốc độ phản ứng không bị ảnh hưởng bởi hiệu ứng không gian mà các yếu tố xúc tiến sự phá vỡ liên kết  $\pi$  sẽ làm tăng tốc độ phản ứng vì phản ứng xảy ra qua trạng thái chuyển tiếp tứ diện.



## 12.1. CLORANHYDRIT.

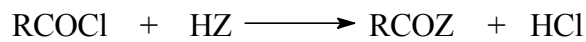
## 12.11.1. Các phương pháp điều chế.



## 12.1.2. Tính chất hoá học.

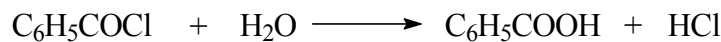
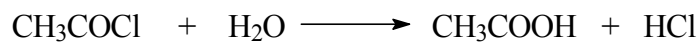
Cloranhydrat tương tự như các dẫn xuất của axit cacbôxylic tham gia các phản ứng đặc trưng  $S_N$ . Trong phản ứng này, clo bị tách ra dưới dạng ion clo hay HCl. Cloranhydrat là hợp chất có khả năng phản ứng mạnh nhất trong tất cả các dẫn xuất của axit cacbôxylic.

a. Phản ứng tạo thành axit hoặc dẫn xuất của chúng.

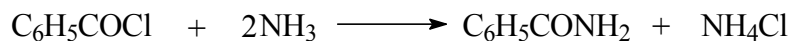
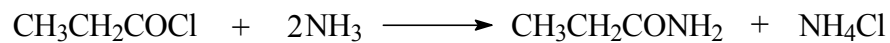


Ví dụ:

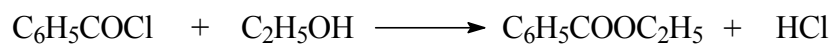
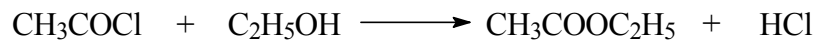
- Phản ứng tạo thành axit (phản ứng thủy phân).



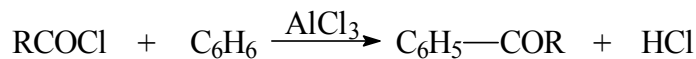
- Phản ứng tạo thành amít.



- Phản ứng tạo thành este.



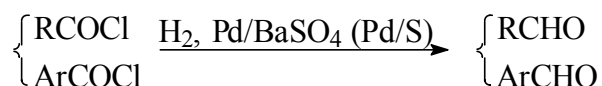
b. Phản ứng tạo thành xêton (anxyl hoá Friden-Crap).



Phản ứng với hợp chất cơ cadimium.



c. Phản ứng khử tạo thành andêhyt.

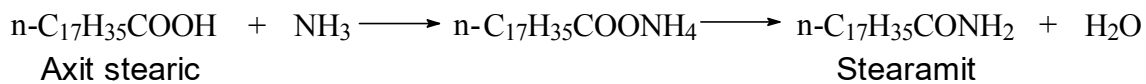




b. Từ muối amôni.

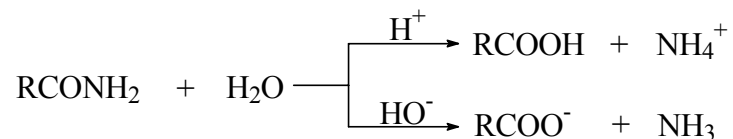


Ví dụ:

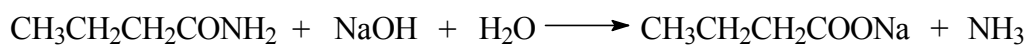
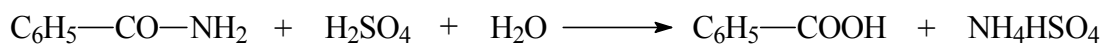


12.13.2. Tính chất hoá học.

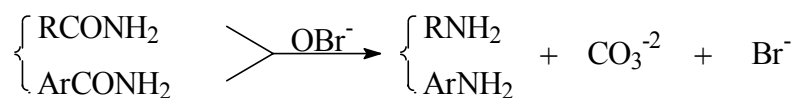
a. Phản ứng thủy phân.



Ví dụ:

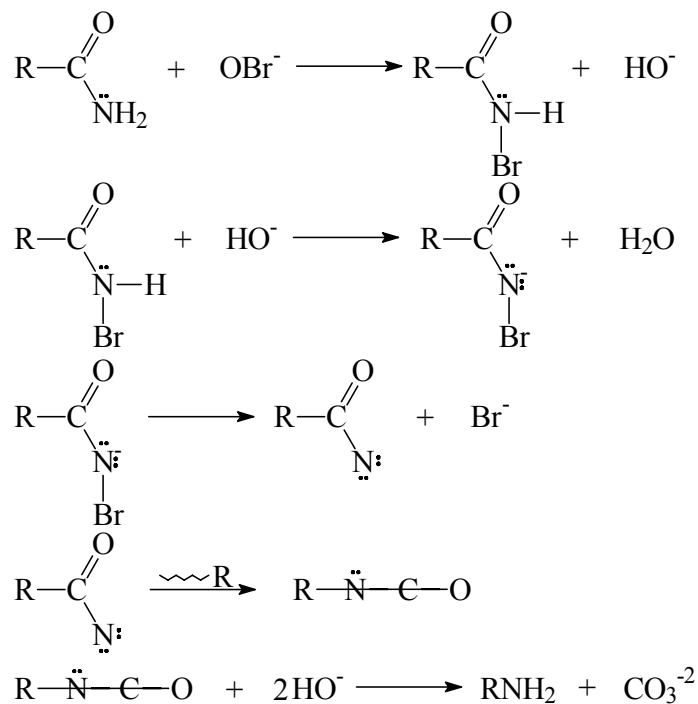


b. Phản ứng tách loại Hôpman.



Đây là một trong những phản ứng có nhiều thuận lợi, dùng để điều chế các amin bậc I.

Cơ chế:



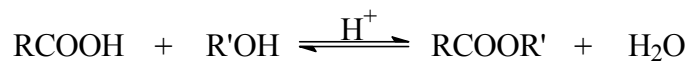
## 12.14.ESTE.

Este là những hợp chất có công thức cấu tạo  $\text{RCOOR}'$ . Các este thường có mùi đặc trưng cho hoa quả chín. Ví dụ êtylfocmiat có mùi rượu rum, êtylbutyrat có mùi dứa, izôamylaxêtat có mùi chuối... Vì vậy các este có nhiều ứng dụng trong công nghiệp thực phẩm.

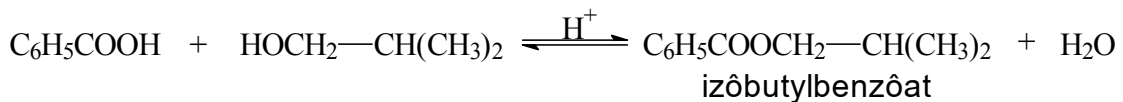
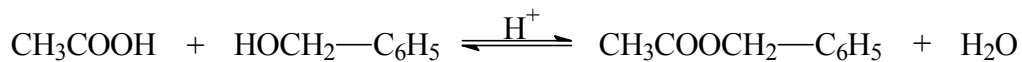
## 12.14.1. Điều chế.

Các este thường được điều chế bằng phản ứng của ancol hay phenol với axit hoặc dẫn xuất của nó. Sau đây là một số phương pháp điều chế quan trọng.

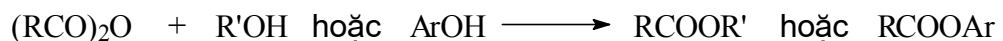
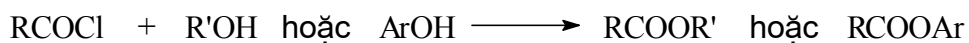
## a. Điều chế este từ axit.



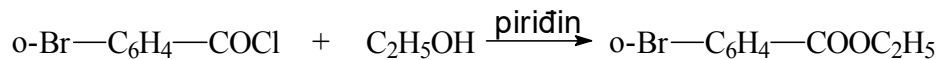
Ví dụ:



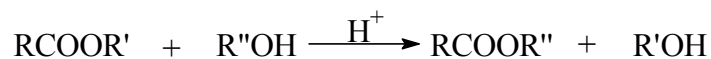
## c. Từ cloranhydrat, anhydrit axit.



Ví dụ:



## d. Phản ứng trao đổi este.

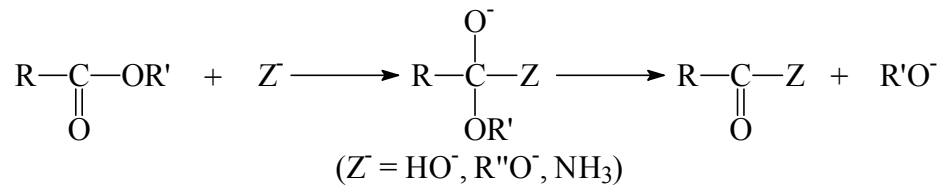


Trong các phản ứng đã nêu trên đây, phản ứng tác dụng trực tiếp ancol hoặc phenol với axit cacbôxylic là phản ứng thuận nghịch vì vậy muốn tăng hiệu suất của phản ứng cần phải tiến hành trong điều kiện khắc nghiệt (đặc biệt đối với phản ứng của phenol) và chuyển hướng phản ứng về phía bên phải bằng cách tăng nồng độ của một trong hai chất tham gia phản ứng, tách sản phẩm ngay trong quá trình phản ứng (este hoặc nước), sử dụng xúc tác thích hợp... Phương pháp este hoá có ý nghĩa lớn trong công nghiệp. Trong phòng thí nghiệm thường sử dụng phương pháp điều chế este từ cloranhydrat hoặc anhydrit axit.

## 12.14.2. Tính chất hoá học.

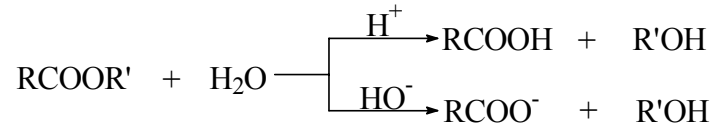
Este tham gia phản ứng thế nucleôphin đặc trưng cho các dẫn xuất của axit cacbôxylic dẫn đến kết quả nhóm  $\text{—OR}'$  được thay thế bởi các nhóm  $\text{—OH}$ ,  $\text{—OR}'$  hoặc  $\text{—NH}_2$ .



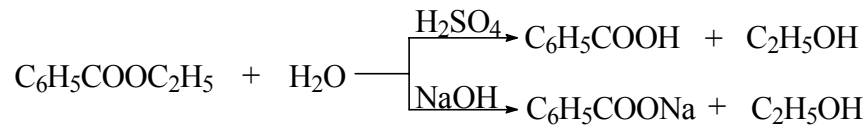


a. Phản ứng tạo thành axit và dẫn xuất của nó.

- Tạo thành axit:



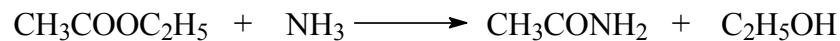
Ví dụ:



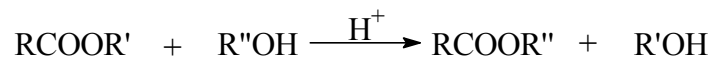
- Tạo thành amít:



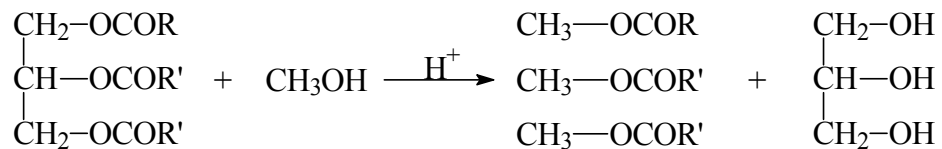
Ví dụ:



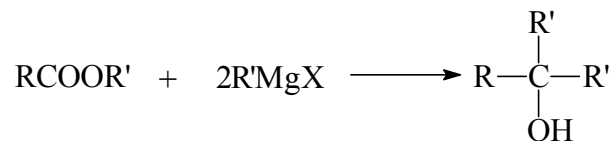
- Tạo thành este mới (phản ứng trao đổi este).



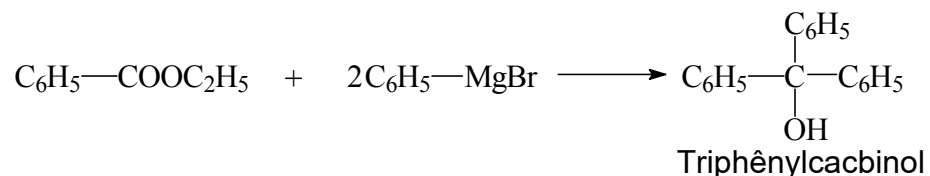
Ví dụ:



b. Phản ứng với tác nhân Grinha.

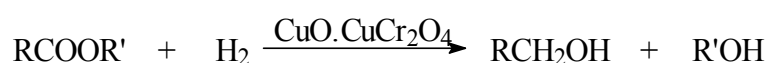


Ví dụ:

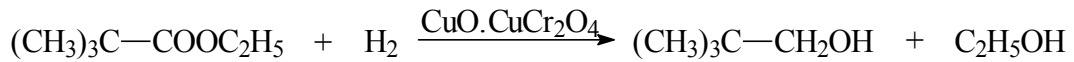


c. Khử thành ancol

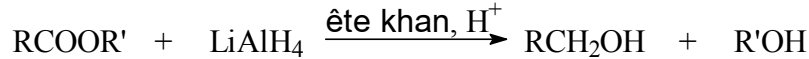
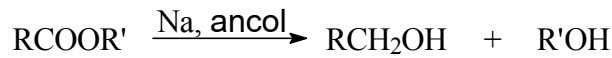
- Khử hoá xúc tác:



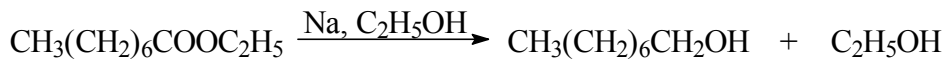
Ví dụ:



- Khử hoá học :



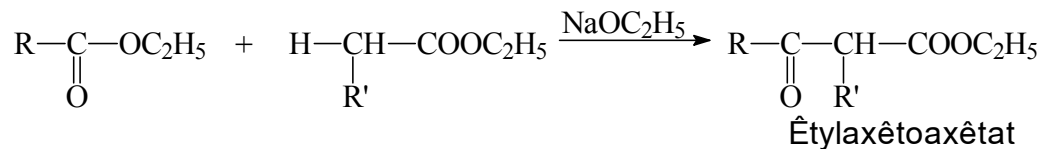
Ví dụ:



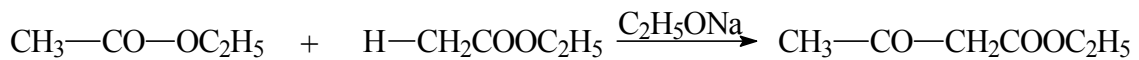
d. Phản ứng thế  $\alpha$ -hydrô linh động.

- Phản ứng ngưng tụ este (ngưng tụ Claizen).

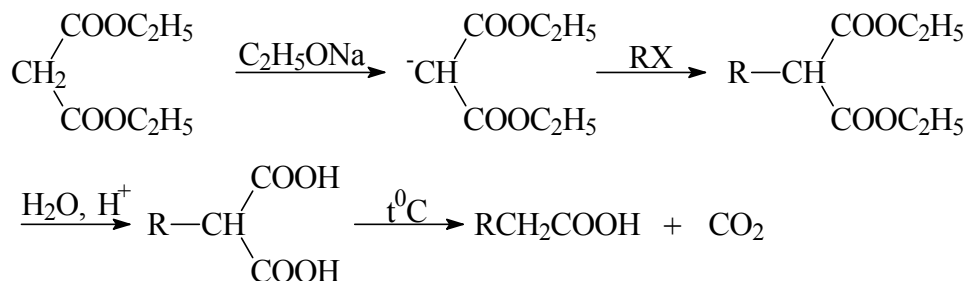
Đây là phản ứng của 2 phân tử este với nhau khi có xúc tác natri kim loại hoặc natri ancolat tạo thành este axit  $\beta$ -xêto-cacboxylic.



Ví dụ:



- Tổng hợp malonic.



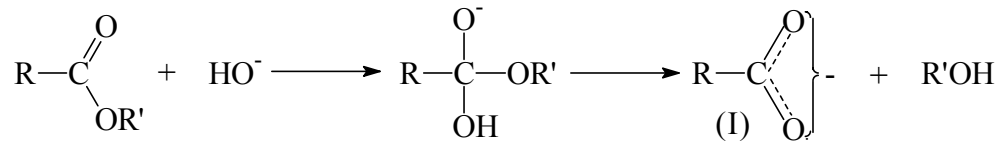
12.14.3. Phản ứng thủy phân este.

Este của axit cacboxylic có thể bị thủy phân tạo thành axit và ancol hoặc phenol bởi axit hoặc bazơ khi đun nóng.

a. Thủy phân bằng bazơ.

Sự thủy phân este bằng bazơ được gây ra bởi sự tấn công của tác nhân nucleôphin mạnh  $\text{HO}^-$ . Phản ứng thực tế không thuận nghịch vì anion cacboxylic được bền hoá bởi sự cộng hưởng nên rất khó phản ứng trở lại với ancol.

- Cơ chế:



Trong công thức cộng hưởng (I) trên đây điện tử p của nguyên tử cacbon cacbonyl tham gia xen phủ với điện tử p của cả 2 nguyên tử ôxy làm tăng thêm mật độ điện tử xen phủ cực đại dẫn đến liên kết bền hơn nên anion cũng bền hơn.

- Chứng minh cơ chế phản ứng.

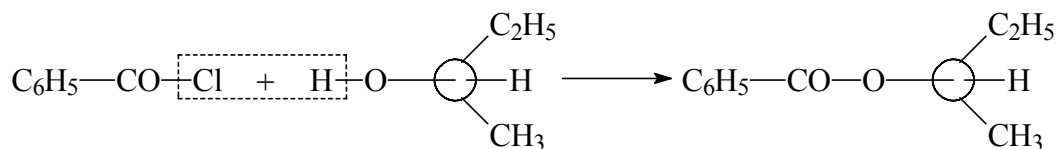
1- Phản ứng xảy ra bởi sự tấn công của nhóm  $-OH^-$ : điều này được xác nhận bằng thực nghiệm động học, rằng đây là phản ứng bậc II và tốc độ của phản ứng phụ thuộc nồng độ vào của cả este lẫn  $HO^-$ :

$$v = k[R\text{COOR}'][[HO^-]]$$

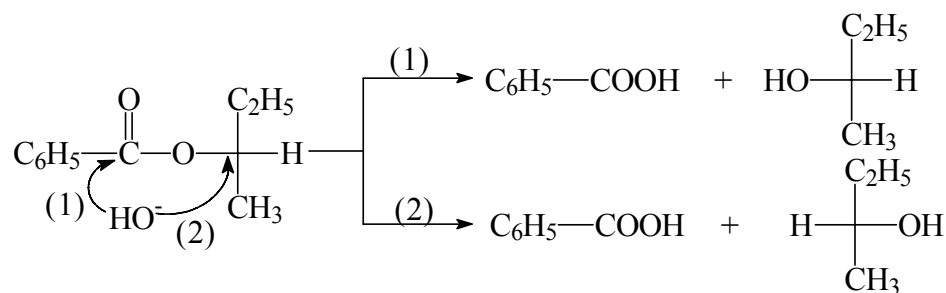
2- Nhóm hydroxyl  $HO^-$  được cộng vào nguyên tử cacbon cacbonyl và tách đi ion ancolat - tức là phản ứng xảy ra với sự đứt liên kết giữa ôxy và nhóm axyl. Điều này được chứng minh bằng 2 cách sau đây:

\* Phương pháp hoá lập thể.

Khi cho benzôylclorua tác dụng với rượu (+)-sec-butylic quang hoạt, người ta thu được sec-butylbenzôat mà trong đó không làm thay đổi cấu hình của nguyên tử cacbon bất đối vì không làm phá vỡ liên kết nào của nó.



Khi thủy phân este này bằng  $HO^-$  sẽ xảy ra 2 khả năng sau:



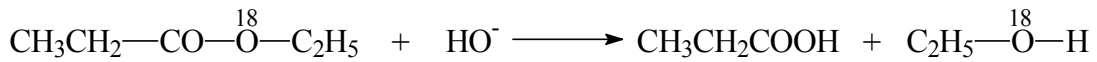
Nếu phản ứng xảy ra theo (1) thì rượu sec-butylic thu được sẽ không bị đổi cấu hình vì các liên kết với nguyên tử cacbon bất đối xứng không bị phá vỡ.

Nếu xảy ra theo (2) thì rượu sec-butylic thu được hoặc là bị thay đổi cấu hình hoàn toàn (nếu xảy ra phản ứng thế  $S_N2$ ) hoặc tạo ra biến thể raxêmic (nếu xảy ra phản ứng  $S_N1$ ).

Thực nghiệm đã chứng minh rằng rượu sec-butylic thu được sau phản ứng hoàn toàn không thay đổi cấu hình-nghĩa là đã xảy ra sự đứt liên kết giữa ôxy và nhóm cacbôxyl RCO-OR'.

Phương pháp đánh dấu nguyên tử:

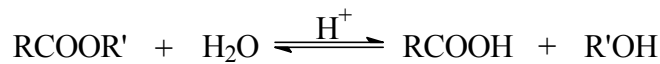
Trong phương pháp này, người ta tiến hành thủy phân êtylprôpanoat được đánh dấu bằng  $O^{18}$  và đã thu được rượu êtylic có chứa  $O^{18}$ :



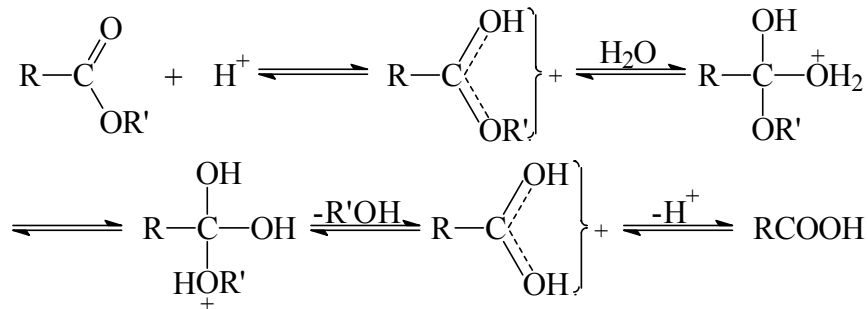
Điều đó một lần nữa đã chứng minh rằng trong phản ứng thủy phân este đã xảy ra sự phân cắt liên kết giữa nguyên tử ôxy và nhóm axyl.

Phản ứng cũng xảy ra tương tự đối với các dẫn xuất khác của axit cacbôxylic.

b. Thủy phân bằng axit.



Cơ chế:



Axit vô cơ trong phản ứng này đóng vai trò proton hoá nguyên tử ôxy của nhóm cacbonyl để làm tăng khả năng phản ứng nucleôphin của nguyên tử cacbon.

## 12.15. CHẤT BÉO.

### 12.15.1. Chất béo trong tự nhiên và thành phần hoá học của nó.

Một số este thường gặp trong tự nhiên có ý nghĩa rất quan trọng đối với đời sống đó là chất béo (dạng lỏng thường gặp gọi là dầu): dầu dừa, dầu đậu phụng, dầu bông, dầu ngô, dầu ôliu, dầu cá... (dạng sáp, mỡ): mỡ heo, mỡ bò, mỡ dê, mỡ cừu...

Tất cả các loại este này đều được tạo thành từ một gốc rượu đa chức glyxêrin với các gốc axit cacbôxylic khác nhau, do đó còn có tên gọi là các hợp chất glyxêrit.

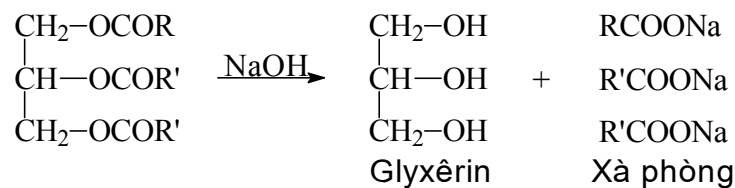
Hầu hết các axit cacbôxylic tạo thành chất béo là axit mạch hở chứa từ 3 đến 18 nguyên tử cacbon. Trừ 2 loại axit có số lẻ nguyên tử cacbon  $C_3$  và  $C_5$  còn lại tất cả các axit cấu tạo nên

chất béo đều có số nguyên tử cacbon là số chẵn. Ngoài ra các axit cacbôxylic cũng có thể no, không no một hoặc nhiều nối đôi.

Như vậy thành phần của một chất béo là một hỗn hợp glyxêrit với những tỷ lệ khác nhau và chính các tỷ lệ khác nhau đó có trong thành phần của chất béo quyết định loại chất béo, dạng tồn tại và màu sắc, mùi vị... của chất béo.

### 12.15.2. Phản ứng thủy phân các chất béo.

Các chất béo có thể thủy phân bởi axit hoặc bazơ. Nếu thủy phân bằng bazơ thì người ta gọi đó là phản ứng xà phòng hoá.



Như vậy, để có xà phòng người ta tiến hành thủy phân các chất béo bằng dung dịch kiềm. Để có xà phòng không màu khi thủy phân cần cho thêm rượu, để xà phòng có màu, có mùi cần cho thêm các chất phụ gia như phẩm màu, tinh dầu... Để tránh hại da cần cho thêm các chất khử trùng.

Nếu thủy phân các este bằng NaOH ta sẽ có xà phòng cứng (rắn), còn nếu thủy phân bằng KOH sẽ thu được xà phòng mềm (xà phòng nước).

12.1. Từ dẫn xuất halogen, viết phương trình phản ứng điều chế các axit sau:

- Axit propionic
- Axit izobutyric
- Axit phenyl axetic

12.2. Sắp xếp các hợp chất sau đây theo thứ tự tăng dần tính axit:

- $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$
- $(\text{CH}_3)_3\text{C-COOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ,  $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$

12.3. Gọi tên các hợp chất sau theo danh pháp quốc tế và tên thông thường (nếu có):

- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
- $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH}$
- $\text{HOOC}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{COOH}$
- $\text{HOOC}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{COOH}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_3$
- $\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{Cl}$

12.4. Điều chế các hợp chất sau:

- Axit 4-phenyl butanoic từ toluen
- Benzylamin từ benzamid
- Anilin từ benzamid
- butanon-2 từ acetonitril
- Axit benzoic từ brombenzen
- Axit 2,2-dimetyl propanoic từ tec-butyl bromua

12.5. Trình bày cơ chế của các phản ứng sau đây:

- $\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{Br}_2, \text{HO}^-} \text{RNH}_2$
- $\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{Cl} \xrightarrow[2. \text{Ag}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}]{1. \text{CH}_2\text{N}_2} \text{RCH}_2\text{COOH}$
- $\text{R}-\text{C}-\text{N} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \text{RCOOH}$

12.6. Sự thủy phân trong môi trường axit của 1-metylpropyl axetat có tính quang hoạt xảy ra với sự lưu giữ cấu hình. Trình bày cơ chế của phản ứng thủy phân trên.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO CỦA BÀI TẬP CHƯƠNG 12**

- [1]. **Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Hữu Tính, Nguyễn Huy Ngọc, Lê Khắc Tích**, *Bài tập hóa học hữu cơ*.
- [2]. **Ngô thị Thuận**, *Bài tập hóa học hữu cơ* (2008), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [3]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở lí thuyết hóa hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [4]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở hóa học hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [5]. **Nguyễn thị Bích Tuyết** (1995), *Giáo trình hóa hữu cơ*, Huế.

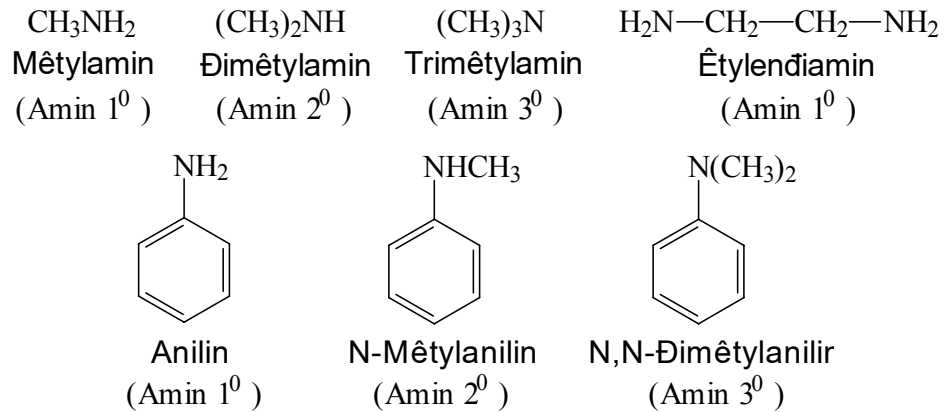
## AMIN

## 13.1. CẤU TẠO PHÂN LOẠI VÀ CÁCH GỌI TÊN.

## 13.1.1. Cấu tạo.

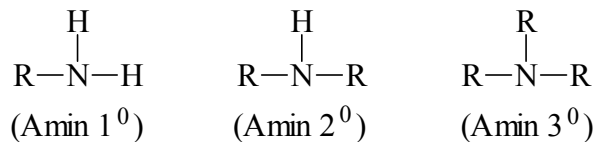
Amin là các hợp chất có công thức phân tử tổng quát:  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$  hoặc  $\text{R}_3\text{N}$  trong đó R-ankyl hoặc aryl.

Ví dụ:



## 13.1.2. Phân loại.

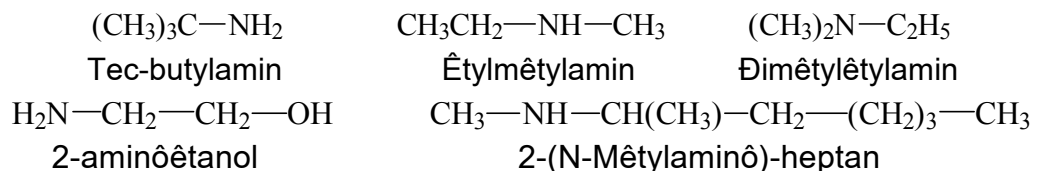
Amin được phân thành bậc I, bậc II, bậc III phụ thuộc vào số lượng các nhóm thế liên kết với nguyên tử nitơ.



## 13.1.3. Cách gọi tên.

Tên gọi của các amin béo được hình thành bằng cách thêm đuôi amin vào tên gọi của nhóm ankyl hoặc các nhóm thế liên kết với nhóm aminô. Trường hợp đối với các amin phức tạp thường người ta thêm các tiếp tố aminô- (hoặc N-mêtylaminô-, N,N-đimêtylaminô-...) vào tên gọi của mạch chính.

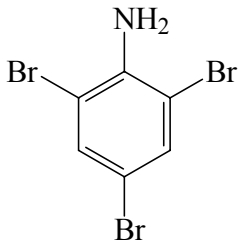
Ví dụ:



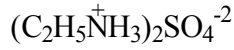
Các amin thơm trong đó nguyên tử hydro liên kết trực tiếp với nhân thơm thường được gọi như là dẫn xuất của anilin. Muối của các hợp chất này được gọi bằng cách thay đuôi amin thành amôni (hoặc anilin thành anilini).

Ví dụ:

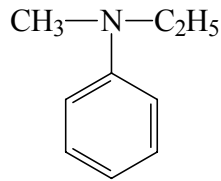




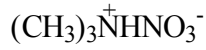
2,4,6-Tribromanilin



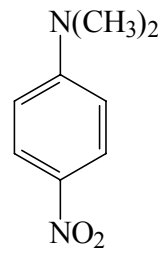
Sunfat đietylaminôni



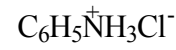
N-Metyl-N-Êtylanilin



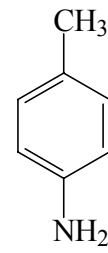
Nitrat trimetylaminôni



p-nitrô-N,N-đimetylaminilin



Clorua anilini



p-Tôluđin

### 13.4. TÍNH CHẤT VẬT LÝ.

Tương tự như amôniac, các amin là những hợp chất phân cực trừ amin bậc III và chúng có khả năng tạo liên kết hydro liên phân tử. Amin có nhiệt độ sôi cao hơn các hợp chất không phân cực có cùng phân tử lượng nhưng thấp hơn nhiệt độ sôi của ancol và axit cacboxylic tương ứng. Amin có khả năng tạo liên kết hydro với nước vì vậy những amin thấp (có số nguyên tử cacbon nhỏ hơn 6) hoà tan tốt trong nước. Amin ít tan trong các dung môi ít phân cực như ete, benzen...

Metylamin và êtylamin có mùi giống amôniac. Các amin cao hơn có mùi tựa mùi tanh của cá. Amin thơm là những chất độc và dễ bị oxy hoá bởi không khí.

### 13.5. ĐIỀU CHẾ.

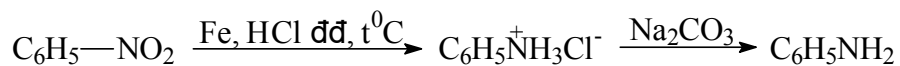
#### 13.5.1. Phương pháp công nghiệp.

Một số amin quan trọng được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp điều chế theo các phương pháp sau đây:

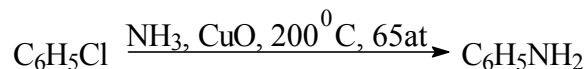
##### a. Anilin.

Anilin được điều chế bằng cách:

1- Khử hoá học hoặc khử hoá xúc tác các hợp chất nitrobenzen.

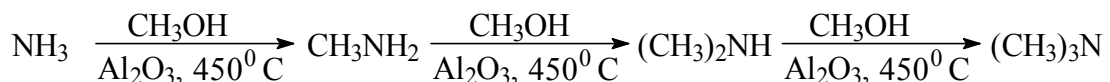


2- Chuyển hoá clobenzen bằng môtiaac ở nhiệt độ và áp suất cao có xúc tác.



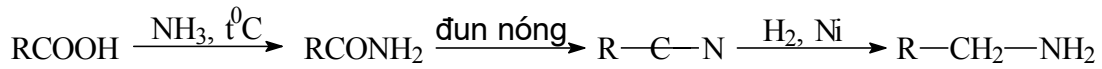
##### b. Metylamin, đimetylamin, trimetylamin.

Các hợp chất này được điều chế từ rượu metanol và amôniac có xúc tác.



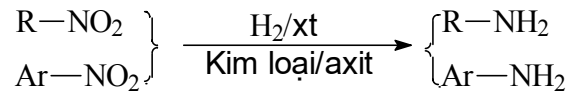
##### c. Điều chế các amin bậc cao.

Trong công nghiệp để điều chế các amin bậc cao người ta sử dụng các phản ứng amin hoá các ankyhalogenua. Ngoài ra một số amin có số chẵn các nguyên tử cacbon có thể được điều chế từ các axit béo-sản phẩm thuỷ phân của các chất béo.

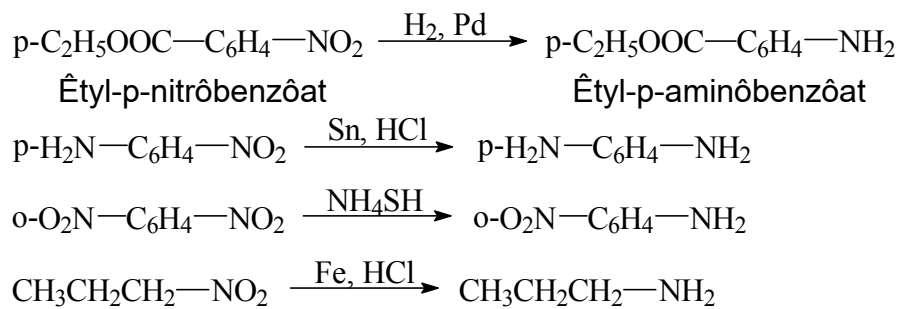


### 13.5.2. Các phương pháp phòng thí nghiệm.

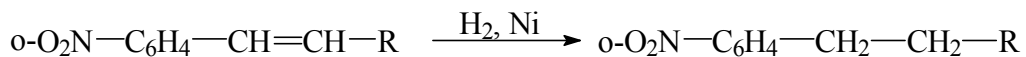
#### a. Khử hoá các hợp chất nitơ.



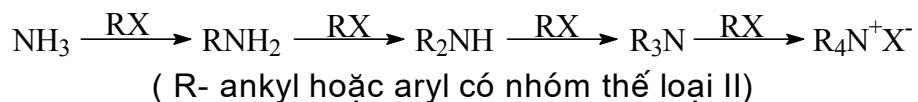
Ví dụ:



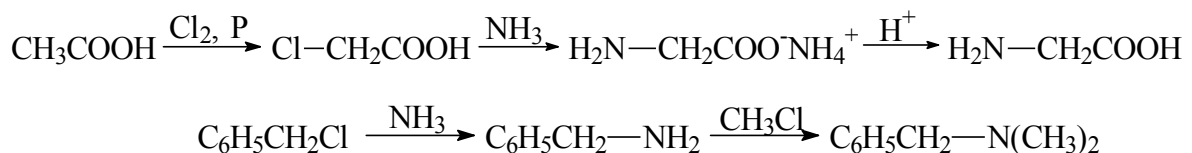
Phương pháp khử hoá các hợp chất nitơ chủ yếu dùng để điều chế các hợp chất amin thơm. Trường hợp trong nhân thơm có nhiều nhóm  $-\text{NO}_2$  mà chỉ muốn khử một nhóm thì thường sử dụng tác nhân ( $\text{NH}_4\text{SH}$ ). Phương pháp này chỉ có ý nghĩa lớn trong trường hợp trong phân tử của hợp chất có nhóm nitơ cần khử không chứa các nhóm thế dễ bị khử hoá hơn. Ví dụ trong phản ứng sau đây liên kết kép sẽ bị khử trước nhóm nitơ.

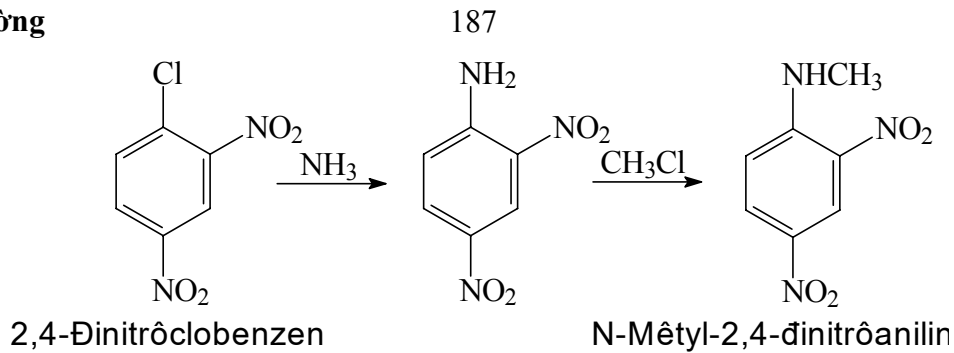


#### c. Phản ứng của dẫn xuất halogen với amôniac, với amin.

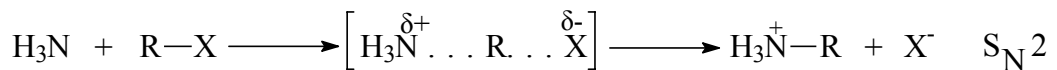


Ví dụ:



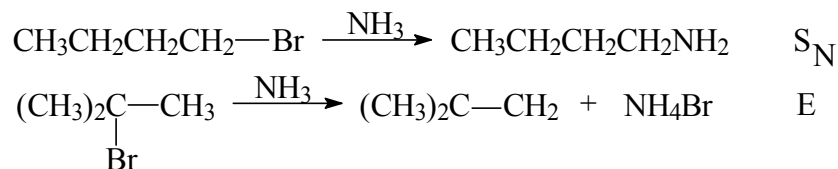


Phản ứng amin hoá dẫn xuất halogen xảy ra theo cơ chế thể nuclêôphin mà trong đó amôniắc hoặc amin là tác nhân nuclêôphin.



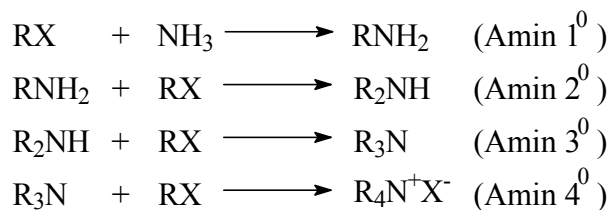
Vì vậy hợp chất amin thu được với hiệu suất lớn khi dẫn xuất halogen tham gia phản ứng là bậc I. Trong trường hợp dẫn xuất halogen là 3<sup>0</sup> thì sản phẩm phản ứng chủ yếu của phản ứng là sản phẩm tách loại.

Ví dụ:



Nhược điểm lớn nhất của phản ứng aminô hoá theo cách này là sản phẩm thu được là một hỗn hợp các hợp chất amin với bậc khác nhau.

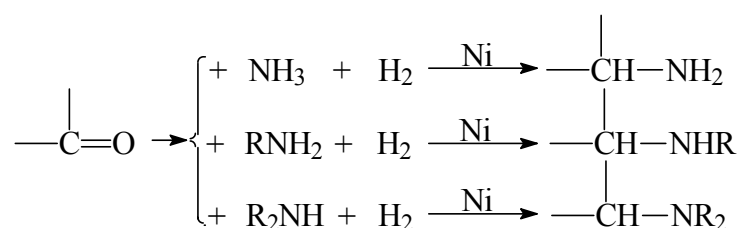
Ví dụ:



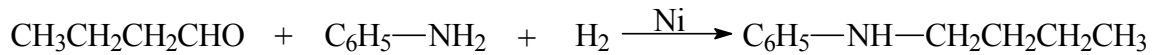
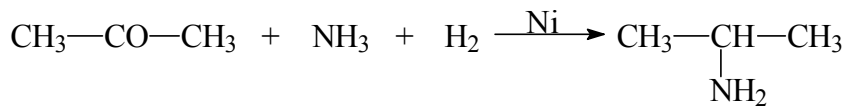
Vì vậy để hiệu suất sản phẩm chủ yếu tạo thành amin 1<sup>0</sup>, người ta phải cho một lượng NH<sub>3</sub> dư rất lớn.

### c. Khử hoá-amin hoá.

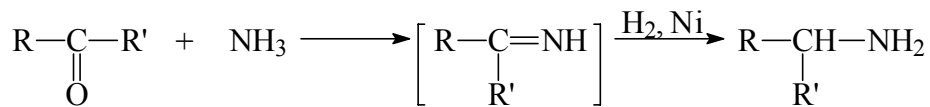
Phản ứng chuyển hoá một số andêhyt RCHO và xêton RCOR' thành amin dưới tác dụng của hydrô, amôniắc, khi có mặt của xúc tác kim loại.



Ví dụ:

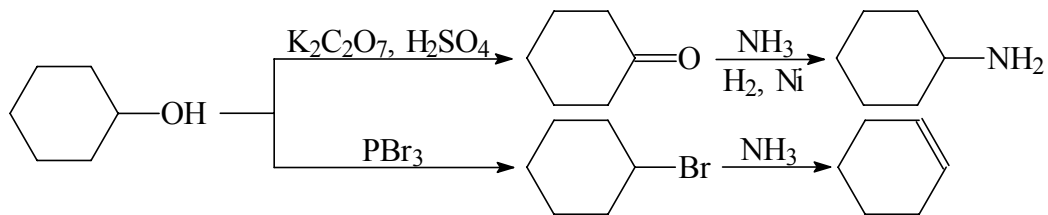


Cho đến nay cơ chế của phản ứng này vẫn chưa được chứng minh đầy đủ nhưng có nhiều giả thiết cho rằng phản ứng xảy ra qua bước tạo thành hợp chất trung gian imin  $\text{RCH=NH}$  hoặc  $\text{R}_2\text{C=NH}$ .



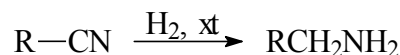
Ưu điểm lớn nhất của loại phản ứng này là có thể điều chế những amin 2<sup>0</sup> mà bằng phản ứng amin hoá các dẫn xuất halogen không thể điều chế được.

Ví dụ:

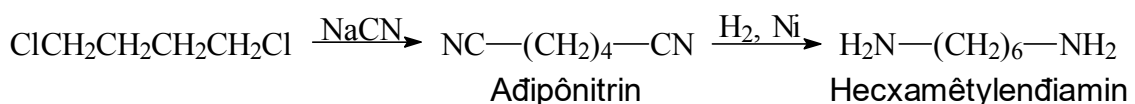
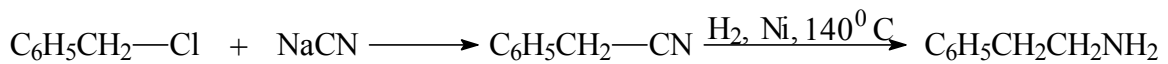


Nhược điểm chính của phương pháp này là cũng tạo thành hỗn hợp sản phẩm amin các bậc khác nhau do đó để điều chế amin 1<sup>0</sup> phải cho  $\text{NH}_3$  dư.

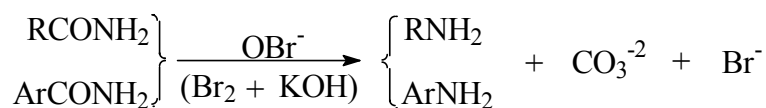
d. Khử hoá hợp chất nitrin.



Ví dụ:



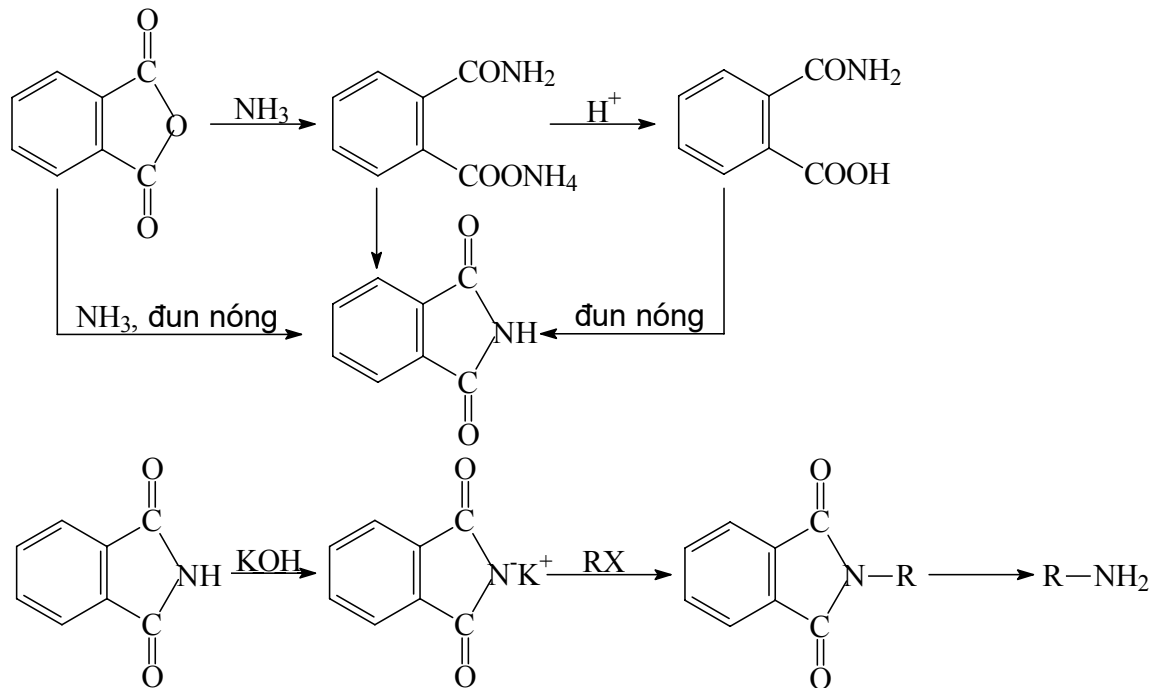
e. Tách loại amít theo Hôpman.



g. Tổng hợp amin 1<sup>0</sup> tinh khiết theo phương pháp Gabrien.

Các anhydrit mạch vòng tương tự như anhydrit mạch hở khi tác dụng với amôniac tạo thành amít và nếu cho amít đun nóng thì sẽ thu được hợp chất imít. Ưu điểm của phản ứng này

là cho phép gắn một nhóm ankyl vào nguyên tử nitơ mà thôi nên sản phẩm thu được chỉ duy nhất là amin 1<sup>0</sup>.



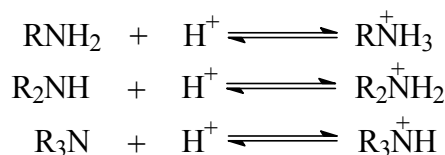
Qua các phương pháp điều chế amin đã nêu trên đây ta có thể rút ra một số nhận xét sau:

- 1- Phương pháp khử hoá các hợp chất nitrin làm tăng thêm mạch cacbon của phân tử hợp chất ban đầu.
- 2- Tách loại Hốpman, ngược lại làm giảm mạch cacbon.
- 3- Các phương pháp amin hoá ankyhalogenua, khử hoá-amin hoá andêhyt hoặc xêton đều giữ nguyên mạch cacbon.

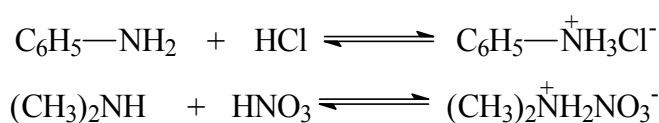
### 13.6. TÍNH CHẤT HÓA HỌC.

Tất cả các hợp chất amin tương tự như amôniắc, nguyên tử nitơ có chứa cặp điện tử không phân chia là tác nhân nucleôphin trong các phản ứng.

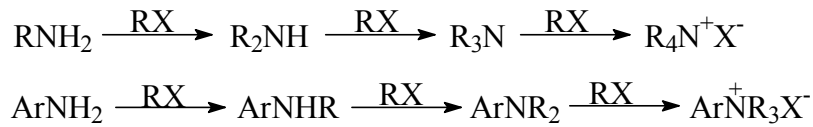
- 1- Tính bazơ-các phản ứng tạo muối.



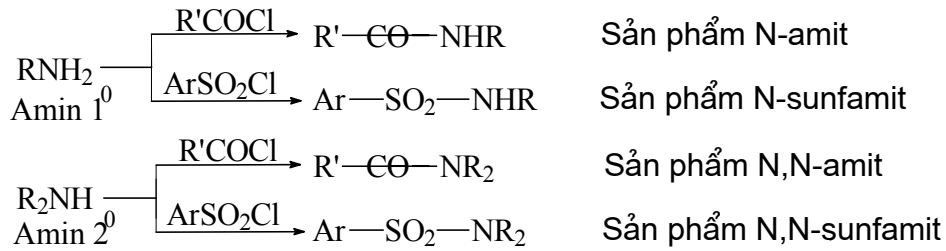
Ví dụ:



- 2- Phản ứng ankyl hoá các amin.

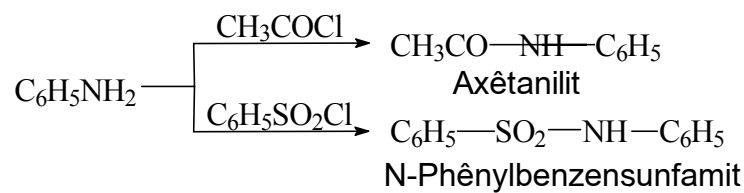


3- Phản ứng tạo thành amit.



Các amin bậc  $3^0$  không tham gia các phản ứng trên đây.

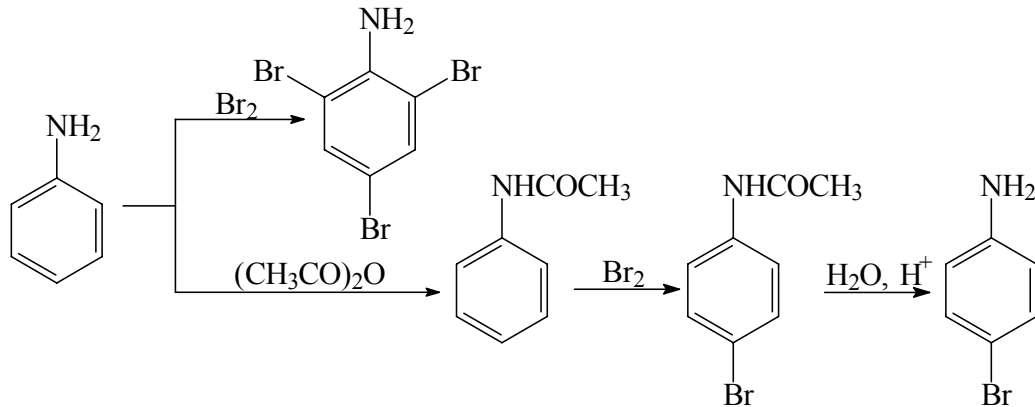
Ví dụ:



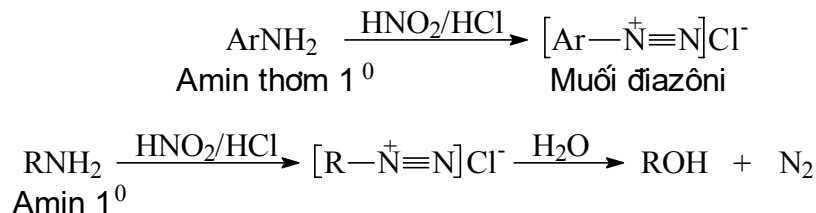
4- Phản ứng thế của các amin thơm.

Các amin thơm có các nhóm thế  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$  và  $-\text{NHCOR}$  là những nhóm thế loại I nên định hướng các sản phẩm thế vào vị trí ortho và para.

Ví dụ:



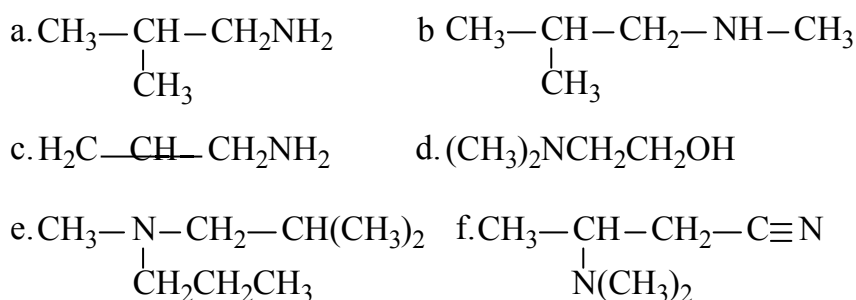
5- Phản ứng với axit nitro.



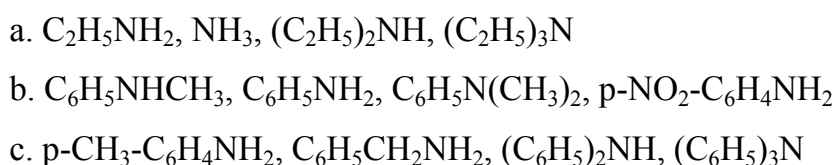
Với amin  $1^0$  có phân tử lượng lớn hơn, khi cho tác dụng với axit nitro ( $\text{HNO}_2$ ) sẽ tạo ra anken.



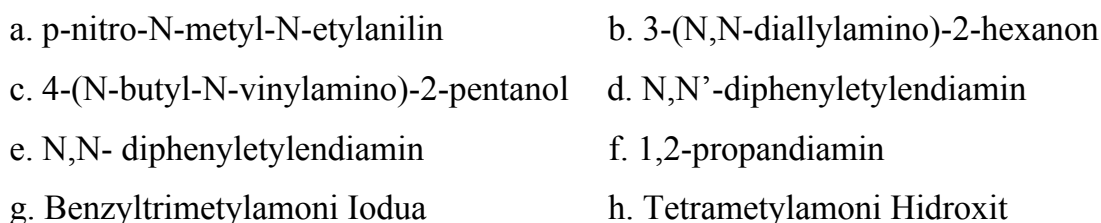
13.1. Gọi tên các hợp chất sau đây:



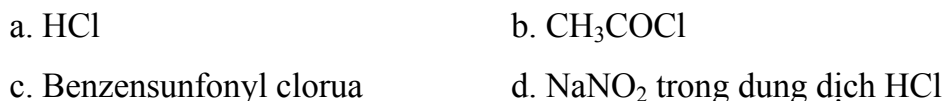
13.2. Hãy sắp xếp theo thứ tự tăng dần tính bazơ của các hợp chất sau:



13.3. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất sau:



13.4. Viết phương trình phản ứng của 2-aminobutan với:



13.5. Hợp chất A ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$ ) không tan trong dung dịch axit hay bazơ loãng ở nhiệt độ thường. Khi đun nóng A với dung dịch NaOH ta được một muối B và một khí C. Khi C tác dụng với benzensunfonyl clorua cho ra benzensunfonamid không tan trong bazơ dư. Khi B tác dụng với HCl tạo ra D tan dễ dàng trong bazơ loãng, D tác dụng với  $\text{SOCl}_2$  cho ra E. Khi E phản ứng lượng thừa  $\text{NH}_3$  cho ra G, G phản ứng với  $\text{Br}_2$ , NaOH cho ra etylamin. Hãy cho biết công thức cấu tạo của các chất từ A tới G.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO CỦA BÀI TẬP CHƯƠNG 13

- [1]. Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Hữu Tính, Nguyễn Huy Ngọc, Lê Khắc Tích, *Bài tập hóa học hữu cơ*.
- [2]. Ngô thị Thuận, *Bài tập hóa học hữu cơ* (2008), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [3]. Thái Doãn Tĩnh, *Bài tập cơ sở lý thuyết hóa học hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [4]. Thái Doãn Tĩnh, *Bài tập cơ sở hóa học hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.



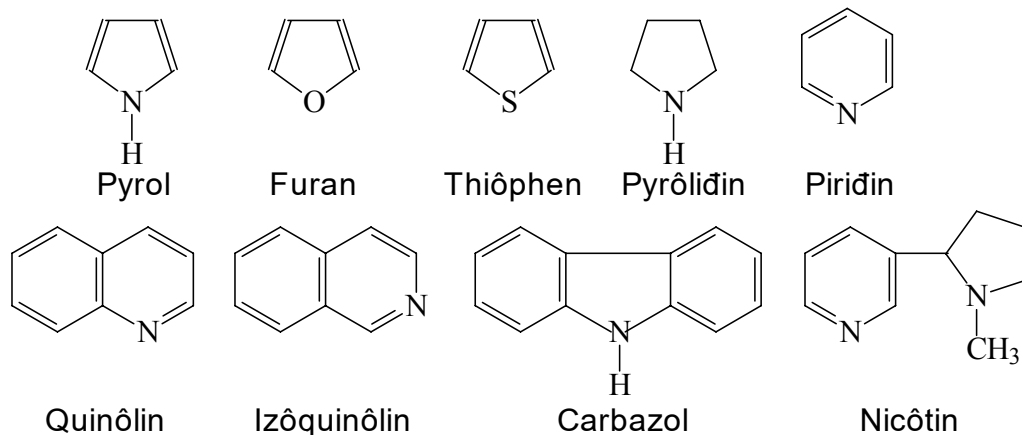
## HỢP CHẤT DỊ VÒNG VÀ CÁC ANKALOIT

## A. HỢP CHẤT DỊ VÒNG.

## 14. ĐỊNH NGHĨA.

Hợp chất dị vòng là những hợp chất có chứa trong mạch vòng của nó hoặc một số nguyên tử của các nguyên tố không phải là cacbon (ôxy, lưu huỳnh, xilen, nitơ, photpho, silic, chì, thủy ngân...). Thông thường trong các trường hợp hợp chất dị vòng hay gặp các chất dị vòng có chứa nitơ, lưu huỳnh và ôxy.

Ví dụ:

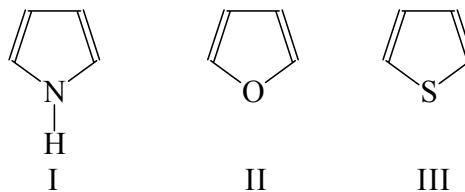


Trong chương này chúng ta sẽ nghiên cứu một số hợp chất của các hệ dị vòng có tính thơm.

## 14.2. CÁC HỢP CHẤT DỊ VÒNG 5 CẠNH

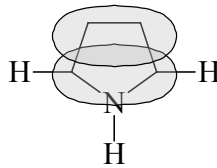
## 14.2.1. Cấu tạo của pirol, furan, tiôphen.

Các hợp chất dị vòng đơn giản nhất 5 cạnh là pirol, futan, tiôphen.



Nếu chỉ xem xét các công thức cấu tạo I, II, III ta có thể dự đoán các hợp chất này mang tính chất của hệ dien liên hợp và các tính chất của amin, ête và sunfua. Nhưng thực nghiệm đã cho thấy rằng ở các hợp chất này có biểu hiện một số tính chất hoàn toàn khác hẳn với những dự đoán rút ra từ những công thức cấu tạo I, II, III. Ví dụ tiôphen ở điều kiện bình thường không tham gia phản ứng ôxy hoá là phản ứng đặc trưng cho các hợp chất sunfua còn pirol lại không tham gia các phản ứng biểu hiện tính bazơ đặc trưng cho các hợp chất amin. Mặt khác các hợp chất pirol, furan, tiôphen và các dẫn xuất của nó lại có khả năng tham gia phản ứng electrophin như nitơ hoá, sunfô hoá, halogen hoá... kể cả phản ứng ghép diazôni. Tất cả các

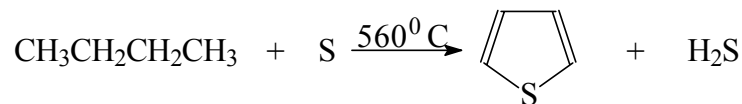
tính chất trên được giải thích thoả mãn rằng các hợp chất pirol, furan, tiôphen là những hợp chất thơm vì số điện tử p của các hợp chất trên đây phù hợp với quy tắc  $4n + 2$  của Huycken là 6 điện tử. Mỗi một nguyên tử của vòng kể cả Cacbon lẫn nitơ đã sử dụng 3 liên kết  $\sigma$  của obitan lai hoá  $sp^2$  để liên kết với nhau. Như vậy mỗi nguyên tử cacbon còn lại một điện tử p và nguyên tử nitơ còn lại 2 điện tử p (trong trường hợp pirol). Sự xen phủ của các điện tử p này đã dẫn đến hình thành đám mây điện tử liên kết  $\pi$  nằm phía trên và nằm phía dưới mặt phẳng của vòng. Cặp điện tử của nitơ trong trường hợp này đã tham gia xen phủ với hệ điện tử p của cacbon nên không còn có khả năng thể hiện tính bazơ nữa. Trái lại mật độ điện tử  $\pi$  của vòng tăng lên nên đã làm xuất hiện các khả năng tham gia phản ứng thế electrophin của pirol.



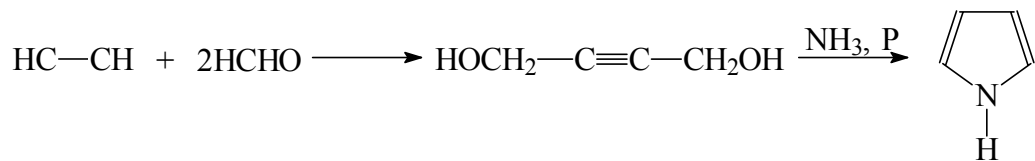
Tương tự như vậy các hợp chất furan và thiôphen cũng mang tính chất của các hợp chất thơm.

#### 14.2.2. Các phương pháp điều chế pirol, furan, tiôphen.

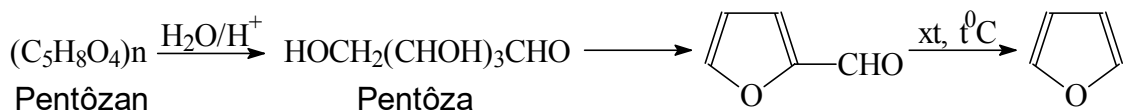
Pirol và tiôphen có chứa một lượng không lớn lắm trong nhựa than đá. Trong công nghiệp tiôphen được điều chế bằng phản ứng giữa butan và lưu huỳnh ở nhiệt độ cao.



Pirol có thể tổng hợp bằng nhiều cách khác nhau mà dưới đây là một trong các phương pháp đó.

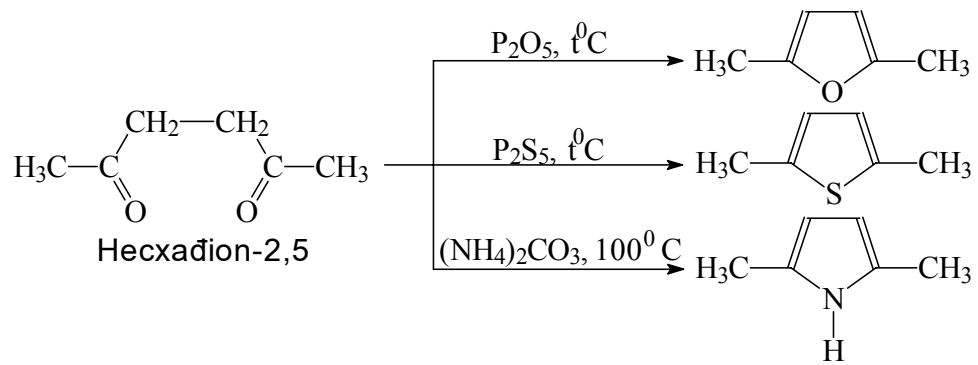


Furan được điều chế bằng phương pháp đêcacbôxyl hoá fufurol, sản phẩm của quá trình thủy phân pentôza bằng HCl.



Các hợp chất pirol, furan, tiôphen cũng có thể được điều chế bằng phương pháp vòng hoá.

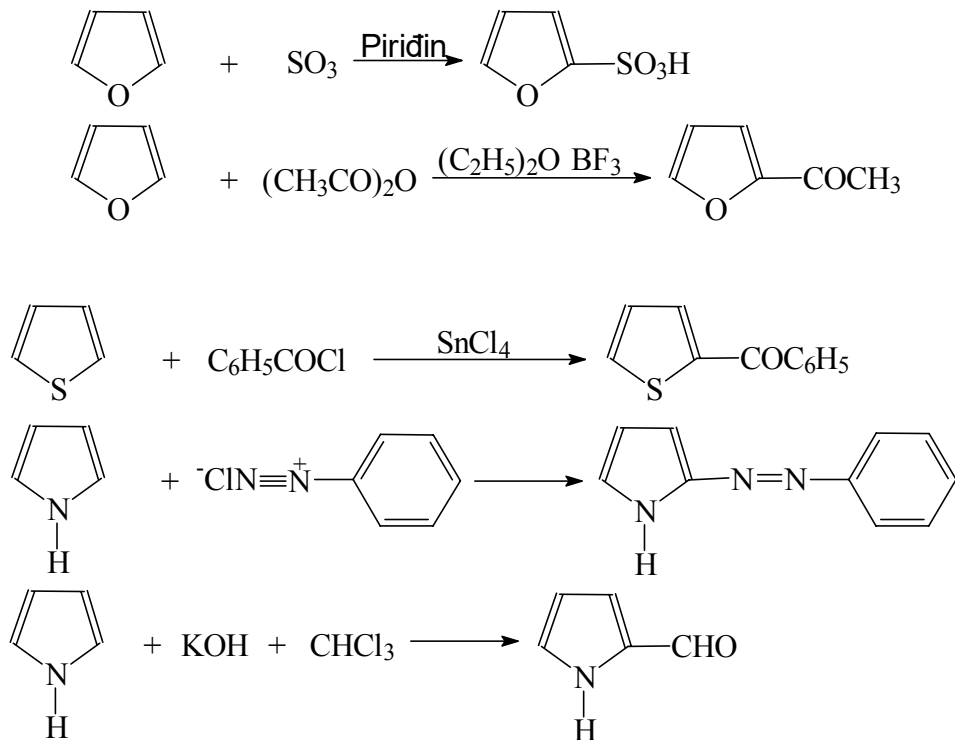
Ví dụ:



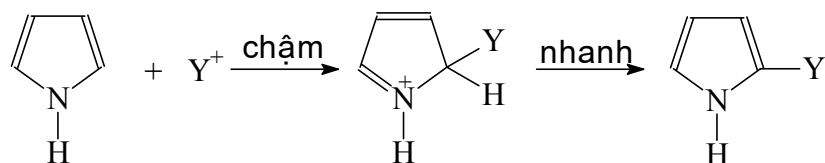
### 14.2.3. Phản ứng thế electrôphin của pirol, furan, tiôphen.

Tương tự như các hợp chất thơm pirol, furan, tiôphen tham gia các phản ứng nitrô hoá, halogen hoá, sunfôníc hoá... Khả năng tham gia phản ứng của chúng mạnh hơn benzen. Phản ứng thường xảy ra với sự ưu tiên định hướng vào vị trí 2.

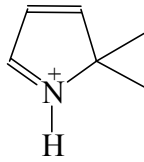
Ví dụ:



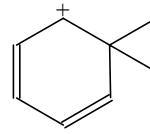
Cơ chế của các phản ứng trên đây xảy ra tương tự như phản ứng thế electrôphin vào nhân thơm.



Trong sơ đồ cơ chế của phản ứng trên đây ta nhận thấy pirol tham gia phản ứng thế  $\text{S}_\text{E}$  mạnh hơn benzen vì tạo thành phức mà trong đó các nguyên tử đều có 8 electron lớp ngoài cùng nên bền vững hơn so với phức của benzen.



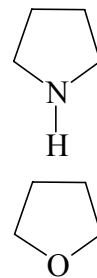
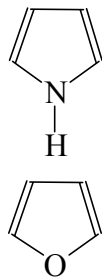
Phức của pirol



Phức của benzen

Tương tự như vậy người ta giải thích khả năng tham gia phản ứng  $S_E$  của furan và tiôphen.

Các hợp chất pirol, furan khi bị hydro hoá có xúc tác sẽ tạo thành những hợp chất dị vòng no tương ứng-pirolidin và tetrahydrofuran. Pirolidin và tetrahydrofuran hoặc tetrahydrotiôphen biểu hiện các tính chất tương tự với các loại hợp chất của nó: amin bậc II, ête hoặc sunfua.



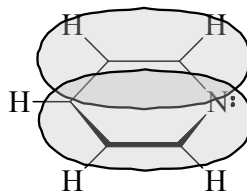
Tetrahydrofuran là một dung môi rất quan trọng được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp và trong phòng thí nghiệm, đặc biệt là trong các phản ứng khử hoá bằng Liti nhôm hydrua.

### 14.3. CÁC HỢP CHẤT DỊ VÒNG 6 CẠNH.

#### 14.3.1. Cấu tạo của piridin.

Trong các hợp chất dị vòng thơm 6 cạnh, chúng ta tiến hành nghiên cứu các hợp chất piridin.

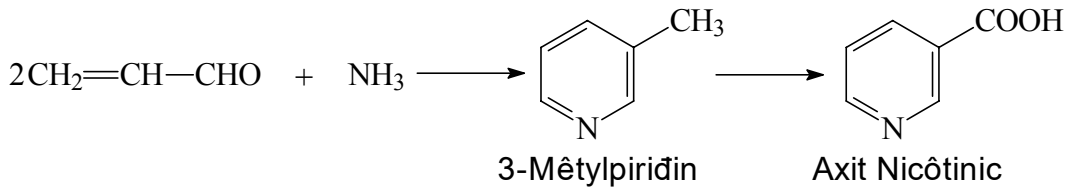
Piridin biểu hiện tính chất của một hợp chất thơm-tham gia phản ứng thế electrophin. Trong phân tử piridin nguyên tử nitơ tương tự như nguyên tử cacbon tạo thành liên kết  $\sigma$  với nhau bằng 2 orbital lai tạo  $sp^2$  và sử dụng một điện tử p để tạo thành liên kết  $\pi$ . Mỗi nguyên tử cacbon còn lại một orbital  $sp^2$  dùng để tạo liên kết  $\sigma$  với hydro. Trong khi đó orbital còn lại của nitơ có chứa 2 điện tử. Chính sự có mặt của cặp điện tử này là nguyên nhân dẫn đến piridin có tính bazơ.



## 14.3.2. Các phương pháp điều chế.

Piridin có thể thu nhận bằng cách chưng cất nhựa than đá. Ngoài ra các hợp chất piridin có thể tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau.

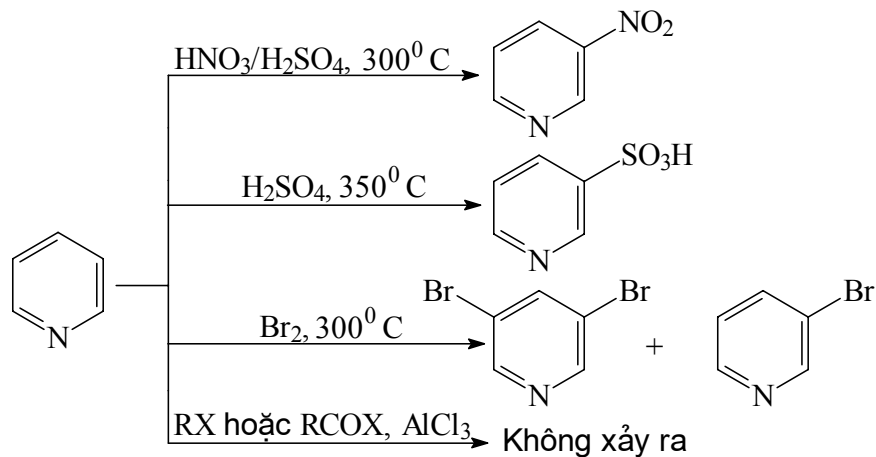
Ví dụ:



## 14.3.3. Tính chất hoá học của piridin.

a. Phản ứng thế S<sub>E</sub> của piridin.

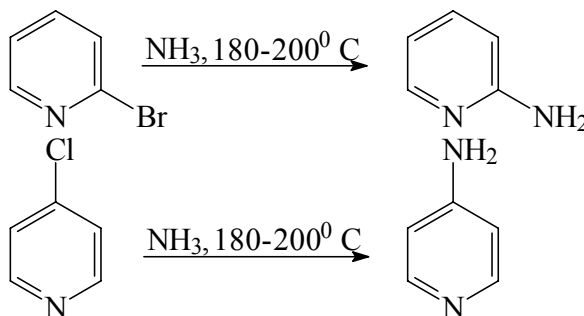
Trong phản ứng loại này, piridin biểu hiện tính chất tương tự như dẫn xuất của benzen có nhóm giảm hoạt: các phản ứng nitro hoá, sunfonic hoá, halogen hoá xảy ra trong điều kiện khắc nghiệt còn phản ứng thế Friden-Crap thì không xảy ra. Phản ứng định hướng chủ yếu vào vị trí β.



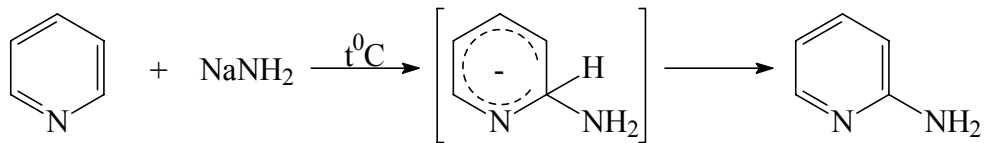
## b. Phản ứng thế nucleôphin của piridin.

Phản ứng loại này xảy ra dễ dàng đối với piridin và chủ yếu xảy ra ở vị trí 2 và 4.

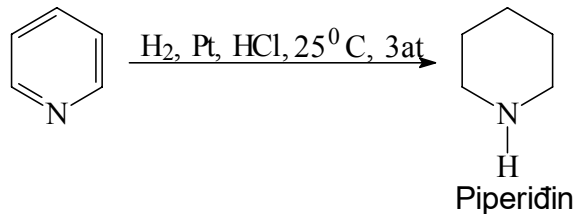
Ví dụ:



## Phản ứng Titibabin.



## c. Phản ứng khử piridin.



Piridin mang tính chất của một amin bậc II. Piridin thường được sử dụng làm chất xúc tác.

## B. ANCALOIT.

## 14.4. ĐỊNH NGHĨA.

Ancaloit là những hợp chất có hoạt tính sinh học mạnh, do đó nó được sử dụng nhiều trong đời sống, đặc biệt là trong y học. Ancaloit thực vật thường có trong cây họ đậu, cây thuốc phiện. Thường các ancaloit không phải chứa trong toàn thân cây mà chỉ chứa ở một bộ phận nào đó. Ví dụ nicôtin chỉ có trong lá thuốc, kinin chỉ có trong rễ cây kinin... Mặt khác có thể chỉ một loại cây nhưng chứa nhiều ancaloit khác nhau. Ancaloit trong thực vật thường tồn tại dưới các muối với axit hữu cơ. Để tách các ancaloit, thường người ta xử lý các phần của thân cây có chứa muối của nó bằng kiềm hoặc amôniac sau đó tách ancaloit tự do bằng ete, clorofoc hoặc các dung môi hữu cơ khác.

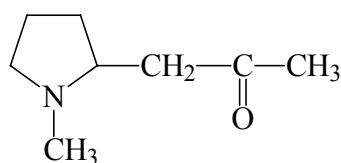
Hiện nay, người ta đã biết được khoảng 1000 ancaloit khác nhau nhưng vẫn nhiều hợp chất trong đó chưa được xác định công thức cấu tạo.

## 14.5. PHÂN LOẠI CÁC ANCALOIT.

Ancaloit được phân loại theo số đơn vị vòng hydrocarbon có trong phân tử có chứa nguyên tử nitơ.

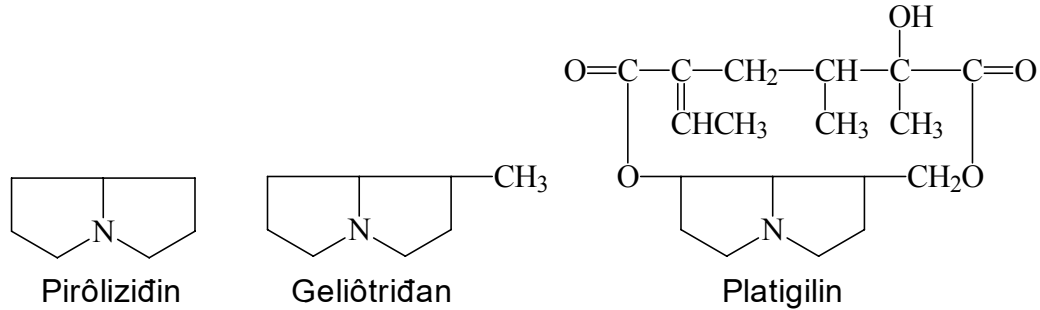
## 14.5.1. Ancaloit dị vòng 5 cạnh chứa một nguyên tử nitơ.

Hợp chất đơn giản nhất của loại này là Gigrin.



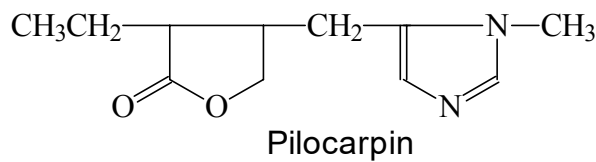
## 14.5.2. Ancaloit hệ 2 vòng chứa một nguyên tử nitơ.

Đây là một loại ancaloit thường gặp trong các loại cây hoa chùm như pirôliđin, geliôtriđan. Hợp chất quan trọng nhất của loại này là platigilin được dùng trong y học để làm dẫn nỡ mạch máu chống các cơn co thắt.



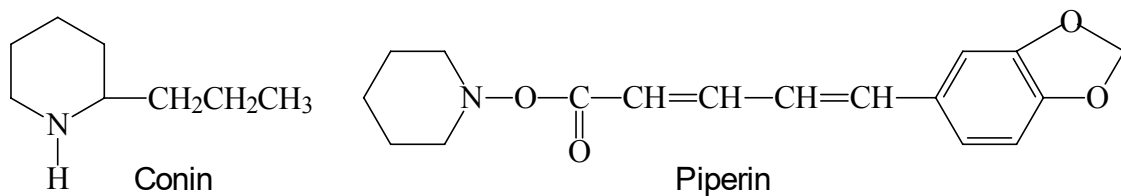
## 14.5.3. Ancaloit dị vòng 5 cạnh chứa hai nitơ.

Đại diện cho loại hợp chất này là pilôcatpin (có trong lá cây pilôcarpis Jaborandi) dùng để chữa bệnh tăng nhãn áp (thiên đầu thống do sự tăng áp suất mạch máu ở mắt).

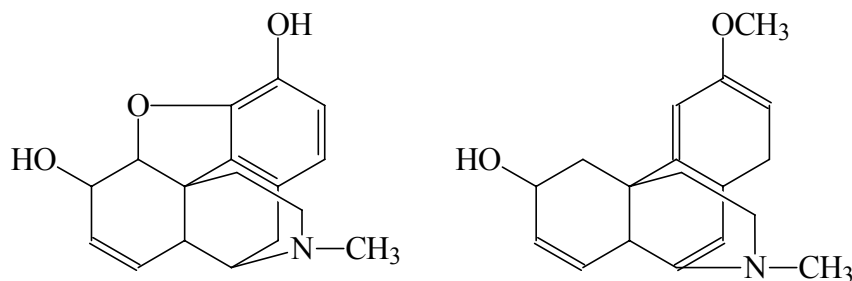


## 14.5.4. Ancaloit dị vòng 6 cạnh chứa một nguyên tử nitơ.

Ancaloit loại này chủ yếu chứa một vòng piperiđin. Ví dụ conin là  $\alpha$ -prôpylpiperiđin, piperiđin là ancaloit của hạt tiêu cũng là dẫn xuất của piperiđin.



Ancaloit từ cây thuốc phiện gồm mocphin và côđêin.







### 15.1. MỞ ĐẦU.

Trong lá của các loại cây xanh, các phân tử đường (+)-glucô được tạo thành bởi sự tác dụng của 2 hợp chất đơn giản là khí CO<sub>2</sub> và nước. Quá trình này gọi là sự quang hợp. Nó xảy ra bởi sự xúc tác diệp lục và nguồn năng lượng ánh sáng mặt trời. Hàng ngàn phân tử (+)-glucô có thể tập hợp lại với nhau tạo thành một phân tử lớn gọi là xenlulô. Xenlulô chính là nguồn nguyên liệu cơ bản nhất để cấu tạo nên cơ thể thực vật. Các phân tử (+)-glucô cũng có thể kết hợp với nhau bằng một cách khác tạo tinh bột làm nguồn dự trữ thức ăn cho quá trình phát triển của một thể hệ mới.

Khi các động vật ăn tinh bột hoặc xenlulô thì các hợp chất này bị phá vỡ thành hợp chất ban đầu là (+)-glucô. Các phân tử (+)-glucô này được máu mang đến gan và biến đổi thành glicôgen (tinh bột động vật). Trong một số trường hợp cần thiết khác glicôgen có thể chuyển hoá lại thành (+)-glucô. (+)-Glucô cũng được máu đưa đến các tế bào và ở đây nó bị ôxy hoá thành khí cacbôníc và nước, đồng thời giải phóng số năng lượng mà nó đã hấp thụ của ánh sáng mặt trời. Một số lượng (+)-glucô chuyển hoá thành mỡ, còn một số khác liên kết với các hợp chất có chứa nitơ tạo thành aminôaxít sau đó các aminôaxít liên kết với nhau tạo thành prôtêin làm nền tảng cho mọi hoạt động của sự sống.

(+)-Glucô, xenlulô, tinh bột và glicôgen thuộc vào loại hợp chất hữu cơ có tên gọi là gluxit. Các hợp chất gluxit chính là nguồn nguyên liệu đáp ứng những nhu cầu cơ bản nhất của con người. Chúng ta sử dụng tinh bột để làm thức ăn hoặc là dưới dạng hạt ngũ cốc, hoặc là dưới dạng đã được động vật chuyển thành thịt, mỡ. Chúng ta dùng quần áo được sản xuất từ xenlulô như bông, sợi viscô, sợi axêtat... Đặc biệt trong sự phát triển của thế giới văn minh ngày nay xenlulô đóng vai trò rất quan trọng để sản xuất giấy.

Tóm lại, hoá học gluxit là một lĩnh vực rất thú vị của hoá học hữu cơ. Nó bao gồm một chu trình từ sự quang hợp tạo thành phân tử (+)-glucô từ khí cacbôníc và nước được xúc tác bởi men diệp lục và năng lượng ánh sáng mặt trời đến sự chuyển hoá ngược lại từ (+)-glucô thành khí cacbôníc và nước bởi các loại men có trong cơ thể động vật và giải phóng năng lượng mà nó hấp thụ của mặt trời. Giữa hai quá trình sinh hoá ấy, có một nhiệm vụ rất quan trọng và quen thuộc của hoá học là xác định các công thức cấu tạo, nghiên cứu các tính chất và sự chuyển hoá của gluxit thành các hợp chất khác.

Dưới đây ta sẽ nghiên cứu một vài tính chất cơ bản của gluxit để làm cơ sở cho quá trình nghiên cứu tiếp theo về nó.

## 15.2. ĐỊNH NGHĨA VÀ PHÂN LOẠI.

### 15.2.1. Định nghĩa

Gluxit là những hợp chất polyôxyandêhyt, polyôxyxêton hoặc các hợp chất khi bị thủy phân chuyển hoá thành các hợp chất andêhyt hoặc xêton nói trên. Các hợp chất gluxit mà không thể bị thủy phân để chuyển hoá thành những hợp chất đơn giản hơn gọi là mônôsacarit. Các hợp chất gluxit bị thủy phân tạo thành 2 phân tử mônôsacarit được gọi là đisacarit. Nếu hợp chất khi bị thủy phân tạo thành một số lớn mônôsacarit thì được gọi là polysacrit.

### 15.2.2. Phân loại.

Người ta phân loại các mônôsacarit như sau:

Nếu phân tử mônôsacarit có chứa một nhóm andêhyt thì người ta gọi chúng là andôza, còn nếu có chứa một nhóm xêton thì gọi là xêtoza. Mặt khác căn cứ vào số nguyên tử cacbon có trong phân tử mônôsacarit người ta gọi chúng là triôza, tetraôza, pentôza, hecxôza. Ví dụ khi nói hợp chất andôhecxôza có nghĩa là hợp chất mônôsacarit gồm 6 nguyên tử cacbon có chứa một nhóm andêhyt, còn nếu nói xêtopentôza tức là hợp chất gồm 5 nguyên tử cacbon có chứa một nhóm xêton.

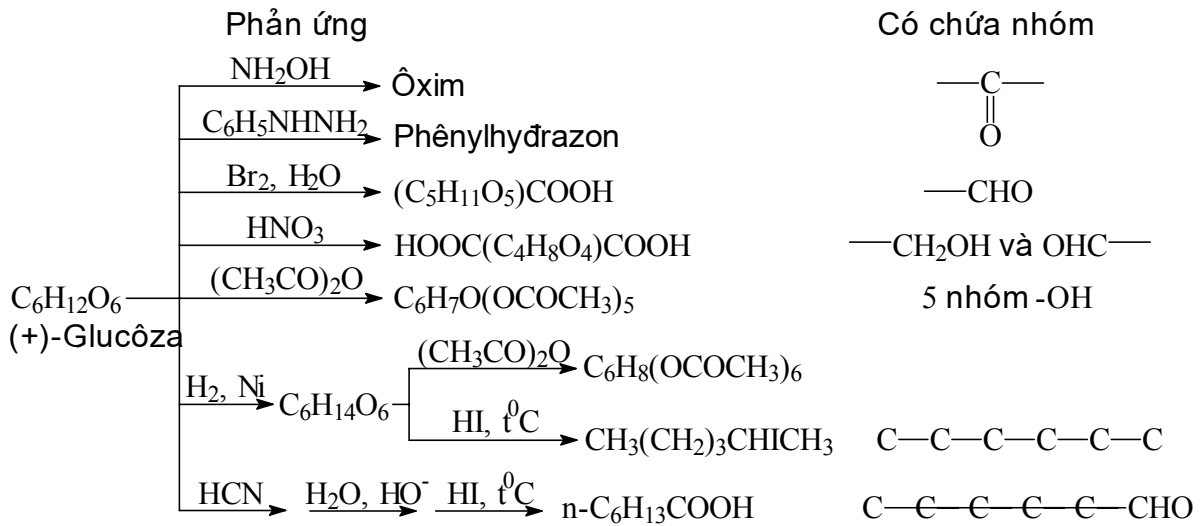
Trong thiên nhiên thường gặp các loại mônôsacarit pentôza hoặc hecxôza.

Các gluxit khử được thuốc thử Fehling hoặc thuốc thử Tollen gọi là những đường khử hoá. Tất cả các loại hợp chất mônôsacarit loại andôza hoặc xêtoza đều là những đường khử hoá. Một phần lớn các đisacarit là những sacarô khử hoá trừ trường hợp đường thường (đường ăn) không có khả năng tham gia phản ứng khử gọi là đường không khử hoá.

## 15.3. MÔNÔSACARIT : (+)-GLUCÔ

Nếu ta tính rằng mônôsacarit (+)-glucô là một đơn vị cấu trúc mà từ đó cấu tạo nên tinh bột, xenlulô, glicôgen và vai trò quan trọng đặc biệt của nó trong sinh học thì glucô là một mônôsacarit phổ biến trong tự nhiên và do đó nghiên cứu các tính chất của nó ta có thể suy ra các tính chất của hợp chất khác.

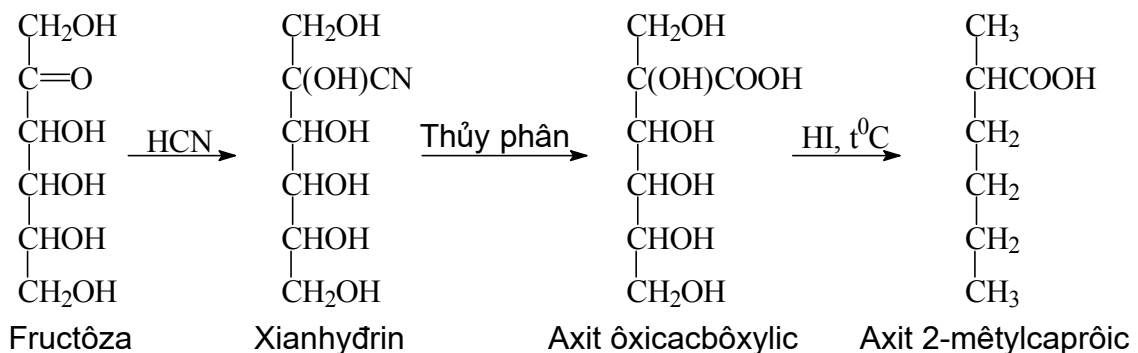
(+)-Glucô có công thức phân tử là  $C_6H_{12}O_6$  được xác định bằng phương pháp phân tích nguyên tố và phổ khối lượng. Cấu tạo của nó có thể dự đoán theo một số tính chất sau đây:



Từ kết quả trên đây ta có thể kết luận rằng: (+)-glucô là một pentaôxiandêhyt không phân nhánh chứa 6 nguyên tử cacbon-tức là andôhexôza.

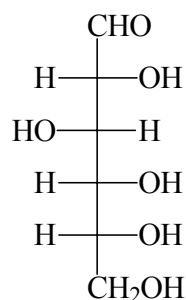
#### 15.4. (-)-FRUCTÔZA (2-XÊTÔHECXÔZA).

Đây là loại hợp chất xêtoza phổ biến trong các loài thực vật đặc biệt là trong trái cây. (-)-Fructôza. Kết hợp với glucô tạo thành đisacarit là thành phần chính của đường thường. Các chuyển hoá sau đây cho phép kết luận rằng (-)-fructôza là một xêton (không phải andêhyt) và nhóm cacbonyl nằm ở nguyên tử C<sub>2</sub> tức là 2-xêtohexôza.



#### 15.5. HOÁ LẬP THỂ CỦA (+)-GLUCÔ.

Công thức cấu tạo của glucô như đã biết trên đây có chứa 4 nguyên tử cacbon bất đối xứng. Công thức cấu tạo này có thể viết dưới dạng Fishơ như sau:



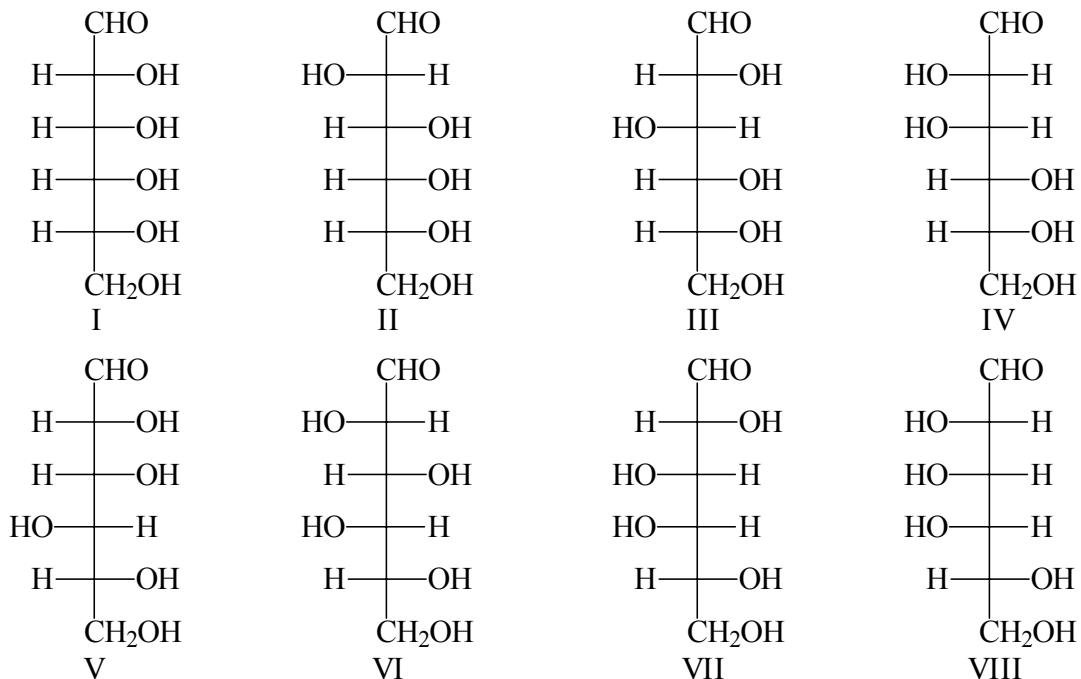
Với số lượng 4 nguyên tử cacbon bất đối xứng hợp chất glucô tồn tại dưới dạng 16 đồng phân quang học (tức là 8 cặp đối quang). Tất cả 16 đồng phân quang học này đến nay đã được

tách ra dưới dạng các hợp chất tinh khiết hoặc bằng con đường tổng hợp hoặc bằng con đường chiết tách từ thực vật. Trong số 16 đồng phân này chỉ có (+)-glucô, (+)-mantô và (+)-galactô được tìm thấy với những lượng lớn. Mặt khác trong 16 đồng phân nói trên chỉ có (+)-glucô được tìm thấy phổ biến dưới dạng mônôsacarit.

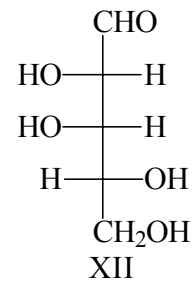
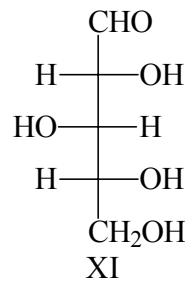
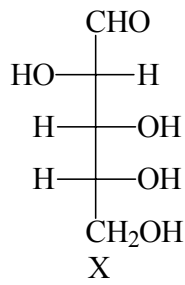
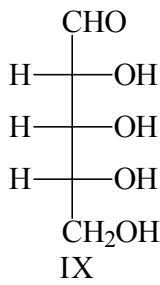
### 15.6. CẤU HÌNH CỦA (+)-GLUCÔ.

Như đã nói ở trên cấu hình của (+)-glucô có thể là một trong bất kì 16 đồng phân đã nêu. Vậy cần phải xác định công thức cấu tạo nào là cấu hình cấu tạo của (+)-glucô. Năm 1888, nhà bác học Emin Fishơ đã tiến hành nghiên cứu vấn đề này và đến năm 1891 ông ta đã công nhận các kết quả thu nhận được rất tốt đẹp. Cũng chính nhờ kết quả của sự nghiên cứu này năm 1902 Fishơ đã được trao giải thưởng Nôben. Dưới đây là một số điểm cơ bản về nội dung của việc chứng minh cấu hình (+)-glucô của Fishơ.

Do thời bấy giờ chưa có phương pháp chứng minh cấu hình bằng cấu hình tuyệt đối nên Fishơ đã cho rằng (+)-glucô có thể là một trong 2 đồng phân của một cặp đối quang. Vì vậy để đơn giản hơn Fishơ đã bỏ đi 8 cấu hình có thể có của (+)-glucô mà chỉ nghiên cứu 8 công thức đồng phân còn lại I-VIII trong đó nhóm -OH của C<sub>5</sub> nằm ở bên phải.

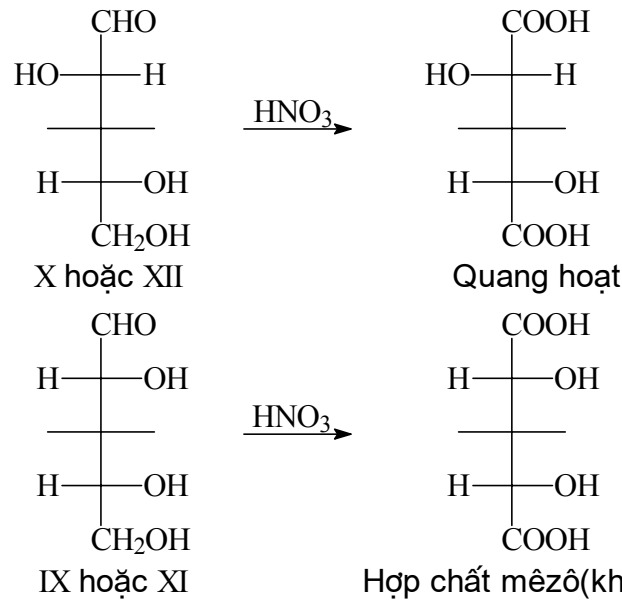


Mặt khác cơ sở của quá trình chứng minh là dựa vào sự tương tác giữa (+)-glucô và andôpentô: (-)-arbinô. Vì vậy Fishơ đã tiến hành xem xét cấu hình của andôpentô. Ở đây ông chỉ xét 4 cấu hình IX-XII với nhóm OH của nguyên tử cacbon bất đối xứng dưới cùng nằm về phía bên phải.

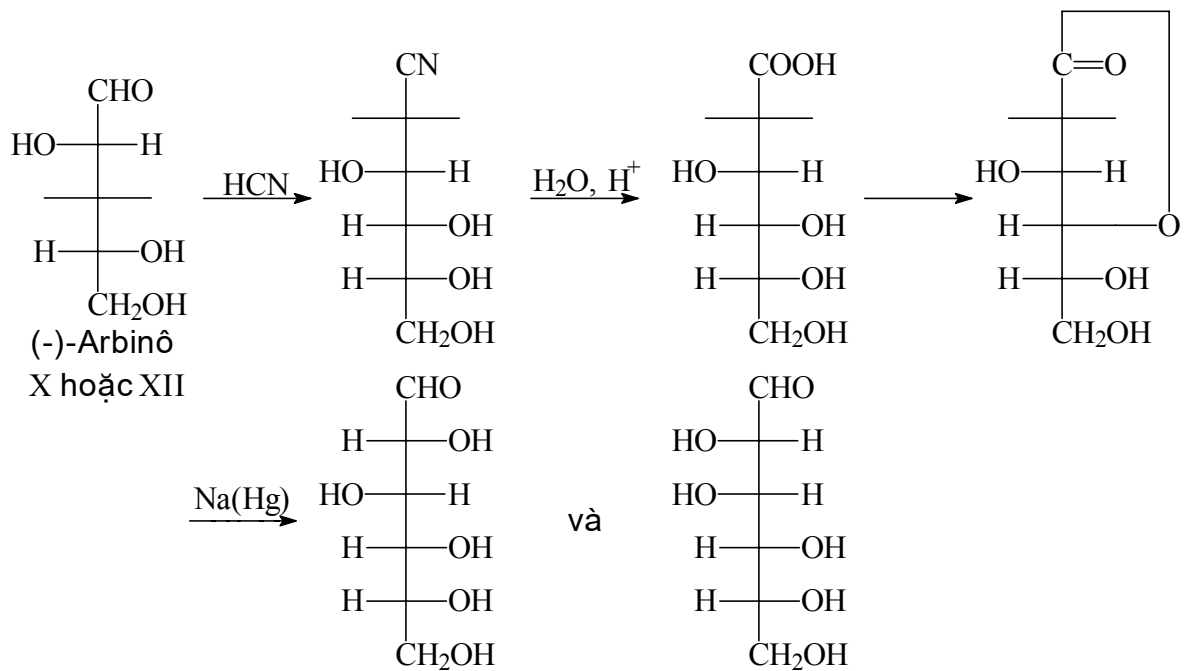


Sơ đồ chứng minh của Fishơ như sau:

1. Khi ôxy hoá (-)-arbinô bằng axit nitric thu được một axit dicacboxylic quang hoạt. Như trên đã nói, vì nhóm OH của nguyên tử cacbon bất đối xứng dưới cùng trong (-)-arbinô nằm ở phía bên phải cho nên theo kết quả của phản ứng ôxy hoá trên đây thì nhóm OH của nguyên tử cacbon bất đối xứng trên cùng phải nằm về phía bên trái tương tự như X hoặc XII nếu không sẽ thu được sản phẩm không quang hoạt.



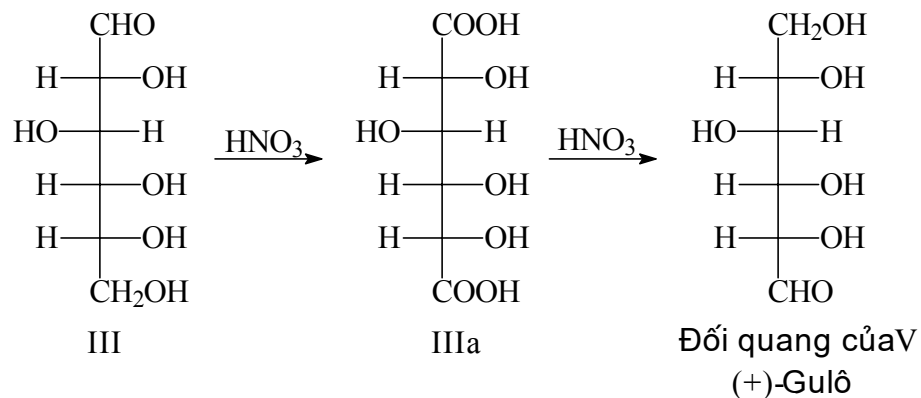
2. (-)-Arbinô có thể chuyển hoá thành (+)-glucô và (+)-mantô bằng phản ứng Kiliani-Fishơ. Do đó (+)-glucô và (+)-mantô là những đồng phân epime-tức là 2 andôza thu nhận được trong kết quả của một phản ứng tổng hợp chỉ khác nhau duy nhất về cấu tạo bởi cấu hình C<sub>2</sub>. Do đó (+)-glucô và (+)-mantô có thể có cấu hình III và IV hoặc VI và VIII.



(+)-Glucô và (+)-Mantô: III và IV hoặc VII và VIII

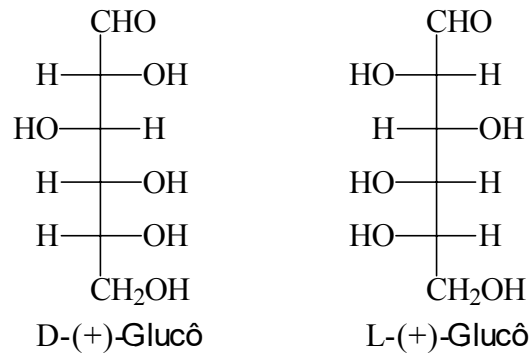
3- Khi bị ôxy hoá bởi  $\text{HNO}_3$  cả (+)-glucô lẫn (+)-mantô đều cho một sản phẩm là axit đicacbôxylic quang hoạt. Điều đó có nghĩa là nhóm OH thuộc nguyên tử  $\text{C}_4$  nằm ở bên phải giống III và IV.

4- Ôxy hoá một hợp chất hecxôza khác (+)-glucô tạo thành một axit đicacbôxylic (+)-sacarit tương tự như ôxy hoá (+)-glucô.



Như vậy (+)-sacarit axit có cấu hình IIIa nên (+)-glucô phải có cấu hình III. Do đó (+)-mantô có cấu hình IV.

Trong công thức cấu tạo III, nhóm OH thuộc nguyên tử cacbon bất đối xứng dưới cùng nằm về phía bên phải nên nó có cấu hình D- tức là (+)-glucô có cấu hình D. Hợp chất đối quang của nó có cấu hình L.



### 15.7. CẤU TẠO DẠNG VÒNG CỦA D-(+)-GLUCÔ.

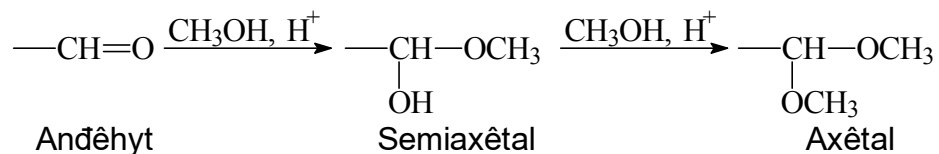
Công thức cấu tạo D-(+)-glucô được Fishơ chứng minh trên đây tuy thoả mãn được những tính chất quan trọng của hợp chất pentaôxiandêhyt nhưng trong một số trường hợp thực tế sau đây không thể giải thích được bằng công thức cấu tạo đó.

1- D-(+)-Glucô không tham gia một số phản ứng đặc trưng cho hợp chất andêhyt. Ví dụ nó không tham gia phản ứng với thuốc thử Ship (làm mất màu dung dịch điôxyt lưu huỳnh  $\text{SO}_2$  trong 0,025% dung dịch fucxin) hoặc không tham gia phản ứng với bisunfit natri.

2- D-(+)-Glucô tồn tại dưới 2 dạng đồng phân: Một D-(+)-glucô tinh thể ( $t_{nc}=146^{\circ}\text{C}$ ) khi hoà tan vào trong nước lúc đầu có độ quay cực là  $[\alpha] = +112^{\circ}$  nhưng sau đó giảm dần xuống còn  $+52,7^{\circ}$ . Một D-(+)-glucô khác ( $t_{nc}=150^{\circ}$ ) khi tan trong nước có độ quay cực từ  $+19^{\circ}$  tăng dần lên đến  $+52,7^{\circ}$ . Đồng phân có độ quay cực cao người ta gọi là  $\alpha$ -D-(+)-glucô, và đồng phân có độ quay cực thấp gọi là  $\beta$ -D-(+)-glucô.

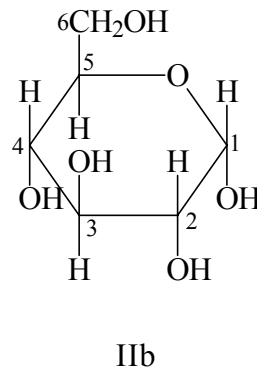
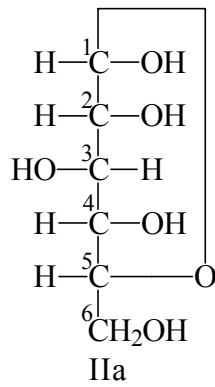
3- D-(+)-Glucô tạo thành 2 đồng phân mêtyl-D-glucôzit.

Ta biết rằng nếu andêhyt tác dụng với ancol có xúc tác là axit sẽ tạo thành hợp chất axêtal.

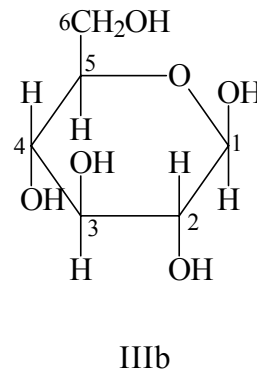
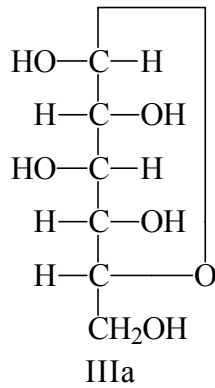
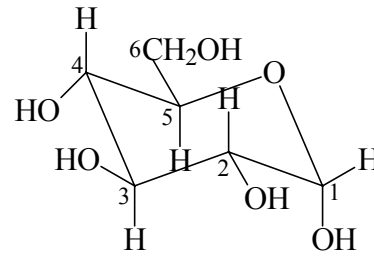


Thế nhưng khi cho D-(+)-glucô tác dụng với mêtanol và HCl đã không tạo thành axetal. Mặt khác hợp chất này không bị thủy phân với nước để tạo thành andêhyt và ancol như các hợp chất semiaxêtal. Ngoài ra mêtyl-D-glucôzit được tạo thành tồn tại dưới 2 dạng đồng phân: một đồng phân có nhiệt độ nóng chảy là  $165^{\circ}\text{C}$  với góc quay cực là  $+158^{\circ}$  và một đồng phân khác có nhiệt độ nóng chảy là  $107^{\circ}\text{C}$  với góc quay cực là  $-33^{\circ}$ . Người ta gọi đồng phân thứ nhất là mêtyl- $\alpha$ -D-glucôzit và đồng phân thứ 2 là mêtyl- $\beta$ -D-glucôzit.

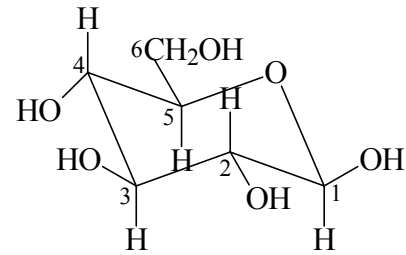
Tất cả những điều được đưa ra trên đây sẽ được giải thích một cách thích hợp nếu công nhận D-(+)-glucô có cấu dạng vòng.



( $\alpha$  -D-(+)-Glucô) IIc



( $\beta$  -D-(+)-Glucô) IIIc



D-(+)-Glucô có cấu tạo dạng vòng như IIa và IIIa, nếu viết chính xác hơn là IIb và IIIb còn nếu thật chính xác là IIc và IIIc.

D-(+)-Glucô chỉ có khả năng tạo thành hợp chất semiaxêtal bởi vì nhóm OH của  $C_1$  đã tương tác với nhóm OH của  $C_5$  tạo thành công thức vòng.

Tồn tại 2 công thức đồng phân của D-(+)-glucô được gây ra bởi cấu tạo vòng có thêm một nguyên tử cacbon bất đối xứng  $C^*_1$ . Sự khác nhau về cấu hình ở nguyên tử cacbon này đã dẫn đến tạo thành các đồng phân.

D-(+)-Glucô chỉ có thể tham gia một số phản ứng đặc trưng cho andêhyt nhưng không tham gia phản ứng Ship có thể giải thích rằng do sự tồn tại một lượng rất nhỏ (khoảng 0,5%) ở dạng andêhyt tự do như công thức I nên không đủ để tham gia các phản ứng cộng bisunfit hoặc phản ứng Ship.

## 15.8. DISACARIT.

Disacarit là những hợp chất tạo nên bởi 2 phân tử mônôsacarit. Dưới đây chúng ta sẽ xem xét một số disacarit quan trọng như: (+)-mantô (đường mạch nha), (+)-xenlôbiô, (+)-lactô (đường sữa), (+)-sacarô (đường mía và củ cải đường).

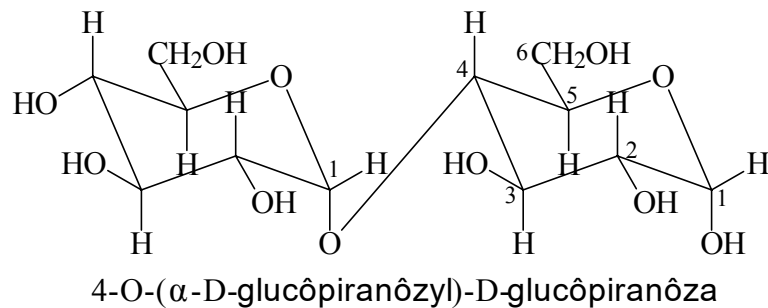
### 15.8.1. (+)-Mantô.

Đường mantô có thể điều chế bằng cách thủy phân tinh bột bởi dung dịch axit hoặc bằng phương pháp lên men trong rượu êtylic.



Công thức phân tử của mantô là  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Đường mantô tham gia các phản ứng với thuốc thử Tôlen, Fehling nên nó là đường khử hoá. Mantô tác dụng với phenylhydrazin tạo thành  $C_{12}H_{20}O_9$  ( $=NNHC_6H_5$ )<sub>2</sub> và bị oxy hoá bởi nước brom tạo thành axit mantôbinôic ( $C_{11}H_{21}O_{10}$ )COOH. Đường mantô cũng tồn tại dưới 2 dạng  $\alpha$  và  $\beta$  với  $[\alpha] = +168$  và  $+112$ .

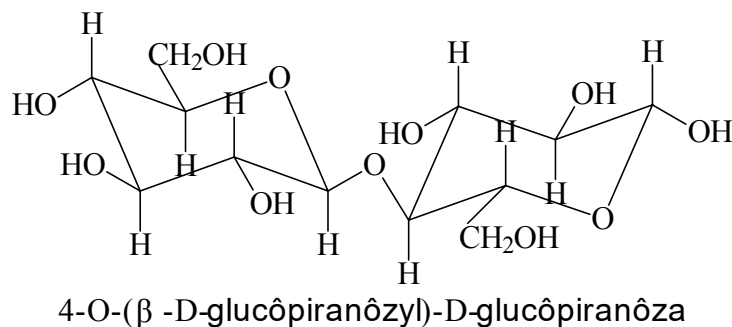
Tất cả các kết quả thu nhận được trên đây cho thấy rằng (+)-mantô có chứa một nhóm cacbonyl dưới dạng biaxetal hoạt động mạnh như trong các hợp chất mônôsacarit. Khi bị thủy phân bằng dung dịch axit hoặc bởi xúc tác men (+)-mantô chuyển hoá thành D-(+)-glucô. Do đó (+)-mantô được cấu tạo từ 2 gốc D-(+)-glucô và thuộc vào loại hợp chất glucôzit. Từ đó có thể suy ra (+)-mantô có cấu tạo sau đây:



### 15.8.2. Xenlôbiô.

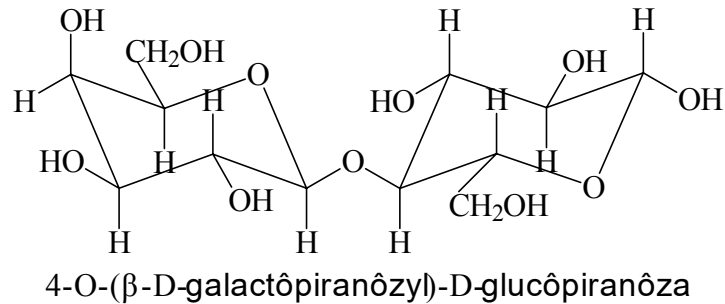
Xenlulô có công thức phân tử là  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Dưới tác dụng của axit sunfuric và anhydrit axêtic trong nhiều ngày sẽ xảy ra phản ứng axêtyl hoá và thủy phân tạo thành octaxetal (+)-xenlulô. Nếu thủy phân bằng kiềm sẽ thu được (+)-xenlôbiô.

Xenlôbiô có công thức phân tử là  $C_{12}H_{22}O_{11}$  thuộc loại đường khử hoá tương tự như (+)-mantô duy chỉ khác nhau một điểm là nó bị thủy phân bởi men emuxin chỉ có tác dụng thủy phân các liên kết  $\beta$ -glucôzit do đó có thể kết luận rằng các gốc D-glucô trong xenlôbiô kết hợp với nhau bởi liên kết  $\beta$ -glucôzit chứ không phải  $\alpha$ -glucôzit như trong mantô.



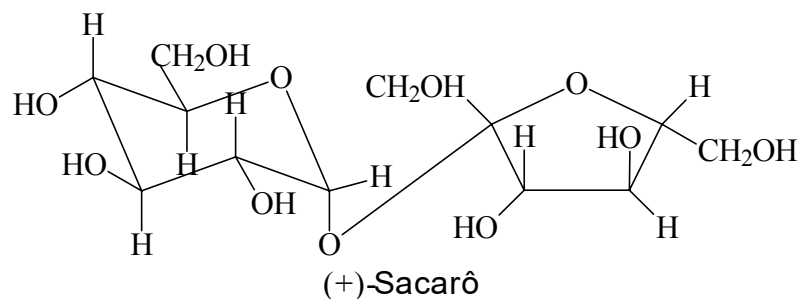
### 15.8.3. (+)-Lactô.

(+)-Lactô có trong thành phần của sữa khoảng 5%, có công thức phân tử  $C_{12}H_{22}O_{11}$  thuộc loại đường khử hoá. Khi bị thủy phân bởi axit từ (+)-lactô thu được D-(+)-lactô và D-(+)-galactô với lượng bằng nhau. Do đó (+)-lactô là một hợp chất glucôzit được tạo thành từ D-(+)-glucô và D-(+)-galactô.



#### 15.8.4. (+)- Sacarô.

(+)- Sacarô là đường kính thường dùng được sản xuất từ đường mía hay đường củ cải. (+)- Sacarô có công thức phân tử  $C_{12}H_{22}O_{11}$  thuộc loại đường không khử hoá – có nghĩa là nó không có nhóm andêhyt hoặc xêton tự do. Khi bị thủy phân bởi axit loãng hoặc men invertaza từ (+)- sacarô thu được D-(+)-glucô và D-(-)-fructô với lượng như nhau. Kết hợp với một số phương pháp phân tích vật lý khác nhau, người ta đã đi đến kết luận rằng (+)- sacarô là hợp chất β-D-fructôzit và α-D-glucôzit.



#### 15.9. POLYSACARIT.

Polysacarit là những hợp chất được tạo thành từ nhiều gốc mônô-sacarit. Tương tự như các hợp chất đisacarit, các gốc mônô-sacarit trong phân tử polysacarit kết hợp với nhau bằng liên kết glucôzit và các liên kết này bị phân huỷ trong các phản ứng thủy phân. Hai hợp chất quan trọng nhất của polysacarit trong tự nhiên là tinh bột và xenlulô. Chúng có công thức  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Đây là những hợp chất có ý nghĩa rất quan trọng đối với đời sống con người.

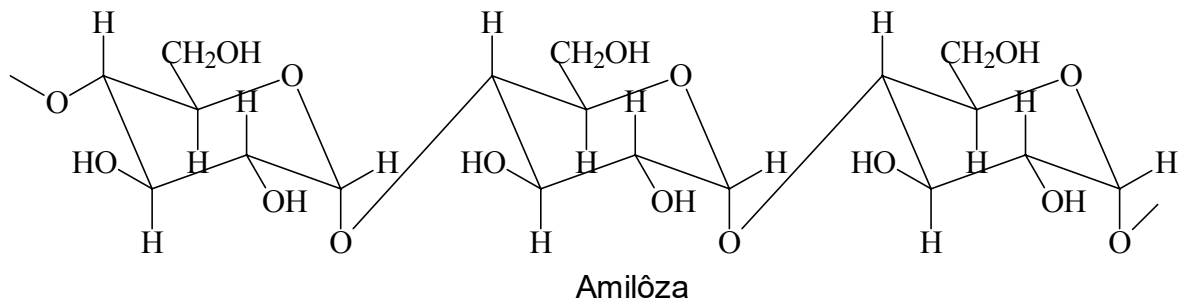
##### 15.9.1. Tinh bột.

Tinh bột chứa trong hạt và trong củ của thực vật. Ở dạng hạt, tinh bột không hoà tan trong nước lạnh. Khi bị phá huỷ lớp vỏ bọc bên ngoài và nghiền nhỏ, tinh bột có khả năng nở ra trong nước lạnh và tạo thành hệ phân tán keo. Trong nước nóng phần hoà tan của tinh bột keo

tụ lại với nhau tạo thành gen hồ keo. Thường thì tinh bột chứa khoảng 20% chất hoà tan trong nước gọi là amilôpectin. Cả 2 phần này đều có công thức  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Khi bị thủy phân bởi axit hoặc dưới tác dụng của men, tinh bột biến thành đectorin (hỗn hợp polysacarit có phân tử lượng thấp), (+)-mantô và cuối cùng tạo thành D-(+)-glucô. Cả amilôza lẫn amilôpectin đều được tạo thành từ gốc D-(+)-glucô nhưng chỉ khác nhau về số lượng và dạng phân tử.

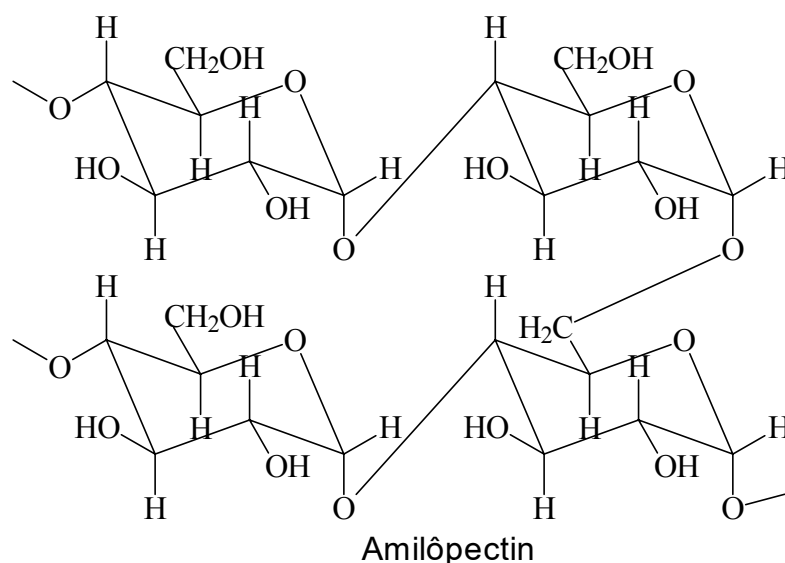
a. Cấu tạo của amilôza.

Khi bị thủy phân amilôza trước hết tạo thành hợp chất đisacarit (+)-mantô và sau đó tạo thành mônôsarit là D-(+)-glucô. Điều đó có nghĩa là amilôza được tạo thành từ một lượng lớn gốc D-(+)-glucô mà trong đó chúng kết hợp với nhau bằng liên kết  $\alpha$ -glucôzit thuộc nguyên tử cacbon  $C_1$  và  $C_4$



b. Cấu tạo của amilôpectin.

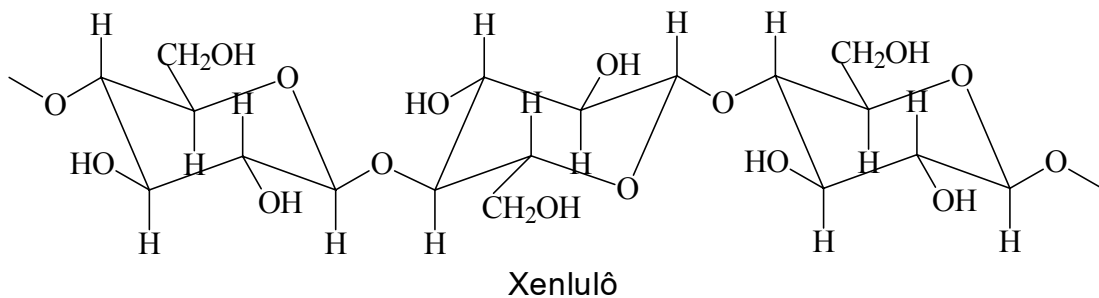
Amilôpectin khi bị thủy phân cho một sản phẩm duy nhất đisacarit là (+)-mantô. Do đó tương tự như amilôza, amilôpectin được tạo thành từ các gốc D-glucô nhưng có cấu tạo phức tạp hơn. Bằng các phương pháp phân tích vật lí hiện đại, người ta đã đi đến kết luận rằng: amilôpectin có cấu tạo phân nhánh chứa khoảng 20-25 gốc D-glucô. Các mạch nhánh này liên kết với nhau bằng nguyên tử ôxy thuộc  $C_1$  với nguyên tử cacbon  $C_6$ .



## 15.9.2. Xenlulô.

## a. Cấu tạo.

Xenlulô là thành phần chính của gỗ và các sợi tự nhiên như sợi bông, sợi gai, sợi đay... Xenlulô không tan trong nước. Nó là loại đường không khử hoá và có phân tử lượng rất lớn. Khi bị thủy phân hoàn toàn xenlulô cho một sản phẩm mônô-sacarit duy nhất là D-(+)-glucô. Do đó cho phép kết luận rằng xenlulô cũng tương tự như tinh bột được cấu tạo từ các gốc của D-glucô. Bằng các phương pháp phân tích hiện đại, người ta đã kết luận rằng khác với tinh bột, các liên kết glucôzit trong xenlulô là loại liên kết 1-4  $\beta$ .



## b. Các phản ứng của xenlulô.

Xenlulô bị thủy phân bởi axit vô cơ tạo thành (+)-glucô. Mặt khác nếu phân tử xenlulô chưa bị phá vỡ thì mỗi một đơn vị vòng có chứa 3 nhóm OH. Chính các nhóm này sẽ tham gia vào một số phản ứng.

## 1- Nitrat xenlulô.

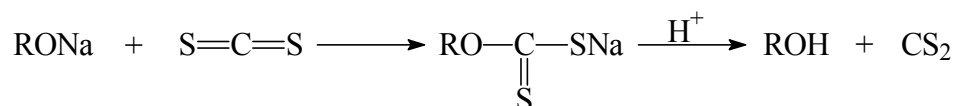
Xenlulô tương tự như các ancol có khả năng tham gia các phản ứng este hoá. Khi nó tác dụng với hỗn hợp axit nitric và sunfuric tạo thành nitrat xenlulô. Hợp chất này (khi cả 3 nhóm OH được thay thế bằng nhóm  $\text{ONO}_2$ ) được sử dụng làm thuốc súng. Hợp chất piroxililin (khi 2 nhóm OH của xenlulô bị thay thế bởi  $\text{ONO}_2$ ) được sử dụng sản xuất phim ảnh.

## 2- Axêtat xenlulô.

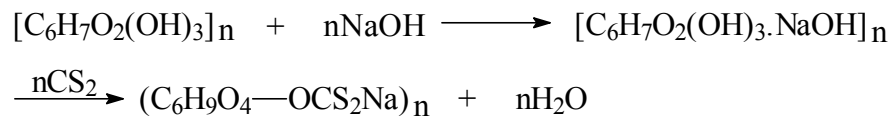
Dưới tác dụng của axetanđêhyt, axit axêtic và axit sunfuric xenlulô chuyển hoá thành trinitrat xenlulô. Các hợp chất axêtat xenlulô được sử dụng làm phim ảnh, làm sợi dệt vải (sợi axêtat, sợi tơ lụa axêtat).

## 3- Tơ lụa nhân tạo và xêlôfan.

Nếu cho ancol tác dụng với đionfua cacbon và dung dịch NaOH sẽ thu được hợp chất xantôgenat.



Xenlulô cũng tham gia phản ứng tương tự như ancol tạo thành hợp chất xantôgenat.



Dung dịch xantôgenat trong kiềm sau khi được dẫn qua bể chứa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và kéo thành sợi sẽ thu được tơ nhân tạo viscô. Nếu hoá dẻo xantôgenat bằng glyxêrin và cán thành các màn mỏng ta có màng xêlôfan.

## CÂU HỎI ÔN TẬP VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 15

15.1. Cho Glucôzơ tác dụng với  $\text{HIO}_4$  sẽ thu được những loại hợp chất nào.

15.2. Hoàn thành các sơ đồ phản ứng sau đây:



15.3. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất tạo thành khi cho D-(+)-galactôzơ tác dụng với:

a. Hydroxylamin

b. Dung dịch nước Brôm

c.  $\text{HNO}_3$

d.  $\text{HIO}_4$

e.  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$

f.  $\text{NaBH}_4$

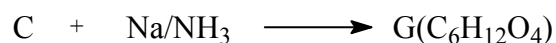
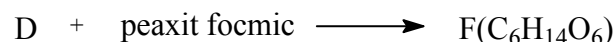
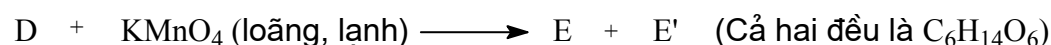
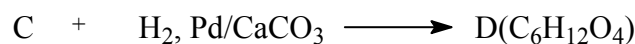
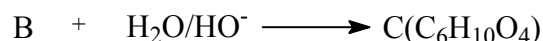
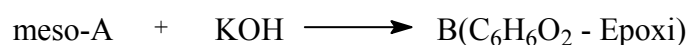
g. Phenyl hydroxylamin

h.  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

i.  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$  tiếp theo dimetyl sunfat/ $\text{NaOH}$

j. Dung dịch nước Brôm tiếp theo  $\text{CaCO}_3$ , tiếp theo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$

15.4. Thực hiện sơ đồ chuyển hóa sau:



15.5. Salixin ( $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7$ ), có trong loại cây Salix, bị thủy phân bởi men Emuxin tạo thành D-glucôzơ và Saligenin ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ ). Salixin không có phản ứng với thuốc thử Tollen, khi bị oxi hóa bởi  $\text{CH}_3\text{COOH}$  tạo thành một hợp chất mà khi thủy phân hợp chất này thu được D-glucôzơ và Anhydrit Salixilic. Metyl hóa Salixin thu được pentametyl Salixin, khi thủy phân hợp chất này tạo ra sản phẩm 2,3,4,6-tetra-O-metyl-D-glucôzơ. Xác định công thức cấu tạo của Salixin.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO CỦA BÀI TẬP CHƯƠNG 15

[1]. Ngô thị Thuận, Bài tập hóa học hữu cơ (2008), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.

[2]. Thái Doãn Tĩnh, Bài tập cơ sở hóa học hữu cơ (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.

## AMINÔAXÍT VÀ PRÔTIT.

## 16.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM MỞ ĐẦU.

Tên gọi prôtit bắt nguồn từ tiếng Latinh proteios có nghĩa là thứ nhất. Tên gọi như thế có nghĩa rất thích hợp bởi vì trong tất cả các hợp chất hóa học prôtit là hợp chất quan trọng bậc nhất để tạo thành sự sống. Prôtit không chỉ là thành phần cơ bản để cấu tạo nên các cơ quan mà nó còn là nguồn cung cấp mọi nhu cầu cần thiết cho các hoạt động của sự sống.

Dưới quan điểm hoá học, prôtit là hợp chất cao phân tử-polyamit được tạo thành từ các mônôme  $\alpha$ -aminôaxít. Trong thành phần của một phân tử prôtit có thể có hàng trăm hoặc hàng ngàn gốc aminôaxít. Cho đến nay người ta mới biết được khoảng trên 20 loại aminôaxít khác nhau. Những sự tổ hợp của các aminôaxít này rất đa dạng và phong phú và là cơ sở để tạo nên các cơ quan khác nhau của động vật. Để duy trì sự sống và sự phát triển, trong các cơ thể của động vật có tới hàng ngàn loại prôtit khác nhau, mặt khác đối với những loại động vật nhất định có các đặc trưng của nó.

## A. AMINÔAXÍT.

## 16.2. CẤU TẠO CỦA AMINÔAXÍT.

Trong bảng dưới đây là công thức cấu tạo và tên gọi của 26 loại aminôaxít ó trong prôtit. Một số aminôaxít có đánh dấu \* là những hợp chất cơ thể không tổng hợp được từ các chất lấy từ thức ăn.

Tất cả các aminôaxít đều là những  $\alpha$ -aminôcacbôxylic axít. Trong 2 trường hợp prôlin và ôxyprôlin nhóm aminô tham gia tạo thành vòng pirôliđin. Trong một số trường hợp aminôaxít còn chứa thêm một nhóm cacbôxyl thứ 2 (ví dụ như acparagic hay glutamic axít) hoặc nhóm cacbônyl như acogin. Loại aminôaxít này được gọi là aminôaxít axít. Một số aminôaxít có chứa nhóm bazơ như lizin, arginin, gisticđin được gọi là aminôaxít bazơ.

## 16.3. AMINÔAXÍT TƯƠNG TỰ NHƯ CÁC ION LƯỠNG CỰC.

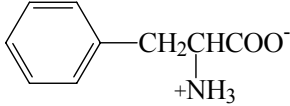
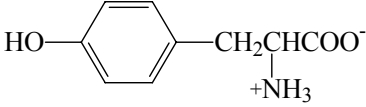
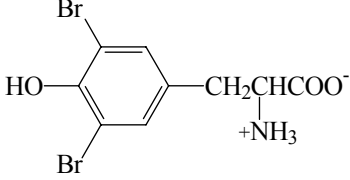
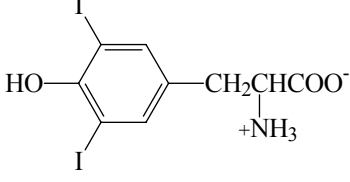
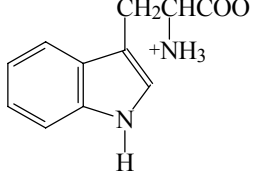
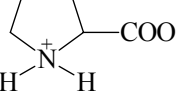
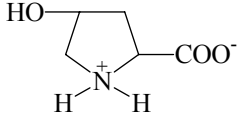
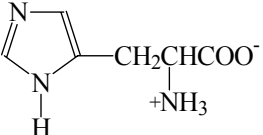
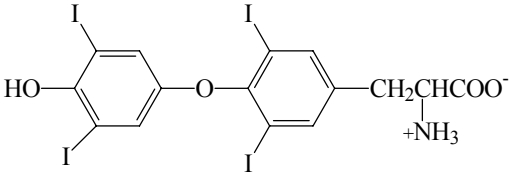
Thường thì các aminôaxít được biểu diễn là những hợp chất có chứa nhóm aminô và nhóm cacbôxyl  $H_2NCHRCOOH$  nhưng trong thực tế một số tính chất hoá lí của nó không phản ánh phù hợp với công thức cấu tạo này.

Bảng một số aminôaxit quan trọng của prôtit.

Tên gọi	Viết tắt	Công thức
Glyxin	Gly	$H_3N^+CH_2COO^-$

(+)-Alanin	Ala	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOO}^- \\   \\ +\text{NH}_3 \end{array}$
(+)-Valin	Val*	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}-\text{COO}^- \\   \\ +\text{NH}_3 \end{array}$
(-)-Leixin	Leu*	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHCOO}^- \\   \\ +\text{NH}_3 \end{array}$
(+)-Izôleixin	Ile*	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHCOO}^- \\   \\ +\text{NH}_3 \end{array}$
(+)-Asparagic axít	Asp	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2\text{CHCOO}^- \\   \\ +\text{NH}_3 \end{array}$
(-)-Aspagin	Asp-NH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CHCOO}^- \\   \\ +\text{NH}_3 \end{array}$
(+)-Glutamic axít	Glu	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CHCOO}^- \\   \\ +\text{NH}_3 \end{array}$
(+)-Glutamin	Glu-NH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CHCOO}^- \\   \\ +\text{NH}_3 \end{array}$
(+)-Lizin	Lys*	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCOO}^- \\   \\ +\text{NH}_3 \end{array}$
(-)-Ôxilizin	Oly	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCOO}^- \\   \quad   \\ \text{OH} \quad +\text{NH}_3 \end{array}$
(+)-Arginin	Arg*	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCOO}^- \\    \quad   \\ +\text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$
(-)-Serin	Ser	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CHCOO}^- \\   \\ +\text{NH}_3 \end{array}$
(-)-Treonin	Tre*	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{CHCOO}^- \\   \quad   \\ \text{OH} \quad +\text{NH}_3 \end{array}$
(-)-Cystein	Cys	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CHCOO}^- \\   \\ +\text{NH}_3 \end{array}$
(-)-Cystin		$\begin{array}{c} ^-\text{OOCCH}(\text{NH}_3^+)\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^- \end{array}$
(-)-Metionin	Met	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHCOO}^- \\   \\ +\text{NH}_3 \end{array}$



(-)-Phenylalanin	Phe*	
(-)-Tyrozin	Tyr	
(+)-3,5-đibrômtyrôzin		
(+)-3,5-điiôđtyrôzin		
(-)-Tryptophan	Try*	
(-)-Prolin	Pro	
(-)-Ôxiprolin	Opr	
(-)-Histôđin	His	
(+)-Tyroxin		

1- Khác với amin và axit cacbôxylic các aminôaxít là những hợp chất tồn tại dưới những tinh thể không bay hơi và nóng chảy ở nhiệt độ rất cao cùng với sự phân huỷ.

2- Các aminôaxít không tan trong các dung môi không phân cực như ete, ete dầu hoả, benzen nhưng lại tan tốt trong nước.

3- Dung dịch nước của aminôaxít có mômen lưỡng cực rất cao.

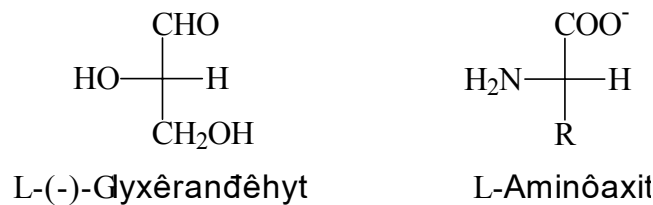
4- Các hằng số axit và bazơ của các nhóm  $-COOH$  và  $-NH_2$  của aminôaxít rất nhỏ so với các axit cacbôxylic và amin tương ứng.



aminôaxít nhất định không bị dịch chuyển bởi tác dụng của điện trường được gọi là điểm đẳng điện của aminôaxít đó.

### 16.5. CẤU HÌNH CỦA AMINÔAXÍT THIÊN NHIÊN.

Như ta đã biết các aminôaxít đều có chứa ít nhất một nguyên tử cacbon bất đối xứng (trừ glyxin). Quá trình nghiên cứu hoá lập thể của các aminôaxít thiên nhiên đã chỉ ra rằng chúng có cùng một loại cấu hình và cấu hình đó giống như cấu hình L-(-)-glyxêrandêhyt.

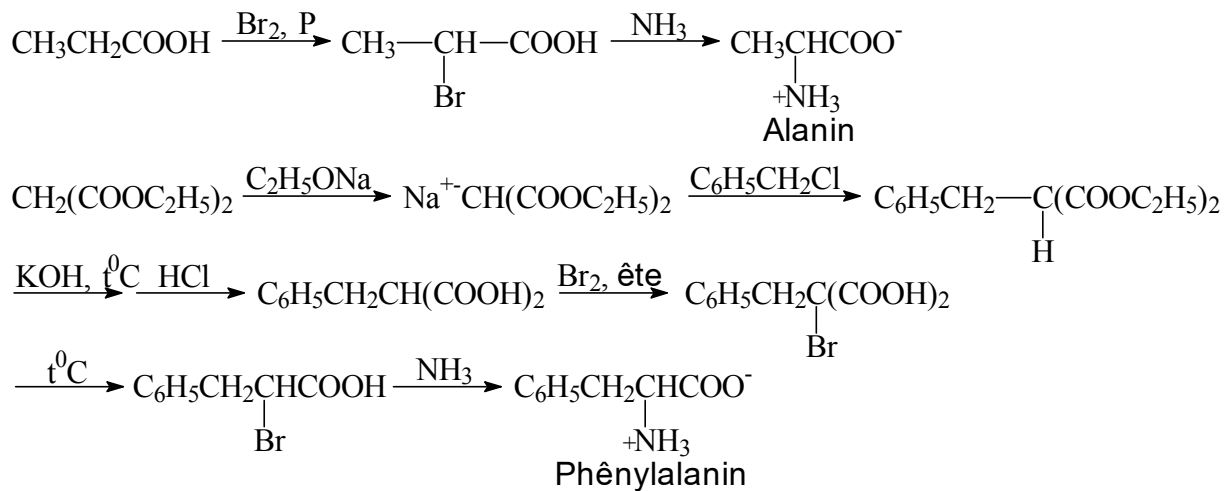


### 16.6. TỔNG HỢP CÁC AMINÔAXÍT.

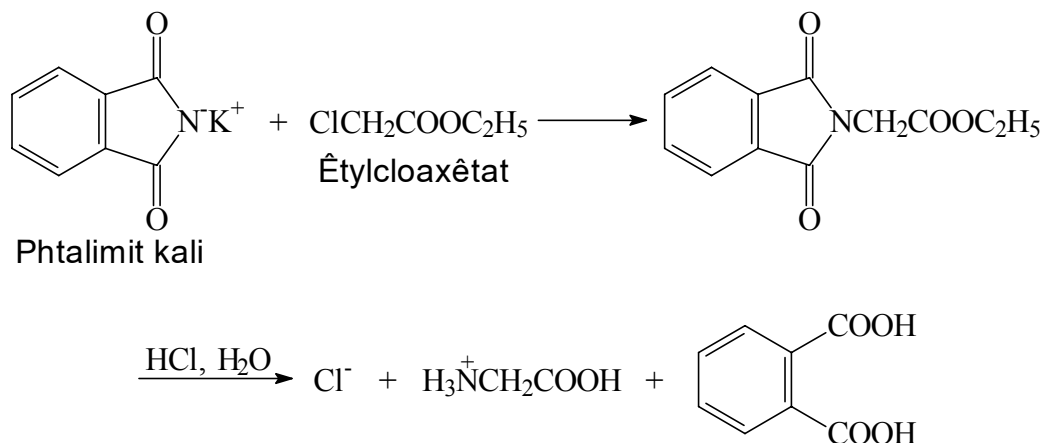
Phương pháp quan trọng nhất để tổng hợp các aminôaxít là amin hoá các  $\alpha$ -halogenaxít sau đây:

1- Phản ứng amin hoá trực tiếp  $\alpha$ -clo và  $\alpha$ -brômccacboxylic axít.

Ví dụ:



2- Tổng hợp Gabrien.



## 16.7. CÁC PHẢN ỨNG CỦA AMINÔAXÍT.

Phản ứng của aminôaxít nhìn chung là những phản ứng của các hợp chất chứa nhóm aminô và nhóm cacbonyl.

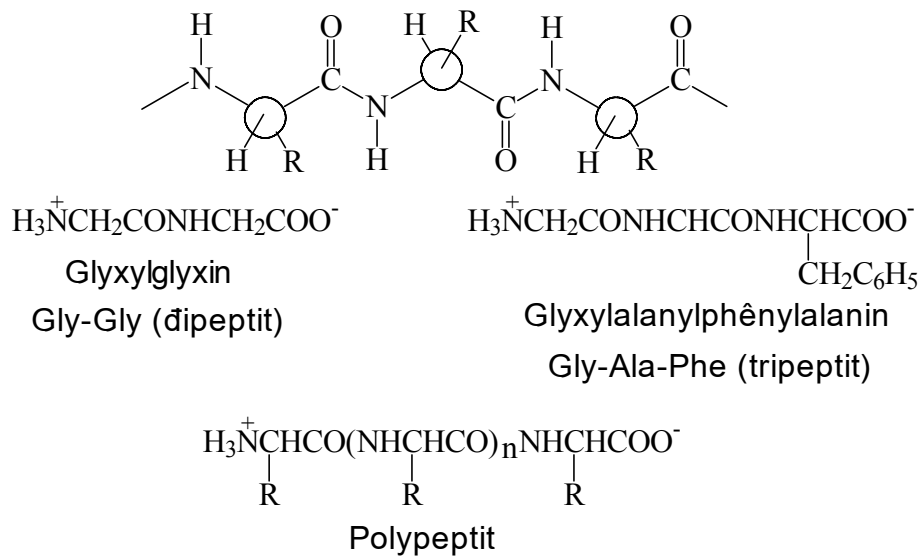
## B. PEPTIT.

## 16.8. ĐỊNH NGHĨA, PHÂN LOẠI VÀ CẤU TẠO.

Peptit là những hợp chất amit được tạo thành do kết quả phản ứng của nhóm aminô và nhóm cacbonyl của các aminôaxít với nhau. Nhóm amit  $-NHCO-$  trong các hợp chất này thường được gọi là liên kết peptit. Các hợp chất peptit được phân loại thành mônôpeptit, đipeptit, tripeptit...cho đến polypeptit phụ thuộc vào số lượng nhỏ hơn 10.000 thì gọi là polypeptit, còn nếu lớn hơn 10.000 thì gọi là prôtít.

Khi viết các công thức của các peptit để thuận tiện người ta thường dùng các kí hiệu viết tắt của các aminôaxít trong đó nhóm aminô được quy định viết ở phía bên trái và nhóm cacboxyl tự do ở bên phải.

Ví dụ:



Các phương pháp phân tích hoá lí và rengen cho thấy rằng tất cả các nhóm amit đều nằm trong một mặt phẳng-tức là nhóm cacbonyl nguyên tử nitơ và các liên kết của các nhóm này nằm trong một mặt phẳng.

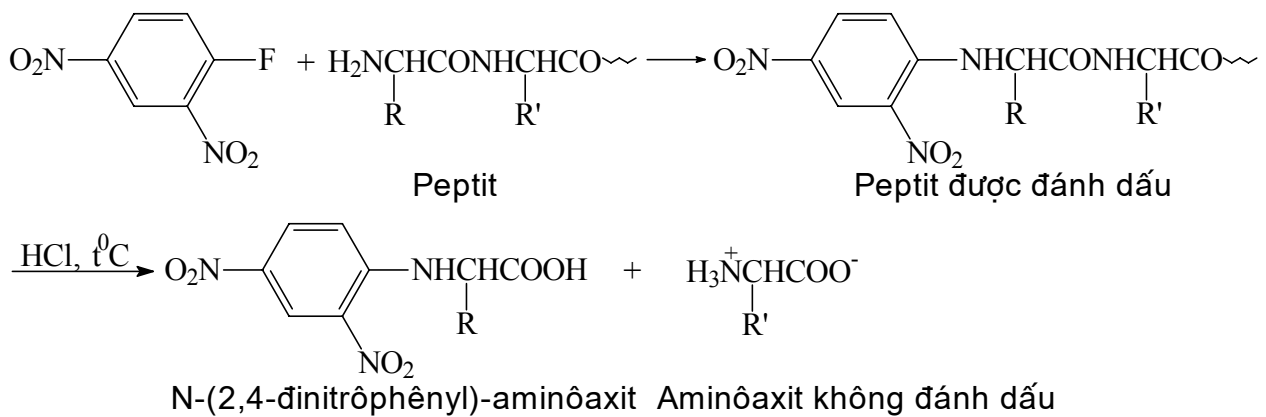
## 16.9. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CẤU TẠO CỦA PEPTIT.

Để xác định cấu tạo của một hợp chất peptit đã cho cần phải:

- 1- Xác định những aminôaxít nào có trong thành phần phân tử của peptit.
- 2- Có bao nhiêu loại aminôaxít và số lượng mỗi loại là bao nhiêu trong phân tử của peptit.
- 3- Cách thức tạo liên kết của các aminôaxít trong phân tử peptit.

Hợp chất peptit trước hết được thuỷ phân bằng axit (không thuỷ phân bằng bazơ vì sản phẩm tạo thành sẽ bị racemic hoá) và sau đó xác định khối lượng của mỗi loại aminôaxít tạo thành sau phản ứng. Phương pháp tốt nhất hiện nay thường được dùng để tách các aminôaxít là sắc kí. Xác định được số lượng của mỗi loại axit ta có thể tính được số mol của chúng và từ đó suy ra tỷ lệ của các aminôaxít có trong phân tử peptit-tức là xác định được công thức phân tử tổng quát. Sau đó xác định phân tử lượng của phân tử peptit bằng phương pháp vật lí như đo áp suất thẩm thấu, nhiễu xạ rêngen... và suy ra công thức phân tử của peptit.

Để xác định cách thức tạo liên kết của các aminôaxít trong phân tử peptit, người ta sử dụng kết hợp 2 phương pháp: xác định nhóm cuối mạch và thuỷ phân từng phần. Có nhiều phương pháp để xác định nhóm cuối mạch của peptit. Ví dụ phương pháp của Sendrer sử dụng thành công bằng cách dùng hợp chất 2,4-đinitrôbenzen như sau:



Sau khi tách được N-(2,4-đinitrôphenyl)-aminôaxít, tiếp tục tách riêng các aminôaxít và qua đó nhận xét, kết luận về sự tạo liên kết của chúng với nhau.

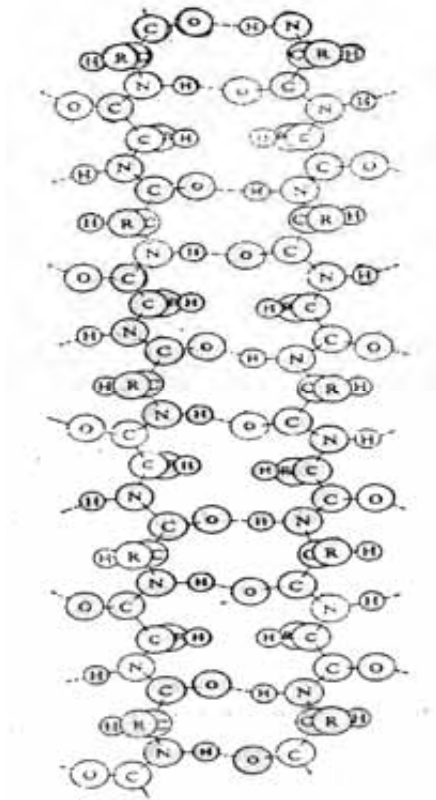
#### 16.10. TỔNG HỢP CÁC PEPTIT.

Phương pháp polyme hoá các aminôaxít để tạo thành polypeptit với phân tử lượng cao có ý nghĩa trong công nghiệp và đời sống. Nhưng để điều chế các peptit có cấu trúc tương tự như peptit tự nhiên thì phương pháp này không thích hợp. Do đó người ta tiến hành điều chế các peptit bằng một số phương pháp khác. Vấn đề có tính chất quyết định được đặt ra là phải bảo vệ các nhóm aminô trong quá trình tổng hợp. Phải làm sao cho sự kết hợp của nhóm cacbôxyl của phân tử aminôaxít này với nhóm aminô của phân tử aminôaxít kia không xảy ra sự phản ứng giữa các nhóm cacbôxyl và aminô của cùng một phân tử aminôaxít. Ví dụ phải làm sao cho khi điều chế glyxylalanin thì không xảy ra phản ứng tạo thành glyxylglynin. Điều đó có thể điều chỉnh được nếu đưa thêm vào nhóm aminô một nhóm chức khác có tác dụng làm cho khả năng phản ứng của nhóm aminô giảm đi.

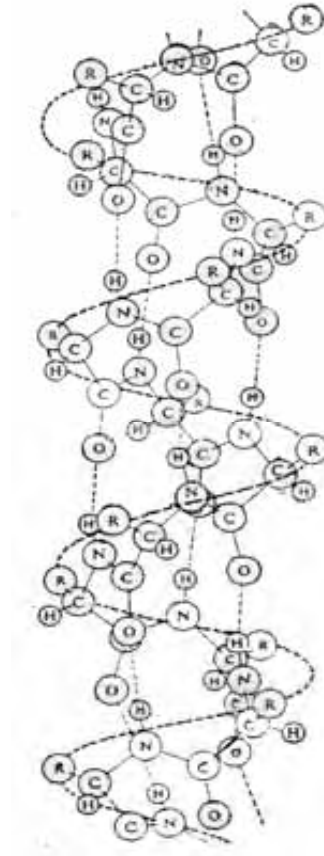
Ví dụ:







Dạng lá



Dạng xoắn



## CÂU HỎI ÔN TẬP VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 16

16.1. a. Khái niệm về aminoaxit.

b. Phân loại aminoaxit. Giải thích aminoaxit thay thế và không thay thế.

16.2. Trong dung dịch axit mạnh, aminoaxit có hai nhóm axit:  $\text{NH}_3^+$  và  $\text{COOH}$

a. Nhóm nào có tính axit cao hơn.

b. Nhóm nào ưu tiên cho proton khi thêm kiềm vào dung dịch. Hợp chất nào tạo thành.

16.3. Trong dung dịch kiềm mạnh, aminoaxit tồn tại ở dạng  $\text{NH}_2^-$  và  $\text{COO}^-$ .

a. Nhóm nào có tính bazơ mạnh hơn.

b. Khi thêm axit, nhóm nào ưu tiên proton hóa. Hợp chất nào tạo thành.

16.4. Hợp chất A có công thức phân tử  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  phản ứng với  $\text{HNO}_2$  giải phóng  $\text{N}_2$ , phản ứng với etanol/ $\text{HCl}$  cho hợp chất  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ . Khi đun nóng A cho B có công thức phân tử  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . Xác định công thức cấu tạo của A, viết các phương trình phản ứng xảy ra và gọi tên B.

16.5. Viết công thức cấu tạo của các aminoaxit có công thức phân tử  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$ . Gọi tên và chỉ rõ đồng phân quang học.

16.6. Viết phương trình phản ứng tổng hợp:

a. Leuxin từ rượu isobutylic

b. Lysin từ 1,4-dibrombutan

c. Prolin từ axit adipic

16.7. Hợp chất A có công thức phân tử  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , tan được trong cả axit và kiềm, tác dụng với etanol tạo thành chất  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2$ . Khi đun nóng A sẽ giải phóng  $\text{NH}_3$  và chuyển thành chất B mà khi oxi hóa sẽ tạo thành axeton và axit oxalic. Xác định công thức cấu tạo của A.

16.8. Hai chất đồng phân A và B có công thức phân tử  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , đều tan trong axit và kiềm. Khi cho A và B tác dụng  $\text{HNO}_2$  cho hai hợp chất A' và B' có công thức phân tử  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ , khi đun nóng A' và B' với axit sunfuric đặc tạo thành C có công thức phân tử  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$  rồi oxi hóa tiếp cho axit terephthalic và  $\text{CO}_2$ . Xác định công thức cấu tạo của A và B.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO CỦA BÀI TẬP CHƯƠNG 16

[1]. **Ngô thị Thuận**, *Bài tập hóa học hữu cơ* (2008), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.

[2]. **Thái Doãn Tĩnh**, *Bài tập cơ sở hóa học hữu cơ* (2005), Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.