

www.mientayvn.com

Dịch tiếng anh chuyên ngành khoa học tự nhiên và kỹ thuật.

Dịch các bài giảng trong chương trình học liệu mở của học viện MIT, Yale.

Tìm và dịch tài liệu phục vụ cho sinh viên làm seminar, luận văn.

Tại sao mọi thứ đều miễn phí và chuyên nghiệp ???

Trao i tr c tuy n t i:

www.mientayvn.com/chat_box_hoa.html

TRƯỜNG ĐẠI HỌC
DÂN LẬP HẢI PHÒNG

THƯ VIỆN

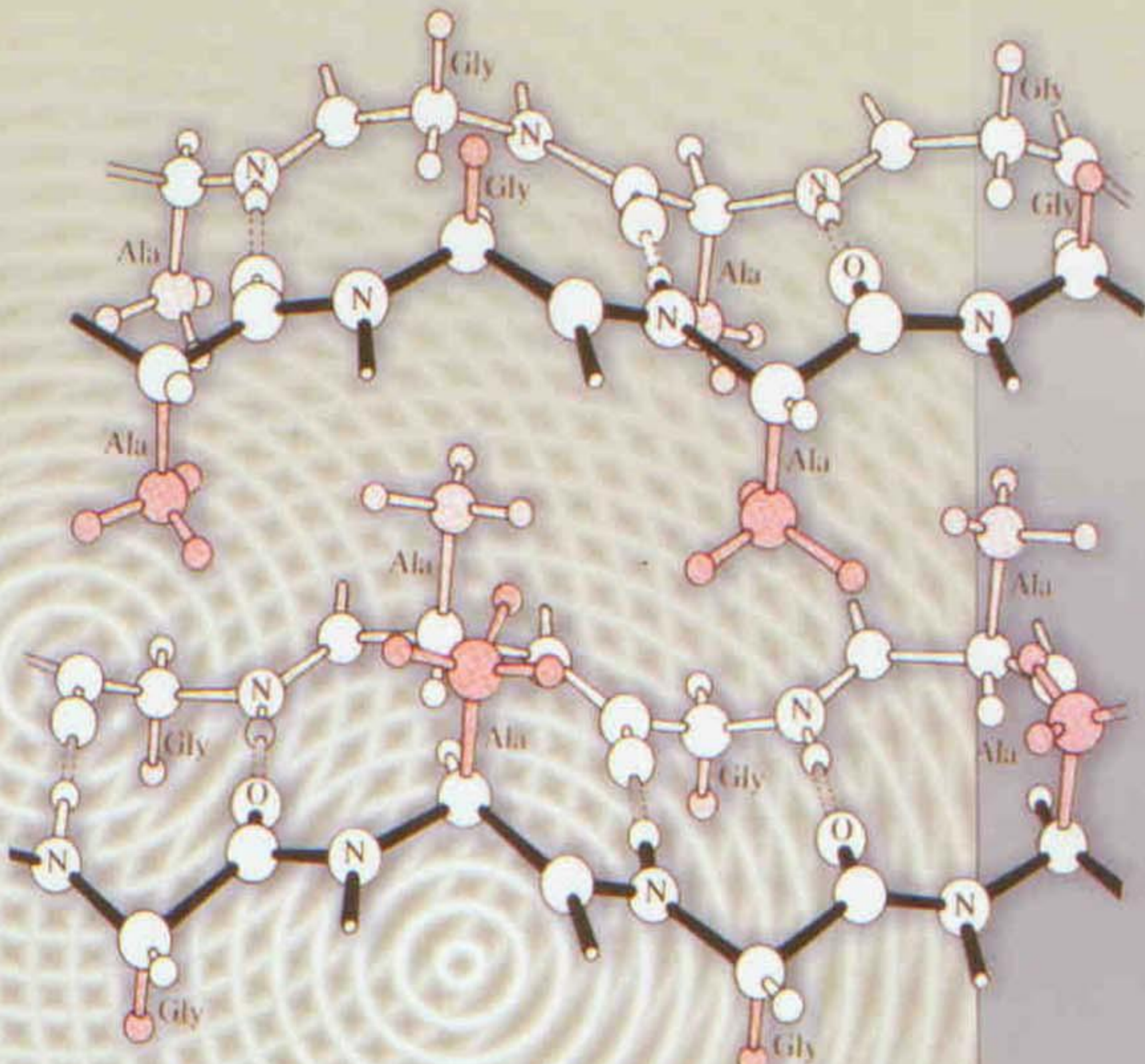
547

TH 103 D

PGS. TS. THÁI DOÃN TÌNH

CƠ SỞ Hoá học hữu cơ

TẬP 3



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT



PGS. TS. THÁI DOÃN TÌNH

CƠ SỞ HOÁ HỌC H

87131AD

TẬP 3

THU VIỆN

ĐH. DÂN LẬP - HP

KÝ HIỆU:

SỐ:

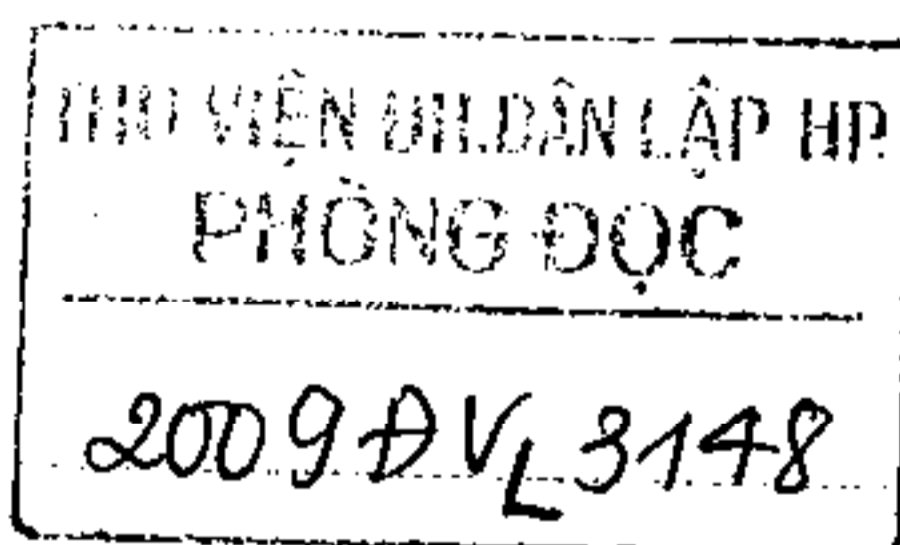
PGS. TS. THÁI DOẢN TỈNH

CƠ SỞ HÓA HỌC HỮU CƠ

TẬP 3

(In lần thứ hai)

(Giáo trình dùng cho sinh viên, học viên cao học, nghiên cứu sinh ngành Hóa học, Công nghệ Hóa học, Sinh học, Công nghệ sinh học, Y học, Dược học, Môi trường... thuộc các hệ đào tạo)



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Bộ sách "Cơ sở hóa học hữu cơ" được biên soạn theo chương trình đào tạo môn hóa học hữu cơ cơ bản ở hệ đại học và hệ cao học trong nhiều năm giảng dạy ở Đại học Sư phạm (Hà Nội).

Bộ sách trình bày những kiến thức cơ bản về danh pháp, phương pháp tổng hợp, cấu trúc, tính chất vật lý và hóa học của các hợp chất hidrocarbon, các hợp chất đơn chức, các hợp chất đa chức, hợp chất tạp chức, hợp chất thiên nhiên và hợp chất cao phân tử.

Nội dung bộ sách được trình bày trong 18 chương và chia làm ba tập:

- Tập 1: Chương 1 đến Chương 7
- Tập 2: Chương 8 đến Chương 12
- Tập 3: Chương 13 đến Chương 18

Bộ sách có thể làm giáo trình học tập cho sinh viên các trường đại học, cho hệ cao học; làm tài liệu tham khảo cho các giáo viên phổ thông, các học sinh chuyên hóa, các cán bộ giảng dạy ở bậc đại học và các nghiên cứu sinh, các cán bộ nghiên cứu về hóa hữu cơ.

Chắc rằng, bộ sách còn có những chỗ chưa được hài lòng bạn đọc, chúng tôi mong nhận được những đóng góp ý kiến để nội dung sách được hoàn thiện hơn.

Tác giả

MỤC LỤC

Lời nói đầu	3
-------------	---

Chương 13. Hợp chất nitơ

13.1. Hợp chất nitrozo	16
13.1.1. Phương pháp tổng hợp	16
13.1.2. Tính chất	16
13.2. Hợp chất nitro	17
13.2.1. Phương pháp tổng hợp	18
13.2.2. Tính chất	18
13.3. Hợp chất isoxyanat và điiisoxyanat	24
13.3.1. Phương pháp tổng hợp	24
13.3.2. Tính chất	24
1. Tác dụng với nước	25
2. Tác dụng với ancol	25
3. Tác dụng với amin	26
13.4. Hợp chất azit	26
13.4.1. Phương pháp tổng hợp	26
13.4.2. Tính chất của azit	27
1. Phản ứng khử azit	27
2. Phản ứng phân hủy các ankylazit	27
3. Phản ứng phân hủy các axylazit	28
13.5. Hợp chất diazo	29
13.5.1. Phương pháp tổng hợp	29
13.5.2. Tính chất của hợp chất diazo	30
1. Tác dụng với axit	30
2. Tác dụng với cloruaaxit hay anhidrit axit	30
3. Tác dụng với xeton	31
4. Phản ứng phân hủy hợp chất diazo	31
5. Tác dụng với anken	31
13.6. Amin	32
13.6.1. Danh pháp	32
13.6.2. Phương pháp tổng hợp	34
1. Ankyli hóa trực tiếp amoniac hay amin	34
2. Phản ứng Gabriel (phản ứng ankyli hóa gián tiếp)	35
3. Phản ứng thoái phân Hofmann	35
4. Phản ứng khử	36
a) Khử hợp chất nitro	36

b) Khử hợp chất nitrin	37
c) Khử oxim	38
d) Khử amit	38
e) Khử imin	39
13.6.3. Tính chất vật lý	41
13.6.4. Cấu trúc của amin	43
13.6.5. Tính chất hóa học	44
1. Tính bazơ	44
2. Sự tạo muối	49
3. Phản ứng của hiđro của N-H	50
4. Phản ứng tạo thành isonitrin	51
5. Tác dụng với SOCl_2	51
6. Halogen hóa amin	52
7. Tác dụng với SF_4	52
8. Tác dụng với axit nitơ	52
9. Phản ứng oxi hóa	54
10. Phản ứng thế vào nhân benzen của amin thơm	56
a) Phản ứng halogen hóa	56
b) Phản ứng nitro hóa	57
c) Phản ứng axyl hóa	58
d) Phản ứng Vilsmeier	58
e) Phản ứng sunfo hóa	59
f) Phản ứng sunfoclo hóa	60
11. Phản ứng đặc trưng xác định amin	61
13.7. Hợp chất amoni bậc bốn	62
13.7.1. Phản ứng tách của hợp chất amoni bậc bốn	63
13.7.2. Xúc tác chuyển pha	66
13.8. Muối diazoni	67
13.8.1. Cấu trúc của cation diazoni	68
13.8.2. Cân bằng axit - bazơ của ion diazoni	69
13.8.3. Tính chất của muối diazoni	70
1. Phản ứng tách N_2	70
a) Phản ứng tạo thành phenol	70
b) Phản ứng tạo thành Ar-I	71
c) Phản ứng tạo thành thiophenol Ar-SH	71
d) Phản ứng tạo thành Ar-F (phản ứng Schiemann)	72
e) Phản ứng tạo thành Ar- NO_2 (phản ứng Gatterman)	72
f) Phản ứng Sandmeyer	73
g) Phản ứng thế N_2 bằng H	74
h) Phản ứng aryl hóa (phản ứng Gomberg-Bachmann)	76
2. Phản ứng tiếp vĩ azo	78
a) Phản ứng với anilin	78
b) Phản ứng với phenol và dẫn xuất	81
13.9. Amin không no - enamín và azometyl	81

13.10. Diamin	85
13.10.1. Phương pháp tổng hợp	85
13.10.2. Tính chất	86
13.11. Chất màu	88
13.11.1. Quan niệm và cấu trúc chất màu	88
13.11.2. Chất màu tự nhiên	90
13.11.3. Phẩm nhuộm	92
13.12. Tổng hợp hữu cơ	96
13.12.1. Cấu trúc bộ khung mạch cacbon	96
a) Tầng một cacbon	96
b) Tầng hai cacbon	96
c) Tầng mạch cacbon	97
d) Tầng mạch cacbon chứa nối ba	97
e) Tầng mạch cacbon chứa nối đôi	97
13.12.2. Nhóm chức	97
a) Đưa nhóm chức vào phân tử	97
b) Loại bỏ nhóm chức	97
c) Chuyển hóa nhóm chức	98
13.12.3. Kiểm chứng về hóa học lập thể	98
a) Phản ứng thế S_N^2	98
b) Hidro hóa xúc tác ankyt	98
c) Khử bằng Na trong NH_3	98
d) Oxi hóa anken bằng tetroxit osmi	98
e) Cộng halogen vào anken	98
f) Tách lưỡng phân tử	99
g) Hidro bo hóa	99
h) Epoxy hóa anken	99
i) Mở vòng epoxit	99
k) Cộng cacben	99
13.12.4. Nhóm bảo vệ	99
13.12.5. Lập sơ đồ tổng hợp	100

Chương 14. Hợp chất dị vòng

14.1. Hợp chất dị vòng không thơm	103
14.1.1. Danh pháp	103
14.1.2. Phương pháp tổng hợp	105
14.1.3. Tính chất của dị vòng không thơm	106
14.2. Hợp chất dị vòng thơm	107
14.2.1. Dị vòng năm cạnh	107
1. Phương pháp tổng hợp	108
2. Tính chất vật lý	109
3. Cấu trúc của furan, pyrol và thiophen	110
4. Tính chất hóa học	113
a) Tính axit	113

b) Tính bazơ	114
c) Phản ứng thế electrophin S_E	114
d) Phản ứng khử	118
e) Phản ứng thủy phân	119
f) Phản ứng chuyển hóa giữa các dị tố	119
g) Phản ứng cộng	120
14.2.2. Hợp chất dị vòng năm cạnh ngưng tụ	121
1. Danh pháp và cấu trúc	121
2. Phương pháp tổng hợp	122
3. Tính chất	123
14.2.3. Hợp chất dị vòng năm cạnh hai dị tố - azol	126
1. Phương pháp tổng hợp	126
a) Hợp chất 1,2-oxazol được điều chế từ phản ứng của hidrazin hay hydroxylamin với 1,3-dicacbonyl	126
b) Hợp chất 1,2-oxazol được điều chế từ phản ứng vòng hóa của nitrit với axetylen	127
c) Hợp chất 1,3-azol được tổng hợp bằng cách loại nước của 1,4-dicacbonyl	128
2. Tính chất vật lý	129
3. Cấu trúc của azol	130
4. Tính chất hóa học	131
14.2.4. Hợp chất dị vòng sáu cạnh - pyridin	133
1. Phương pháp tổng hợp	133
2. Tính chất vật lý của pyridin	134
3. Cấu trúc của pyridin	135
4. Tính chất hóa học	136
a) Tính bazơ của pyridin	136
b) Phản ứng thế electrophin	136
c) Phản ứng thế nucleophin	138
d) Phản ứng khử	140
e) Phản ứng oxi hóa	141
f) Phản ứng của gốc ankyl của ankylpyridin	141
14.2.5. Hợp chất dị vòng sáu cạnh ngưng tụ	142
1. Phương pháp tổng hợp	142
a) Phương pháp tổng hợp Skraup	142
b) Phản ứng Dobner - Miller	143
c) Phản ứng Friedlander	143
d) Phản ứng Bischler - Napieralaki	144
2. Tính chất hóa học	144
a) Phản ứng thế electrophin	145
b) Phản ứng thế nucleophin	146
c) Phản ứng khử	146
d) Phản ứng oxi hóa	146

14.2.6. Hợp chất dị vòng sáu cạnh hai dị tố	146
1. Phương pháp tổng hợp	148
2. Tính chất hóa học	149
14.2.7. Tính chất đặc trưng của hợp chất dị vòng	151
14.3. Pyron	152
14.3.1. Phương pháp tổng hợp	152
1. Tổng hợp α -pyron	152
2. Tổng hợp γ -pyron	153
14.3.2. Tính chất của pyron	153
14.4. Ancaloit	156
14.4.1. Ancaloit có dị vòng năm cạnh, một nitơ	156
14.4.2. Dị vòng năm cạnh, hai nitơ	156
14.4.3. Ancaloit dị vòng sáu cạnh, một nitơ	156
14.4.4. Ancaloit dị vòng sáu cạnh, ngưng tụ chung một nitơ	157
14.4.5. Ancaloit dị vòng năm, sáu cạnh ngưng tụ một dị tố nitơ	157
14.4.6. Ancaloit có hai dị vòng một nitơ	158
14.4.7. Ancaloit ba dị vòng ngưng tụ với ba nitơ	158
14.5. Chất kháng sinh	158
14.5.1. Penixylin	159
14.5.2. Tetraxyclin	159
14.5.3. Levomixetin (clomixitin)	159
14.5.4. Streptomixin	160

Chương 15. Hidroxo và hidratcacbon

15.1. Hidroxo	161
15.1.1. Phương pháp tổng hợp hidroxo	161
1. Phản ứng ngưng tụ andol	161
2. Phản ứng ngưng tụ axylol	162
3. Phản ứng ngưng tụ benzoin	163
4. Khử từng phần điandehit hay đixeton hoặc oxi hóa từng phần diol	163
15.1.2. Tính chất hóa học	163
1. Phản ứng loại nước (dehidrat hóa)	163
2. Phản ứng phân cắt mạch	165
3. Phản ứng vòng hóa	165
15.2. Hidratcacbon	167
15.2.1. Monosaccarit	168
1. Cấu hình dạng hở của monosaccarit	168
2. Cấu hình dạng vòng của monosaccarit	174
3. Cấu dạng của monosaccarit	181
4. Sự chuyển hóa anome	185
5. Cấu dạng của furanozơ	189
6. Tính chất hóa học của monosaccarit	190
a) Phản ứng ete hóa	190

b) Phản ứng este hóa	193
c) Phản ứng tạo thành axetal và xetal vòng	194
d) Phản ứng tạo thành phenylhidrazon và ozazon	196
e) Phản ứng oxi hóa	199
f) Phản ứng khử	202
g) Phản ứng tăng mạch cacbon	202
h) Phản ứng rút ngắn mạch	203
15.2.2. Oligosaccarit	204
1. Mantozơ	204
2. Saccarozơ	206
3. Lactozơ	207
4. Xenlobiozơ	209
5. Raffinozơ	209
6. Chất đường photphat	210
7. Phương pháp xác định các hợp chất đường	215
15.2.3. Polysaccarit	215
1. Xenlulozơ	216
2. Tinh bột	221
a) Amylozơ	221
b) Amylopectin	223
c) Xyclodextrin	225
15.3. Quang tổng hợp các chất đường	226
15.4. Quá trình chuyển hóa của gluxit	227

Chương 16. Aminoaxit - protit

16.1. Aminoaxit	231
16.1.1. Danh pháp	231
16.1.2. Phương pháp tổng hợp	234
1. Amin hóa các halogenua axit	234
2. Phương pháp este phtalimidomalonic của Gabriel	235
3. Phương pháp xyanhidrin	237
4. Phương pháp Miscellaneous	237
5. Khử các hợp chất nitro, oxim hay hidrazon của α -andehit axit hay α -xetoaxit	238
6. Tác dụng este axetoaxetic thế với muối phenyldiazoni	238
7. Cộng amoniac vào axit chưa no	239
8. Sự phân giải các hợp chất aminoaxit quang hoạt	239
16.1.3. Cấu trúc của aminoaxit và tính chất vật lý	240
16.1.4. Tính chất hóa học	241
1. Tính axit - bazơ của aminoaxit	241
2. Tính chất của nhóm $-\text{COOH}$	244
3. Tính chất của nhóm amin	245
a) Axyl hóa nhóm amin thành amit trong điều kiện kiềm	245

b) Ankyl hóa nhóm amin bằng CH_3I hay $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ khi có kiềm	245
4. Tác dụng của nhiệt	245
5. Phản ứng màu của aminoaxit	246
a) Phản ứng biuret	246
b) Phản ứng xangetoproteit	246
c) Phản ứng Milon	246
d) Phản ứng với ninhidrin	246
6. Phản ứng đặc trưng của aminoaxit	248
16.2. Peptit	250
16.2.1. Phương pháp tổng hợp peptit	250
16.2.2. Cấu trúc của peptit	255
16.2.3. Tính chất của peptit	257
16.2.4. Phương pháp xác định cấu trúc peptit	258
16.3. Protit	261
16.3.1. Phân loại protit	261
1. Protein	261
2. Proteit	263
16.3.2. Cấu trúc của protit	263
1. Cấu trúc bậc nhất	263
2. Cấu trúc bậc hai	264
3. Cấu trúc bậc ba và cao hơn	266
16.3.3. Tính chất của protit	268
1. Tính chất lưỡng tính	268
2. Phản ứng màu	269
3. Tính tan	269
4. Sự biến tính của protit	269
5. Sự kết tủa protit	269
6. Hoạt tính sinh lý	270
16.4. Nucleoproteit - Axit nucleic	273
16.4.1. Nucleoproteit	273
16.4.2. Nucleotit	275
16.4.3. Nucleozit	276
16.4.4. Axit nucleic	276
16.4.5. Vai trò sinh học của axit nucleic	277
16.5. Enzym - Coenzym	281
16.6. Thức ăn nhân tạo	284
16.7. Vitamin	285
16.7.1. Vitamin C	285
16.7.2. Vitamin B_1	286
16.7.3. Vitamin B_{12}	286
16.7.4. Vitamin E	286
16.7.5. Vitamin K	286
16.7.6. Vitamin D	288
16.7.7. Vitamin A	288

16.7.8. Vitamin F	288
16.7.9. Vitamin P	289

Chương 17. Hợp chất cao phân tử

17.1. Sự khác nhau giữa hợp chất cao và thấp phân tử	291
17.2. Danh pháp polyme	292
17.3. Phân loại polyme	292
17.3.1. Phụ thuộc thành phần	292
17.3.2. Phụ thuộc vào cấu trúc mạch phân tử	293
17.3.3. Phụ thuộc vào tính chất lý học	293
17.3.4. Phụ thuộc vào thành phần mạch chính của phân tử	293
17.4. Phương pháp tổng hợp polyme	294
17.5. Monome - nguyên liệu đầu cho tổng hợp polyme	294
17.6. Phản ứng trùng hợp	297
17.6.1. Phản ứng trùng hợp gốc	297
1. Các giai đoạn trùng hợp gốc	298
2. Tốc độ phản ứng trùng hợp	299
3. Những nhân tố ảnh hưởng tới phản ứng trùng hợp	300
a) Ảnh hưởng của nhiệt độ	300
b) Ảnh hưởng của chất kích thích	300
c) Ảnh hưởng của nồng độ monome	301
d) Ảnh hưởng của áp suất	301
4. Các phương pháp kích thích trùng hợp	301
a) Kích thích bằng nhiệt	301
b) Kích thích bằng ánh sáng	302
c) Kích thích bức xạ	302
5. Phản ứng chuyển mạch	303
a) Chuyển mạch qua monome	303
b) Chuyển mạch qua chất kích thích	303
c) Chuyển mạch qua dung môi	304
d) Chuyển mạch qua polyme	304
6. Chất điều hòa - Chất kìm hãm - Chất chết mạch	304
7. Cấu trúc monome và khả năng trùng hợp	306
a) Phản ứng trùng hợp xảy ra khi nhiệt trùng hợp dương	306
b) Tốc độ trùng hợp phụ thuộc vào hiệu ứng electron của nhóm thế	306
c) Tốc độ trùng hợp phụ thuộc vào cấu trúc lập thể của monome	307
d) Tốc độ trùng hợp phụ thuộc vào bản chất của gốc tự do	307
e) Cấu trúc của monome ảnh hưởng lớn đến cấu trúc của mạch phân tử polyme	307
17.6.2. Phản ứng trùng hợp cation	308
17.6.3. Phản ứng trùng hợp anion	309
17.6.4. Phản ứng trùng hợp điều hòa lập thể	310

17.7. Phản ứng đồng trùng hợp	313
17.7.1. Phản ứng đồng trùng hợp gốc	313
17.7.2. Phản ứng đồng trùng hợp ion	316
17.8. Phản ứng trùng hợp phân bậc (hay dimer chuyển)	318
17.9. Phương pháp thực nghiệm tiến hành trùng hợp	319
a) Phương pháp trùng hợp khối	319
b) Phương pháp trùng hợp trong dung dịch	319
c) Phương pháp trùng hợp nhũ tương	320
d) Phương pháp trùng hợp huyền phù	321
e) Phản ứng trùng hợp trong tương khí	322
f) Phản ứng trùng hợp trong tương rắn	322
17.10. Phản ứng trùng ngưng	322
17.10.1. Phản ứng trùng ngưng cân bằng	323
17.10.2. Phản ứng phụ trong phản ứng trùng ngưng	325
17.10.3. Phương pháp tiến hành trùng ngưng cân bằng	326
a) Trùng ngưng nóng chảy	326
b) Trùng ngưng trong dung dịch	326
c) Trùng ngưng trong tương rắn	326
17.10.4. Phản ứng trùng ngưng không cân bằng	326
17.11. Cấu trúc phân tử polyme	328
17.11.1. Cấu hình của phân tử polyme	328
17.11.2. Cấu dạng polyme	329
17.11.3. Cấu trúc ngoại vi phân tử	330
17.12. Trạng thái vật lý của polyme	332
17.12.1. Trạng thái vật lý	332
17.12.2. Sự biến dạng của polyme	332
17.12.3. Đường cong cơ học	333
17.13. Tính chất của polyme	334
17.13.1. Tính tan	334
17.13.2. Độ nhớt của polyme	334
17.13.3. Khối lượng phân tử của polyme	335
17.13.4. Độ đa phân tử lượng	335
17.13.5. Tính chất cơ học của polyme	336
17.13.6. Sự lão hóa của polyme	336
17.13.7. Phản ứng chuyển hóa hóa học của polyme	337
17.14. Elastome - Caosu	337
17.15. Chất dẻo	341
1. Polyetylen (PE)	341
2. Polystyren	342
3. Polyvinylclorua	342
4. Polytetrafloetylen	343
5. Polyphenolfomandehit	343
17.16. Tơ - sợi	346

1. Sợi bông	346
2. Tơ tằm	346
3. Sợi len	347
4. Sợi biến tính (hay sợi nhân tạo)	347
5. Tơ tổng hợp	348
17.17. Nhựa trao đổi ion	349

Chương 18. Phương pháp phổ trong hóa hữu cơ

18.1. Phổ điện từ	353
18.2. Quang phổ electron	355
18.2.1. Sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$	357
18.2.2. Sự chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$	359
18.3. Phổ hồng ngoại (IR)	362
18.3.1. Sự dao động phân tử	362
18.3.2. Phổ IR của các loại hợp chất	366
1. Ankan	366
2. Anken	366
3. Ankyn	367
4. Halogenua ankyl	367
5. Ancol và ete	367
6. Anđehit xeton	368
7. Axit cacboxylic và este	370
18.4. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân	372
18.4.1. Phổ cộng hưởng từ proton HNMR	372
18.4.2. Độ chuyển dịch hóa học	374
18.4.3. Tương tác spin-spin	376
18.4.4. Phổ cộng hưởng từ cacbon CNMR	383
18.5. Quang phổ khối (MS)	388

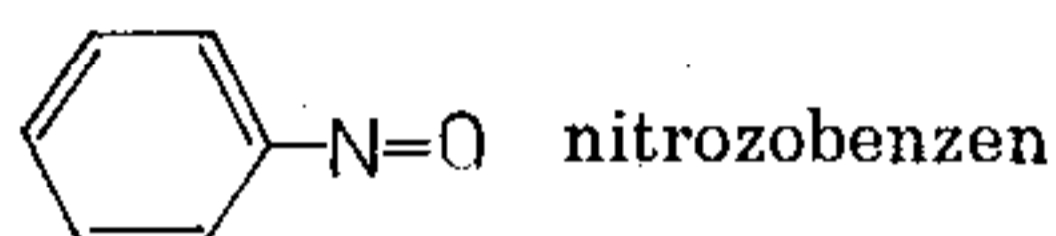
CHƯƠNG 13

HỢP CHẤT NITƠ

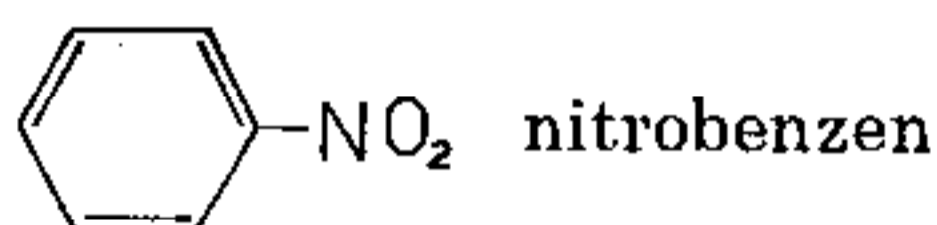
Các hợp chất chứa nitơ trong hóa hữu cơ thường có các loại hợp chất sau:

Hợp chất

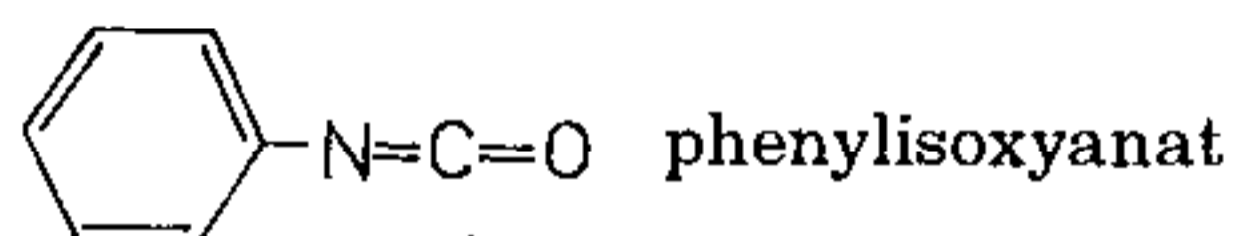
– nitrozo : $R-N=O$



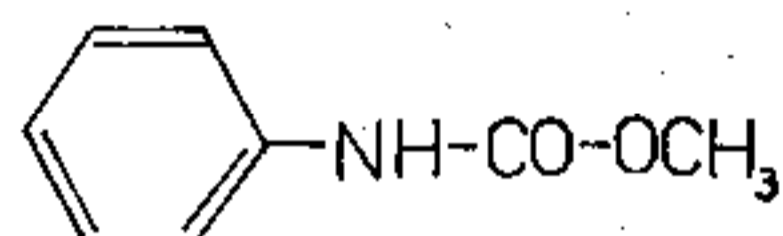
– nitro : $R-NO_2$



– isoxyanat $R-N=C=O$



– uretan, cacbamat $R-NH-COO-R$



metyl-N-phenylcacbamat

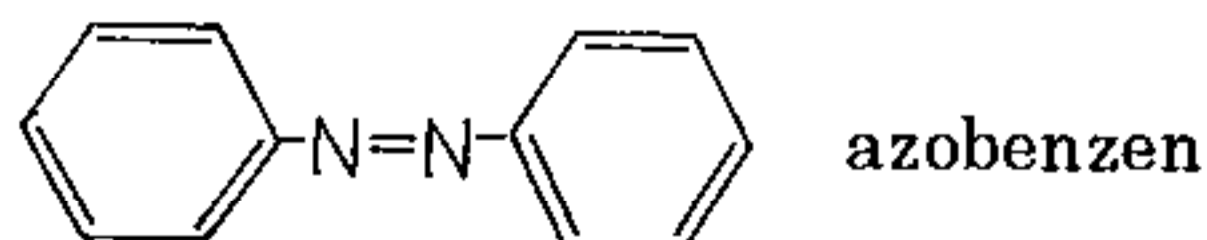
– ure (cacbamit) $R-NH-CO-NH-R$

$H_2N-CO-NH_2$ ure

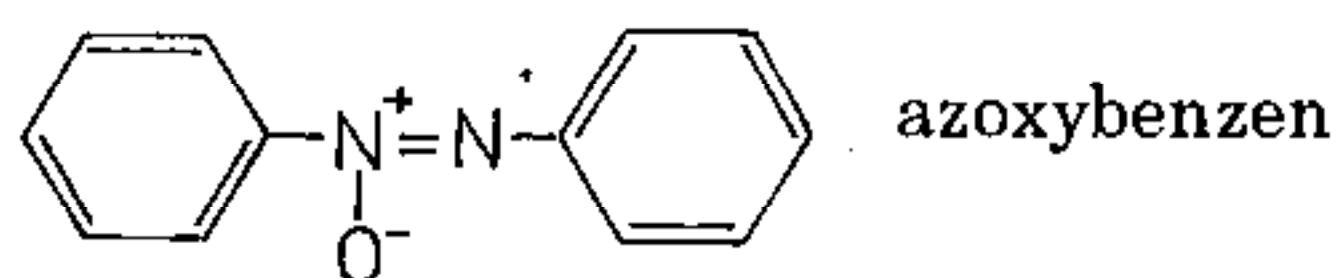
– azit $R-N_3$

$CH_3CH_2N_3$ etylazit

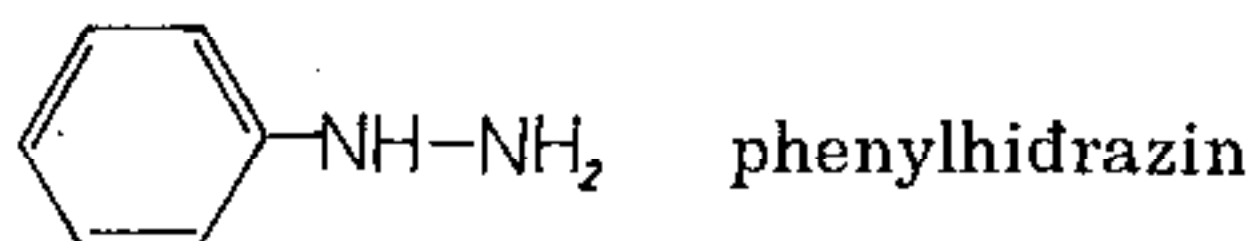
– azo $R-N=N-R$



– azoxy $R-\overset{+}{N}(O^-)=N-R$



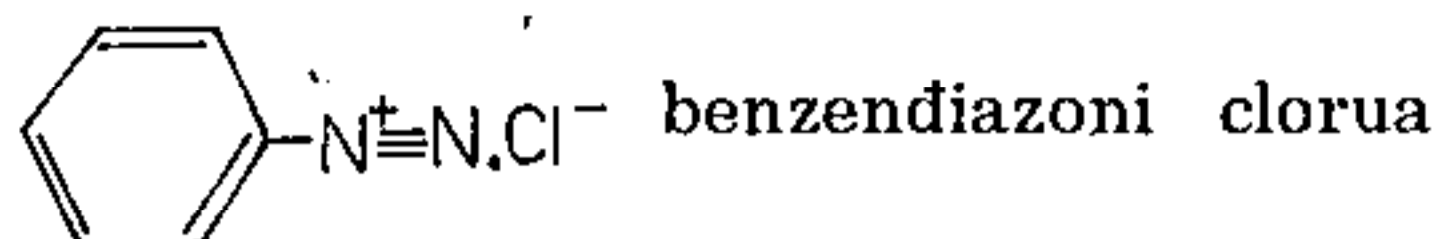
– hidrazin(diiazin) $R-NH-NH_2$



- diazo $R_2C=N_2$

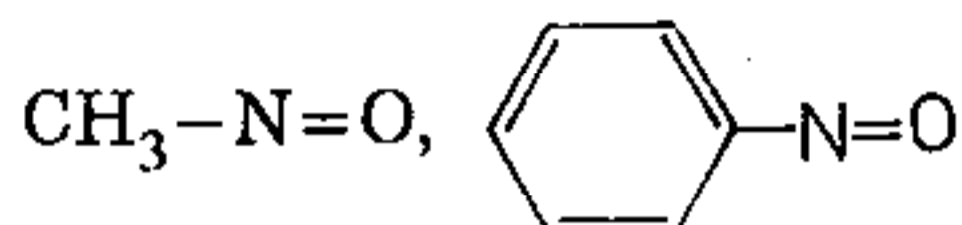
$CH_2=N_2$ diazometan

- diazoni $R-N^+ \equiv N$



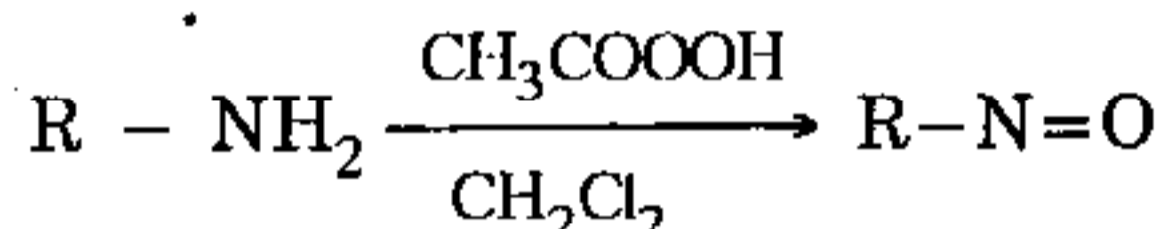
13.1. HỢP CHẤT NITROZO

Hợp chất nitrozo là những hợp chất hữu cơ chứa nhóm chức nitrozo - N=O đính với gốc anky hay aryl:



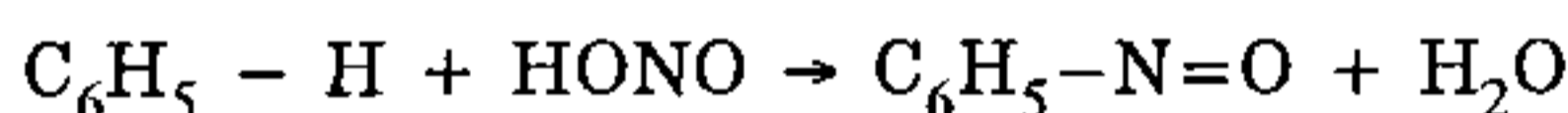
13.1.1. Phương pháp tổng hợp

Các akylnitrozo thường được tổng hợp bằng phản ứng oxi hóa các amin bậc nhất:

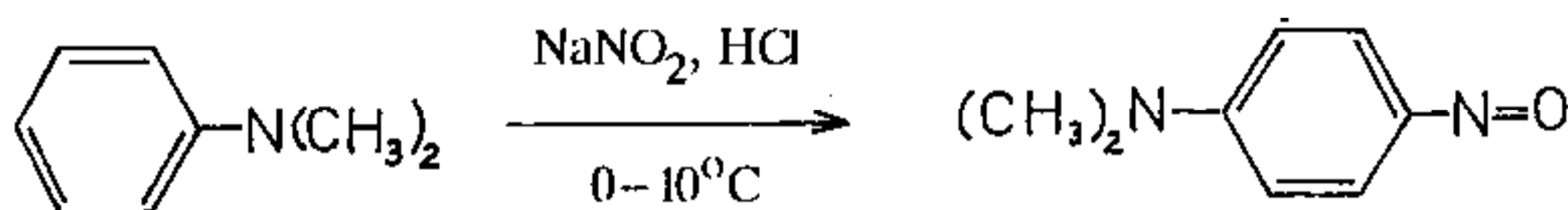
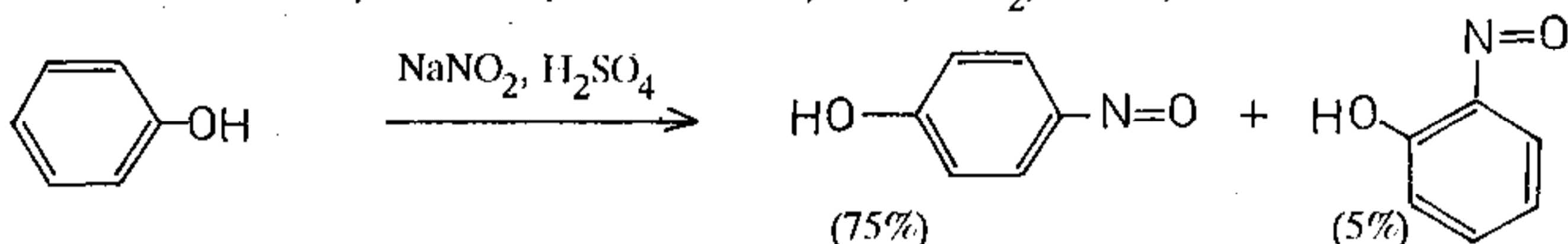


với R là gốc bậc nhất, bậc hai hay ba.

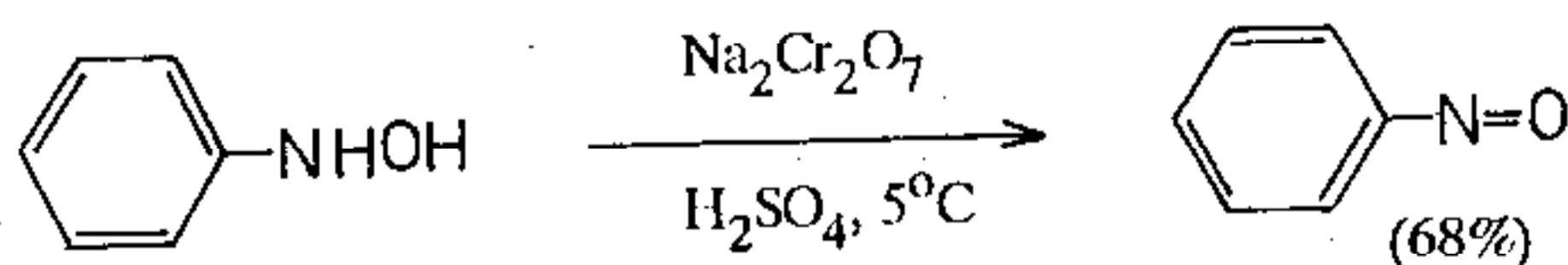
Các arylnitrozo thường được tổng hợp bằng phản ứng thế hiđro bằng nhóm nitrozo với tác nhân ion nitroni từ HONO:



song vì tiểu phân nitroni là tác nhân electrophin yếu nên phản ứng chỉ cho hiệu suất tốt với các aren có nhóm hoạt hóa mạnh như OH, OR, NH_2 , NHR ,...



hoặc oxi hóa hợp chất hidroxylamin:

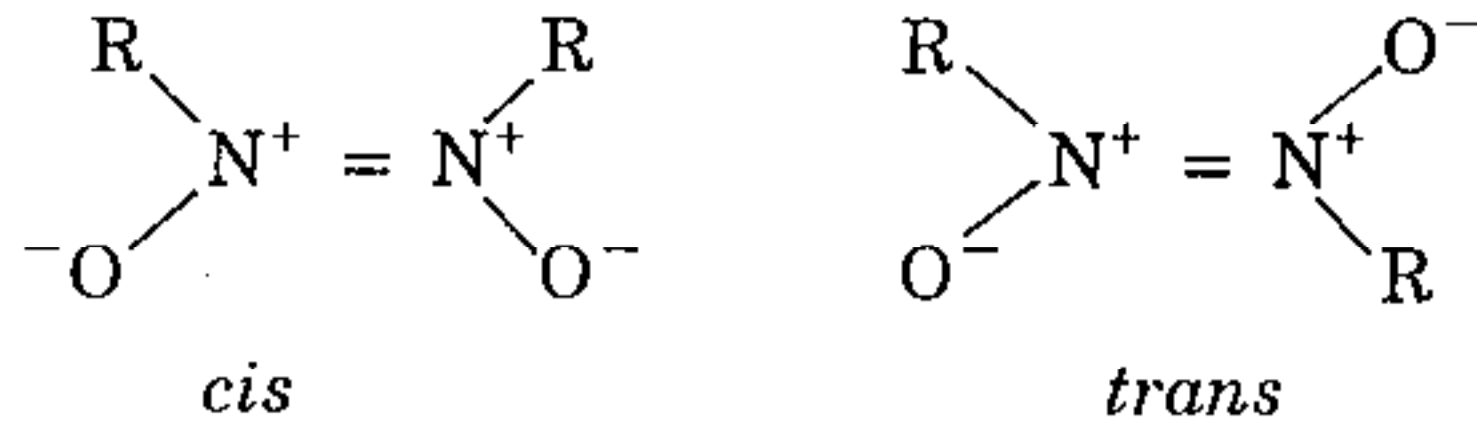


13.1.2. Tính chất

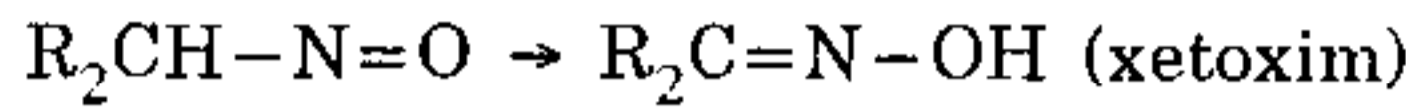
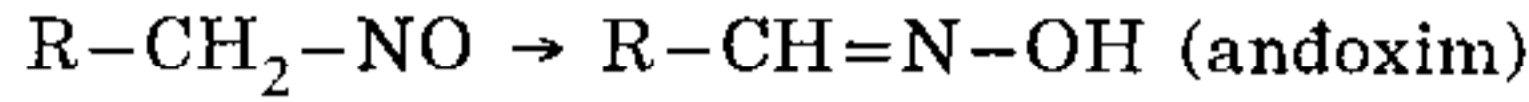
Hợp chất nitrozoankan ở thể lỏng hay khí có màu xanh-xanh lá cây do có sự hấp thụ ánh sáng gây ra sự chuyển dịch cặp electron tự do của N - sự chuyển dịch $n \rightarrow \pi^*$.

Ở trạng thái rắn, hợp chất nitrozo dime hóa nên không có màu, còn ở trong dung dịch hợp chất nitrozo phân ly cho hợp chất có màu.

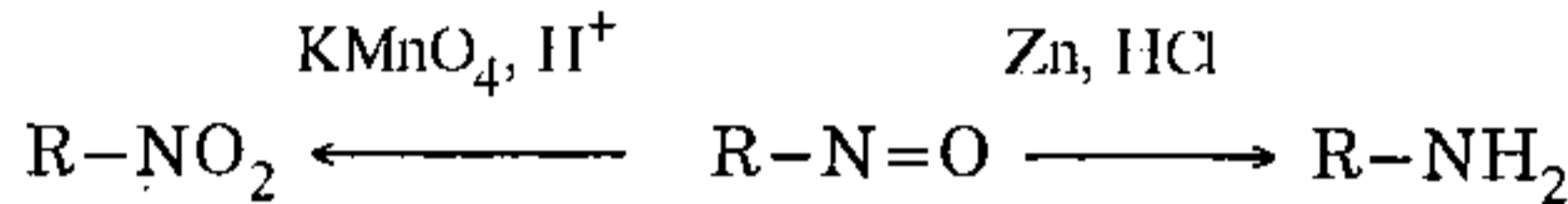
Cũng giống như hợp chất azo và azoxy, hợp chất nitrozo tồn tại ở hai dạng dime với hai cấu trúc khác nhau:



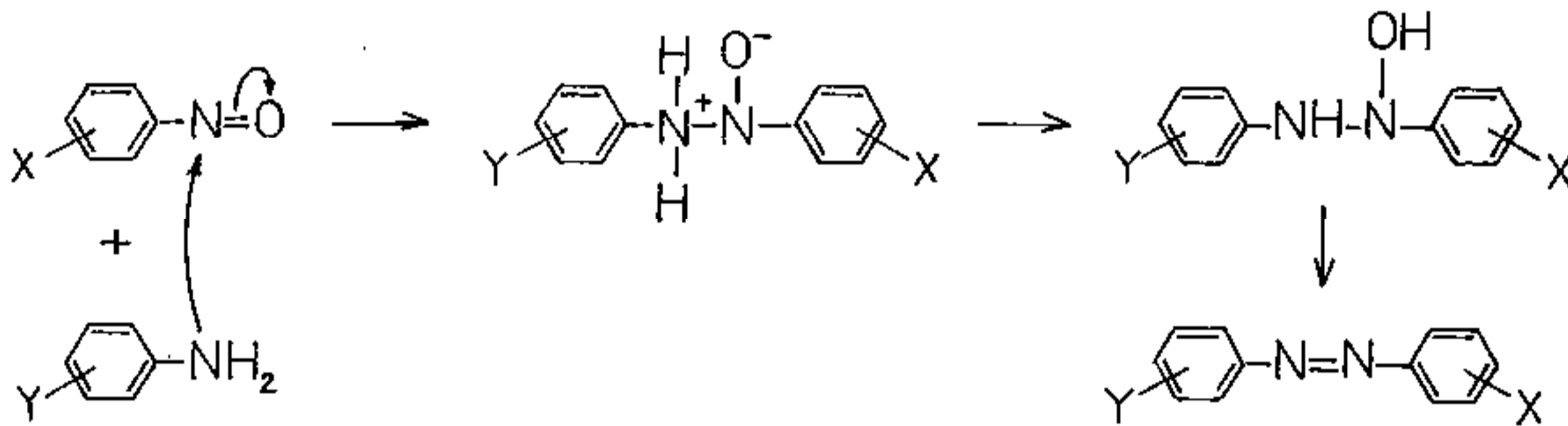
Hợp chất nitroso có góc bậc một và hai không bền, thường đồng phân hóa thành andoxim và xetoxim:



Khi oxi hóa hợp chất nitroso tạo thành hợp chất nitro và khi khử cho lại amin:



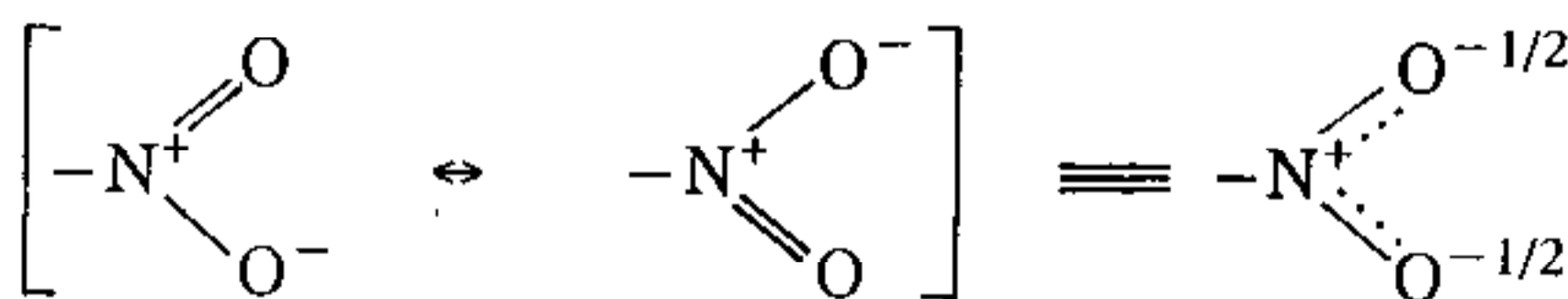
Các nitrosoaren bền hơn, không có tính chất axit của H_α song có thể tham gia vào phản ứng ngưng tụ với amin, trong đó nhóm N=O có vai trò tương tự nhóm cacbonyl:



Phản ứng cũng cần xúc tác để hoạt hóa nhóm nitroso tương tự như nhóm cacbonyl bằng cách proton hóa oxi.

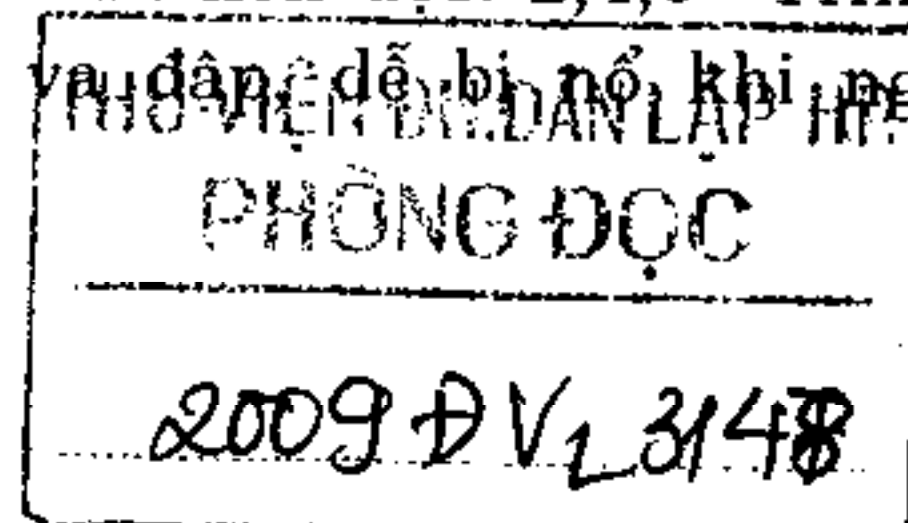
13.2. HỢP CHẤT NITRO

Hợp chất nitro là những hợp chất chứa nhóm nitro -NO₂ có tính phân cực lớn:



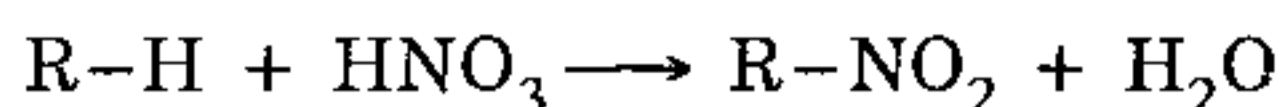
như là sản phẩm thế hidro của ankan và benzen.

Các nitroankan ít được tổng hợp, thường gặp nitrometan, nitroetan và 2-nitropropan, còn các nitroaren được dùng rộng rãi hơn. Các hợp chất nitro là những chất lỏng màu vàng nhạt, có nhiệt độ sôi cao nên được dùng trong tổng hợp hữu cơ làm dung môi song có mùi khó chịu và dễ bị hấp thụ trên da nên độc. 2,4,6-Trinitrotoluen là chất nổ mạnh, nóng chảy ở 81°C, rất nhạy khi va đập dễ bị nổ khi nghiền, còn trinitrobenzen ít nhạy với va đập hơn.

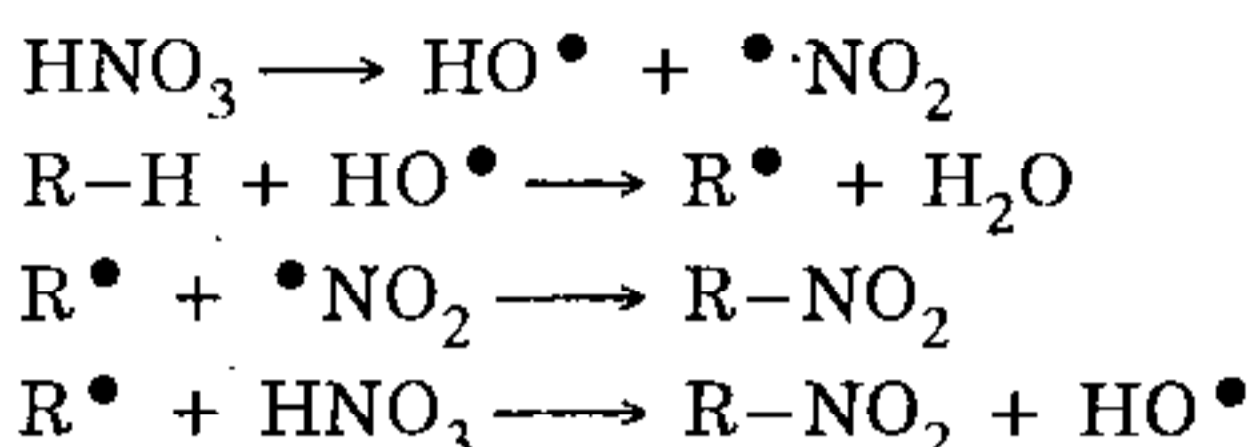


13.2.1. Phương pháp tổng hợp

a) Nitro hóa ankan theo cơ chế gốc

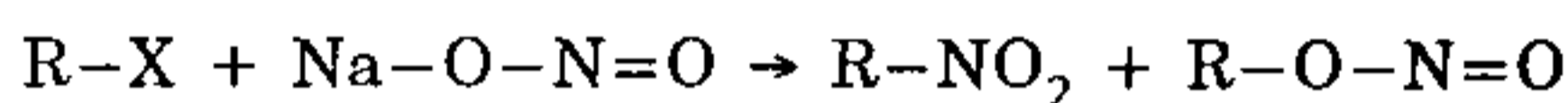


Phản ứng ở pha khí và nhiệt độ cao 400°C cho hỗn hợp sản phẩm, trong đó có các sản phẩm có phân tử thấp hơn ankan ban đầu.

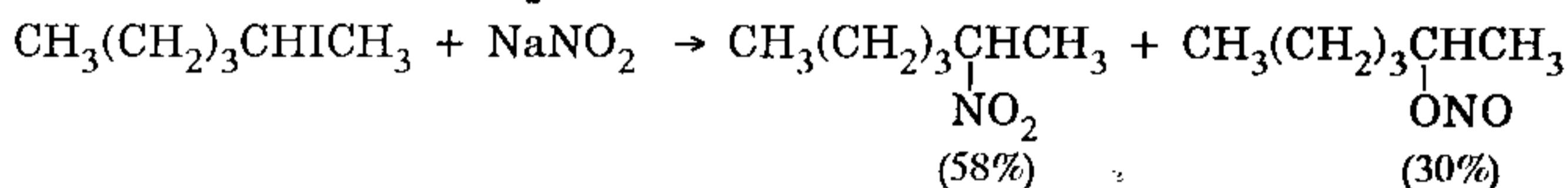


b) Tác dụng RX với muối nitrit

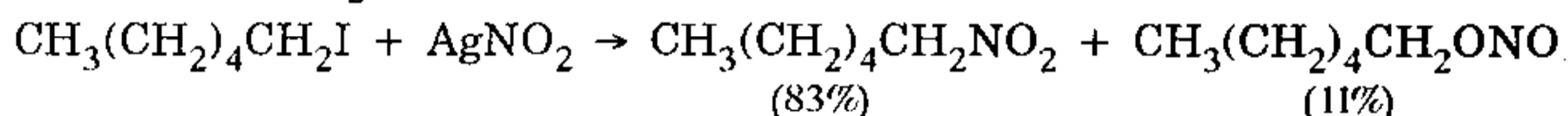
Phương pháp thường dùng trong phòng thí nghiệm, như là phản ứng thế nucleophin, song ion nitrit là tác nhân lưỡng tính nên cho hai sản phẩm:



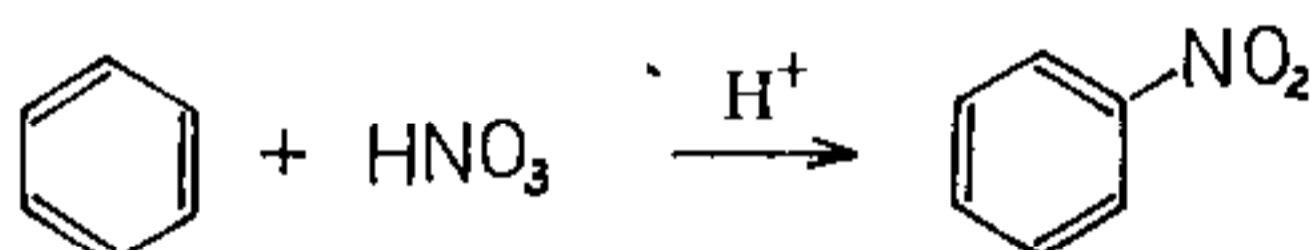
Thường dùng muối NaNO₂:



song nếu dùng AgNO₂ cho sản phẩm nitro cao hơn:



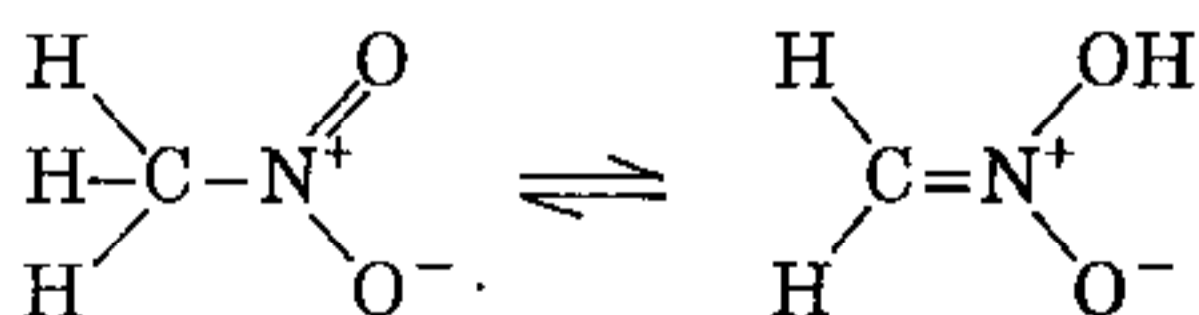
c) Tổng hợp nitroaren bằng phương pháp nitro hóa benzen và dẫn xuất theo cơ chế S_E



13.2.2. Tính chất

a) Sự tautome hóa

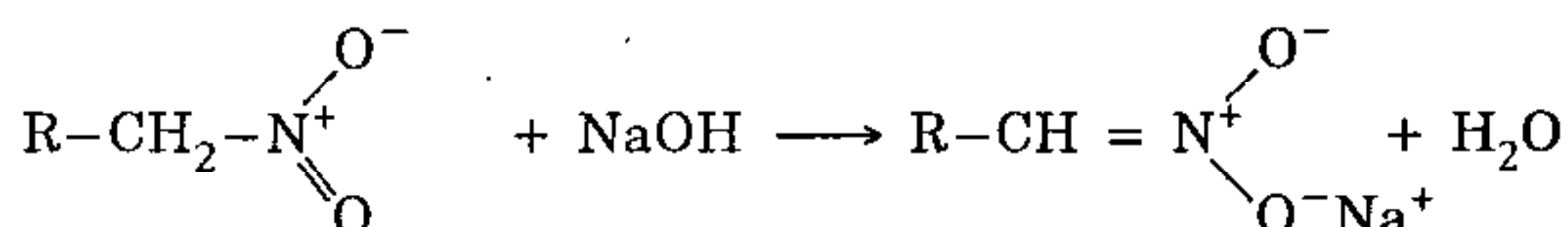
Nhóm nitro phân cực mạnh, ở N có điện tích dương hoàn toàn do hiệu ứng -I của O và đồng thời có hiệu ứng T (tautome)



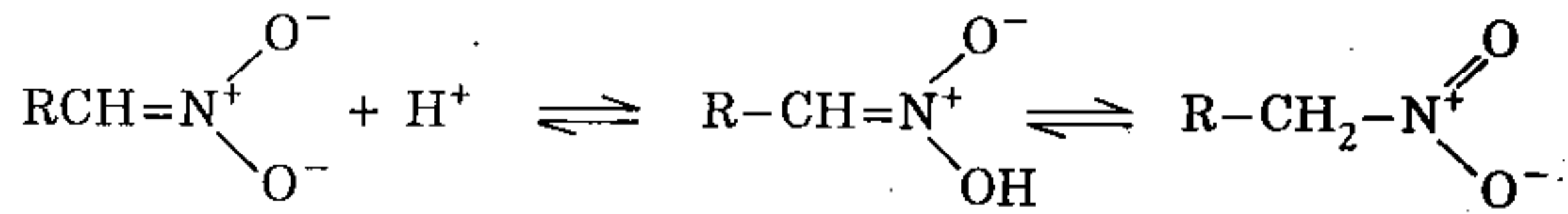
dạng nitro

dạng axi

Trong môi trường kiềm, hợp chất nitro tạo muối ở dạng axi:



Trong axit, dạng axi và muối không bền, luôn đồng phân hóa thành dạng nitro:

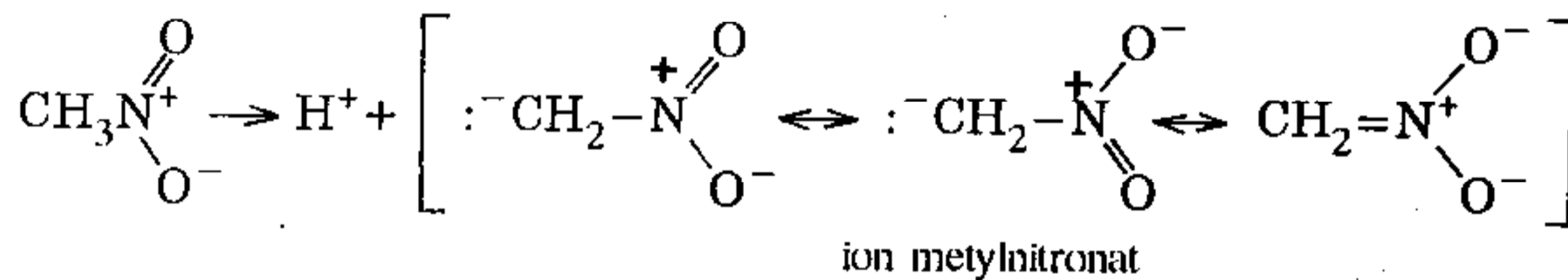


b) Tính axit

Do có nhóm nitro, tính chất đặc trưng của nitroankan là tính axit.

Chẳng hạn,	pK_a
CH_3-NO_2	10,2
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	8,5
$\text{CH}_3-\underset{\text{NO}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	7,8

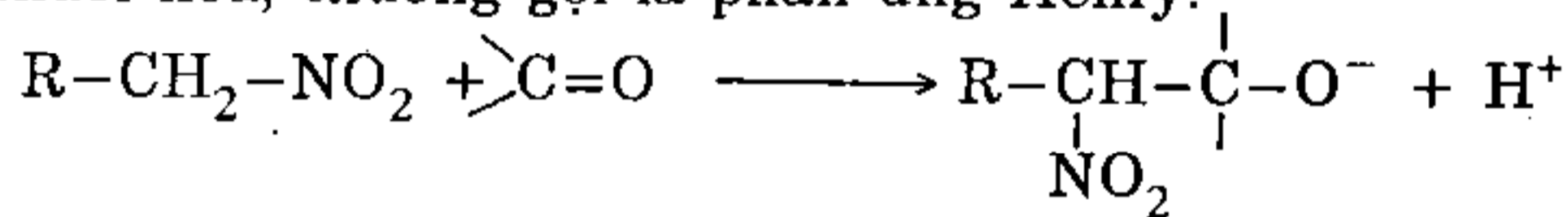
Bản thân 2-nitropropan là axit, và ion hóa trong môi trường trung tính. Tính axit của nitroankan gây ra bởi hiệu ứng $-I$ của nhóm nitro làm cho các hidro, đặc biệt là H_α linh động và tạo được bazơ liên hợp ổn định bằng cộng hưởng, chẳng hạn như nitrometan:



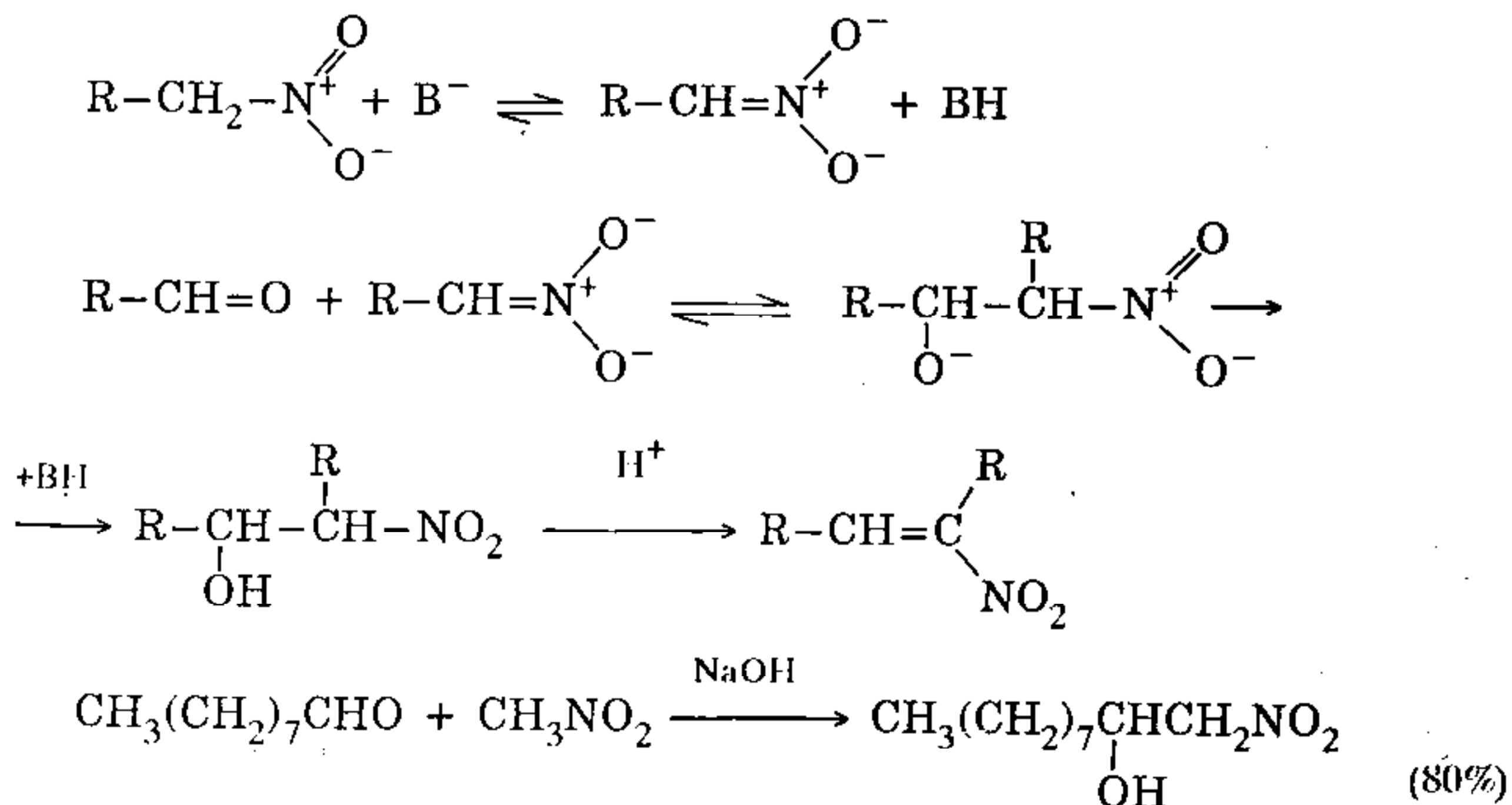
Do đó, nitrometan tồn tại ở dạng cacbanion, có thể làm tác nhân nucleophin trong các phản ứng nucleophin.

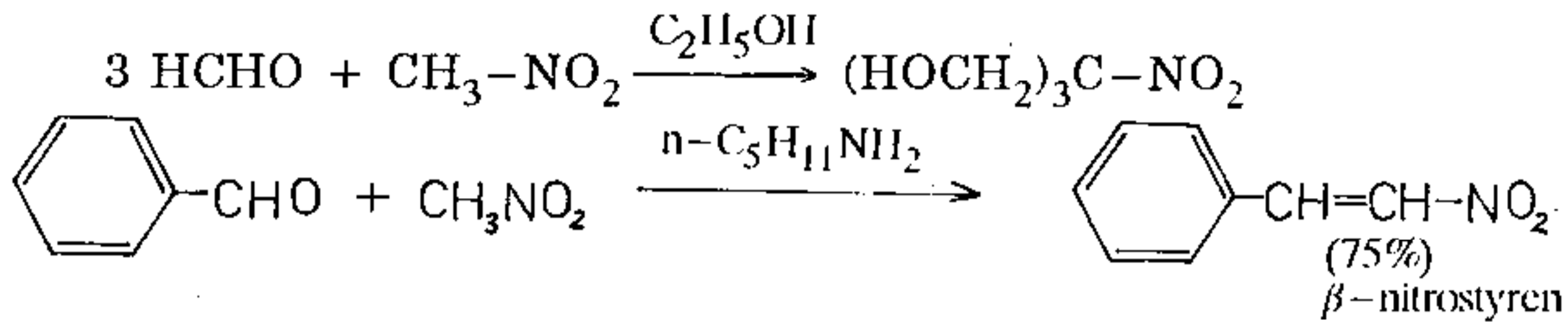
c) Phản ứng cộng nucleophin

Các nitroankan ở dạng cacbanion có thể cộng vào hợp chất cacbonyl, tương tự như phản ứng andol hóa, thường gọi là phản ứng Henry:

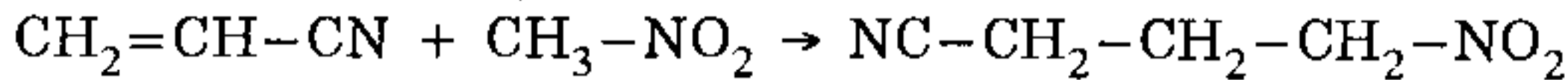


Trong phản ứng này, hợp chất nitro đóng vai trò của cấu tử metylen:





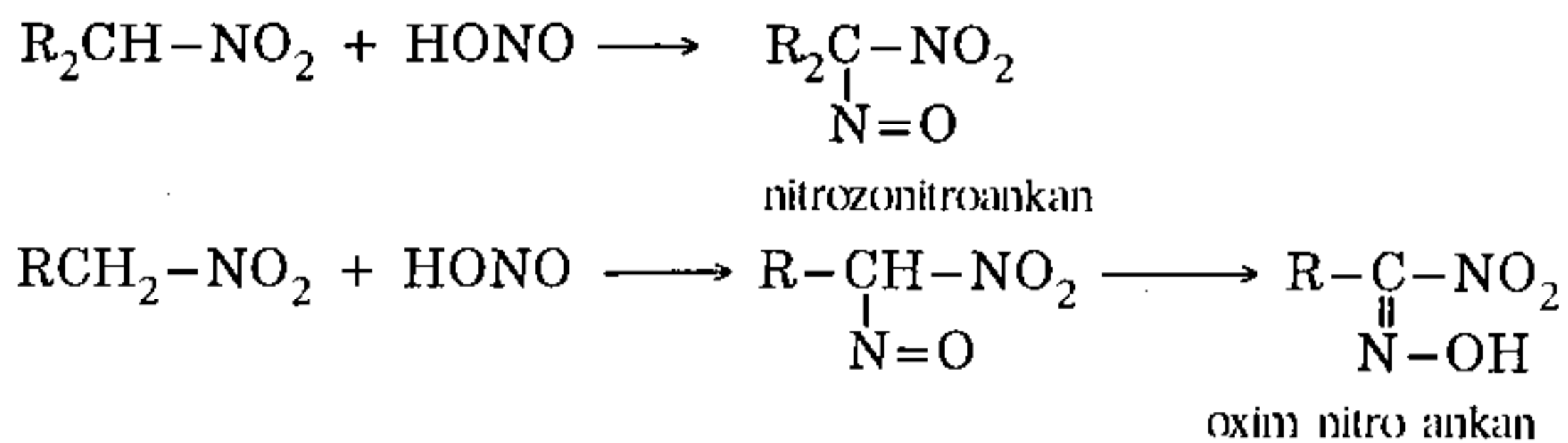
với các andehit thơm, sản phẩm cuối cùng là sản phẩm dehidrat hóa.



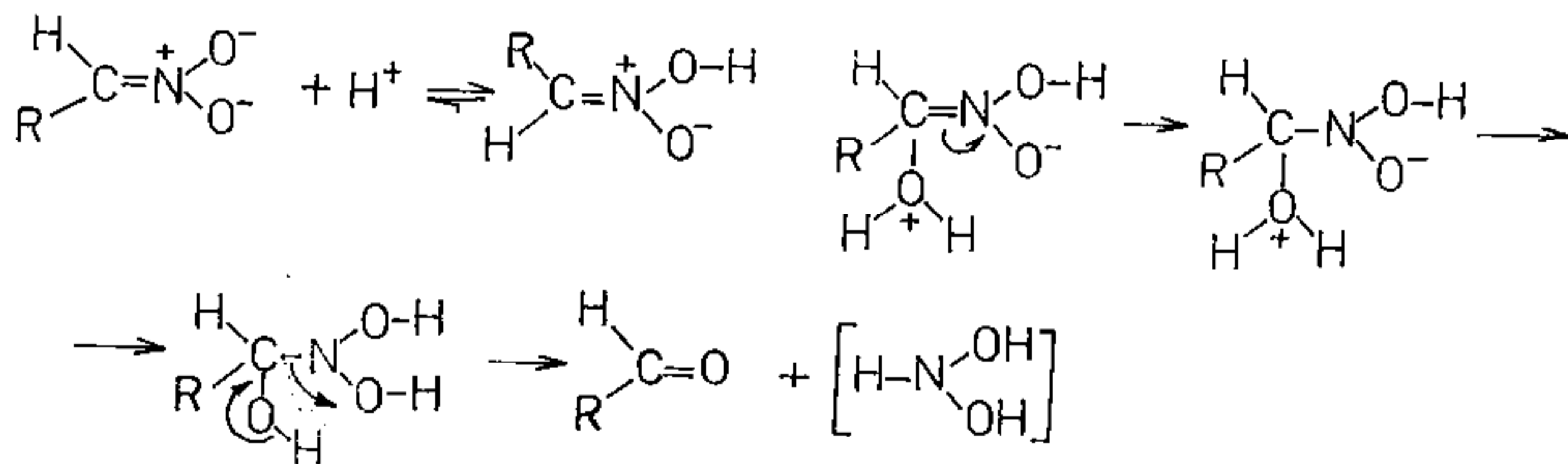
Hợp chất nitro là axit, nên chỉ cần bazơ yếu. Phản ứng xảy ra theo cơ chế cộng nucleophin, tương tự như cơ chế cộng andol vào hợp chất cacbonyl và có thể được xúc tác bằng axit hay kiềm.

d) Phản ứng thế

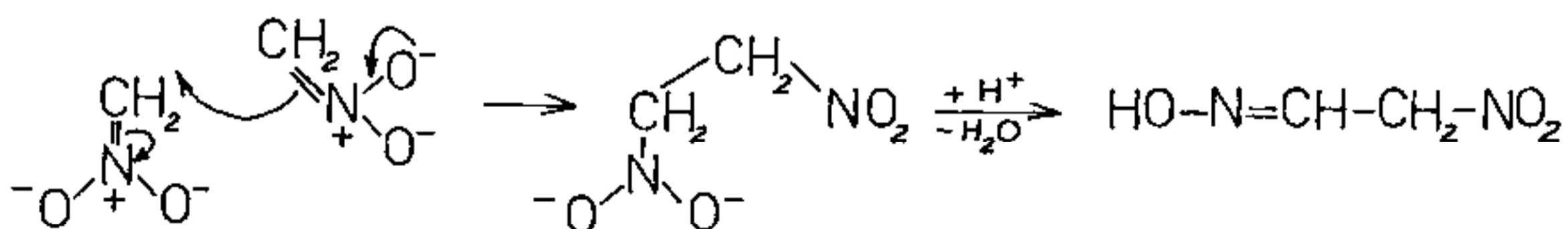
Các H_α có thể tham gia vào phản ứng thế



Song phản ứng ankyl hóa hợp chất nitro khi có HO^- không xảy ra vì phản ứng ankyl hóa vào C (C-ankyl hóa) thường xảy ra chậm hơn phản ứng ankyl hóa vào O (O-ankyl hóa). Khi axit hóa, dạng axi tồn tại một phần ở dạng tautome nitro, còn phần lớn ở dạng muối axi có thể bị thủy phân thành hợp chất cacbonyl và N_2O :



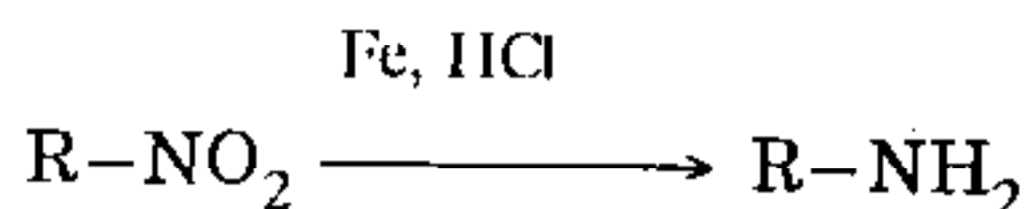
Một khác dạng axi có khả năng vừa đóng vai trò của cacbonyl và metylen nên có khả năng phản ứng với nhau, chẳng hạn như đã thu được axit metazonic từ nitrometan theo phản ứng sau:



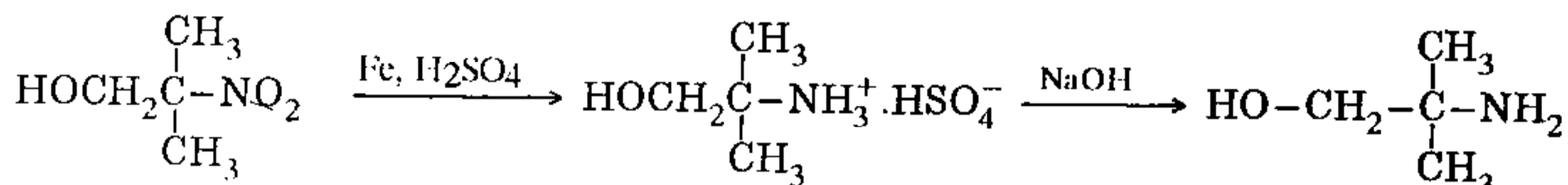
Các hợp chất arylnitro có phản ứng thế vào nhân với nhóm NO₂ là nhóm bị động hóa nhân nên phản ứng chậm hơn.

e) Phản ứng khử

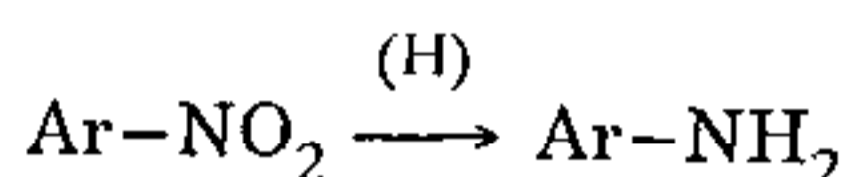
Các hợp chất nitro bị khử đến amin:



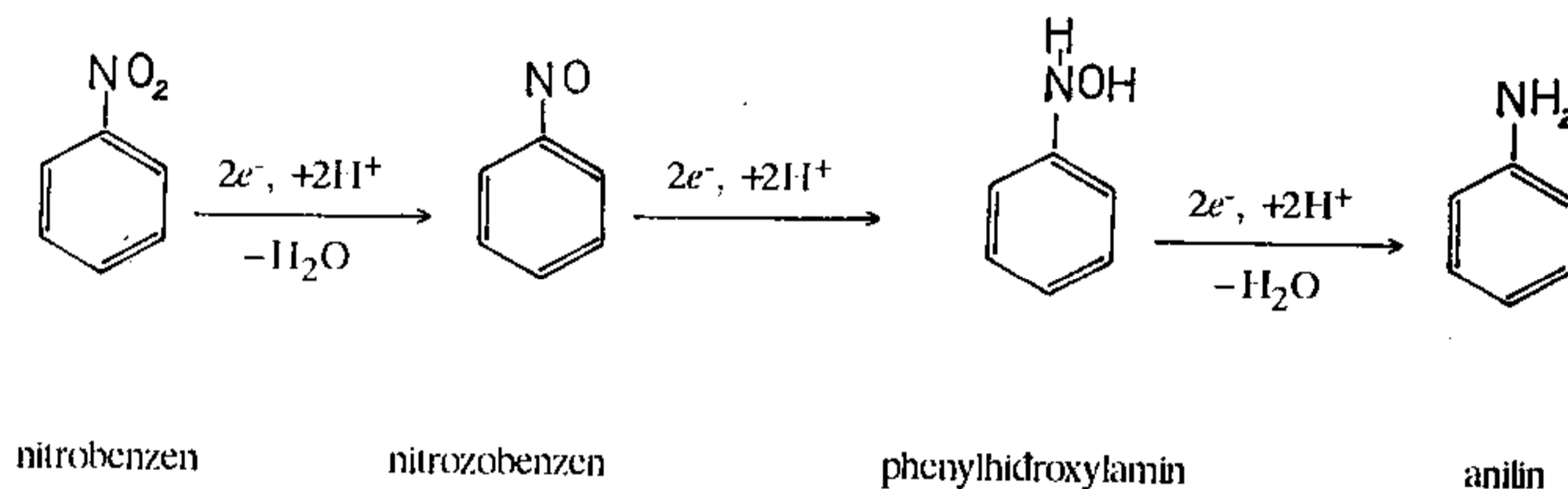
Phản ứng được dùng để điều chế các 1,2-aminoanol bằng cách khử β-hydroxynitro thu được từ phản ứng Henry ở trên:



Phản ứng quan trọng nhất của các hợp chất arylnitro là phản ứng khử mà sản phẩm khử phụ thuộc vào điều kiện phản ứng đặc biệt là môi trường phản ứng.

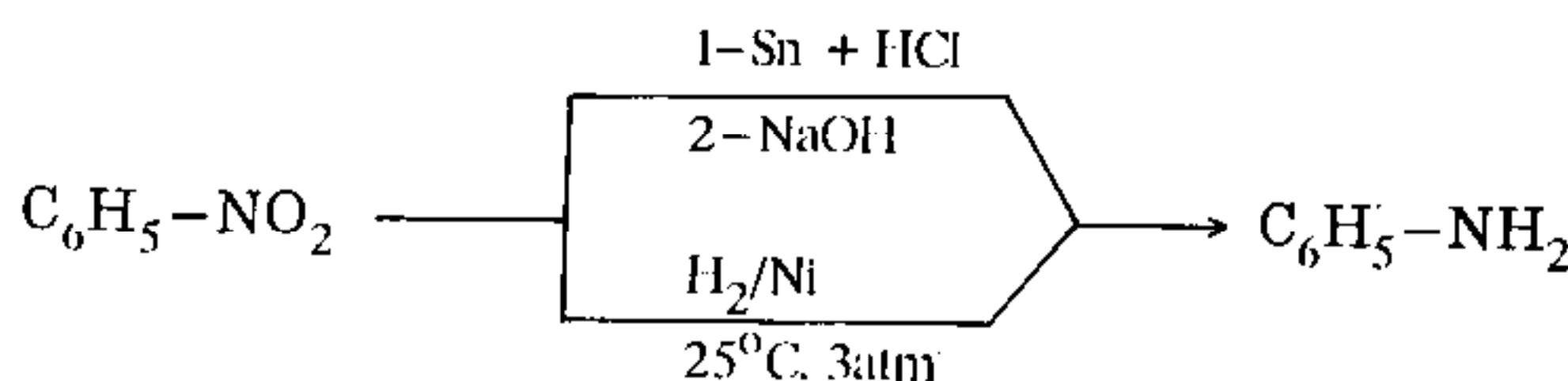


Trong môi trường axit, phản ứng khử đi qua một số giai đoạn chuyển hóa với 2 electron để thành các sản phẩm trung gian sau:

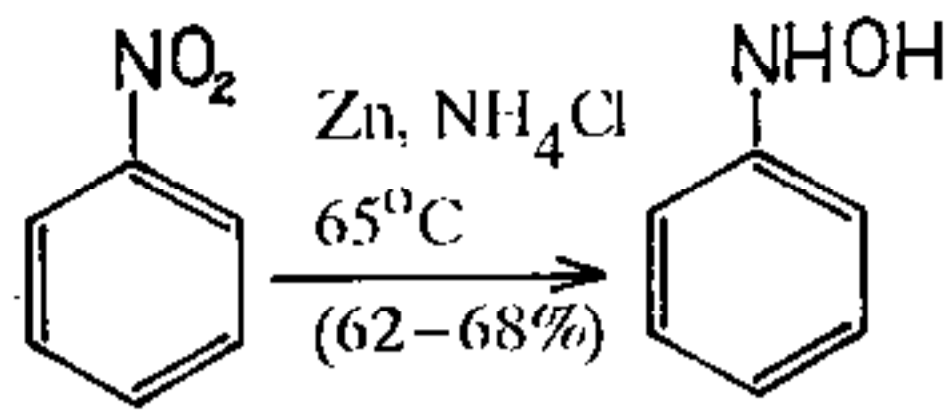


Trong môi trường axit, phản ứng khử xảy ra rất nhanh, các sản phẩm trung gian có khả năng phản ứng rất cao và nhanh nên không tách ra được các sản phẩm trung gian mà chỉ thu được sản phẩm cuối cùng là amin.

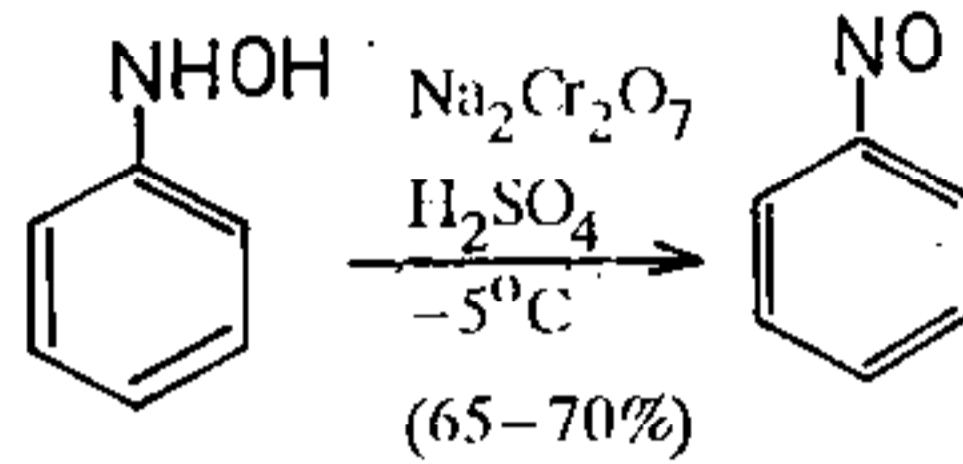
Thường dùng Sn+HCl hay SnCl₂ cũng có thể khử đến amin bằng H₂/xúc tác.



Trong môi trường trung tính, với các tác nhân có thế khử cao, phản ứng có thể dừng lại nhanh ở giai đoạn hình thành hydroxylamin:

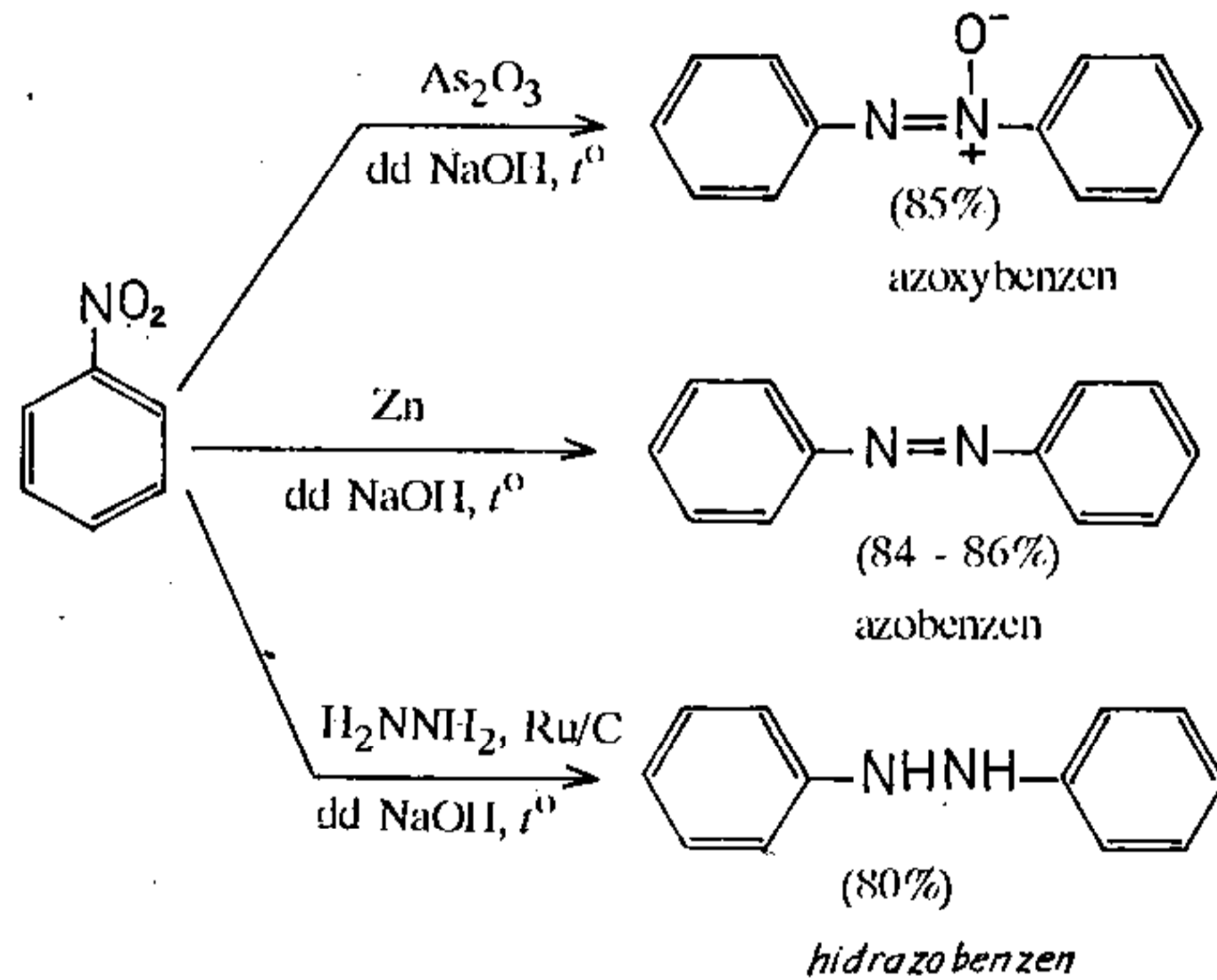


Hợp chất hidroxylamin là chất rắn, nóng chảy ở 82°C , tan trong nước, là hợp chất không quan trọng nên thường oxi hóa để thành hợp chất nitrozo:

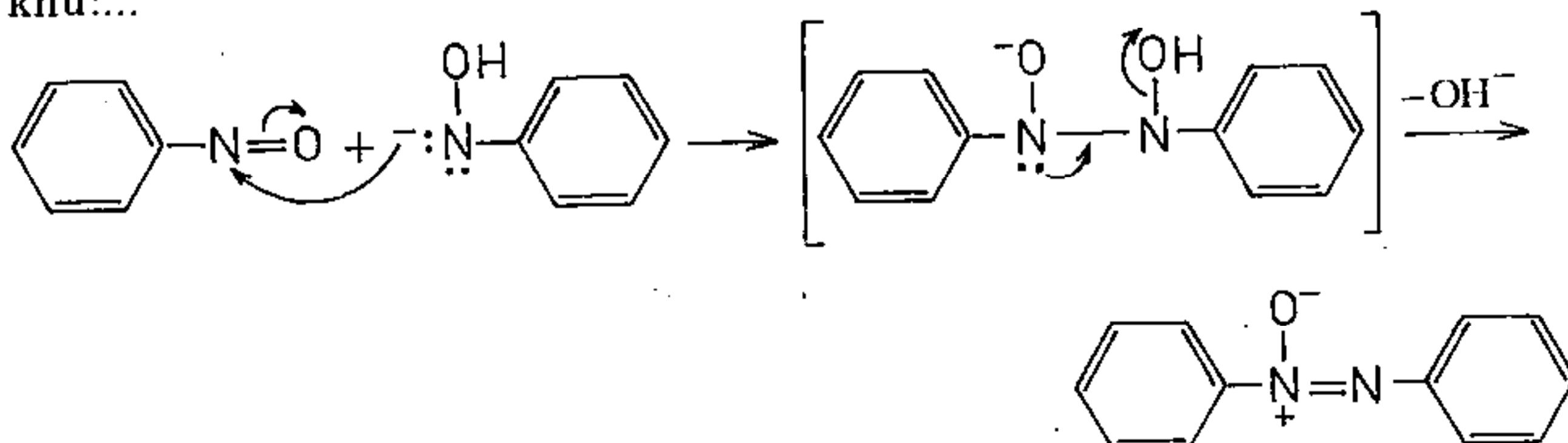


Các hợp chất hidroxylamin hay nitrozo bị khử đến amin bằng cách khử trong môi trường axit hay hidro hóa xúc tác.

Trong môi trường bazơ, hợp chất nitro bị khử thành hợp chất chứa hai nhân benzen:

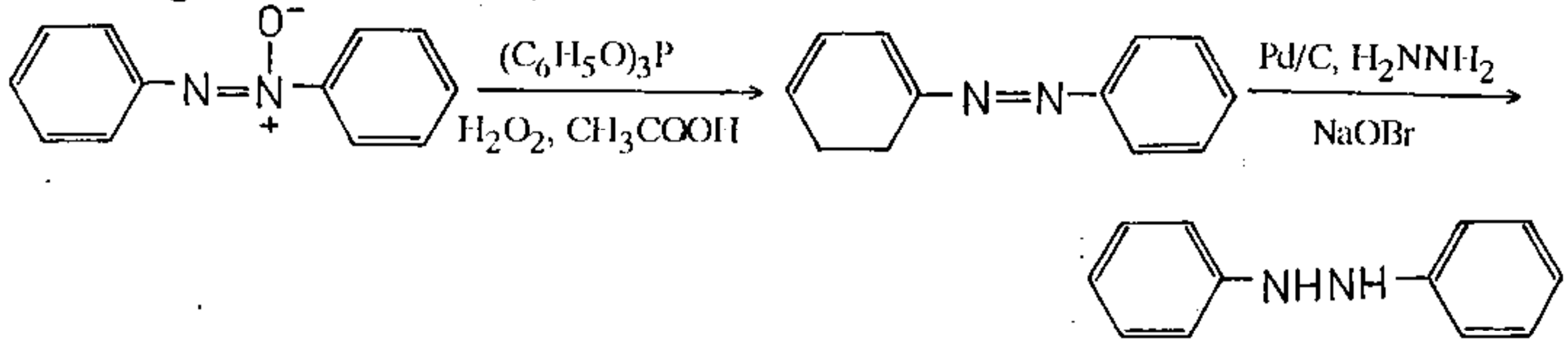


Sự tạo thành hợp chất chứa hai nhân benzen có thể do phản ứng ngưng tụ trong quá trình khử:...

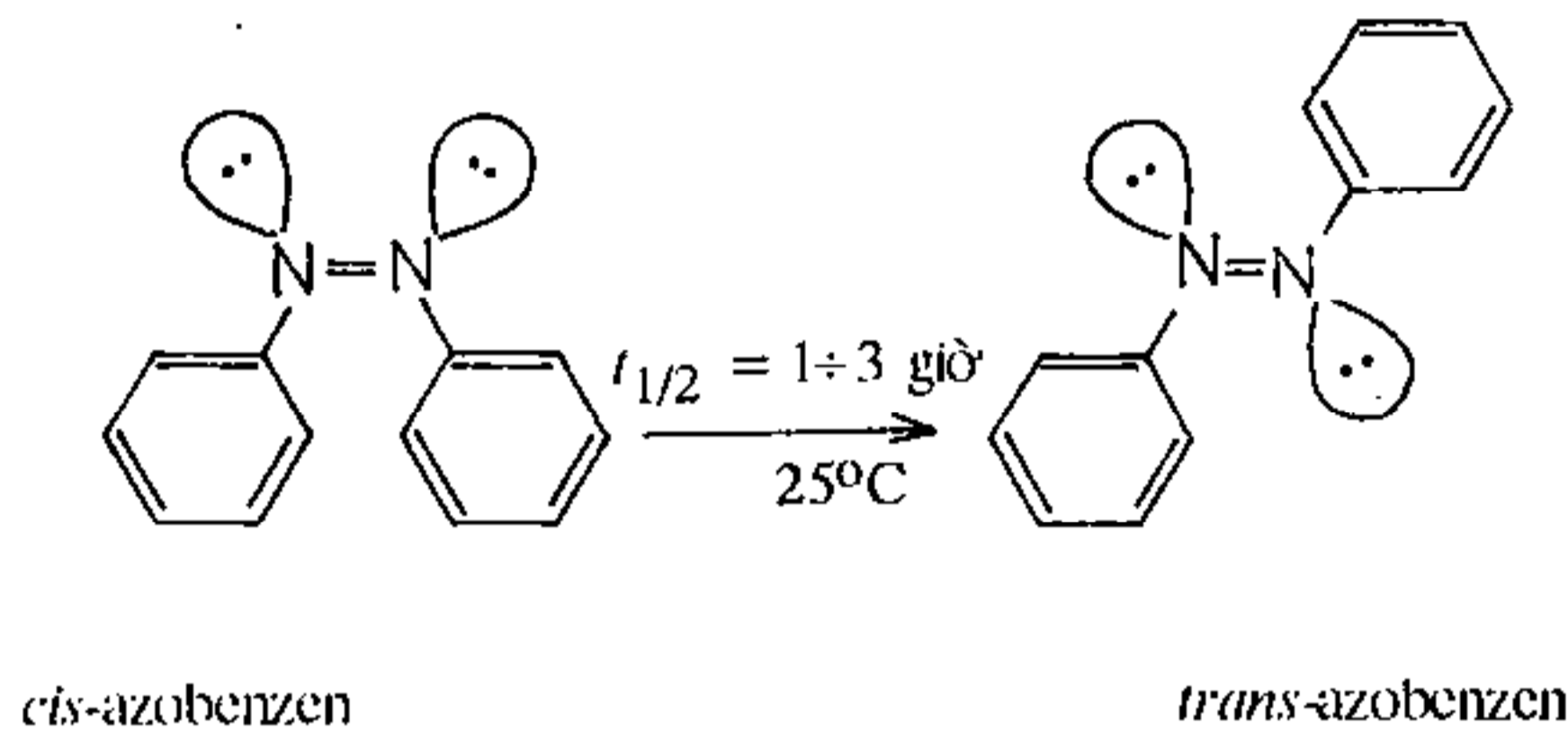


Trong thực tế, đã tổng hợp được azoxybenzen từ phenylhidroxylamin và nitrozobenzen bằng phản ứng ngưng tụ xúc tác bazơ.

Các hợp chất azoxybenzen, azobenzen và hidrazobenzen dễ dàng chuyển hóa cho nhau khi dùng tác nhân khử hay oxi hóa:

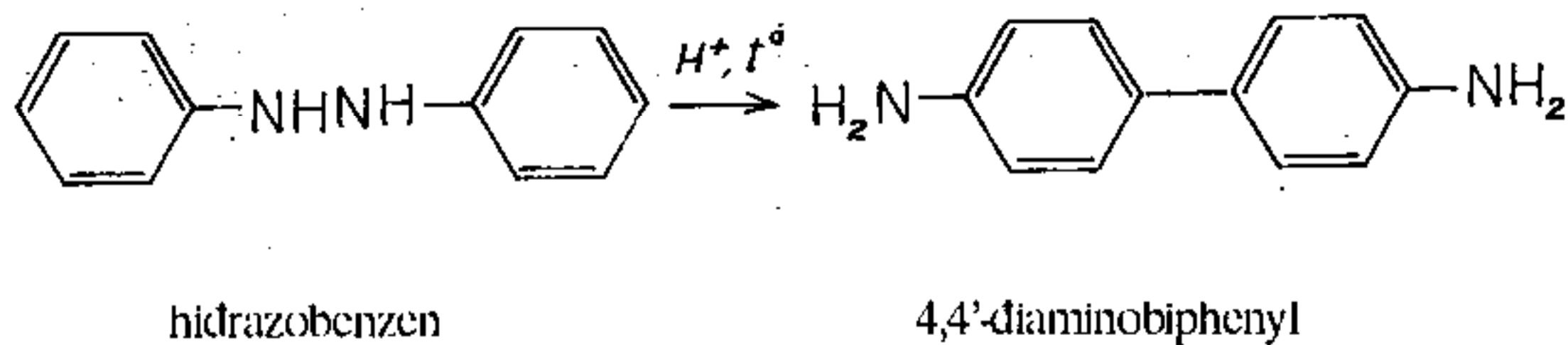


Chú ý rằng, azobenzen là chất rắn màu vàng đỏ, có vai trò quan trọng trong tổng hợp phẩm nhuộm azo, có hai đồng phân *cis-trans*:

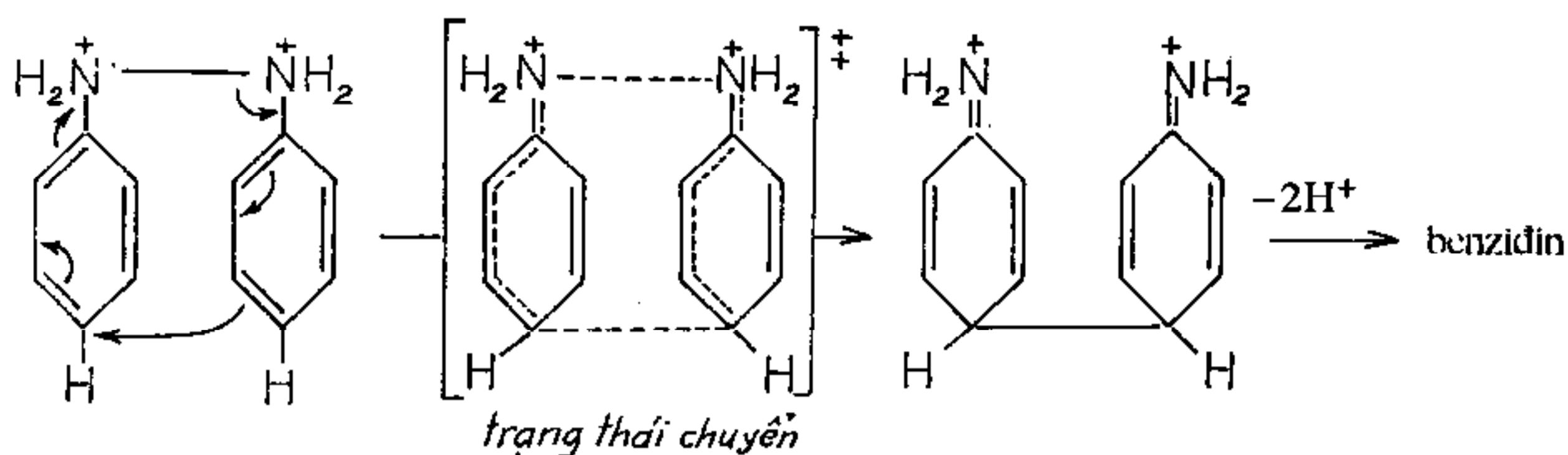


Đồng phân *trans* bền hơn đồng phân *cis* và có năng lượng hoạt hóa cao nên sự nghịch đảo thành đồng phân *cis* rất chậm, nên nói chung không quan sát được đồng phân *cis*. Thực tế, azobenzen có thể chuyển hóa một phần đồng phân *trans* thành *cis* khi quang phân, nhưng năng lượng hoạt hóa cho sự chuyển hóa đồng phân *cis* trở lại đồng phân *trans* xác định được trong dung môi là 23–25 kcal/mol.

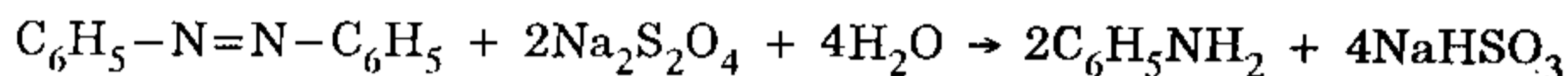
Còn hidrazobenzen hay 1,2–diphenylhidrazin cũng là chất rắn có màu, khi oxi hóa bằng oxi không khí sẽ dừng lại ở azobenzen, còn trong dung dịch axit mạnh sẽ xảy ra sự chuyển vị gọi là chuyển vị benzidin:



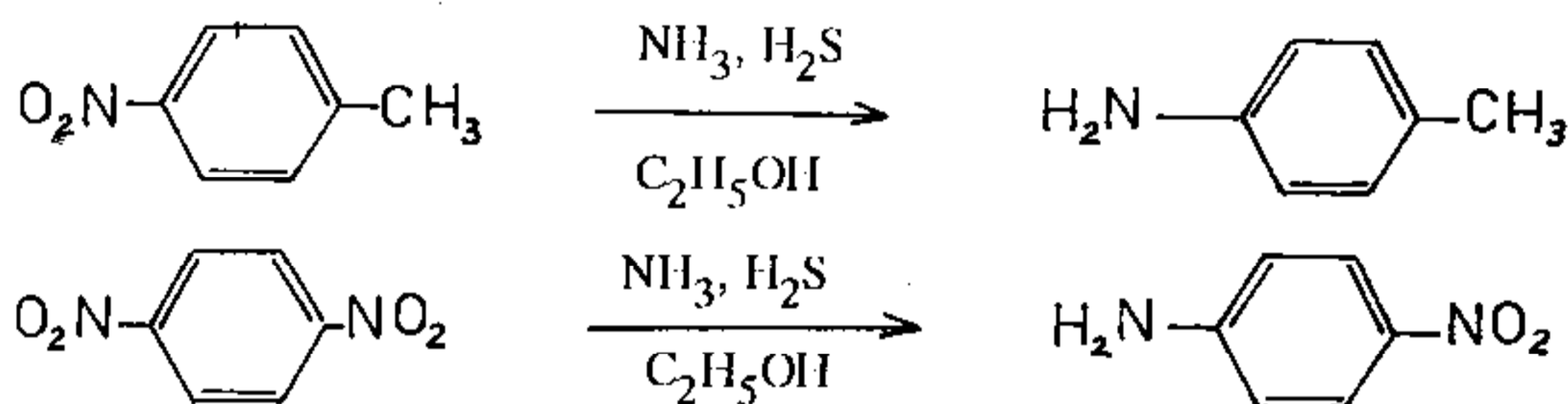
Sự chuyển vị xảy ra từ mono–hay diproton hóa, trong đó có tạo liên kết giữa các vị trí *para* và liên kết N–N bị phân cắt:



Sự chuyển vị benzidin là sự chuyển vị sigma với trạng thái chuyển Hückel 10 electron. Azobenzen, azoxybenzen và hidrazobenzen cũng bị khử bằng natri hidrosunfit cho anilin:



Đối với các hợp chất đinitro, muốn khử đến hợp chất mononitro thì khử bằng NH_3 , H_2S trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:



13.3. HỢP CHẤT ISOXYANAT VÀ ĐIISOXYANAT

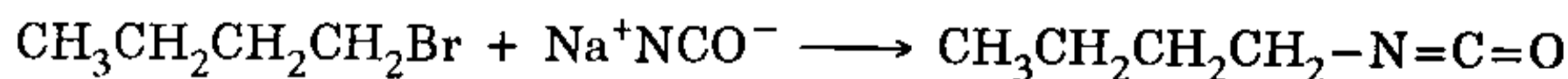
Hợp chất isoxyanat là những hợp chất có nhóm chức đặc trưng $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, đính với gốc ankyl hay aryl, trong đó các ankylisoxyanat kém bền hơn arylisoxyanat:



Nhóm isoxyanat là nhóm chức lưỡng chức, song phản ứng tập trung chủ yếu ở N.

13.3.1. Phương pháp tổng hợp

Thường điều chế từ RX với muối isoxyanat natri:



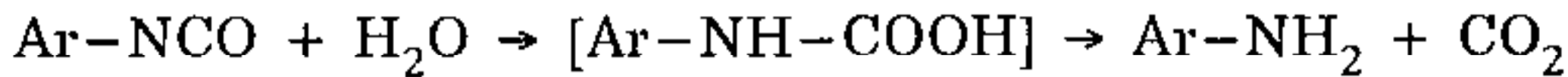
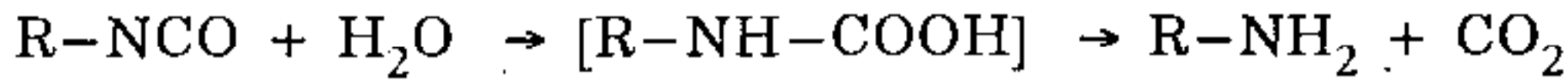
Phản ứng xảy ra nhanh theo cơ chế thể nucleophin và trong dung môi khan để tránh thủy phân isoxyanat.

13.3.2. Tính chất

Hợp chất isoxyanat có khả năng phản ứng rất cao, dễ cộng hợp với các hợp chất có hidro linh động.

1. Tác dụng với nước

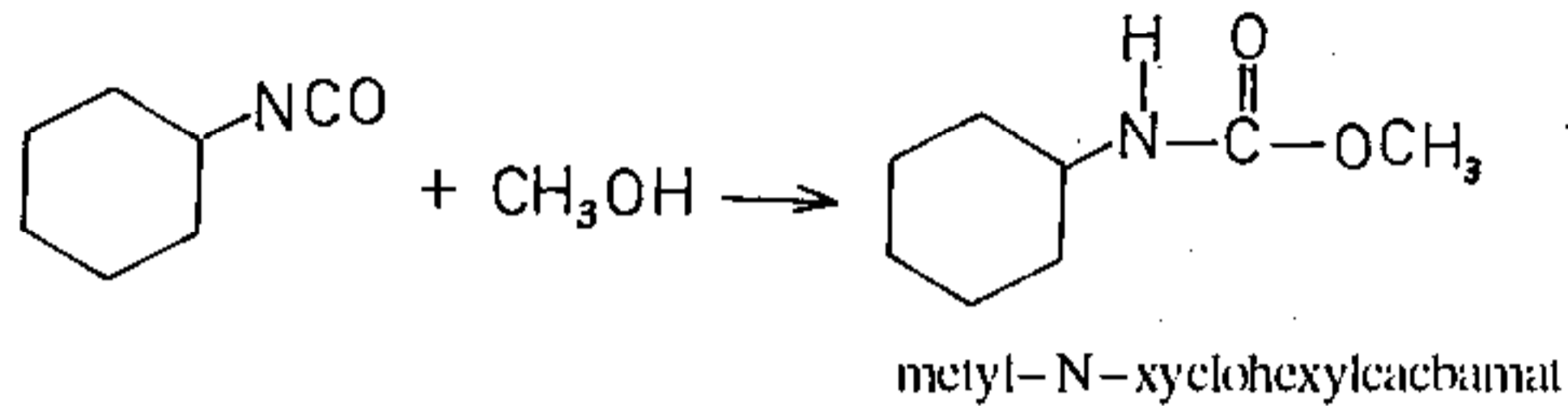
Khi tác dụng với nước, isoxyanat tạo thành hợp chất trung gian axit N-ankyl cacbamic không bền dễ bị phân hủy thành amin:



Phản ứng xảy ra nhanh ngay ở nhiệt độ thường.

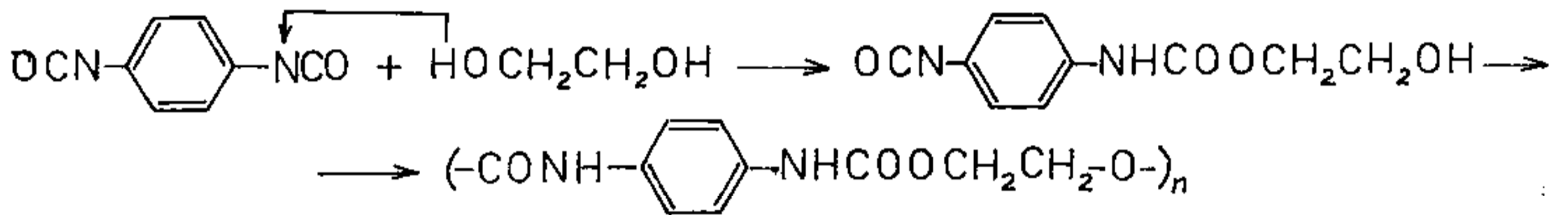
2. Tác dụng với ancol

Khi phản ứng với ancol, sản phẩm tạo thành là este của axit cacbamic bền, gọi là este cacbamat hay uretan:

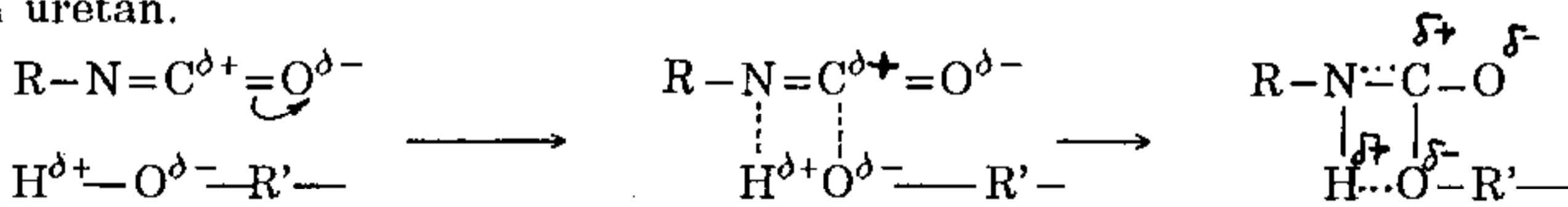


Phản ứng xảy ra dễ dàng và nhanh, bằng cách dời chuyển H của ancol sang N của nhóm isoxyanat.

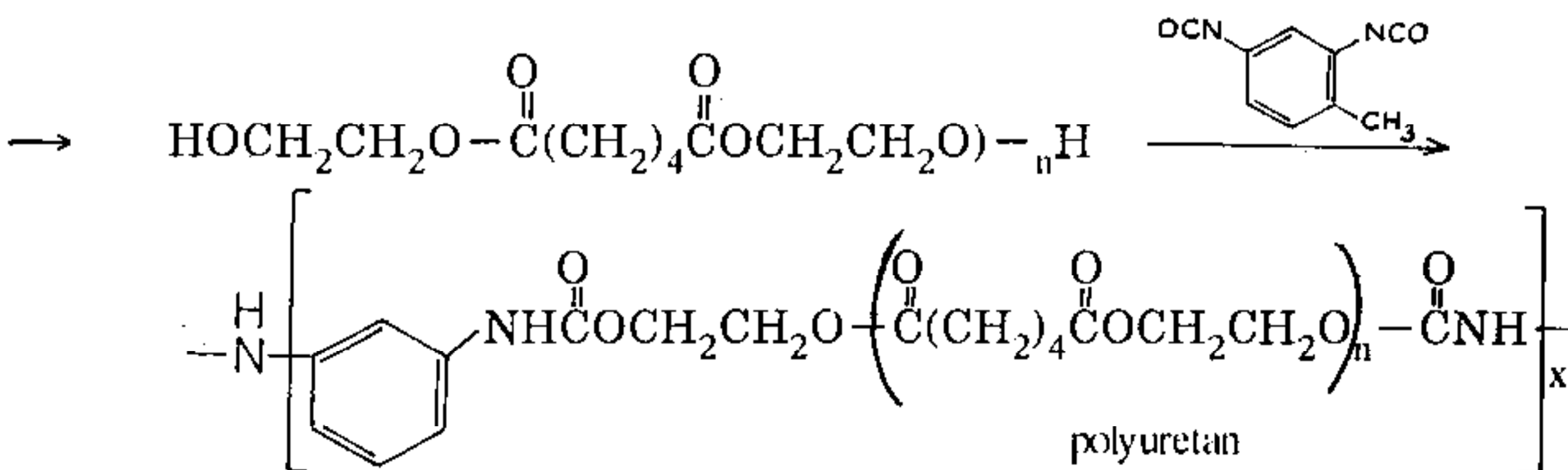
Phản ứng có ứng dụng quan trọng trong công nghiệp tổng hợp polyme gọi là polyuretan trên cơ sở diisoxyanat với diol:



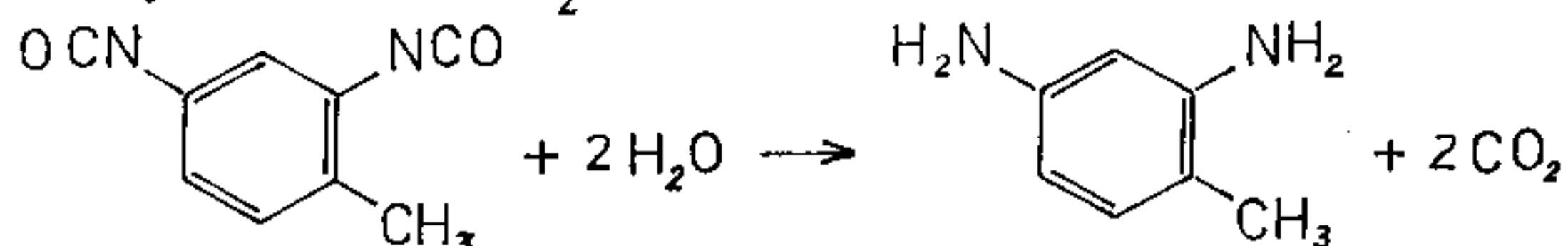
Polyuretan là polyme phân cực mạnh, nhiệt độ nóng chảy cao nhưng dễ bị phân hủy bởi nhiệt hơn, kém bền cơ học nhưng có độ bền lạnh cao. Phản ứng xảy ra nhanh theo cơ chế trùng hợp phân bậc hay cơ chế trùng hợp dời chuyển, có thể xảy ra qua trạng thái chuyển bốn trung tâm được ổn định bằng sự tạo thành este của axit cacbamic gọi là nhóm uretan.



Trong công nghệ, thường dùng diol là polyeste có hai nhóm cuối OH được tổng hợp từ axit adipic và etylenglycol cho tác dụng với diisoxyanat, thường dùng toluendiisoxyanat:



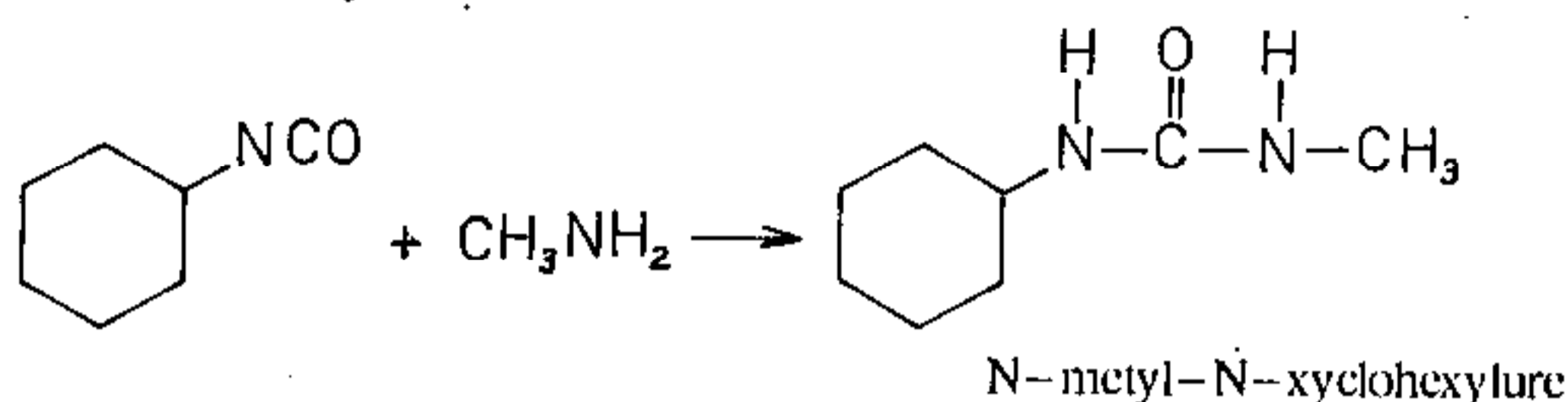
Trong quá trình tổng hợp, một lượng nhỏ nước tạo thành trong phản ứng làm thủy phân diisoxyanat thành CO_2 :



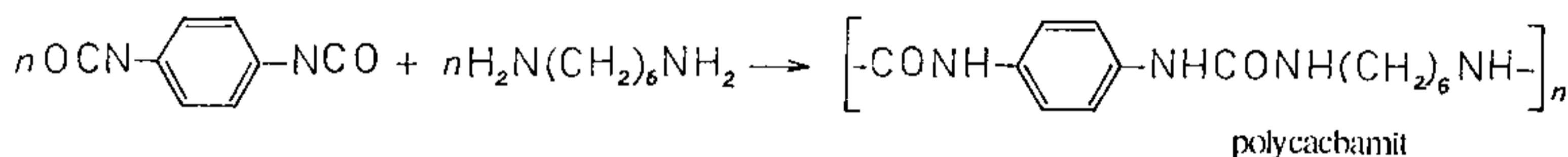
tạo nên những bọt khí bong bóng trong khối polyme làm tăng độ bền và làm cho polyme trở nên xốp gọi là polyme bọt hay polyme xốp.

3. Tác dụng với amin

Amin cũng có hidro linh động, có khả năng cộng hợp với isoxyanat tạo nên nhóm chức mới gọi là nhóm ure hay cacbamat:



Phản ứng xảy ra bằng sự dời chuyển H tới N của diisoxyanat. Nếu dùng điamin với diisoxyanat sẽ tạo thành polyme polyure hay polycacbamat:



Phản ứng cũng xảy ra theo cơ chế trùng hợp dời chuyển hay phân bậc

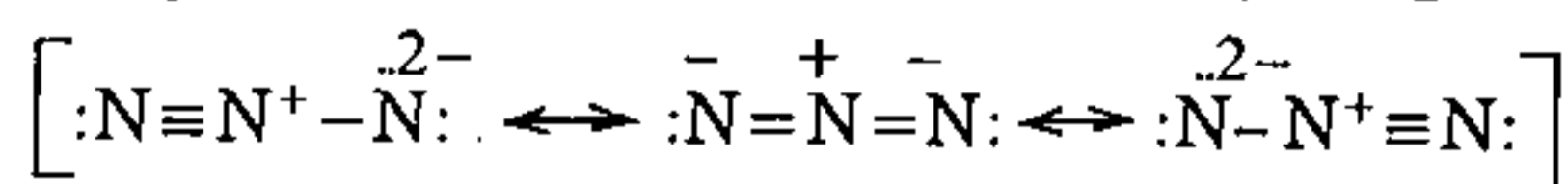
Polycacbamat cũng là polyme phân cực cao, có nhiệt độ nóng chảy cao nhưng kém bền với nhiệt hơn các polyme khác. Tính chất này đã hạn chế phạm vi ứng dụng của polycacbamat.

Qua hai loại polyme trên, hai loại polyme này thuộc vào loại trùng hợp hay trùng ngưng.

Polyme là trùng hợp vì không tách ra sản phẩm thấp phân tử, là trùng ngưng vì phản ứng xảy ra theo quy luật động học của phản ứng trùng ngưng, do đó, thường gọi các phản ứng này là trùng hợp phân bậc do khối lượng phân tử tăng dần trong quá trình phản ứng hay trùng hợp dời chuyển có tính chất cơ chế.

13.4. HỢP CHẤT AZIT

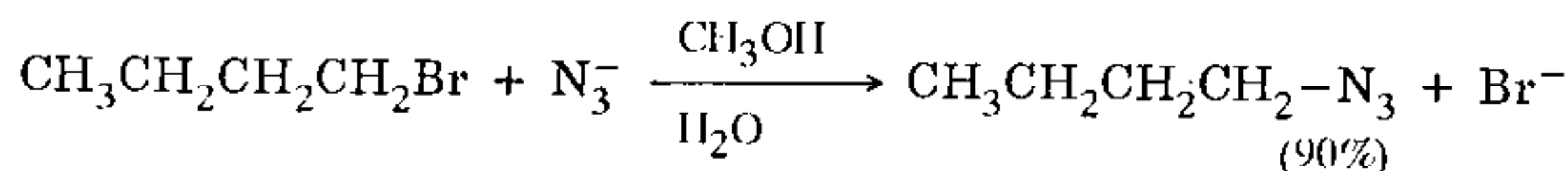
Azit hữu cơ có công thức chung là RN_3 , tương ứng với azit vô cơ là axit hidrazoic HN_3 , có ion N_3^- là ion azit, tồn tại ở các dạng cộng hưởng có cấu trúc dị cực:



HN_3 có $\text{p}K_{a1}$ là 11, nitơ mang điện tích âm, không phải là một bazơ, nhưng là một tác nhân nucleophin tốt.

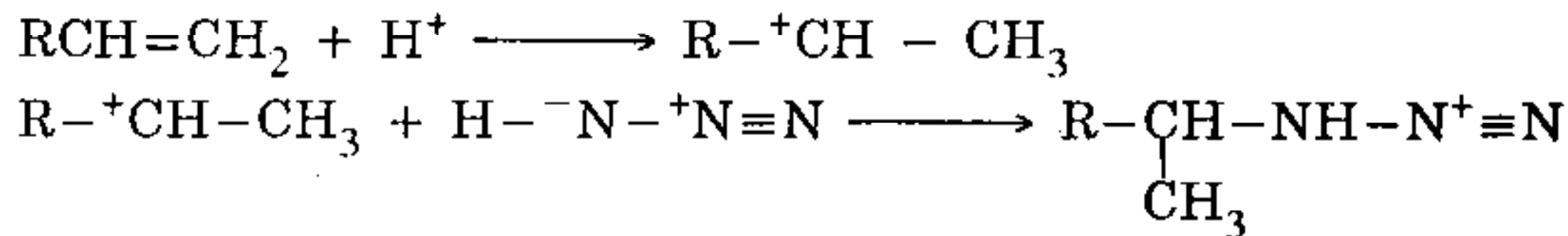
13.4.1. Phương pháp tổng hợp

1. Tổng hợp ankyl azit

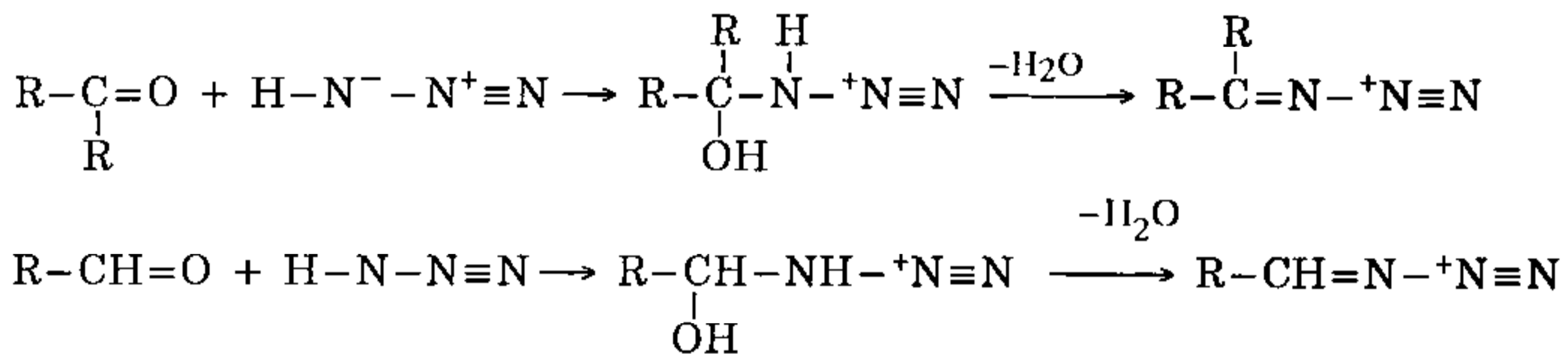


Phản ứng được đun hồi lưu hỗn hợp của dẫn xuất halogen với azit natri NaN_3 trong 24 giờ, cho hiệu suất 90%.

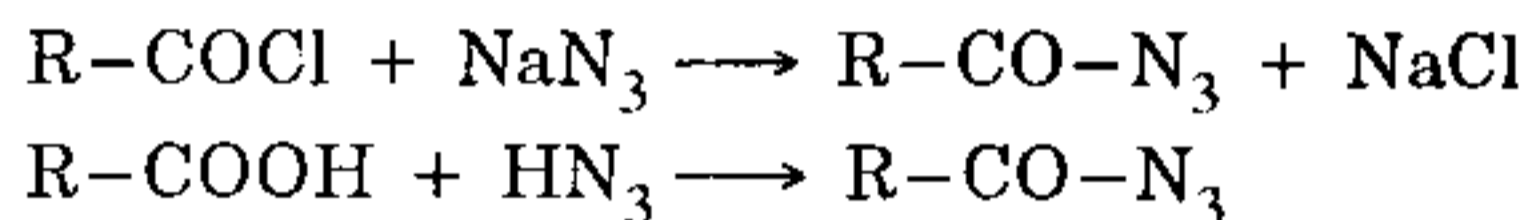
Axit hidrazoic cũng phản ứng được với anken trong môi trường axit:



Axit hidrazoic cũng cộng hợp vào nhóm cacbonyl của anđehit và xeton cho ankylazit:

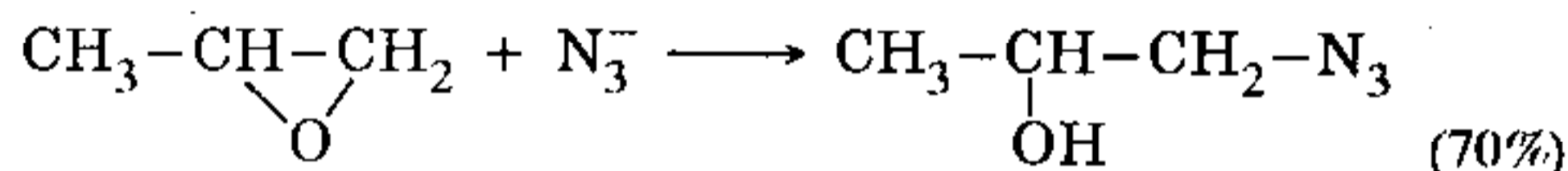


2. Tổng hợp axyl azit



3. Tổng hợp β -hidroxy ankylazit

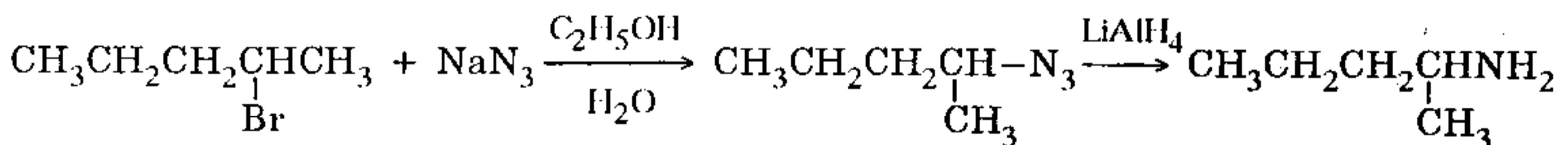
Anion azit là tác nhân nucleophin tốt có khả năng mở vòng oxiran để tạo thành β -hidroxyankylazit:



13.4.2. Tính chất của azit

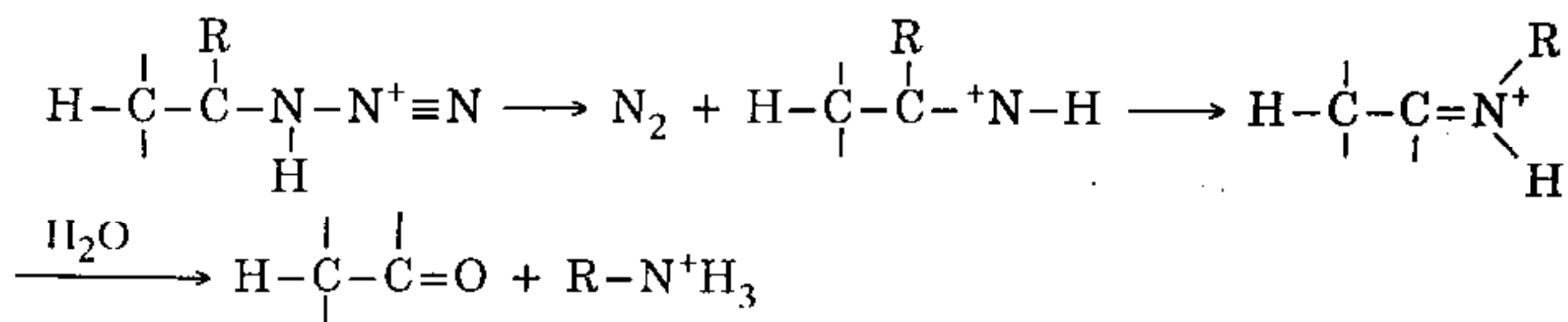
1. Phản ứng khử azit

Các azit có thể bị khử thành amin bằng LiAlH_4 hay bằng hidro hóa xúc tác. Thường người ta kết hợp giữa phản ứng điều chế ankylazit từ RX với NaN_3 rồi khử tiếp ankylazit để thu được amin bậc nhất tinh khiết. Tuy ion azit không phải là bazơ nhưng vẫn là nucleophin cao nên tỷ lệ [thế/tách] rất lớn, do đó, có thể dùng cho các ankylazit halogenua bậc hai và ankylazit halogenua có mạch nhánh.

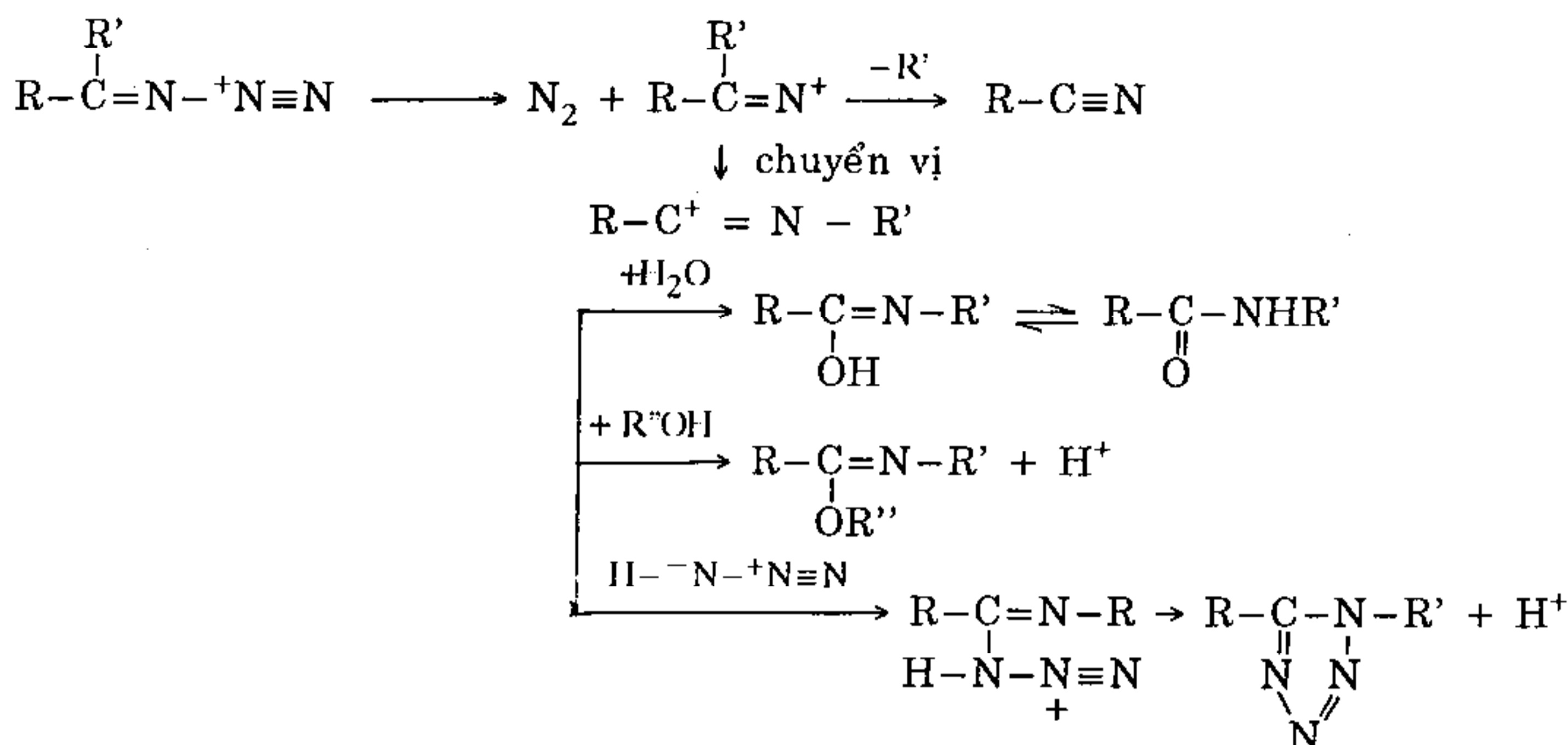


2. Phản ứng phân hủy các ankylazit

Các ankylazit thu được khi cộng hợp HN_3 vào anken chịu sự phân hủy cho một hỗn hợp sản phẩm khác nhau qua các giai đoạn: tách N_2 , chuyển vị gốc anky, loại proton để tạo thành N-xetimin thế rồi thủy phân cho amin và hợp chất cacbonyl:



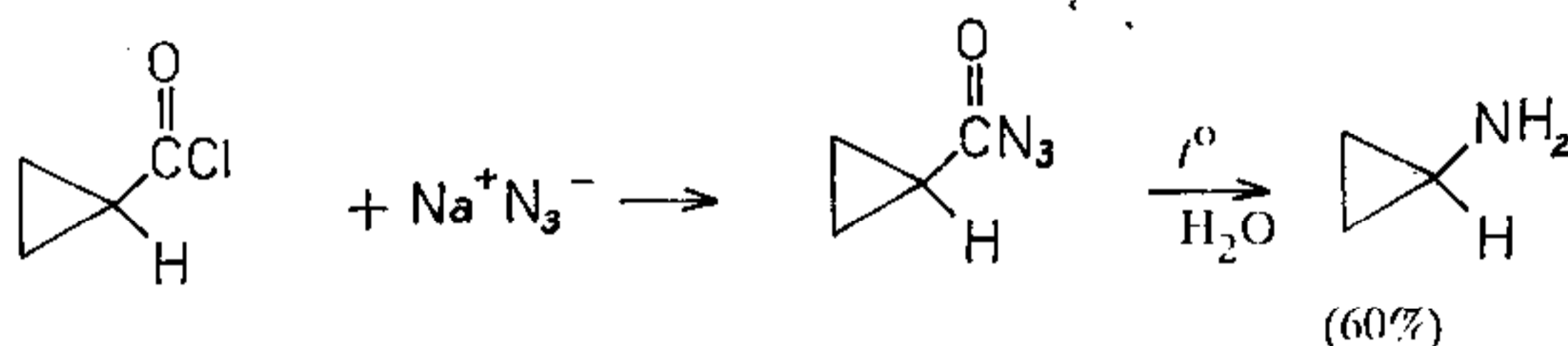
Các ankyl azit thu được khi cộng hợp axit hidrazoic với xeton cũng loại N_2 và chuyển vị để tạo cacbocation có khả năng tương tác với các anion hay nucleophin có trong hỗn hợp phản ứng.



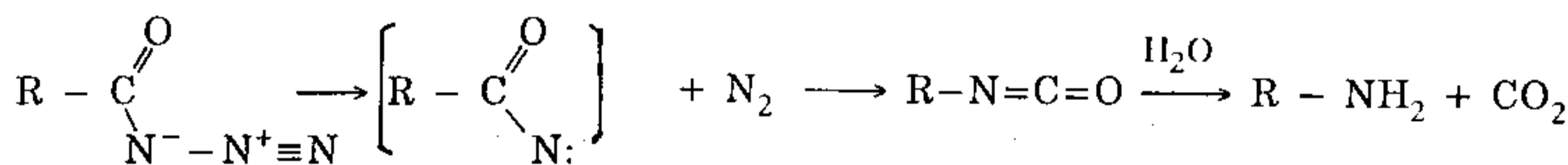
Khi có nước, phản ứng tạo thành amit, khi có ancol tạo thành iminoete và khi có dư axit hidrazoic sẽ tạo thành tetrazol.

3. Phản ứng phân hủy các axylazit

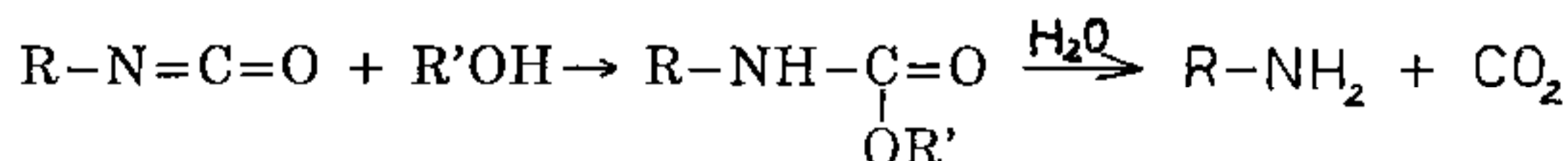
Các axylazit thu được từ clorua axit với azit natri rồi phân hủy tạo thành amin gọi là phản ứng chuyển vị Curtius :



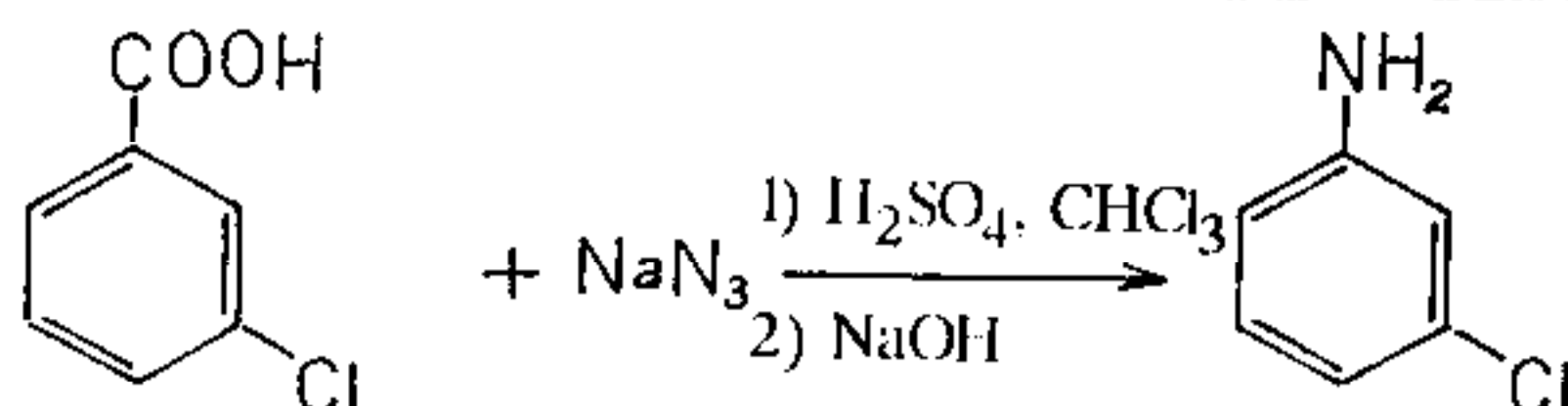
Phản ứng chuyển vị trên đi từ azit qua tiểu phân trung gian là nitren, trong đó nguyên tử nitơ chỉ có 6 electron (trạng thái lục tử) tạo điều kiện cho sự chuyển vị gốc ankyl (thường đồng bộ) thành hợp chất isoxyanat dễ thủy phân để cho amin :



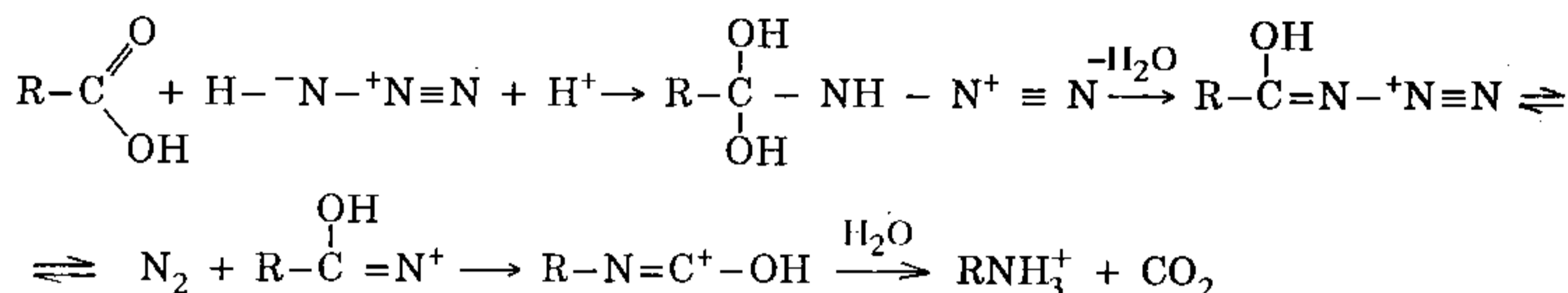
Sản phẩm isoxyanat dễ bị thủy phân trong nước, nếu tiến hành phản ứng trong dung môi không phân cực thì có thể tách ra được isoxyanat, nếu tiến hành trong dung môi có khả năng phản ứng với isoxyanat, chẳng hạn với ancol sẽ thu được este của axit cacbamic (uretan) :



Các axylazit thu được từ axit cacboxylic với axit hidrazoic rồi thủy phân cũng thu được amin và CO_2 , gọi là phản ứng chuyển vị Schmidt:



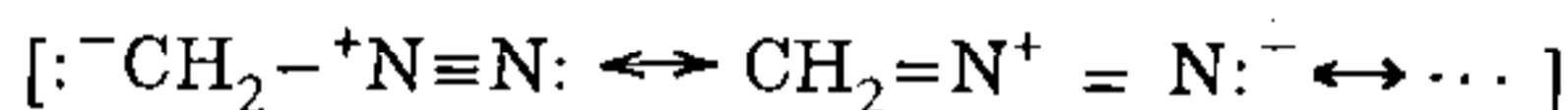
Phản ứng chuyển vị Schmidt đi từ axit cacboxylic chuyển thành amin bậc nhất có mạch cacbon ít hơn một cacbon so với axit, tương tự như phản ứng thoái phân Hofmann:



Hai cơ chế chuyển vị của Curtius và Schmidt đều đi qua một hợp chất trung gian chung là axyl nitren thiếu electron và qua quá trình chuyển vị nucleophin của gốc ankyt từ C tới N nhưng thường là quá trình chuyển vị đồng bộ.

13.5. HỢP CHẤT DIAZO

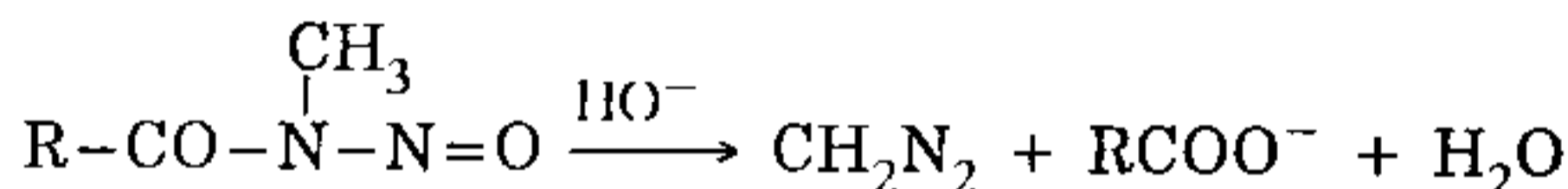
Hợp chất diazo có công thức chung là $\text{R}_2\text{C}=\text{N}_2$. Chất đầu loại và thông dụng nhất là CH_2N_2 - diazometan có cấu trúc cộng hưởng sau:



do đó, diazometan có cacbon mang điện tích âm nên là nucleophin cacbanion.

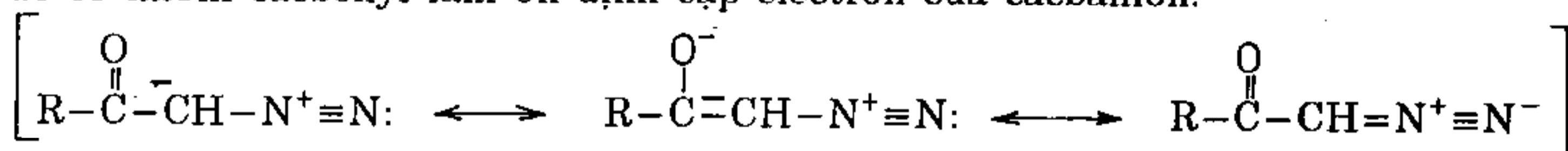
13.5.1. Phương pháp tổng hợp

Diazometan được điều chế từ N-metyl-N-nitrozamit:

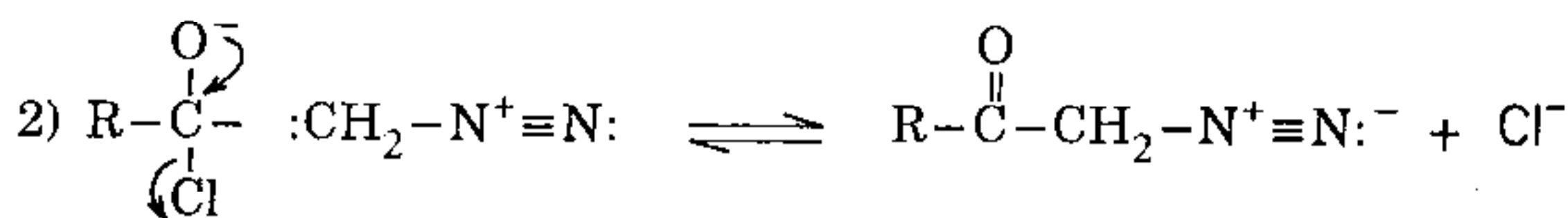
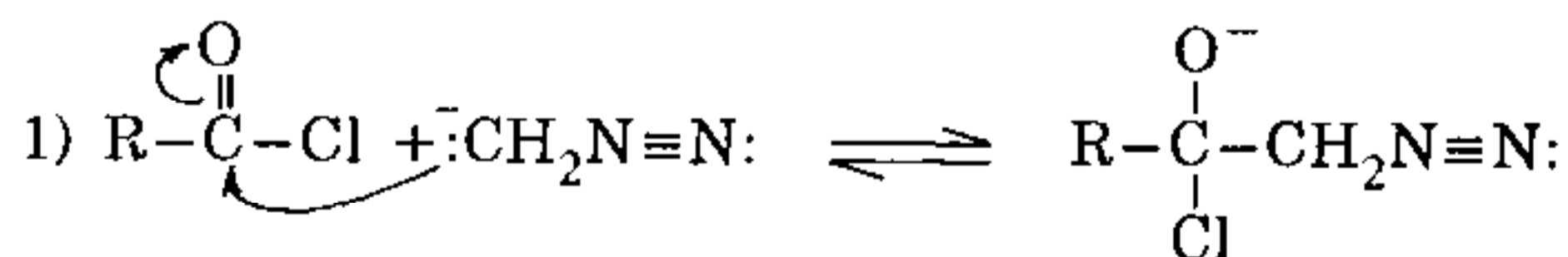


Phản ứng xảy ra khi khuấy hai hỗn hợp gồm dung dịch KOH và dung dịch N-metyl-N-nitrozamit trong ete. Diazometan tạo thành tan trong ete và người ta dùng ngay dung dịch ete này của diazometan để thực hiện các phản ứng.

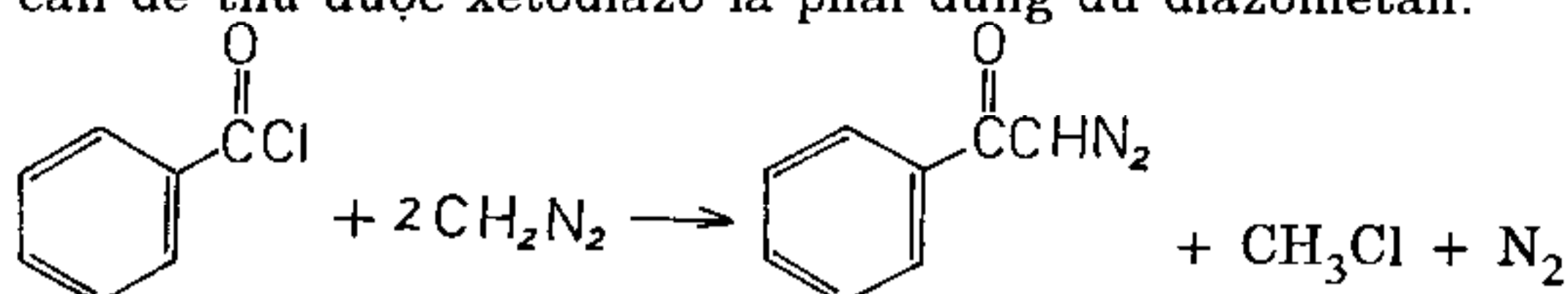
Ngoài các diazometan cũng tìm thấy các α -diazoxeton hay α -diazoeste tương đối bền do có nhóm carbonyl làm ổn định cặp electron của cacbanion.



Các diazo này thường được điều chế từ axylclorua với diazometan theo cơ chế A_N :

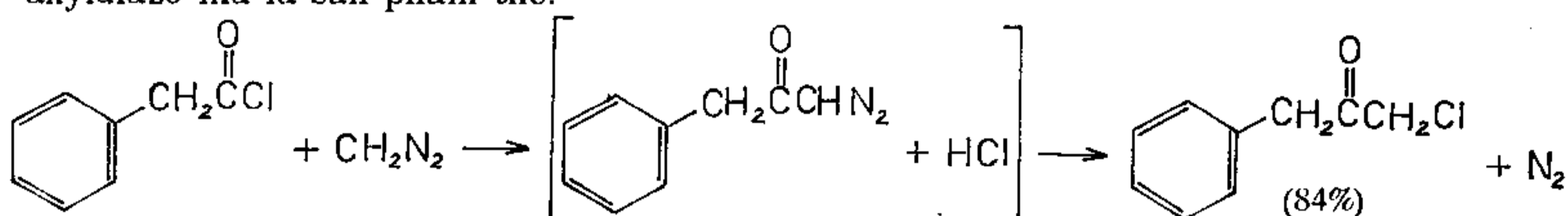


Điều kiện cần để thu được xetodiazo là phải dùng dư diazometan:

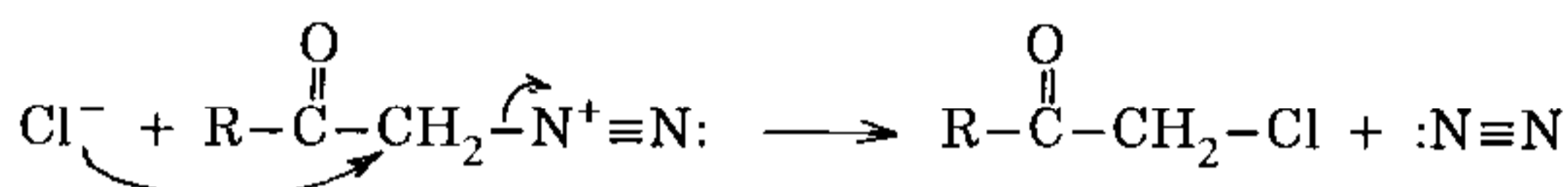


để lượng dư diazometan phản ứng với HCl hình thành trong phản ứng.

Nếu chỉ dùng một mol diazometan hay không dư thì không cho sản phẩm chính là axyldiazo mà là sản phẩm thế:



Trong phản ứng này, ion Cl^- của HCl sinh ra sẽ tấn công nucleophin vào axyldiazo hình thành để thay thế N_2 tạo ra sản phẩm thế halogen theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}2$.

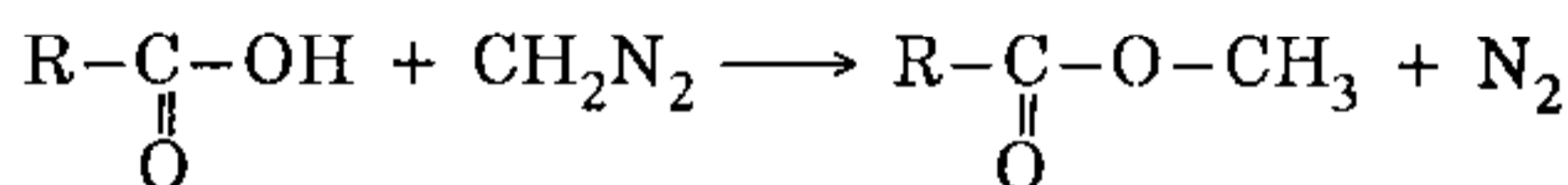


Lượng diazometan dư phản ứng với H^+ ở giai đoạn (3) ở trên chuyển thành clorua metyl, và giảm lượng Cl^- trong phản ứng nucleophin.

13.5.2. Tính chất của hợp chất diazo

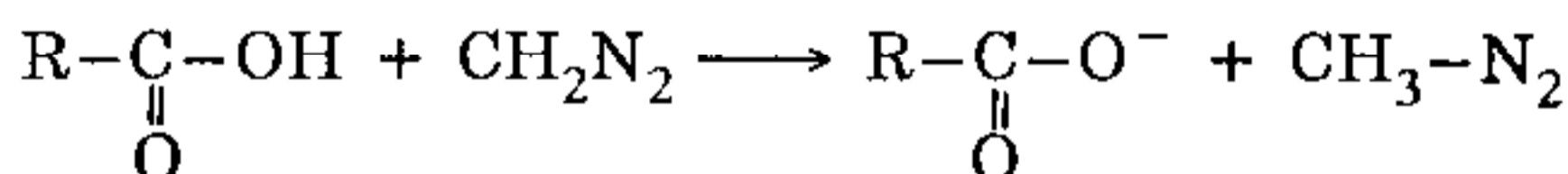
1. Tác dụng với axit

Diazometan phản ứng với axit tạo thành este:

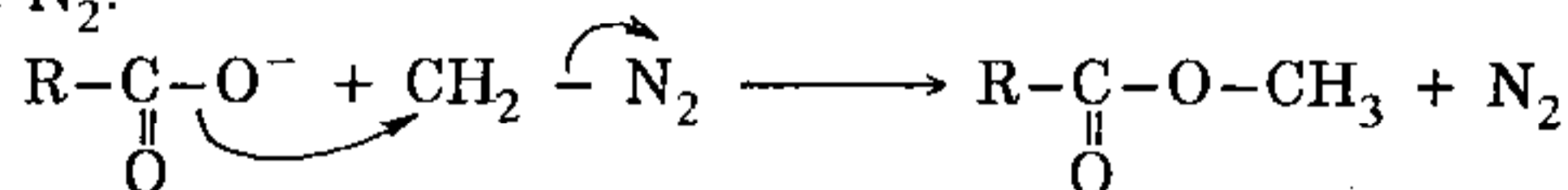


Phản ứng gồm hai giai đoạn:

Giai đoạn đầu là phản ứng axit-bazơ với diazometan là nucleophin cacbanion:

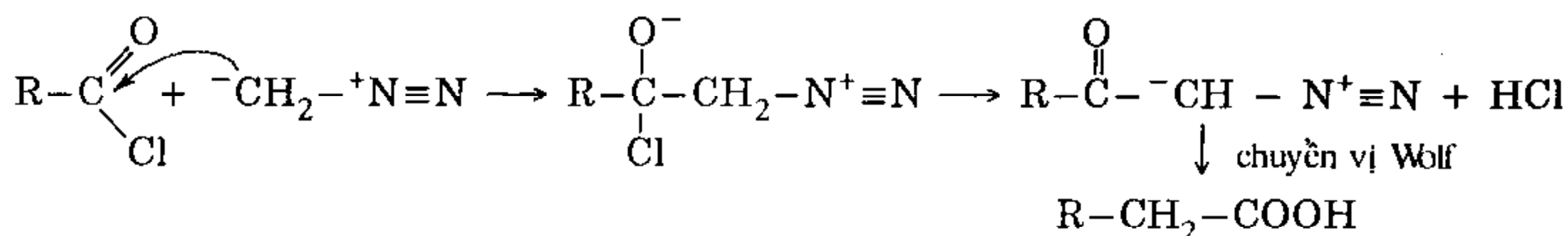


và giai đoạn sau là phản ứng thế nucleophin với tác nhân nucleophin là anion cacboxylat và nhóm đi ra là N_2 :



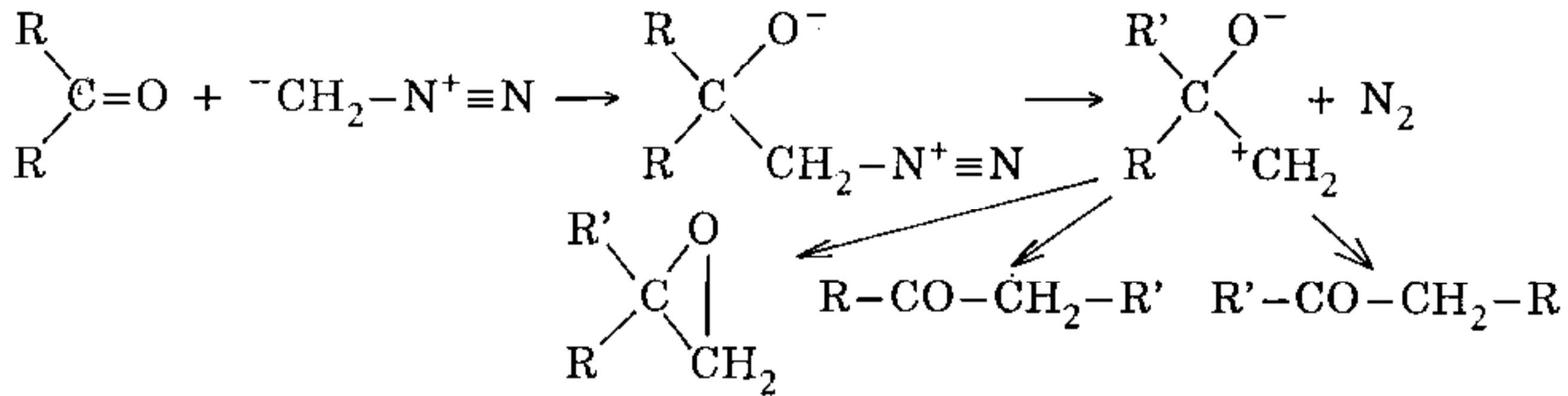
2. Tác dụng với clorua axit hay anhidrit axit

Clorua axit hay anhidrit axit phản ứng với diazometan cho axit có thêm một nhóm metylen, mà về hình thức như là diazometan cộng vào giữa gốc R và nhóm COOH (gọi là phản ứng Eistert-Aridt).



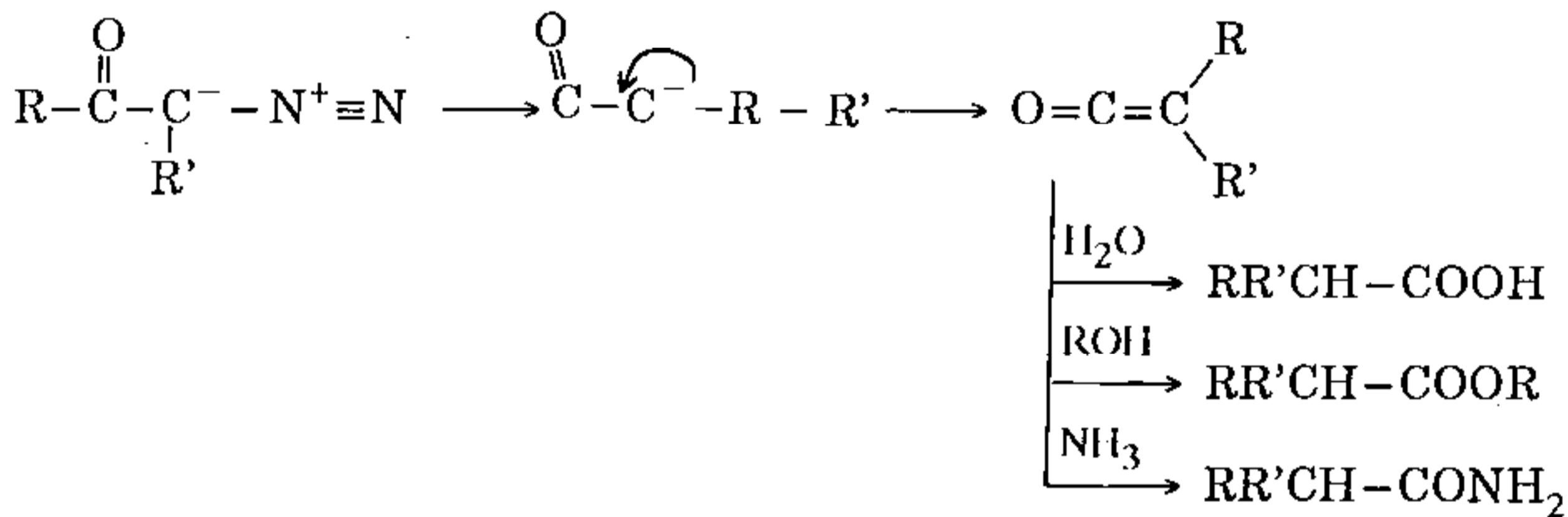
3. Tác dụng với xeton

Diazometan cũng cộng nucleophin vào nhóm cacbonyl cho sản phẩm cộng xetodiazo rồi tách N₂ tạo thành cacbocation trung gian và cho nhiều sản phẩm khác nhau theo tính chất của cacbocation như vòng hóa nội phân tử hay chuyển vị:

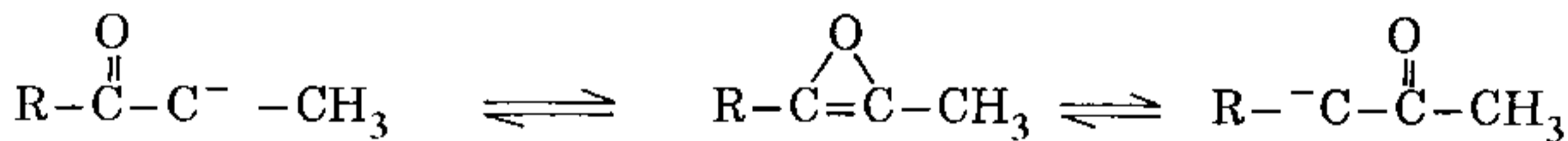


4. Phản ứng phân hủy hợp chất diazo

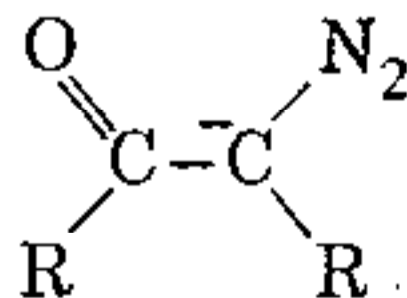
Hợp chất diazo kém bền, dễ bị phân hủy dưới tác dụng của nhiệt hay các tia bức xạ hoặc khi có xúc tác kim loại như Cu, Rh. Các α-diazoxeton hay α-diazoeste có bền hơn do có hệ liên hợp nhưng cũng dễ bị phân hủy. Khi đun nóng, nhất là khi có AgNO₃, Ag₂O, Ag bột hay Cu bột, cũng như khi quang phân bằng tia UV, hợp chất diazoxeton loại N₂, hình thành trung tâm cacbanion (xetocacben) gây ra sự chuyển vị gốc ankyl hay aryl, gọi là sự chuyển vị Wolf, thành xeton có khả năng phản ứng rất cao với các tác nhân khác nhau:



Xetocacben có nhóm xeto bên cạnh cacbanion C⁻ có thể đóng vai trò của nhóm bên cạnh, tham gia tạo vòng oxit có hai hướng mở vòng nên cho hai loại xetocacben:



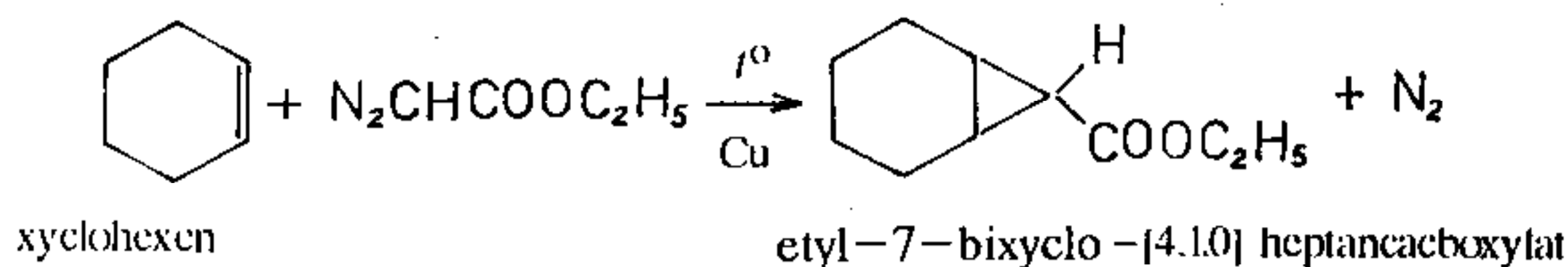
Song cũng có những phản ứng mà sản phẩm chuyển vị đạt đến 90%, còn xeton thu được chỉ 6% do phản ứng xảy ra theo cơ chế đồng bộ vì hợp chất diazoxeton ưu tiên tồn tại ở dạng *cis* nên có khả năng tấn công nội phân tử:



Như vậy, sự chuyển vị Wolf xảy ra theo cơ hai chế khác nhau. Khi phân hủy có xúc tác muối kim loại, phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc.

5. Tác dụng với anken

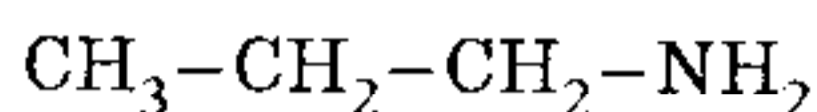
Các dẫn xuất cacben từ diazoxeton có khả năng cộng hợp với anken cho các dẫn xuất vòng chẳng hạn:



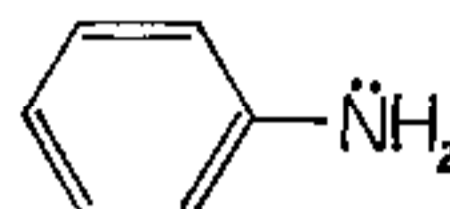
13.6. AMIN

Amin là dẫn xuất thế hydro của NH_3 bằng các gốc hydrocarbon loại béo hay thơm.

Amin loại béo: gốc hydrocarbon là gốc ankyl hay xycloankyl



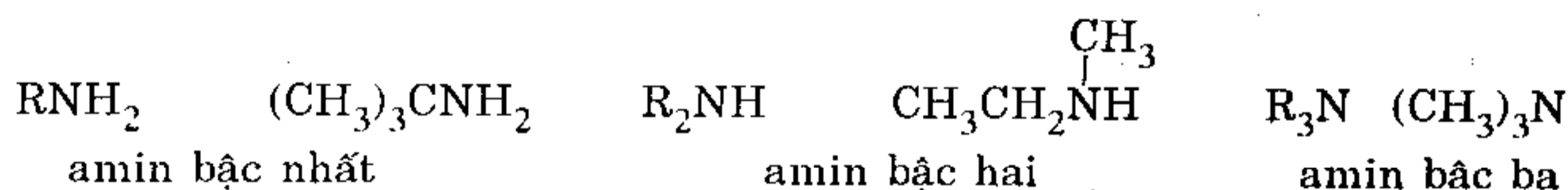
Amin thơm, gốc hydrocarbon là nhân thơm:



Bậc của amin: Amin bậc 1, có nhóm chức amin NH_2 đính với một gốc hydrocarbon

Amin bậc 2, có nhóm chức imin $-\text{NH}-$ đính với hai gốc hydrocarbon

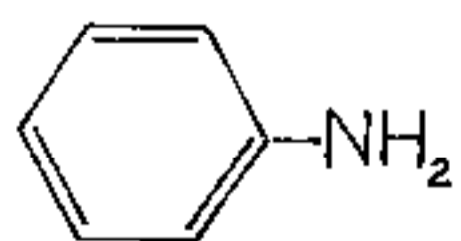
Amin bậc 3, N đính với ba gốc hydrocarbon



13.6.1 Danh pháp

Amin thường được gọi theo tên thông thường hơn là IUPAC

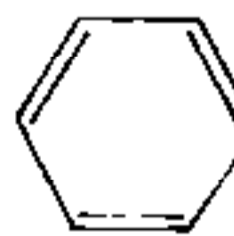
	Tên thông thường	Tên IUPAC
CH_3NH_2	metylamin	aminometan
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	dimetylamin	N-metylaminometan
$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	tri-n-propylamin	N,N-dipropylaminopropan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	sec-butylamin	2-aminobutan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	metyetyl-sec-butylamin	2(N,N-etylmetylamin)butan



phenylamin, anilin

aminobenzen

(benzenamin)

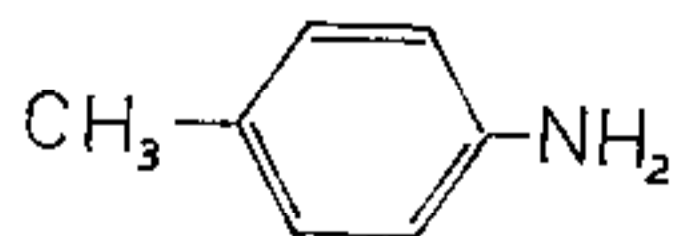


dimethylphenylamin

N,N-dimethylbenzenamin

dimetylanilin

N,N-dimetylanilin



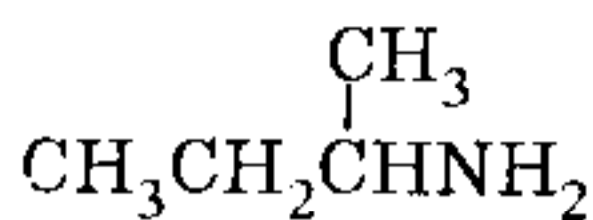
p-toluidin

p-aminotoluen

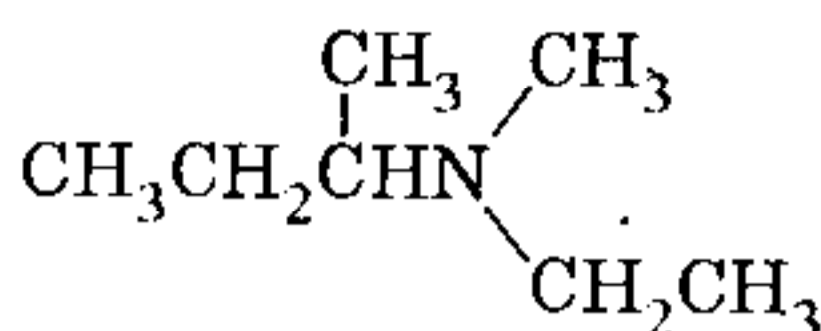
tên gốc hydrocarbon + amin (viết liền một chữ)
--

X-amino + tên hydrocarbon

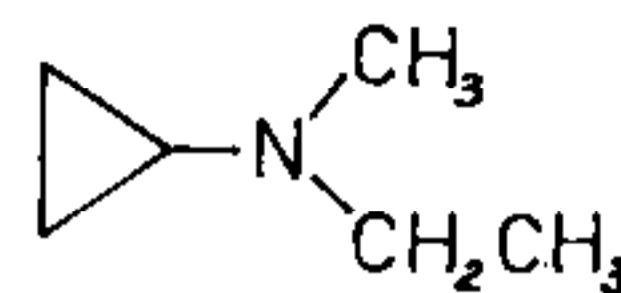
Như vậy tên amin thông thường là tên gốc hidrocacbon với tiếp vĩ ngữ amin, còn theo IUPAC thì đối với amin bậc nhất, nhóm NH₂ là tiếp đầu ngữ của tên hidrocacbon, còn amin bậc hai hay bậc ba được gọi tên các gốc nhỏ làm tiếp đầu ngữ vào tên của amin có gốc lớn nhất:



isobutylamin
2-aminobutan

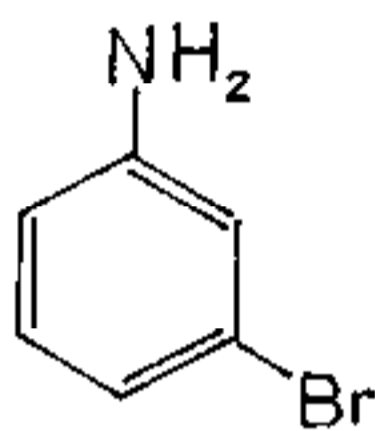


etylisobutylmetylamin
2(etylmetylamino)butan

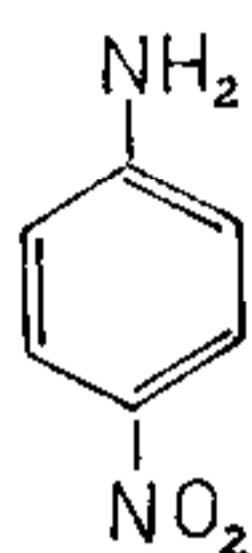


etylmethylcyclopropylamin

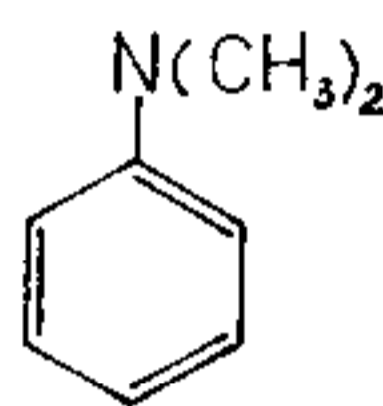
Các amin thơm được gọi như là dẫn xuất thế của anilin hay là gọi nhóm amin làm tiếp đầu ngữ amino cho dẫn xuất khác như dẫn xuất béo:



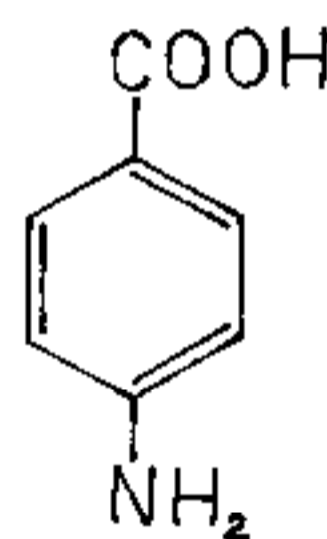
m-bromanilin



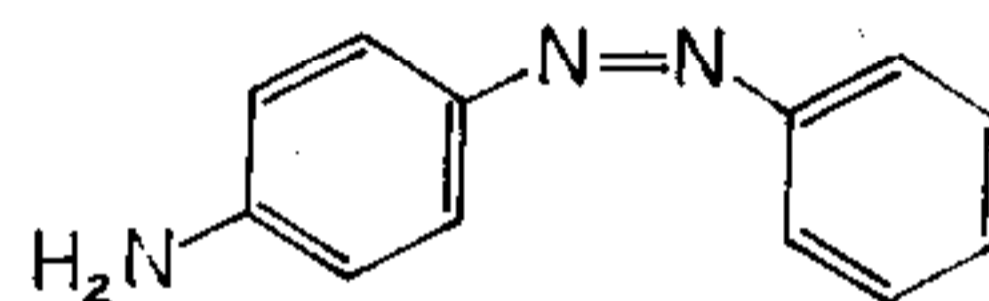
p-nitroanilin



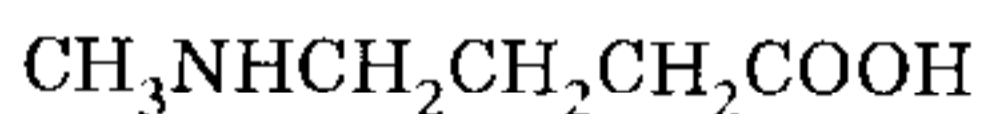
N, N-dimetylanilin



axit *p*-aminobenzoic

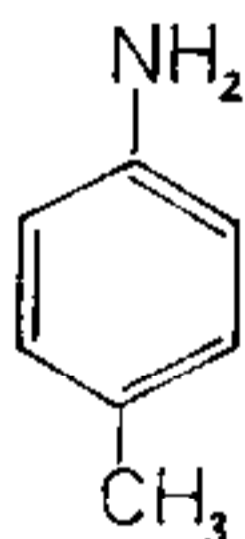


p-aminoozobenzen

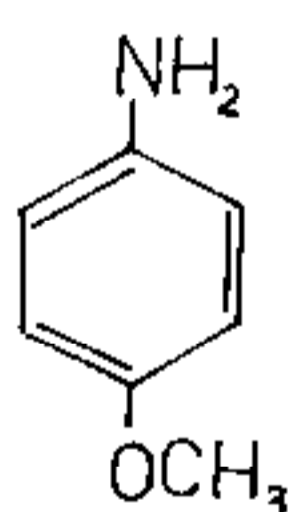


axit 4-(metylamino) butanoic

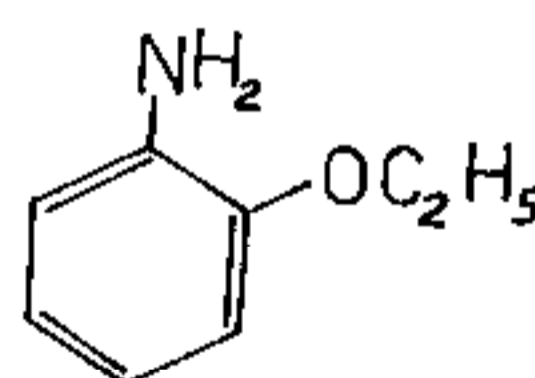
Một số amin thơm có tên thường được nhận làm tên IUPAC:



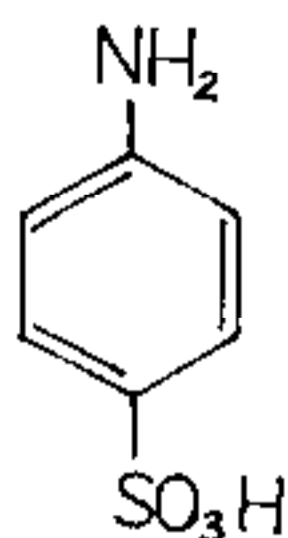
p-toluidin
p-aminotoluen



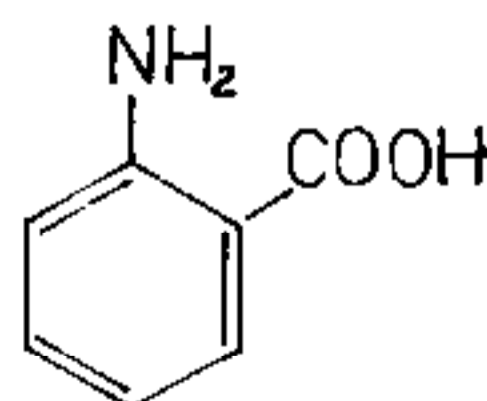
m-anizidin
m-metoxyanilin



o-phetidin
o-etoxyanilin

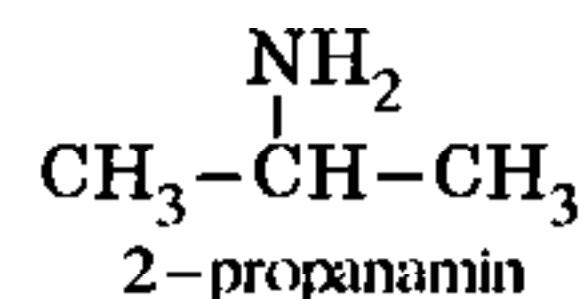
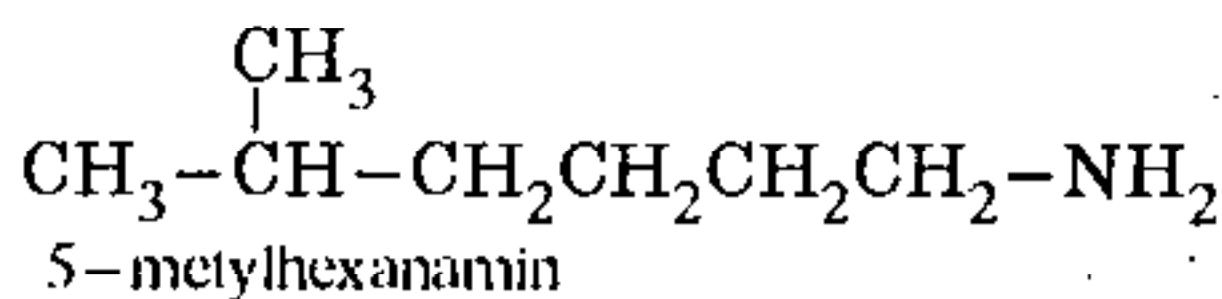
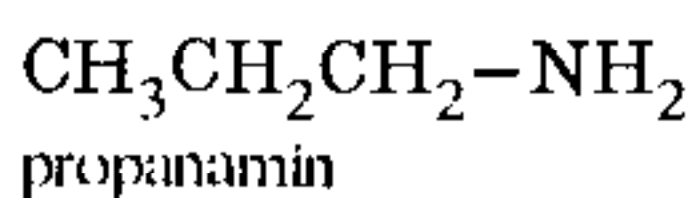


axit sunfanilic
axit *p*-aminobenzensulfonic

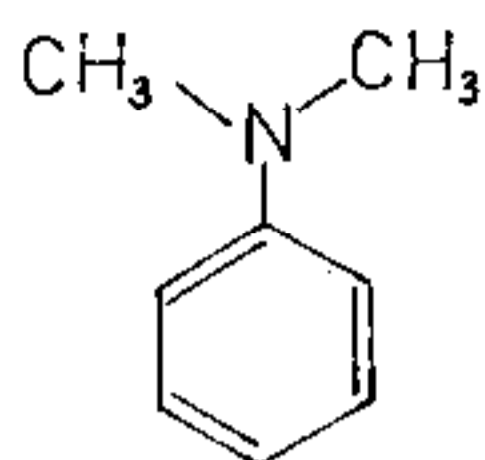


axit antranilic
axit *o*-aminobenzoic

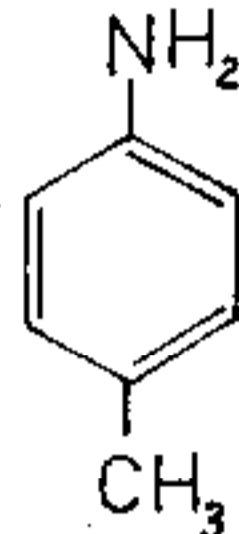
Ngoài ra, trong Chemical Abstracts dùng hệ danh pháp gọi tên amin giống như tên ancol, trong đó lấy tên hidrocacbon tương ứng thêm tiếp vĩ ngữ amin:



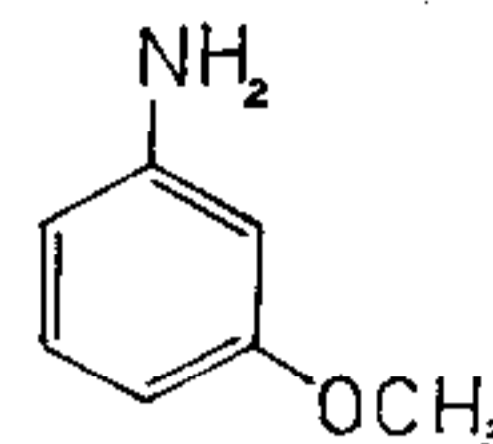
còn anilin gọi là benzenamin và dẫn xuất thế của benzenamin:



N,N, dimetylbenzenamin



4-metylbenzenamin

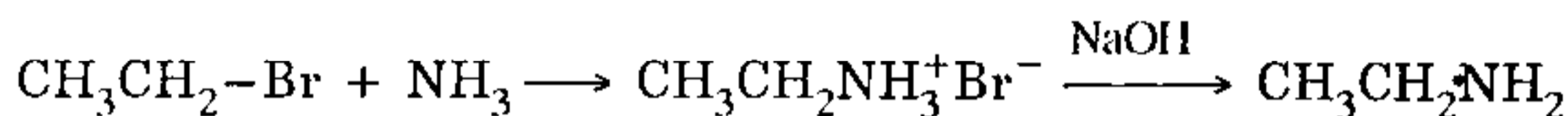


3-metoxibenzenamin

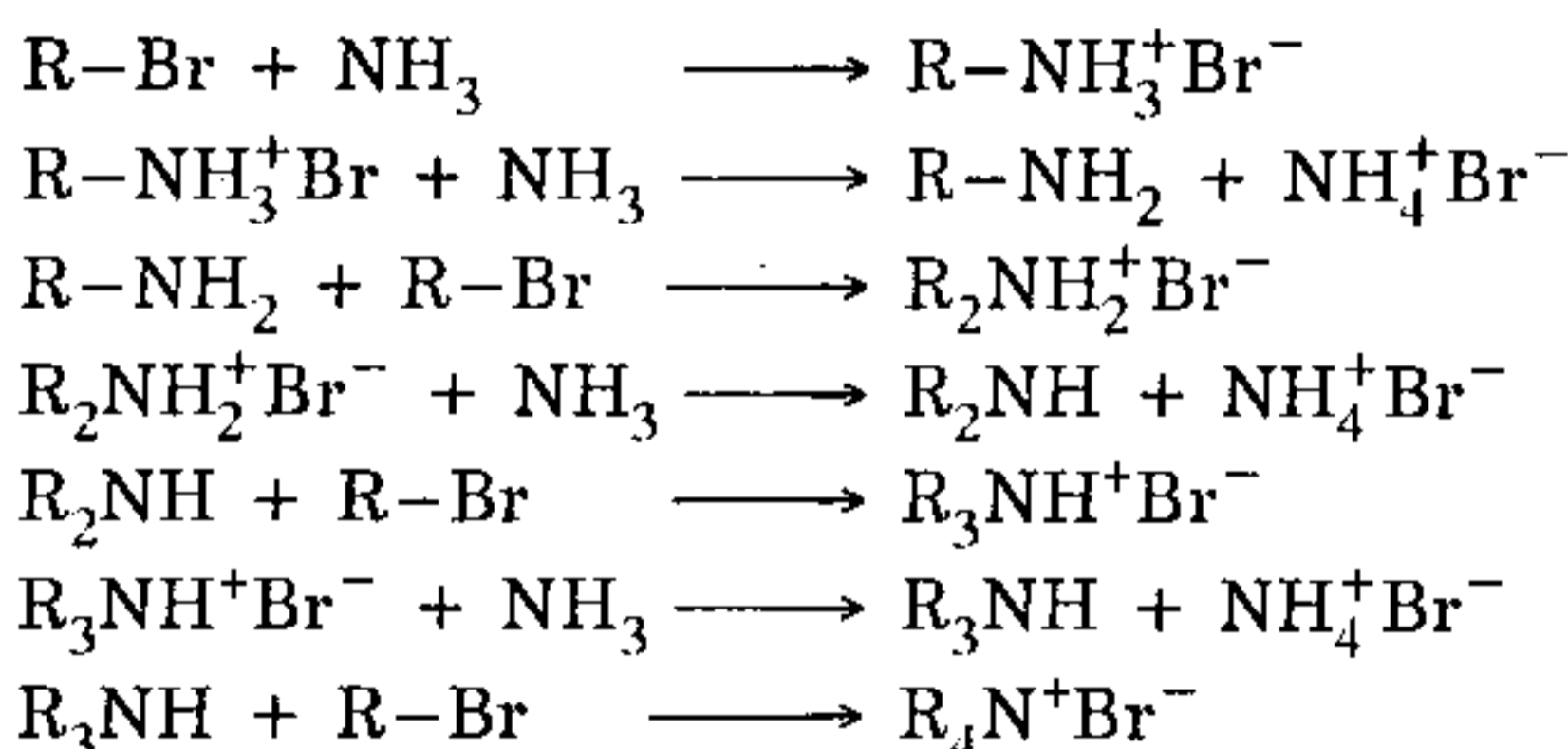
13.6.2. Phương pháp tổng hợp

1. Ankyt hóa trực tiếp amoniac hay amin

NH_3 tác dụng với RX tạo thành muối:

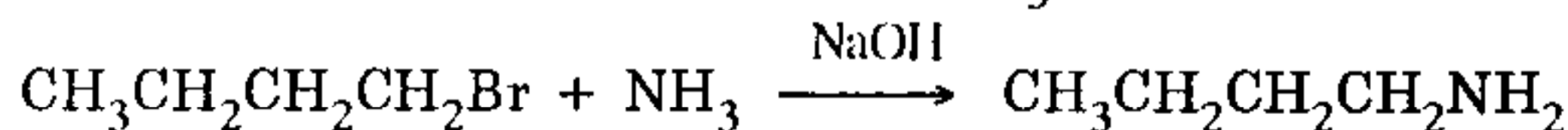


Ion ankyt amoni là axit khá mạnh, có thể chuyển proton tới phân tử amoniac để tạo thành amin và ion amoni. Song amin bậc nhất tạo thành cũng là nucleophin nên phản ứng tiếp với RX để cho amin bậc hai và tiếp tục quá trình để tạo thành amin bậc ba và muối ankylamoni bậc bốn.



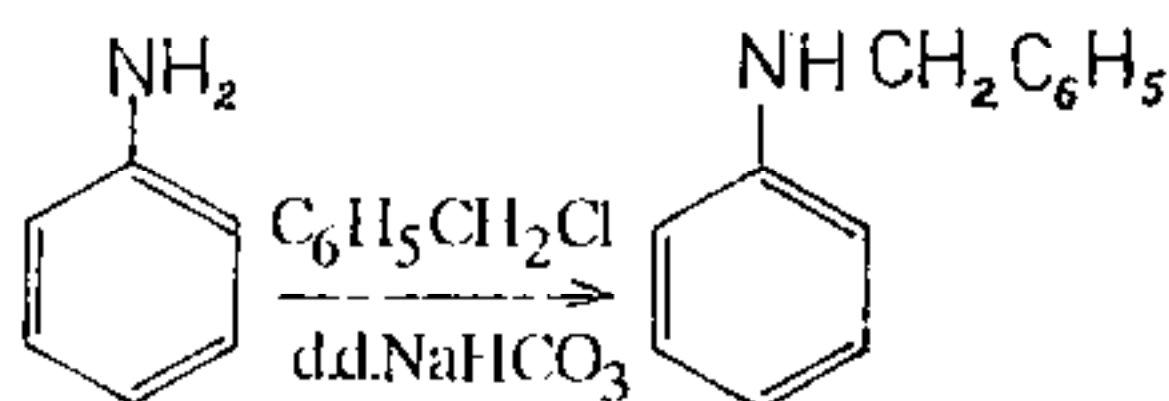
Thực tế, phản ứng tạo thành một hỗn hợp các amin có bậc khác nhau phụ thuộc vào số lượng đương lượng của NH_3 và RX đã dùng.

Thường dùng dư nhiều NH_3 hoặc RX . Phản ứng được dùng để chế những amin rẻ và dễ bay hơi, nhất là amin bậc nhất khi dư nhiều NH_3 .



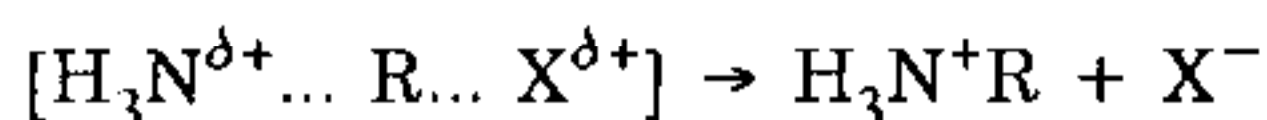
Amin bậc hai hay ba thường tổng hợp bằng ankyt hóa trực tiếp amin bậc nhất.

Phương pháp trên không dùng để chế amin thơm vì liên kết $\text{Ar}-\text{X}$ bền, khó phản ứng với NH_3 nên dùng phương pháp này để chế amin thơm bậc hai từ anilin vì anilin có tính nucleophin yếu hơn, nên dễ cho monoankyl hóa:



N-benzylanilin (86%)

Phản ứng của RX với NH_3 cũng như với RNH_2 là phản ứng thế $\text{S}_{\text{N}}2$ qua trạng thái chuyển:

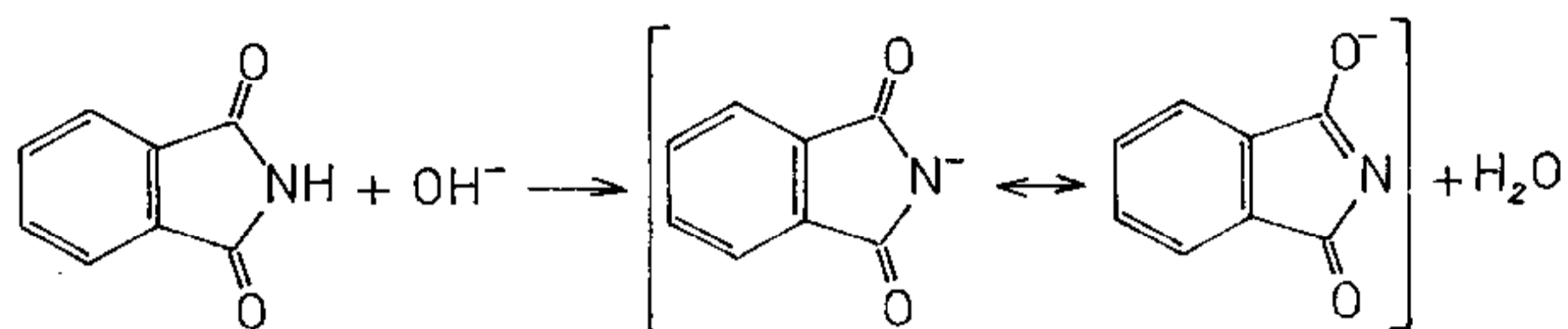


Phản ứng xảy ra với RX bậc nhất, còn RX bậc ba thì phản ứng E ưu tiên hơn.

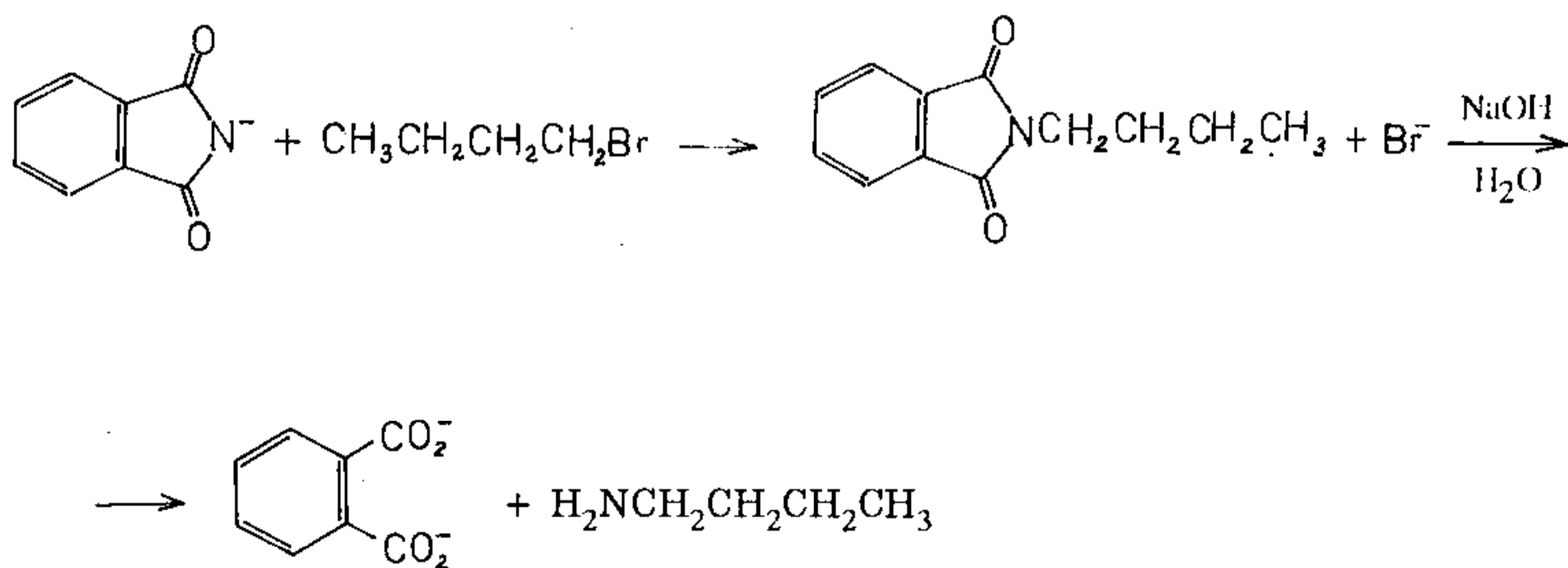
2. Phản ứng Gabriel (phản ứng ankyl hóa gián tiếp)

Phản ứng Gabriel dùng để tổng hợp amin bậc nhất từ RX với phtalimit.

Phtalimit là imit có tính axit vì trong kiềm tạo thành anion bền do giải tỏa được điện tích âm với oxi và nitơ:



Anion phtalimit là nucleophin có thể tham gia vào phản ứng với RX theo phản ứng thế nucleophin. Phản ứng xảy ra ở N hơn là oxi vì N có tính nucleophin cao hơn và thu được sản phẩm ankylphtalimit không có khả năng phản ứng tiếp mà dễ thủy phân cho amin bậc nhất.



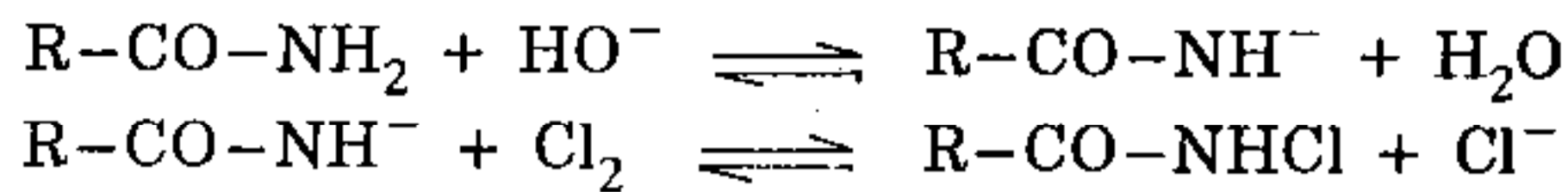
Dung môi tốt cho phản ứng này là dimethylformamit. Phản ứng thường được dùng để tổng hợp các axit α -aminocacboxylic.

3. Phản ứng thoái phân Hofmann

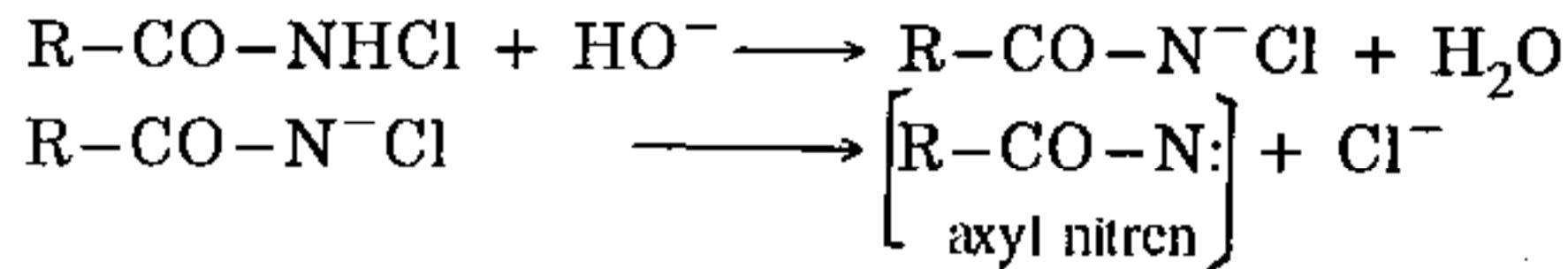
Phản ứng chuyển hóa amit thành amin giảm một cacbon:



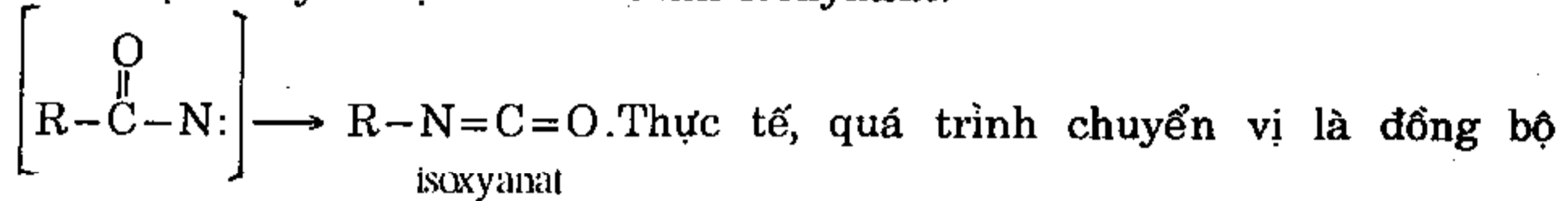
Giai đoạn phản ứng đầu là phản ứng halogen hóa amit xúc tác bazơ:



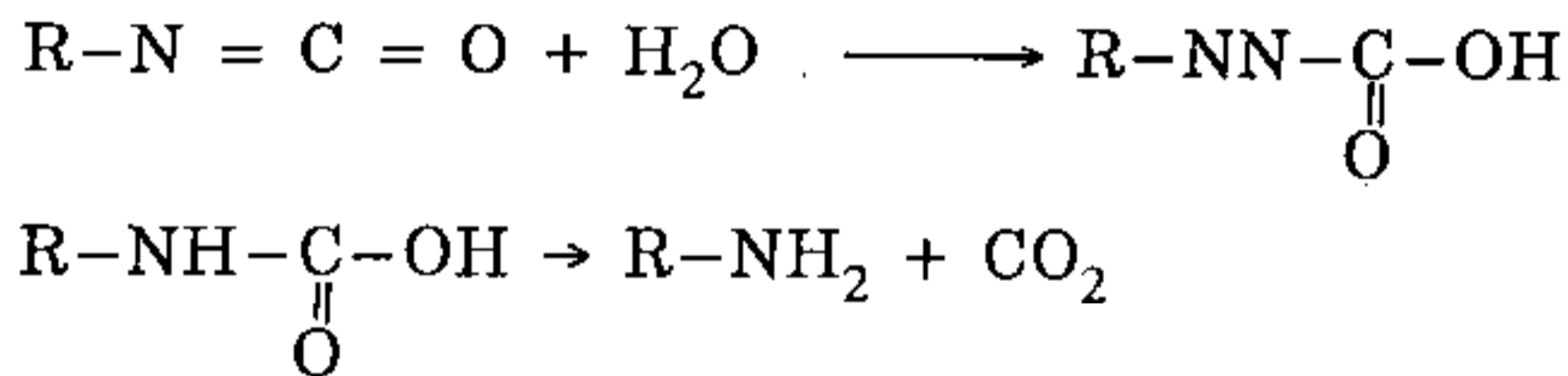
N-cloamit có tính axit cao hơn amit ban đầu, tác dụng với HO^- cho anion dễ loại Cl để cho hợp chất trung gian rất hoạt động là axyl nitren.



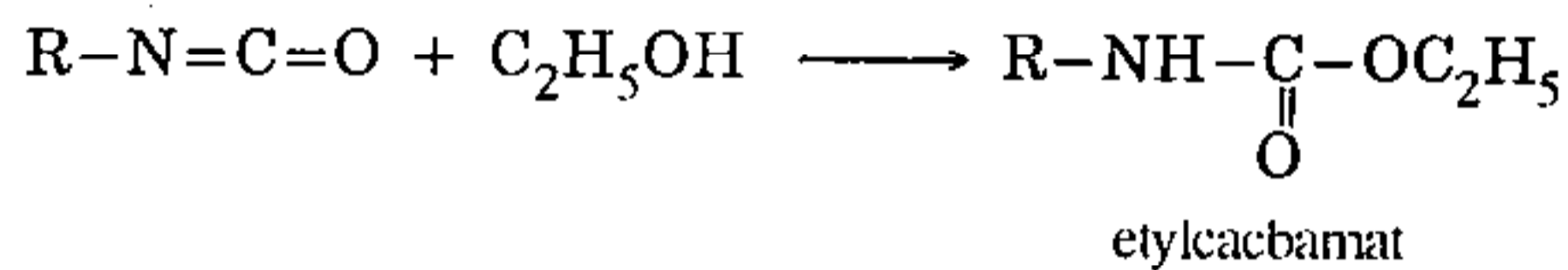
Axyl nitren chịu chuyển vị nhanh thành isoxyanat:



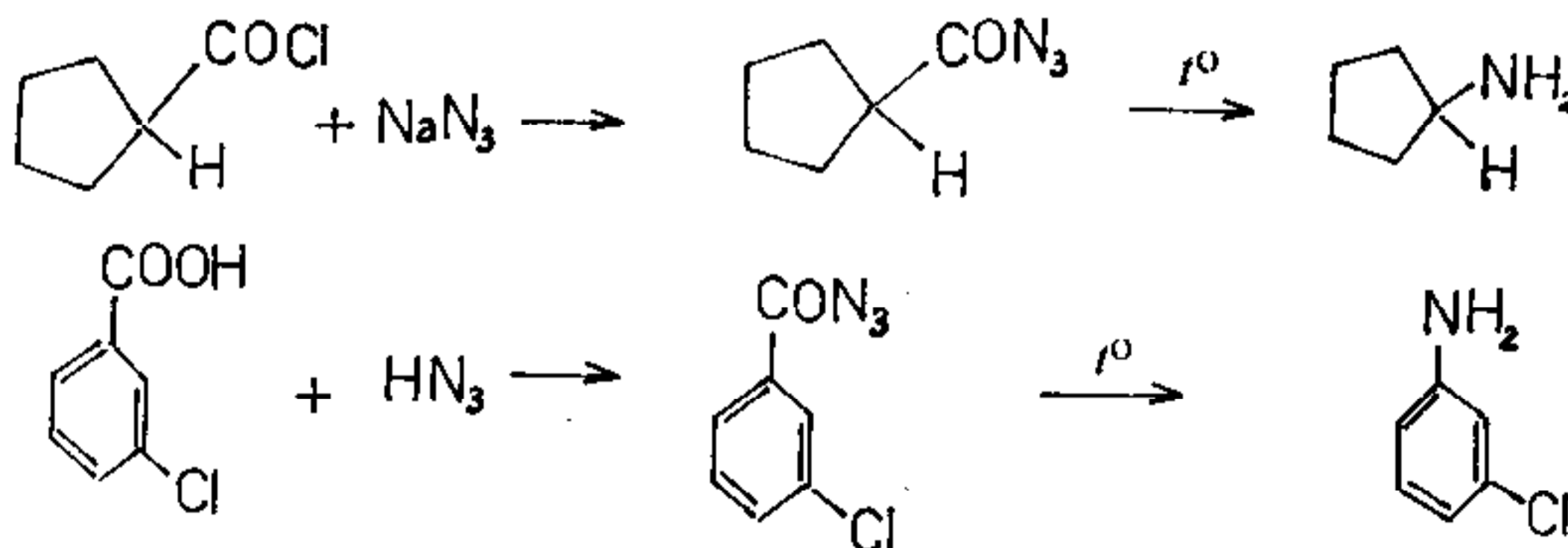
Isoxyanat dễ bị thủy phân tạo thành axit cacbamic không bền với nhiệt, dễ decarboxyl hóa cho amin và CO_2 :



Nếu tiến hành trong dung môi không phân cực thì có thể tách isoxyanat ra khỏi phản ứng, Nếu tiến hành trong ROH thì isoxyanat sẽ cộng hợp với ancol cho este của axit cacbamic:



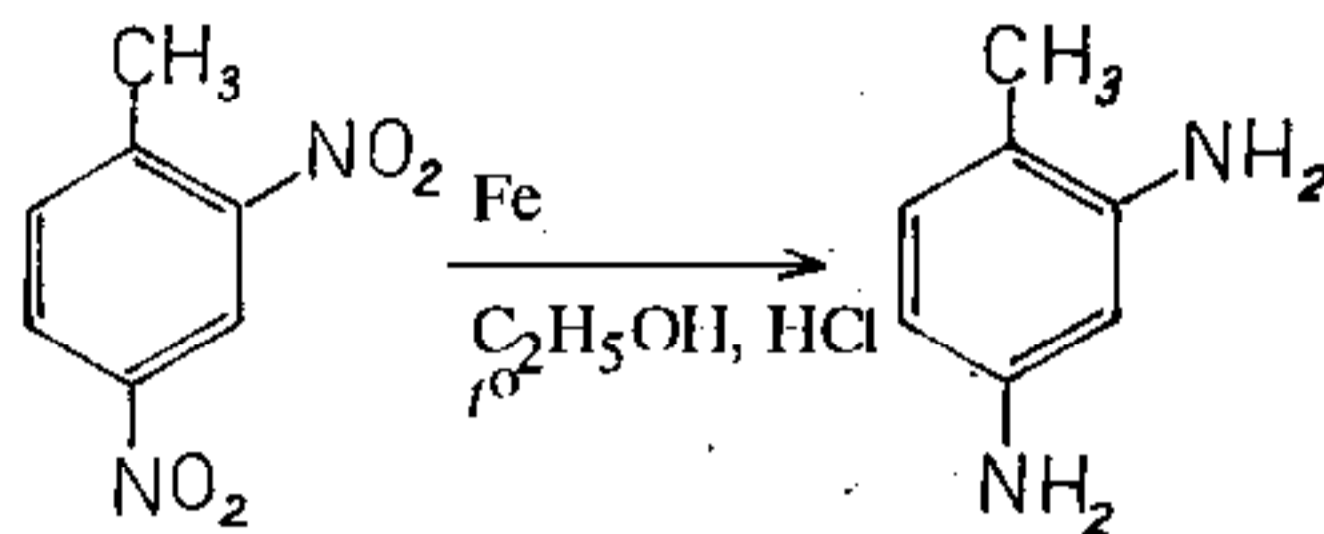
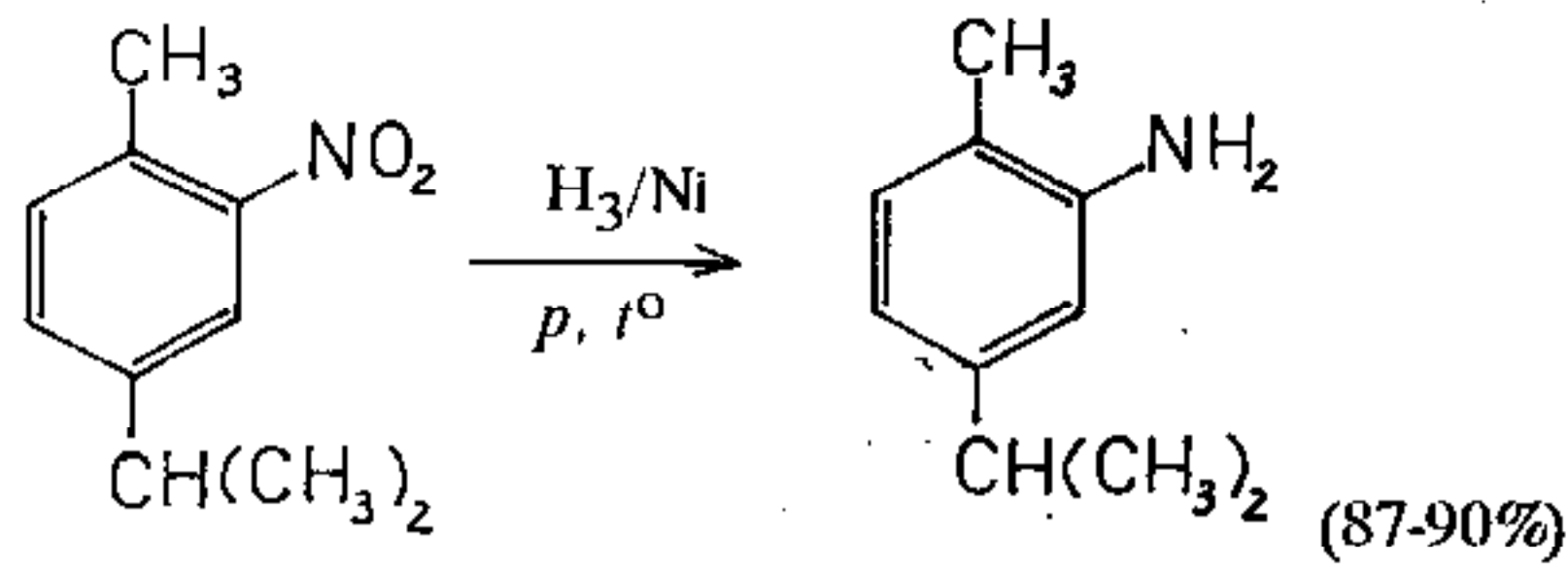
Tương tự như thoái phân Hofmann, phản ứng thủy phân azit của Curtius đi từ clorua axit và NaN_3 cũng như thủy phân azit của Schmidt đi từ axit với HN_3 đều tạo thành amin giảm một cacbon so với axit hay clorua axit ban đầu:



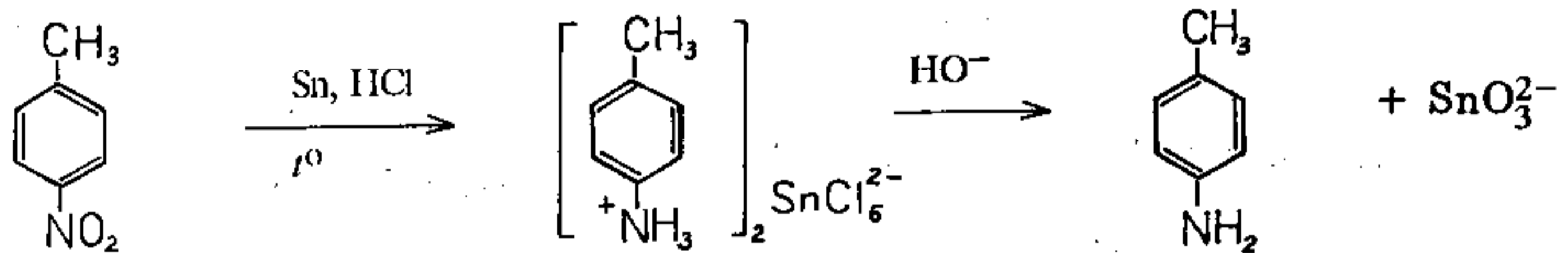
4. Phản ứng khử

a) Khử hợp chất nitro

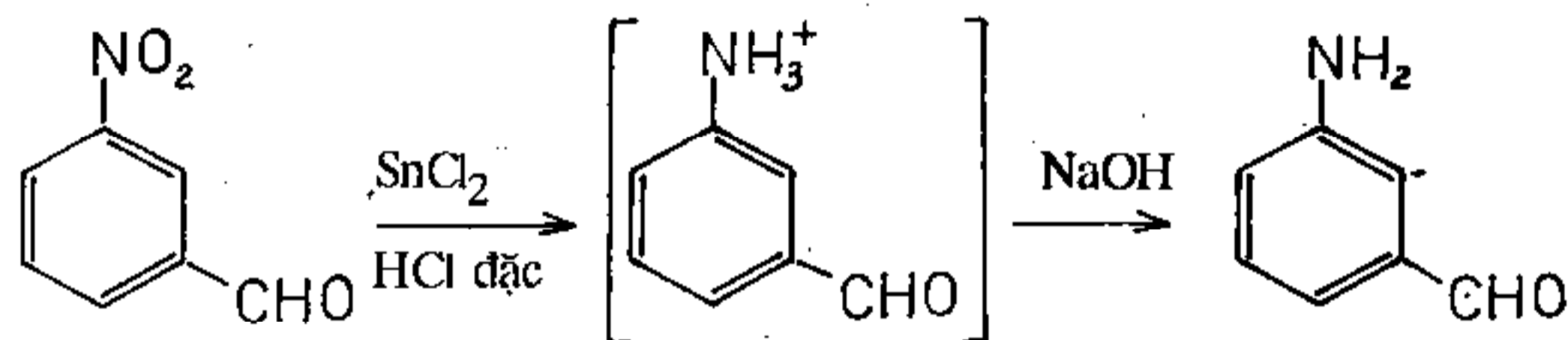
Nhóm nitro bị khử thành amin bậc nhất. Phản ứng chủ yếu dùng để điều chế amin thơm. Tác nhân khử có thể là hidro hóa xúc tác hay tác nhân khử hóa học trong dung dịch.



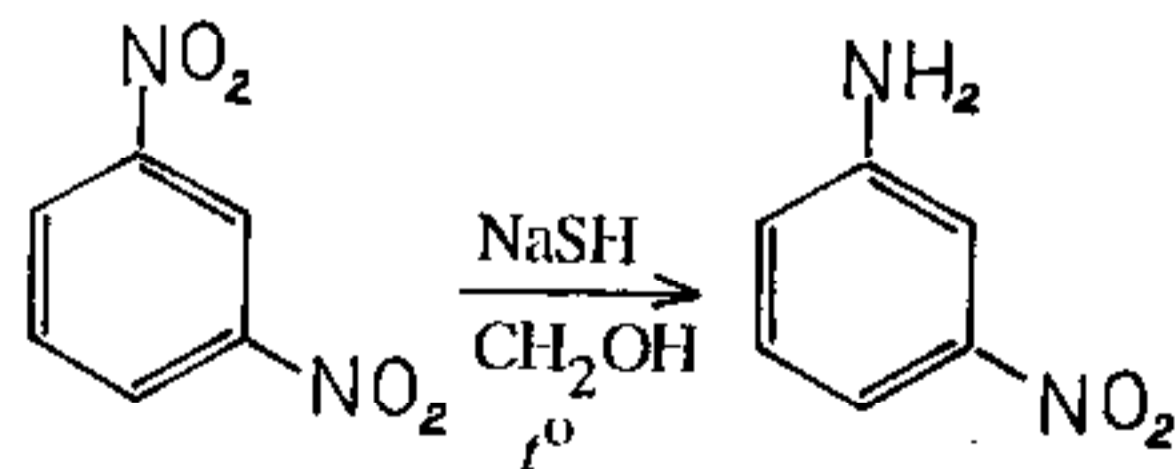
Tác nhân thông dụng nhất là kim loại, thường dùng Sn và Zn với axit HCl loãng:



Clorua stano và HCl là tác nhân khử tốt nhóm nitro khi có mặt các nhóm chức khác, đặc biệt là nhóm cacbonyl như CHO

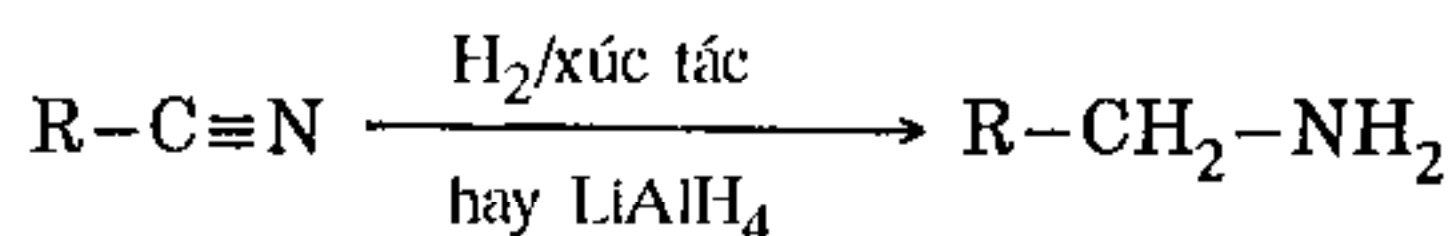


Đối với hợp chất đinitro, có thể khử chọn lọc hợp chất đinitro, nhất là đinitro không đối xứng tạo thành nitroamin:

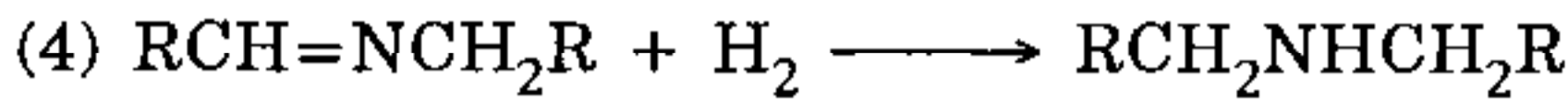
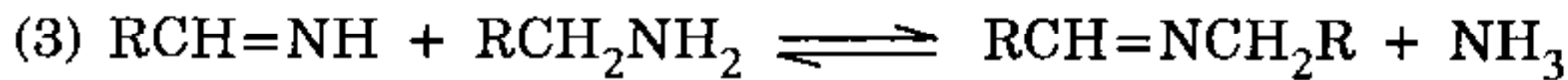
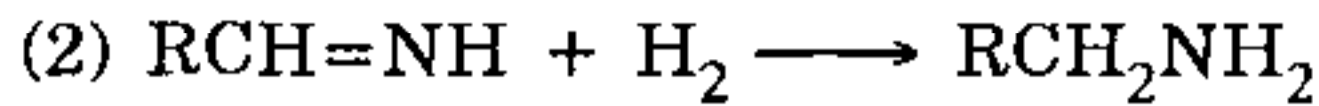
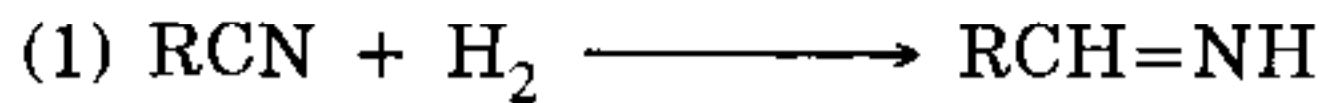


b) Khử hợp chất nitrin

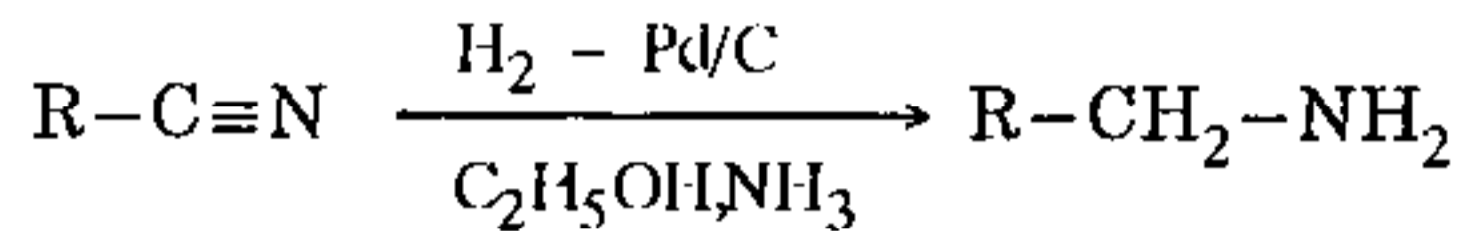
Nitrin bị khử bằng hidro trên xúc tác hoặc bằng LiAlH_4 trong dung dịch để tạo thành amin bậc nhất:



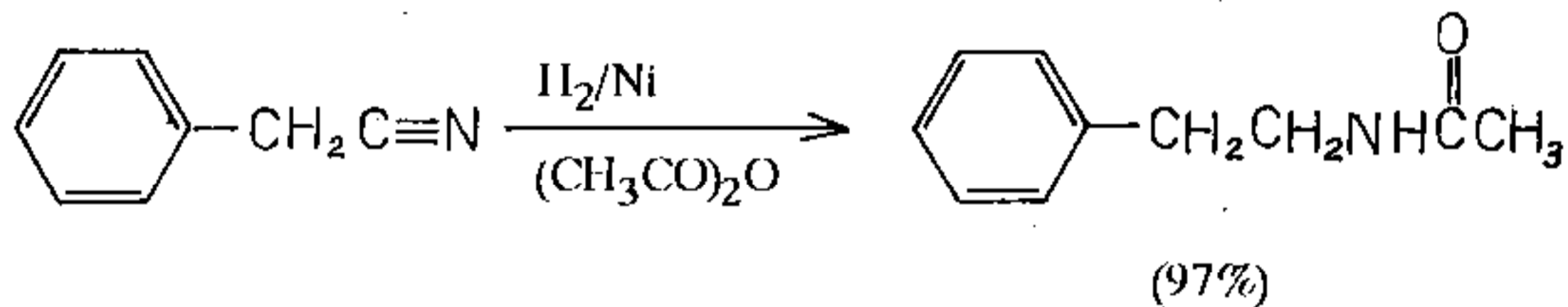
Phản ứng khử bằng H_2 /xúc tác cho amin bậc nhất, đồng thời có một lượng amin bậc hai do tương tác giữa amin và imin trong quá trình phản ứng.



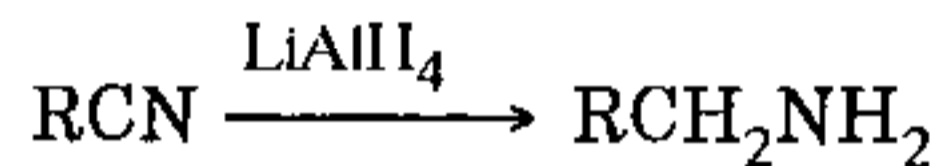
Muốn tránh sự tạo thành amin bậc hai, có thể tiến hành phản ứng trong NH_3 dư để chuyển dịch cân bằng (3) sang trái:



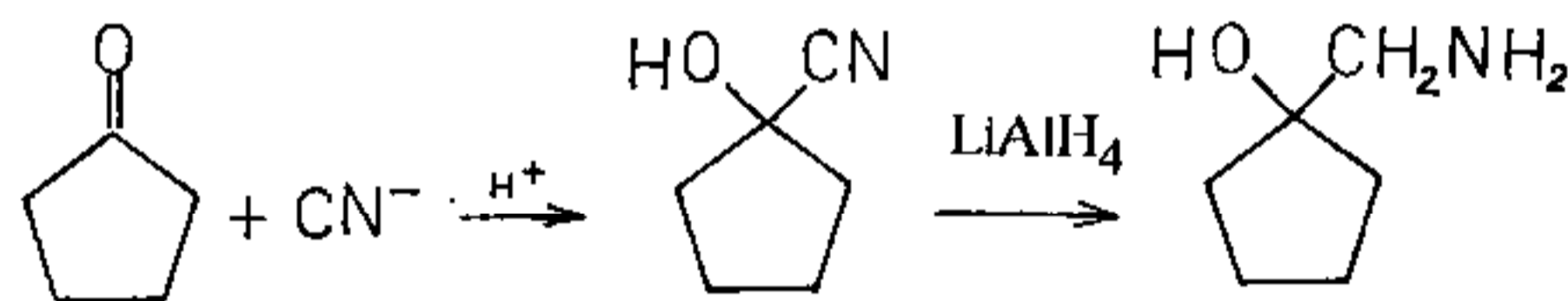
hoặc tiến hành phản ứng trong anhidrit axetic làm dung môi để axyl hóa amin bậc nhất tạo thành:



Các nitrin cũng bị khử bằng LiAlH_4 tạo thành amin:

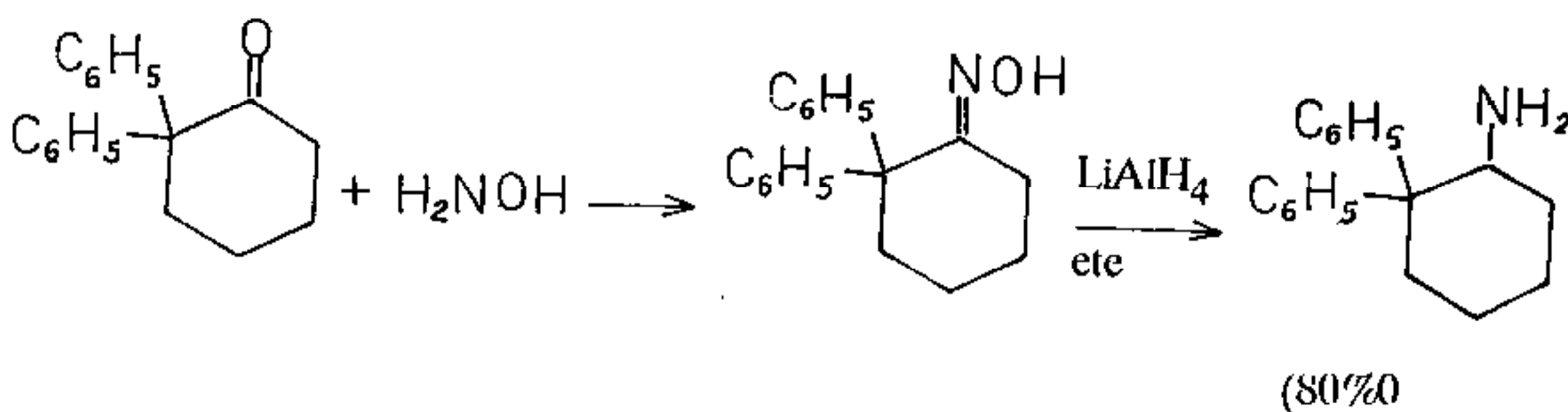
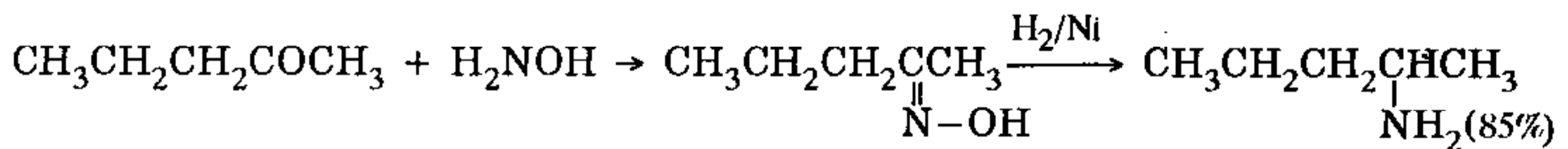


Phương pháp thường dùng điều chế các aminoancol từ xeton qua phản ứng xyanhydrin:



c) Khử oxim

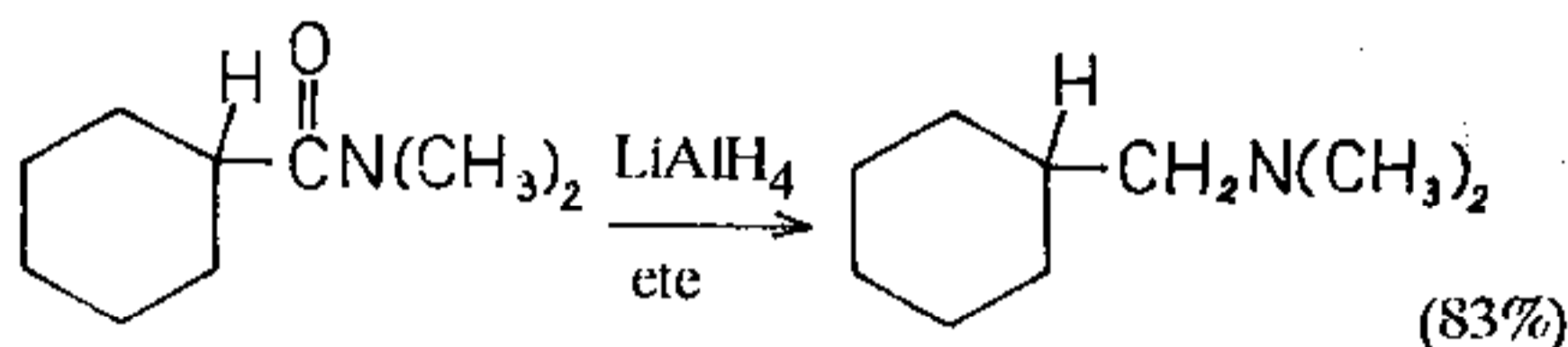
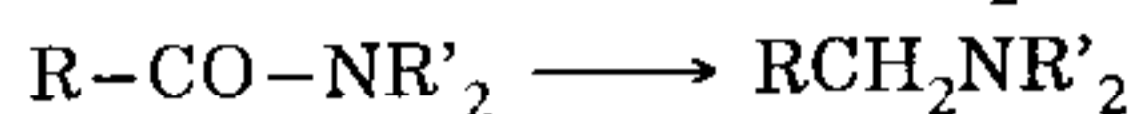
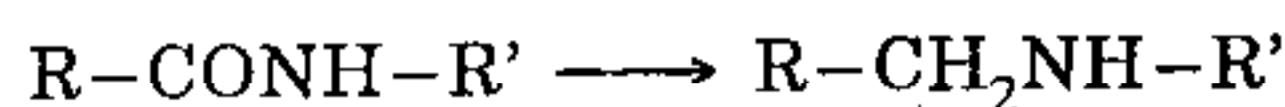
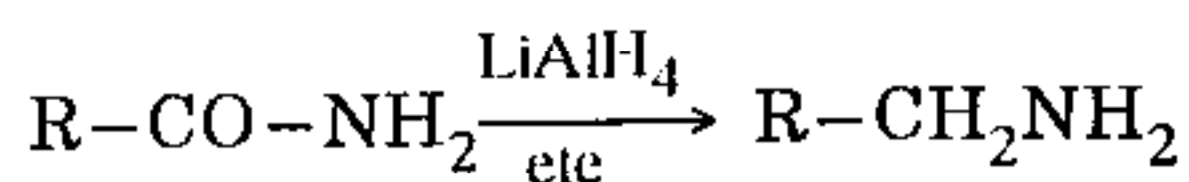
Andoxim và xetoxim bị khử thành amin bậc nhất cho hiệu suất cao:



d) Khử amit

Amit bị khử bởi LiAlH_4 trong ete hồi lưu cho amin. Phản ứng khử đã chuyển nhóm

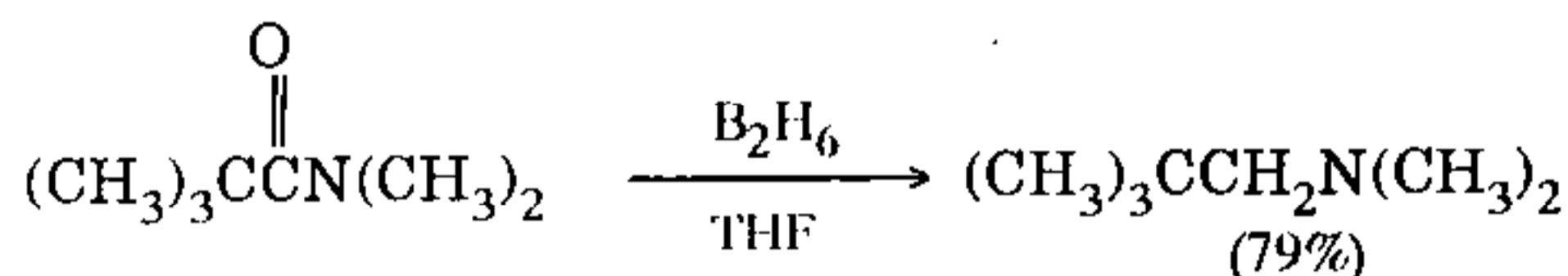
C=O thành nhóm CH₂ tạo thành amin bậc nhất từ amit và amin bậc hai từ amit thế với hiệu suất cao.



N,N-dimethylcyclohexanecarboxamid

N,N-dimethylcyclohexylmetanamin

Amit và amit thế cũng bị khử bằng B₂H₆ trong THF cho amin bậc khác nhau:



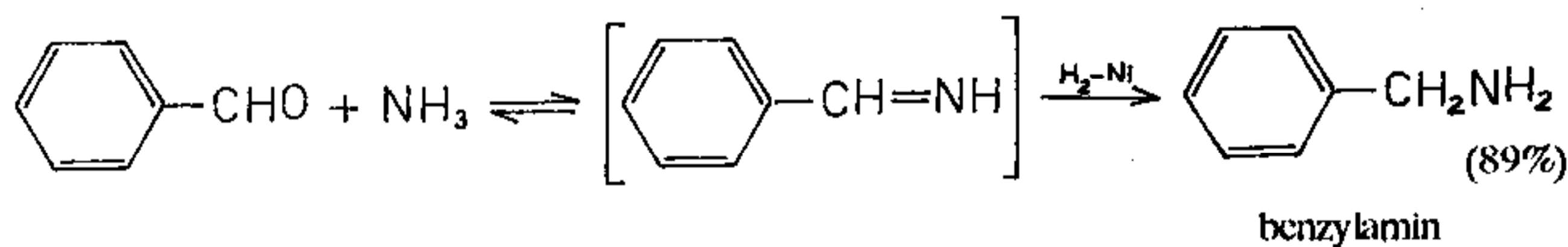
N,N,2,2-tetrametylpropannamit

N,N,2,2-tetrametylpropanamin

e) Khử imin

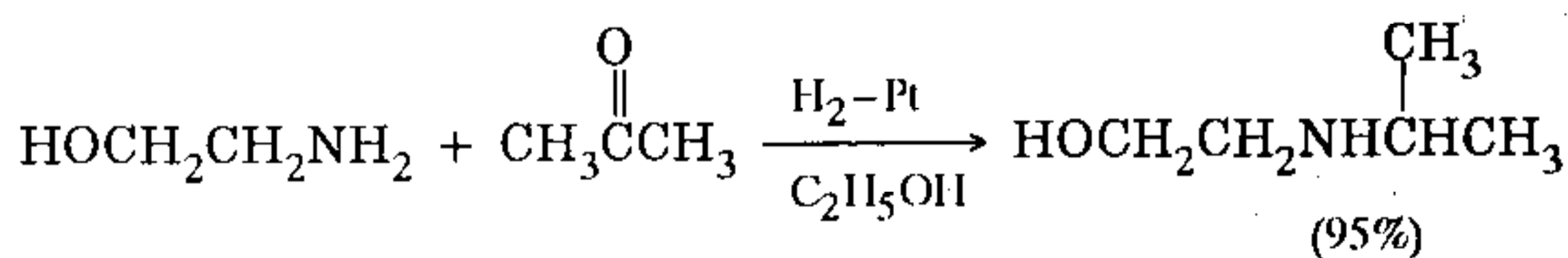
Amoniac và amin phản ứng với andehit hay xeton tạo thành imin. Amoniac phản ứng với andehit hay xeton cho imin không bền, không thể tách ra khỏi môi trường phản ứng nên dùng trực tiếp hỗn hợp phản ứng đó để khử hóa thành amin. Do đó, phản ứng thường được gọi là phản ứng *amin hóa-khử*.

Phản ứng khử bằng hidro/xúc tác, chuyển nhóm C=N thành amin:

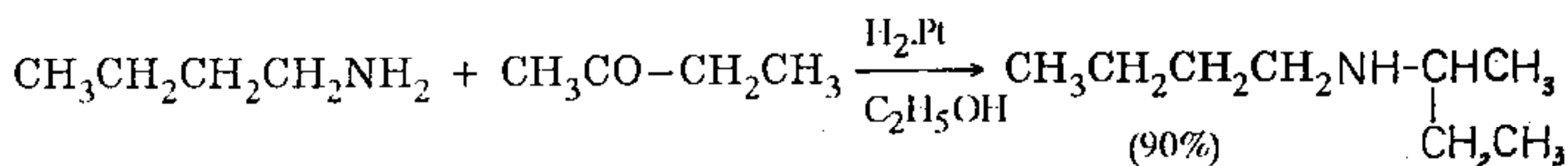


benzylamin

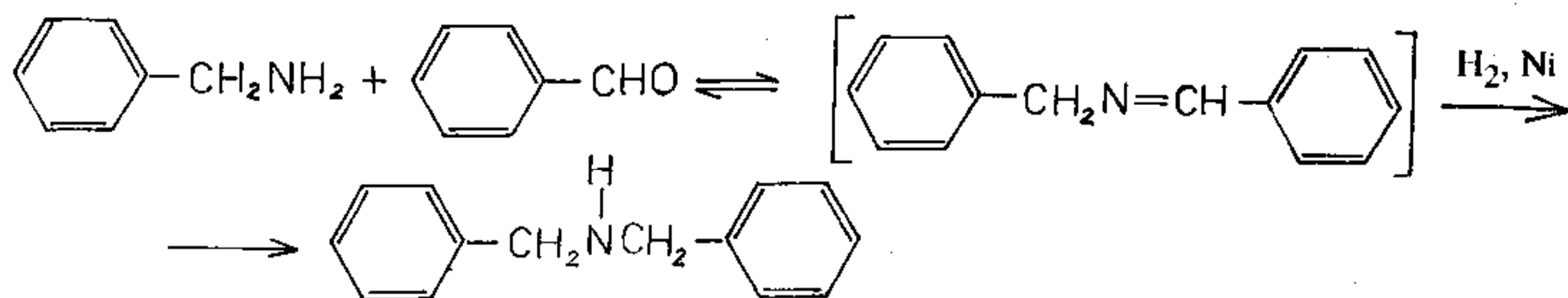
Amin phản ứng với andehit hay xeton cho imin mà khử thành amin bậc hai:



(95%)

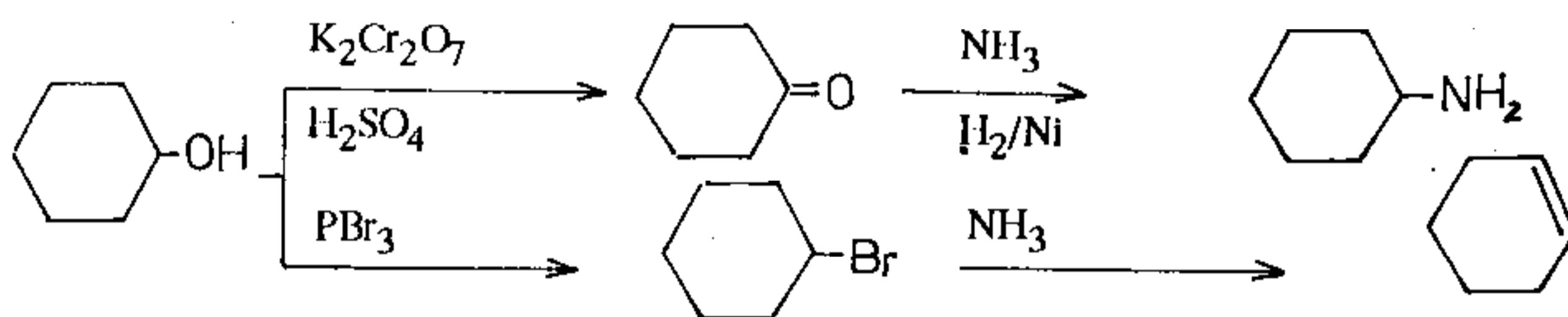


(90%)

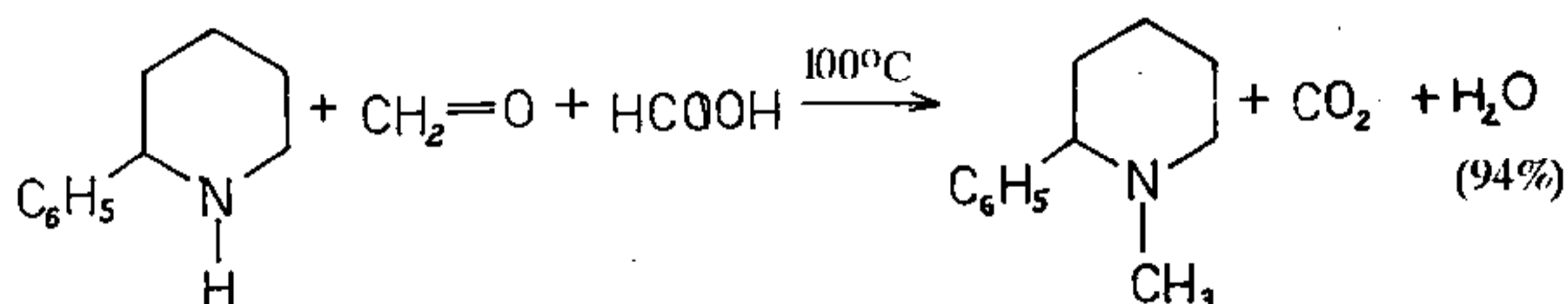
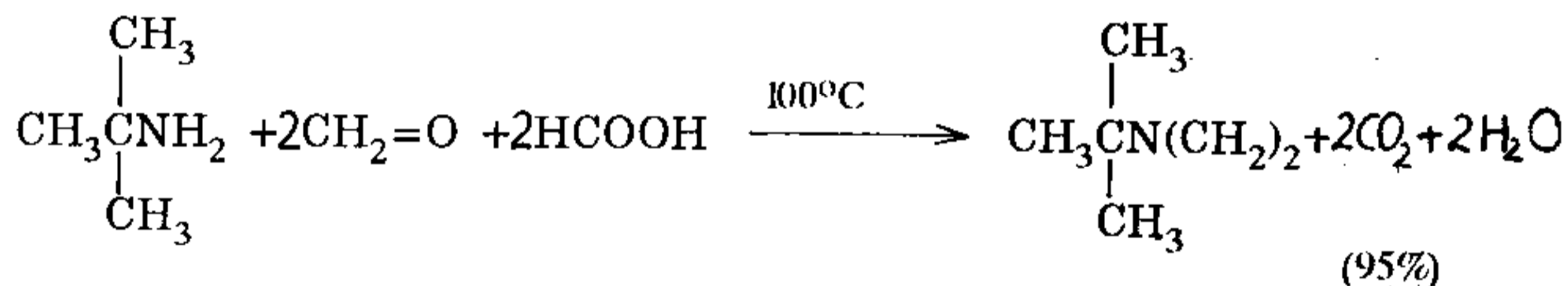


Phản ứng khử imin chủ yếu dùng để điều chế các amin bậc hai mà không điều chế được bằng phản ứng của R_2CHX với NH_3 vì phản ứng tách có phần ưu thế hơn.

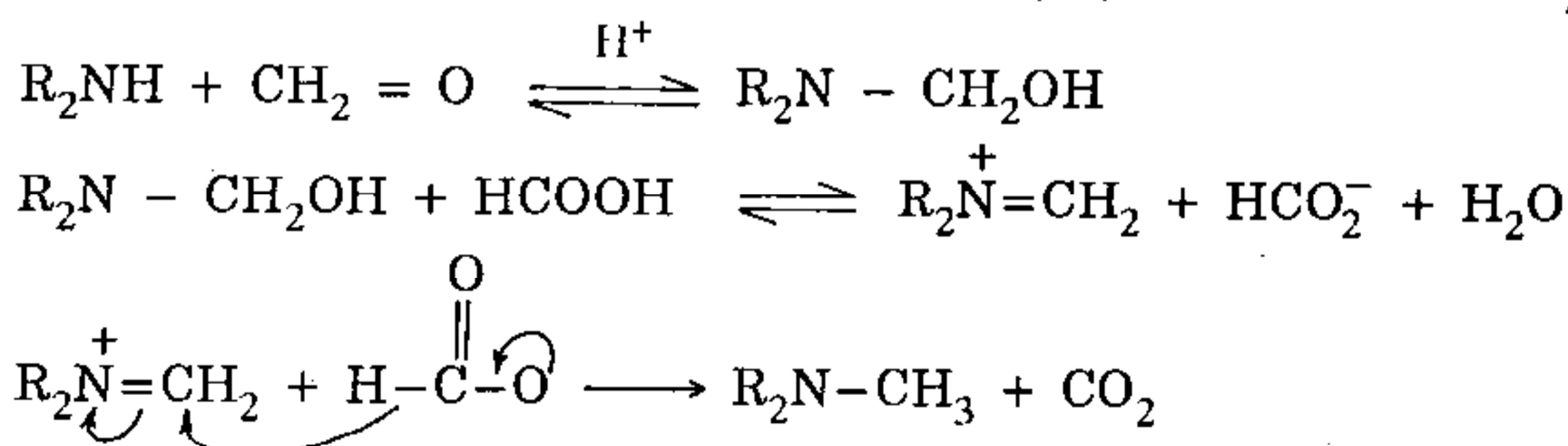
Chẳng hạn:



Một phương pháp điều chế amin bậc ba có gốc metyl là phản ứng của Eschweiler-Clarke khi dùng andehit fomic và chất khử là HCOOH .

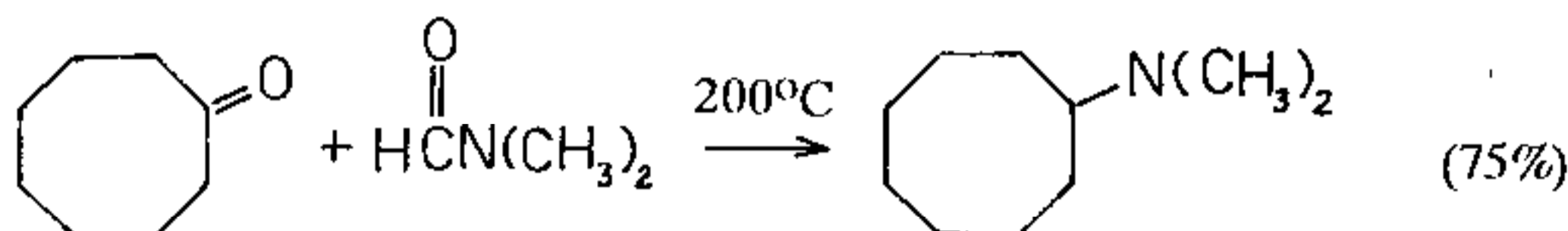
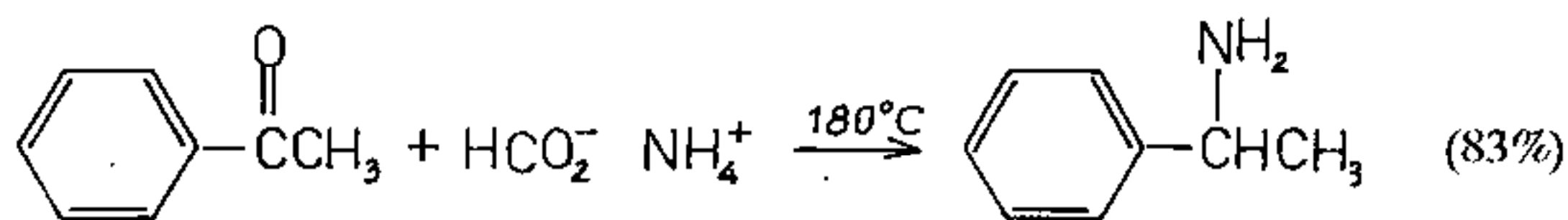


Trong phản ứng trên, axit fomic là tác nhân khử, bị oxi hóa thành CO_2 :



Chất trung gian bị khử là ion imoni.

Phương pháp chung hơn để điều chế amin bậc 1,2,3 tuy hiệu suất không cao, gọi là phản ứng Leukart, khi đun nóng xeton với muối fomiat hay fomamit ở $150-200^\circ\text{C}$.



dimethylaminoxyclooctan

13.6.3. Tính chất vật lý

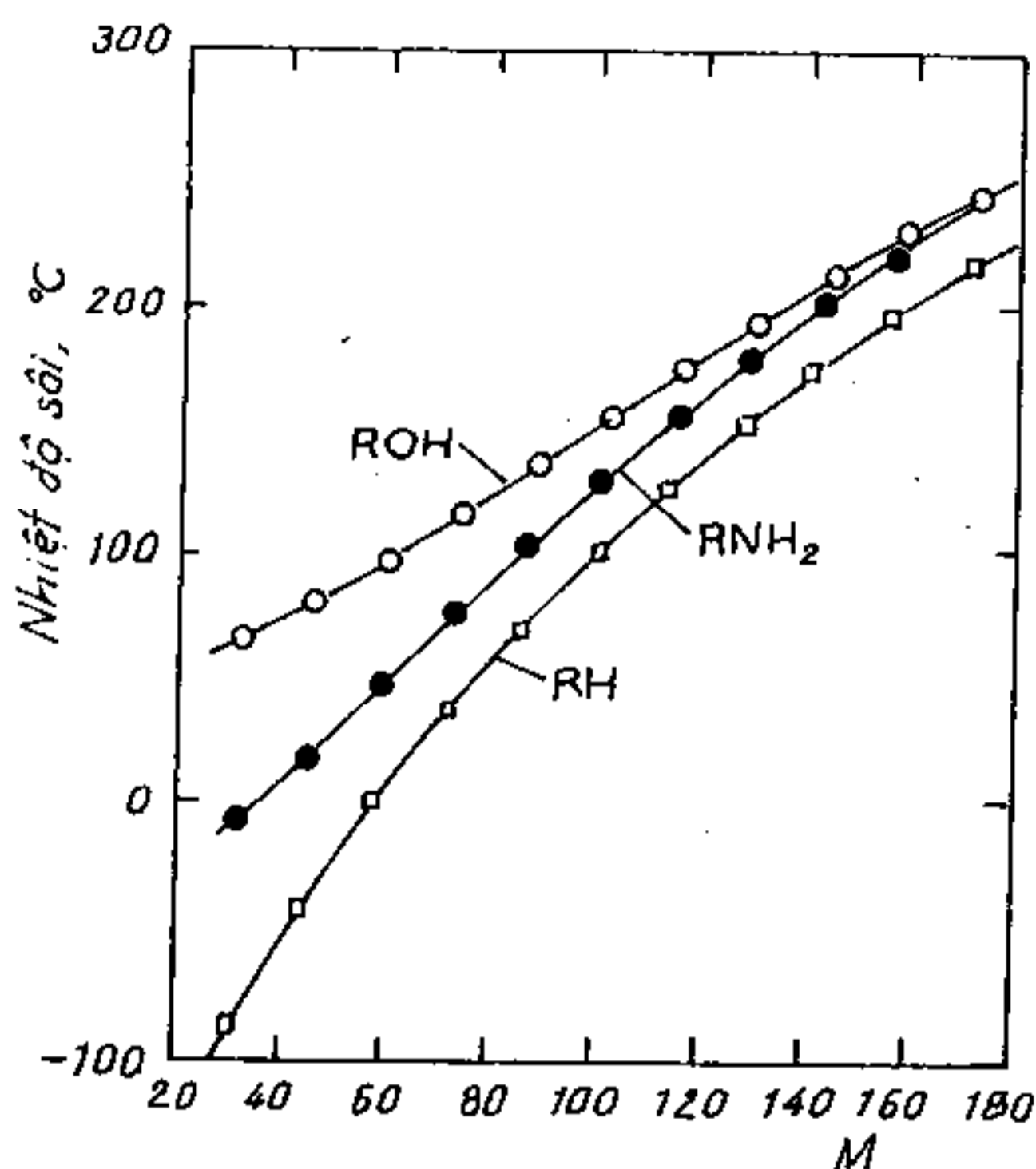
Các tính chất vật lý như nhiệt độ sôi, nóng chảy và tỷ khối của các amin trong dãy đồng đẳng thay đổi theo quy luật chung như các dẫn xuất khác.

Nhiệt độ sôi của amin cao hơn ankan và thấp hơn ancol có cùng khối lượng phân tử. Điều này có thể giải thích bằng hiệu ứng liên kết hidro. Các amin thấp có hiệu ứng hidro nên có nhiệt độ sôi cao hơn ankan, song nitơ có độ âm điện thấp hơn oxi nên liên kết hidro $-\text{N}\dots\text{H} - \text{N}-$ kém bền hơn liên kết của oxi $-\text{O}\dots\text{H} - \text{O}-$ nên nhiệt độ sôi của amin luôn thấp hơn ancol. Các amin có nhiệt độ sôi nằm giữa ankan và ancol có cùng khối lượng phân tử. Chẳng hạn, amoniac có $t_s^\circ = -33^\circ\text{C}$, nằm trung gian giữa metan $t_s^\circ = -161^\circ\text{C}$ và nước $t_s^\circ = 100^\circ\text{C}$.

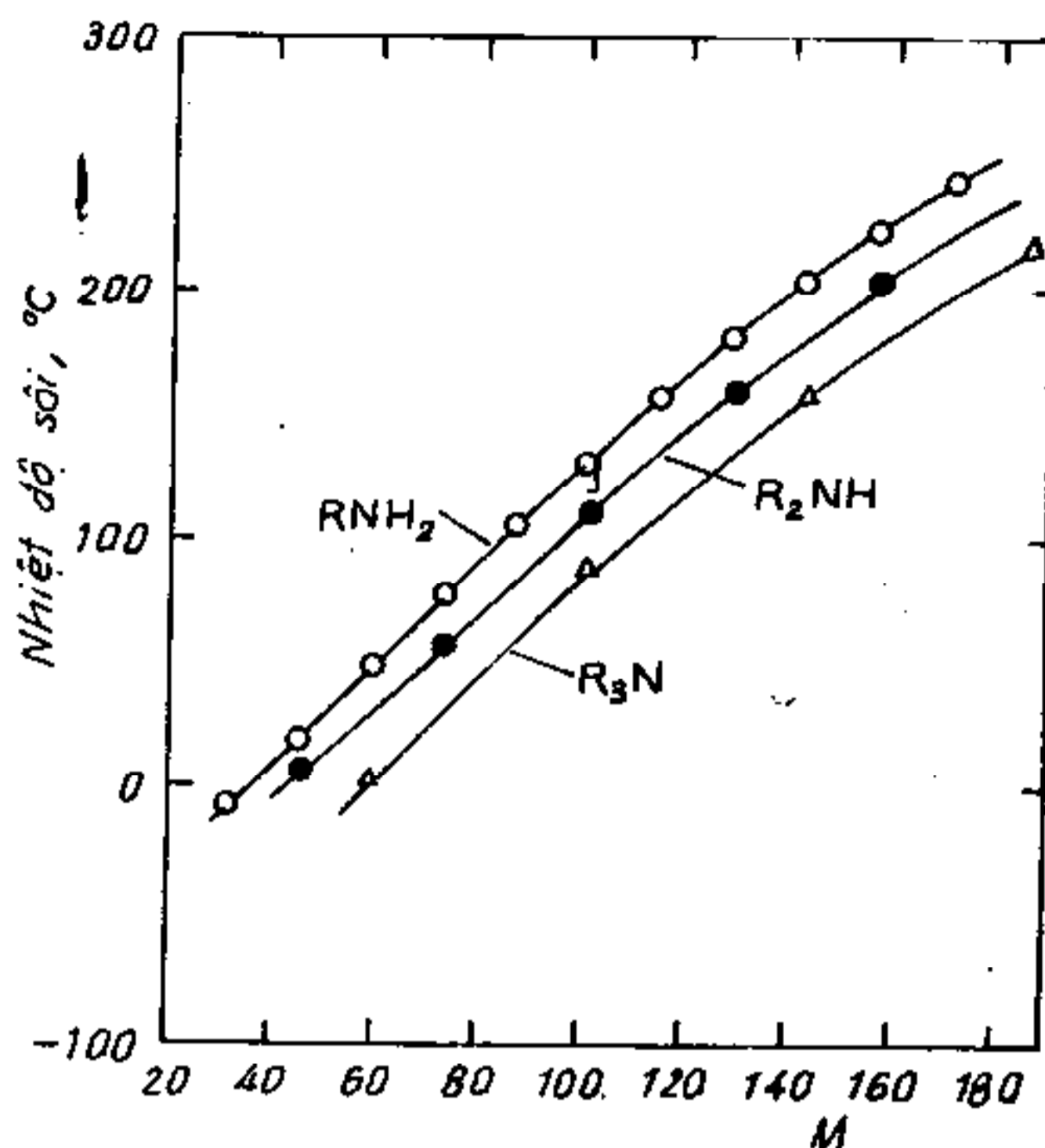
Bảng 13.1. Tính chất vật lý của amin

Amin	$t_s^\circ\text{C}$	$t_{nc}^\circ\text{C}$	Độ tan, g/100g H ₂ O	Tỷ trọng
Metylamin	-75	-92	∞	0,6623
Đimetylamin	7,4	-93	∞	0,6804
Trimetylamin	2,9	-117	91	0,6354
Etylamin	18,6	-81	∞	0,6809
Đietylamin	73	-48		0,7056
Trietylamin	101	-114	tan	0,7256
Xyclohexylamin	134	-18	ít tan	-
Benzylamin	185	10	không tan	0,982
Anilin	184	-6	3,7	1,022
N-Metylanilin	196	-57	khó tan	0,989
N,N-Đimetylanilin	194	3	14	0,956
Điphenylamin	302	53	0,03	1,159
Triphenylamin	365	127	0	-

Trong các amin bậc khác nhau, amin bậc ba sôi thấp hơn do không có liên kết hidro, amin bậc nhất luôn sôi cao hơn amin bậc hai do có nhiều liên kết hidro hơn.



Hình 13.1. Nhiệt độ sôi của ankan, ancol và amin



Hình 13.2. Nhiệt độ sôi của amin bậc 1,2,3.

Trong phổ IR, amin có pic đặc trưng của N-H bậc nhất ở $3500-3400\text{ cm}^{-1}$ nhưng yếu, N-H bậc hai ở $3310-3350\text{ cm}^{-1}$ nhưng rất yếu nên khó tìm thấy, nên nói chung không dùng phổ IR cho amin, tuy cũng có pic hấp thụ của N-H bậc nhất ở $1580-1650\text{ cm}^{-1}$ và $666-909\text{ cm}^{-1}$ cho N-H bậc hai ở trong vùng có nhiều pic hấp thụ của các nhóm chức khác.

Trong phổ NMR, amin có độ chuyển dịch hóa học của proton của CH_3 , CH_2 , CH của amin bậc khác nhau:

	CH_3-NH_2	$\text{R}'-\text{CH}_2-\text{NR}_2$	$\text{R}'_2\text{CH}-\text{NR}_2$
δ , ppm	2,2	2,4	2,8

còn các proton β có $\delta = 1,1 \div 1,7\text{ ppm}$ nhưng cường độ yếu.

Các proton dính với N của amin bậc nhất và bậc hai có $\delta = 0,6\text{ ppm}$ tới $\delta = 1,7\text{ ppm}$ phụ thuộc vào độ tinh khiết của mẫu.

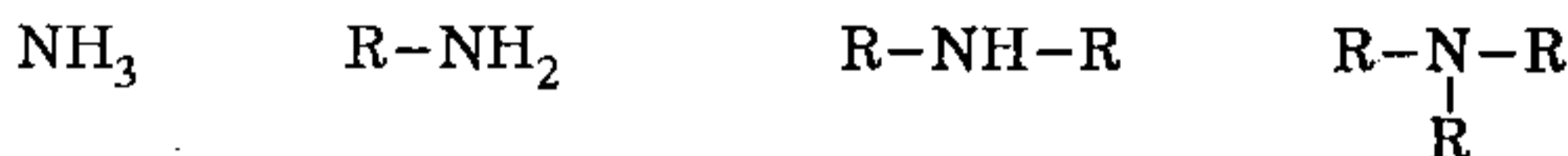
Phổ CMR của amin giống như ancol, trừ cacbon dính với nitơ không xác định thực nghiệm ở vùng trường thấp như liên kết với oxi

Bảng 13.2. Độ chuyển dịch hóa học CMR của amin

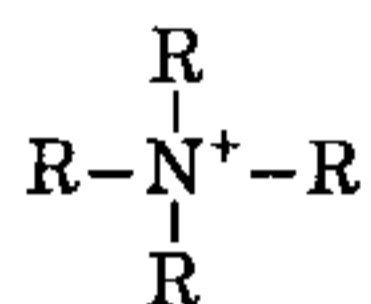
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Metylamin	28,3				
Etylamin	36,9	19,0			
Propylamin	44,5	27,3	11,2		
Butylamin	42,3	36,3	20,4	14,0	
Pentylamin	42,3	34,0	29,7	23,0	14,3

13.6.4. Cấu trúc của amin

Amin là sản phẩm thế của amoniac nên, nói chung có cấu trúc giống cấu trúc của NH_3 :



Bậc của amin chỉ mức độ thế ở N, không liên quan tới bản chất của nhóm thế. Các nhóm thế có thể là gốc hydrocarbon loại béo hay thơm, có thể giống nhau hay khác nhau. Hợp chất nitơ có nhóm thế cao nhất là muối amoni bậc bốn, có bốn nhóm liên kết với nitơ mang điện tích dương, có thể giống nhau hay khác nhau.



Amoniac có cấu trúc hình tháp với N lai hóa gần sp^3 , có ba liên kết $\text{N}_{\text{sp}^3} - \text{H}$ và một cặp electron n trên obitan sp^3 có chiều dài liên kết N-H là 1,012 Å, ngắn hơn C-H theo nguyên tắc tăng điện tích hạt nhân thì chiều dài liên kết ngắn lại và góc liên kết HNH là $107,5^\circ$.

Cặp electron không liên kết có vai trò quan trọng nhất của hợp chất amin, nằm trên một đỉnh của hình tứ diện. Khi thế một H của NH_3 , góc liên kết thay đổi:

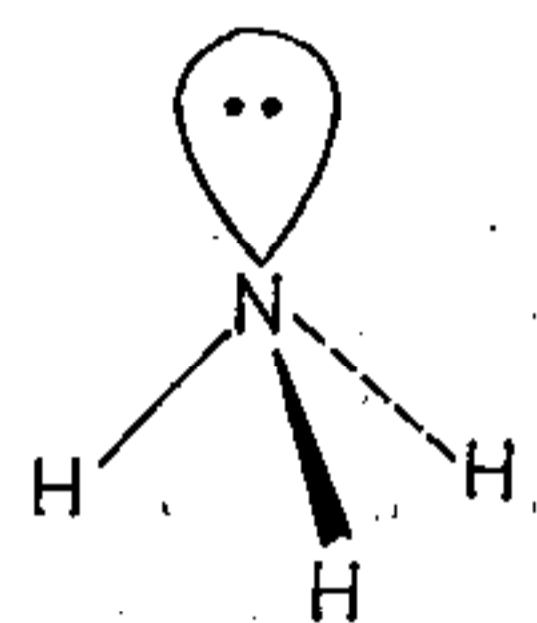
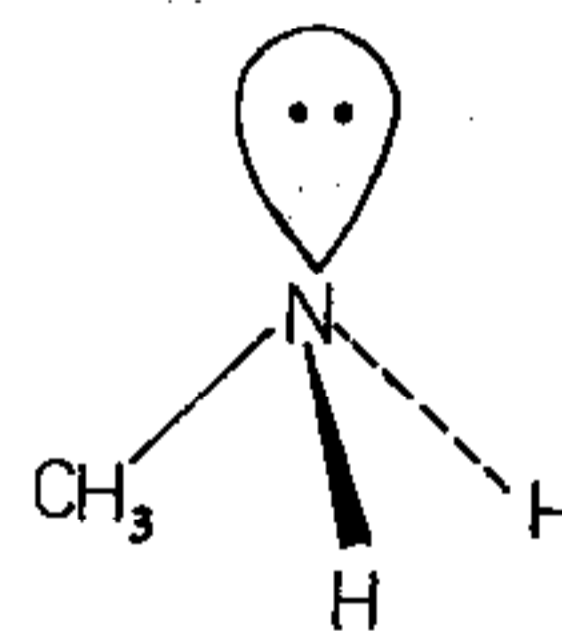
Chiều dài liên kết, Å	Góc liên kết, độ		
N-H	1,011	HNH	105,9
N-C	1,474	HNC	112,9

Ở amin bậc ba, trimetylamin có cấu trúc tứ diện đều hơn nhưng các nhóm thế đẩy nhau mạnh hơn nên phẳng hơn:

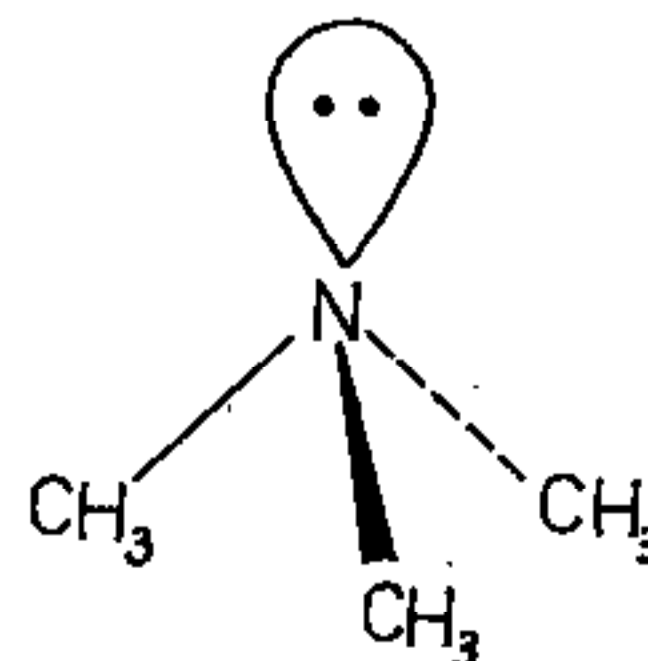
Chiều dài liên kết, Å	Góc liên kết, độ		
CN	1,47	CNC	108

Amin có gốc aryl đính với N có góc HNH và HNC rộng hơn, do đó nitơ đi tới cấu trúc phẳng hơn là ankylamin.

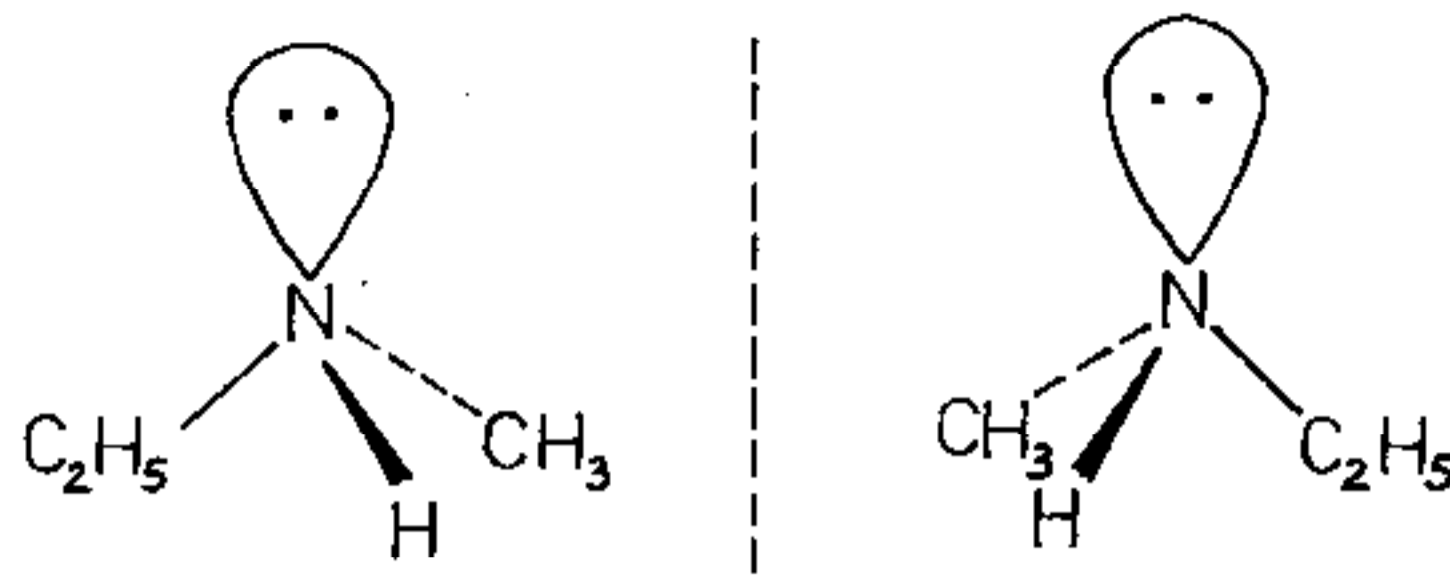
Do các amin có cấu trúc hình học hình tháp, amin bậc ba có ba nhóm thế khác nhau có tính chất của một trung tâm chiral (không trùng ảnh vật), amin có thể xem gần như tứ diện với cặp electron n không liên kết có tính hơn cấp bằng không (nhóm thứ tư nhỏ nhất trong các nhóm thế) nên cũng có hai enantiome (cặp đối quang):

Hình 13.3. Cấu trúc của NH_3 

Hình 13.4. Cấu trúc của metylamin

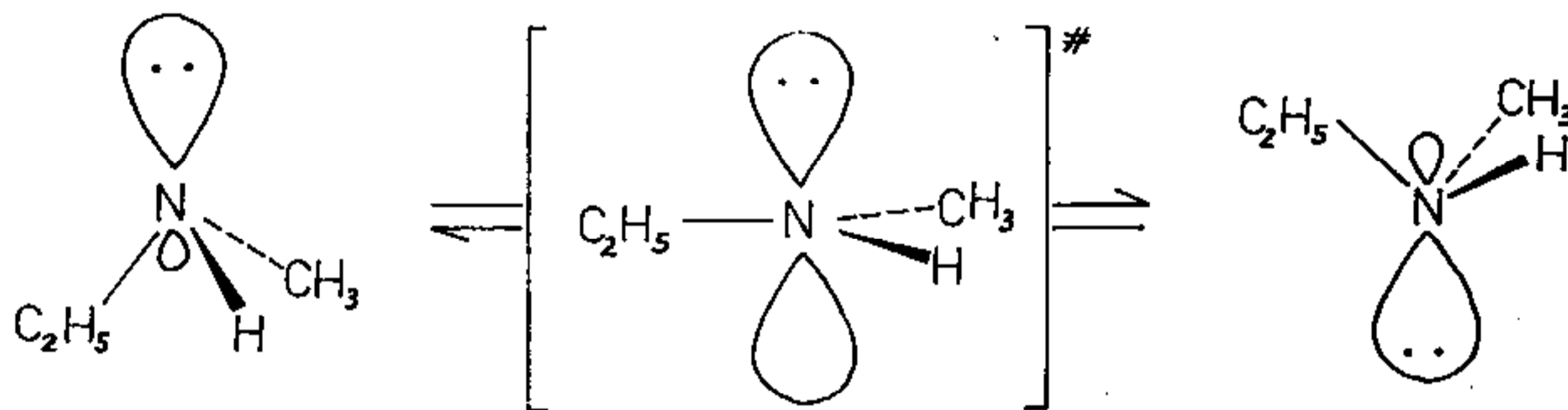


Hình 13.5 Cấu trúc của trimetylamin

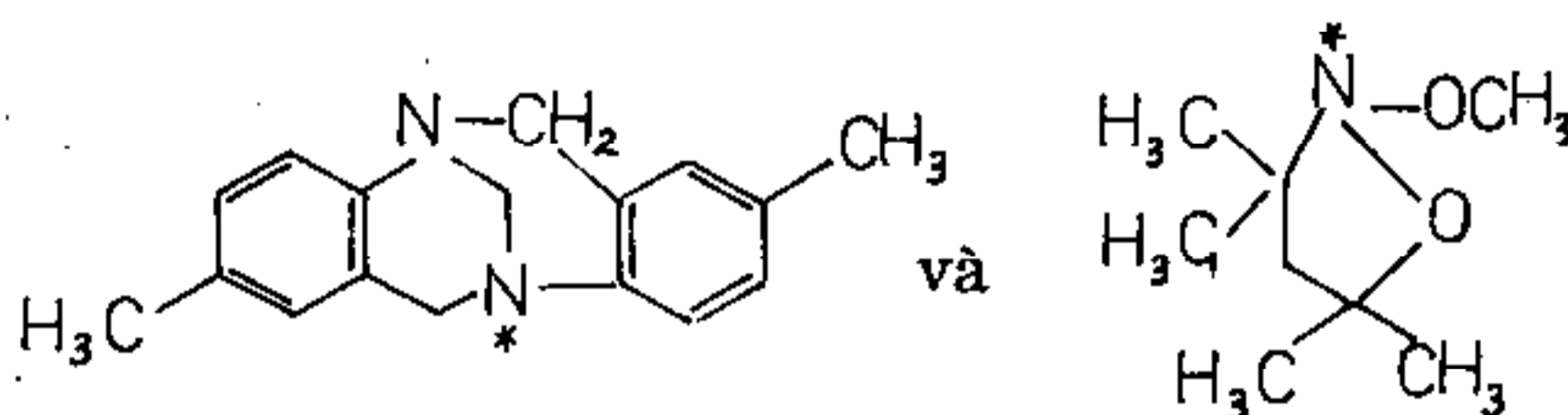


Khác với enantiome của cacbon là hợp chất bền, có thể phân cắt và hình thành lại liên kết để chuyển hóa cho nhau, hai enantiome của amin chiral chuyển hóa cho nhau rất nhanh, gọi là sự nghịch đảo nitơ với hàng rào năng lượng nghịch đảo chỉ bằng 6 kcal/mol. Do đó, tốc độ chuyển hóa rất lớn và nhanh nên không thể tách riêng được hai enantiome.

Hai enantiome nghịch đảo cho nhau qua trạng thái chuyển phẳng có nitơ lai hóa sp^2 và cặp electron n không liên kết ở trên obitan p :



Nhưng nếu phân tử amin có cấu trúc cứng không có khả năng nghịch đảo thì N vẫn là một trung tâm chiral, chẳng hạn hai hợp chất sau có thể tách ra được các enantiome:

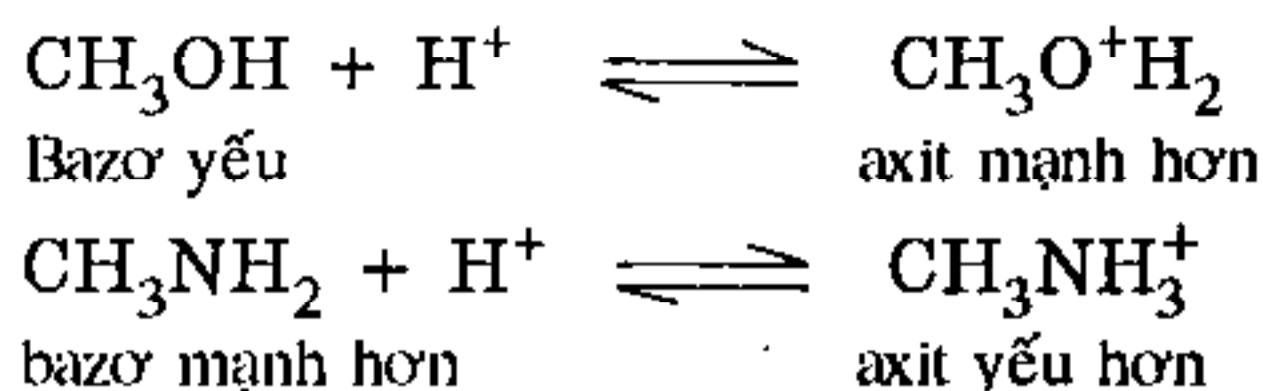


13.6.5. Tính chất hóa học

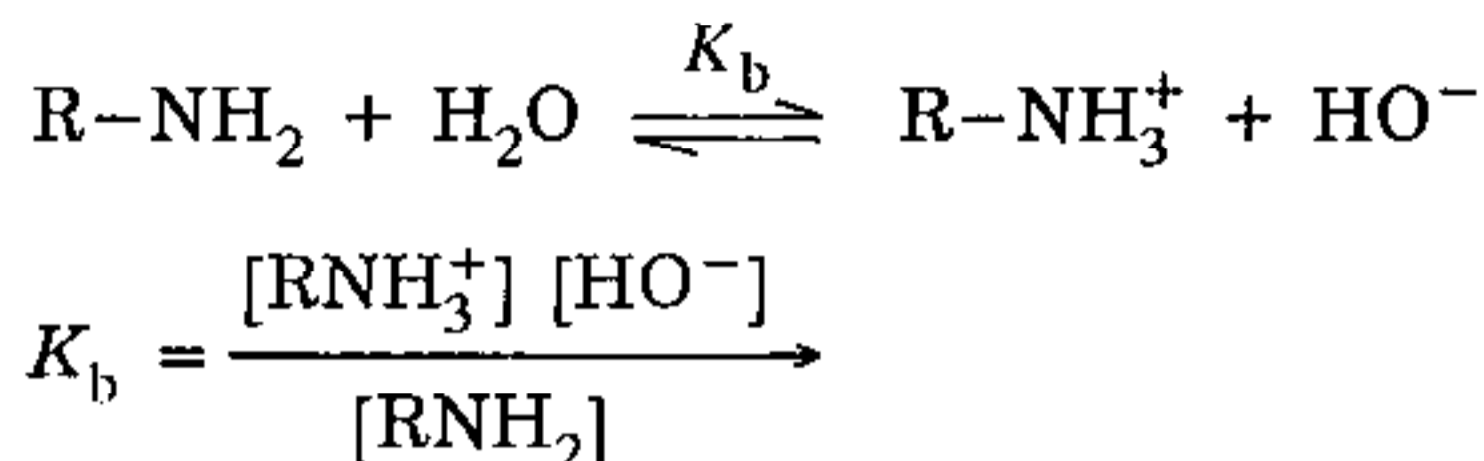
1. Tính bazơ

Amin là bazơ Lewis do amin còn có cặp electron n không liên kết ở N tương tự như ở ancol, etc.

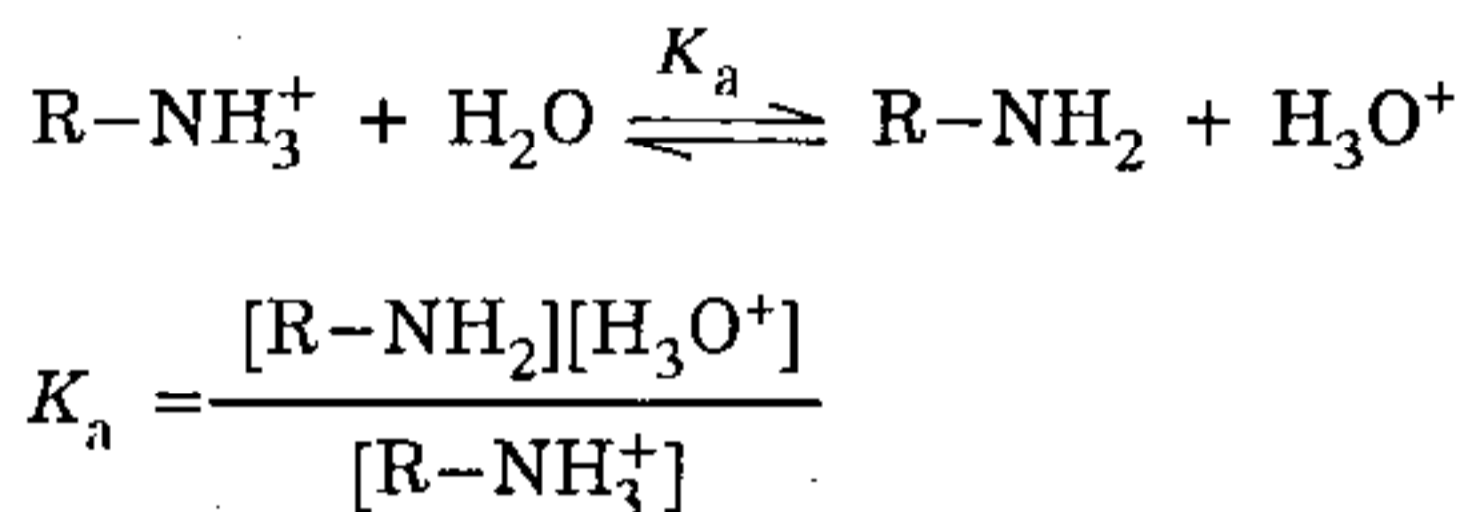
Tính bazơ của amin lớn hơn ở ancol, do N có độ âm điện nhỏ hơn O và ion ankyloxoni cũng axit hơn ankylamoni.



Amin là bazơ mạnh hơn nước nên dung dịch nước của amin có tính bazơ:



Thường tính bazơ của amin được xác định bằng hằng số phân ly axit của ion amoni:

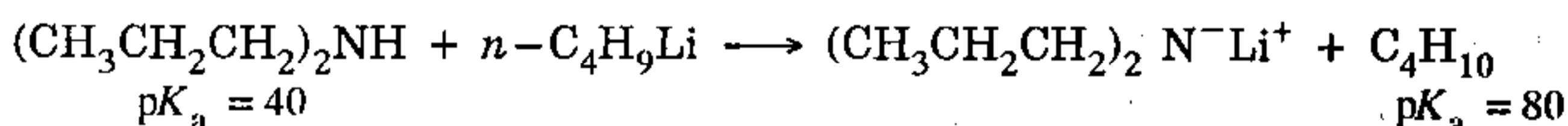


Bảng 13.3 pK_a của vài ion amoni

NH_4^+	9,24	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	10,73
CH_3NH_3^+	10,62	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$	10,44
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	10,64	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	9,79
$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3^+$	10,68	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$	10,75

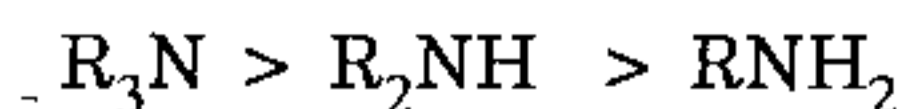
pK_a của các ankylamoni nằm trong khoảng 10–11, là axit yếu hơn NH_4^+ , do đó, các amin có tính bazơ mạnh hơn NH_3 (chú ý phân biệt K_a và pK_a của hằng số phân ly NH_4^+ và K_a hay pK_a của NH_3 , pK_a của NH_3 là 34).

Ngược lại, amin là axit yếu, chỉ phân ly ra H^+ khi tác dụng với bazơ mạnh. Chẳng hạn:

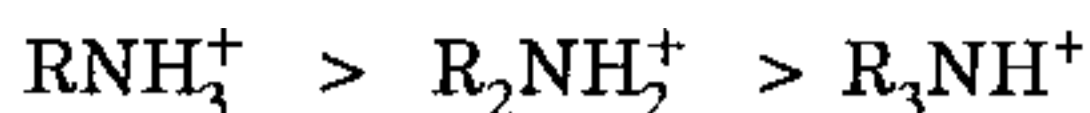


Khi xét một amin có tính bazơ, cần so sánh tính ổn định của amin so với muối amoni. Nếu ion amoni ổn định hơn amin thì amin đó có tính bazơ. Khi so sánh tính bazơ của amin béo, cần chú ý hai nhân tố: nhân tố phân cực và nhân tố solvat hóa.

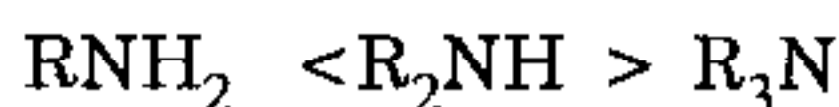
Nếu xét theo nhân tố phân cực, khi tăng gốc R sẽ làm tăng mật độ electron ở N, vừa làm tăng khả năng kết hợp proton, vừa làm tăng tính ổn định của ion amoni, do đó, tính bazơ giảm theo thứ tự:



Nếu xét theo nhân tố solvat hóa của ion amoni, số lượng proton ở ion amoni càng nhiều thì khả năng solvat của ion đó càng lớn, do đó, tính bazơ thay đổi theo thứ tự:

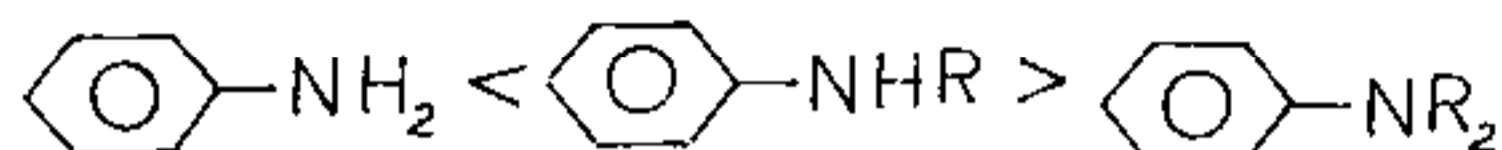


Tổng hợp cả hai nhân tố trên, sự thay đổi tính bazơ của các amin có bậc khác nhau như sau:

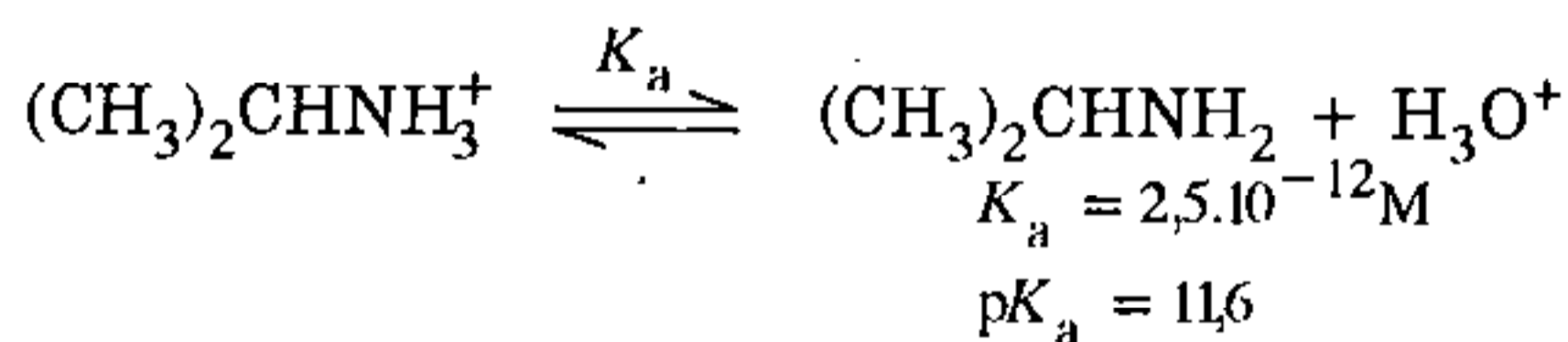
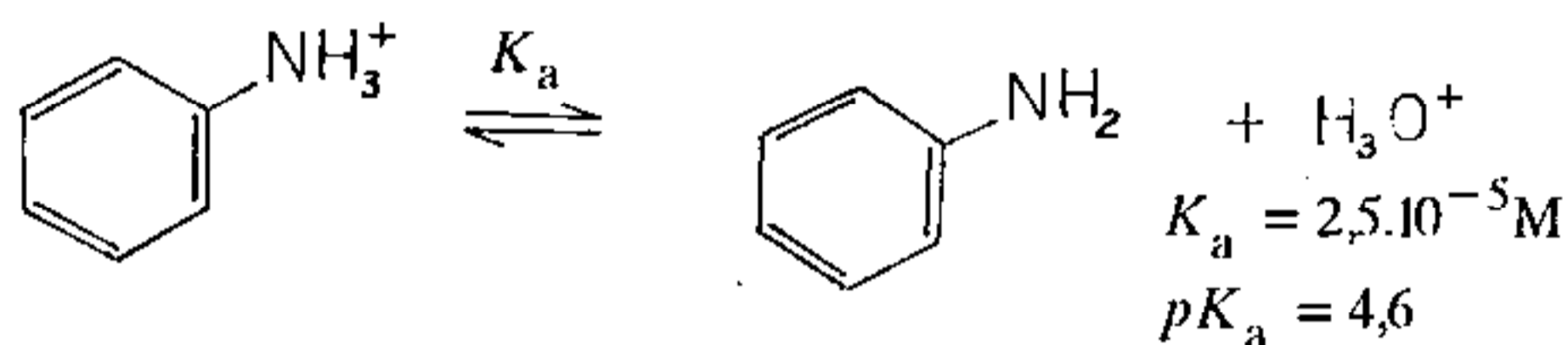


Nếu xác định tính bazơ của amin trong dung môi không có khả năng solvat hóa thì tính bazơ chỉ phụ thuộc vào nhân tố phân cực, nghĩa là tính bazơ của $\text{R}_3\text{N} > \text{R}_2\text{NH} > \text{RNH}_2$.

Tính bazơ của các amin thơm - béo cũng thay đổi theo thứ tự như trên:

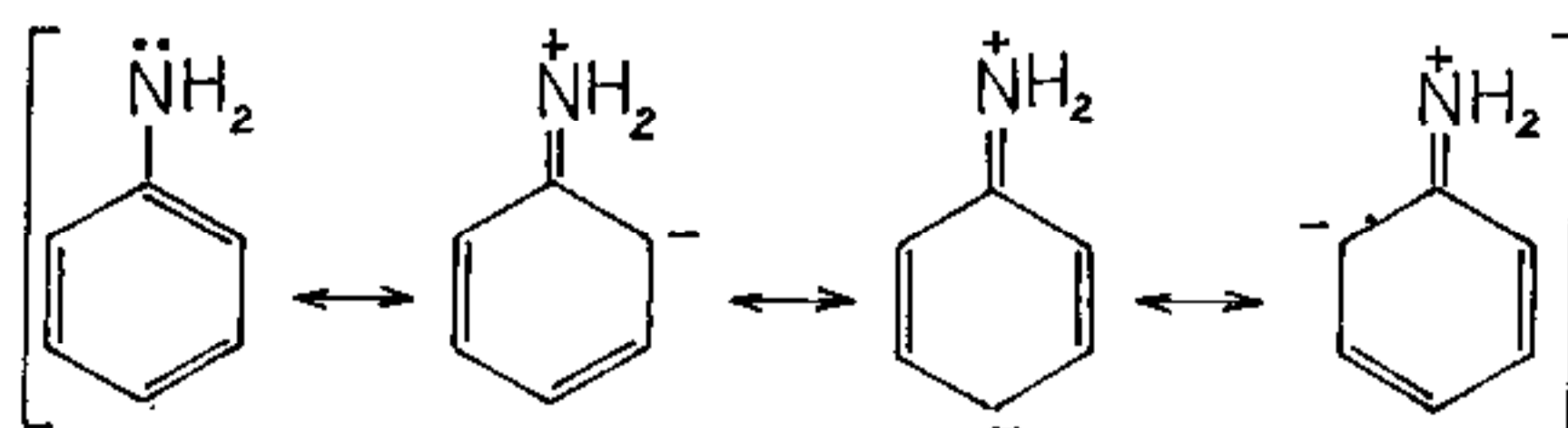


Trong dung dịch nước, các arylamin có tính bazơ yếu hơn các ankylamin. Thực tế, tính axit của ion anilium lớn hơn tính axit của ion akylamoni.



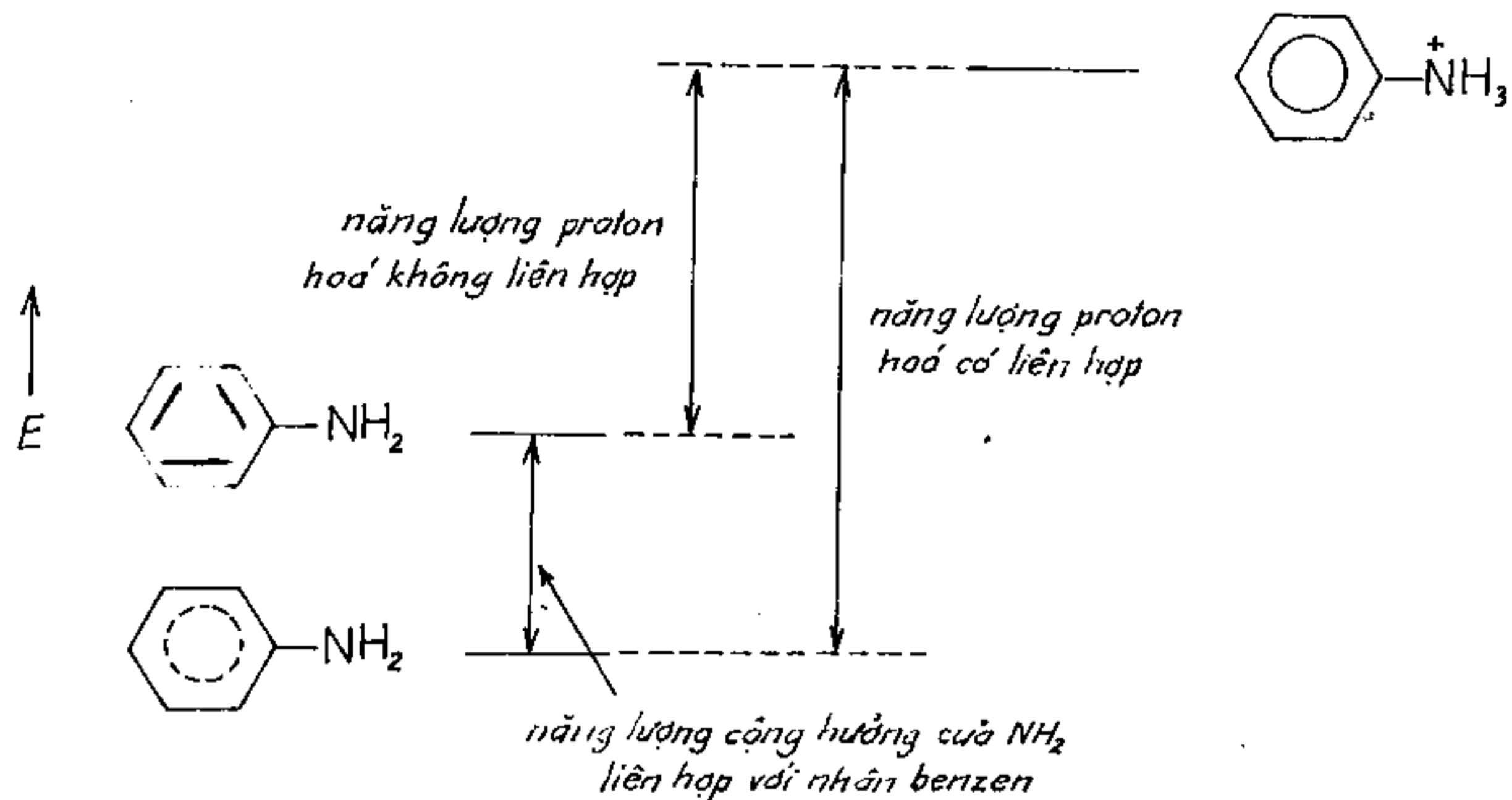
Do đó, tính bazơ của ankylamin lớn hơn tính bazơ của anilin. Các amin béo có tính bazơ giống tính bazơ của dung dịch NaOH loãng, còn tính bazơ của anilin giống tính bazơ của dung dịch natri axetat.

Tính bazơ yếu của anilin so với ankylamin có thể giải thích được, một mặt do hiệu ứng hút electron của nhân phenyl, chẳng hạn như phenylaxetic có tính bazơ ($pK_a = 4,31$) lớn hơn axit axetic ($pK_a = 4,6$). Song hiệu ứng này nhỏ hơn hiệu ứng giải tỏa electron của cặp electron n của N với nhân benzen (hiệu ứng $-C$ của nhân benzen). Hiệu ứng giải tỏa này biểu hiện ở các công thức cộng hưởng:



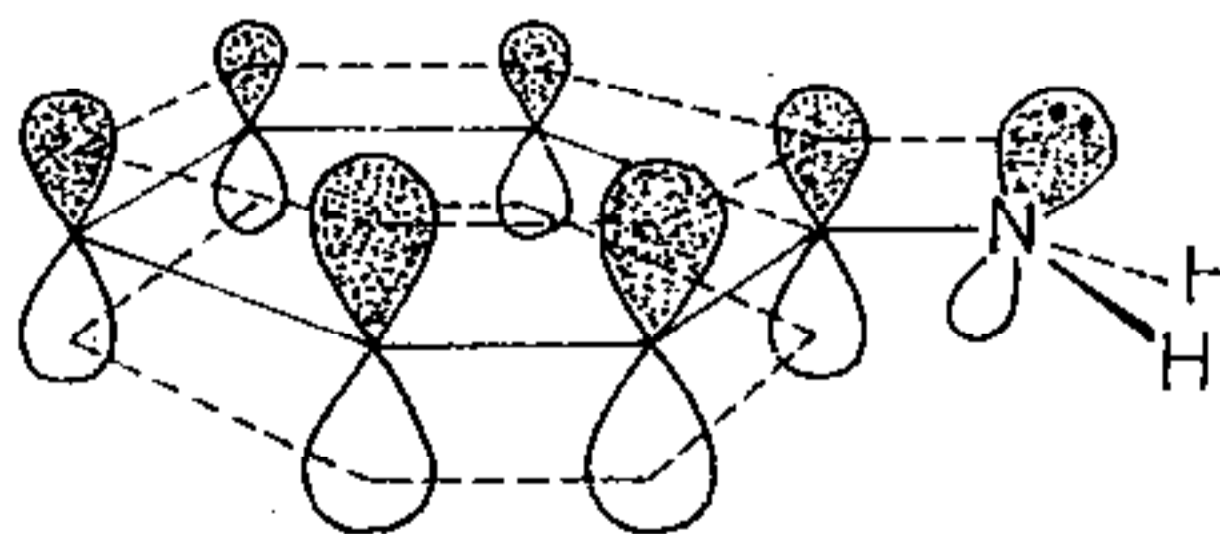
Hiệu ứng giải tỏa này được biểu thị bằng sự ổn định cộng hưởng của anion mà không

có ở ion amoni. Sự giải tỏa này làm giảm khả năng kết hợp proton:



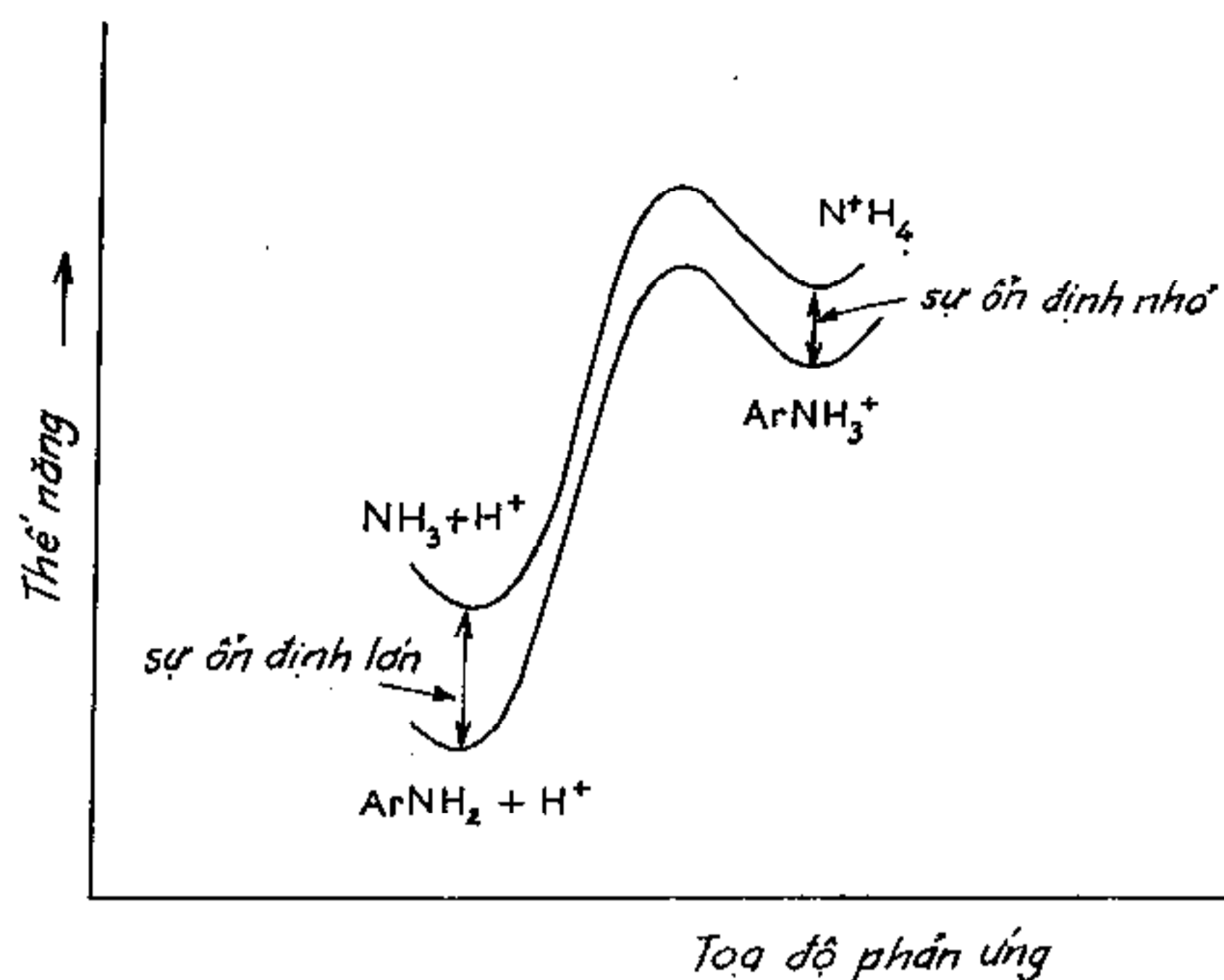
Năng lượng cộng hưởng của sự liên hợp làm giảm sự chuyển dịch cân bằng về phía amin. Hiệu ứng liên hợp mạnh nhất của cặp electron n của N với vòng benzen khi cặp electron n trên orbital p song song với hệ orbital π của nhân. Cặp electron n bền hơn khi ở trên orbital có bản chất s hơn. Trong trường hợp anilin, năng lượng ổn định đạt được do orbital của cặp electron n của anilin có bản chất p hơn là ở ion amoni có bản chất s hơn.

Nhóm NH_2 của anilin vẫn có hình tháp nhưng góc HNH ($113,9^\circ$) rộng hơn ở ion amoni. Mặt phẳng HNH nằm trên mặt phẳng tạo với mặt phẳng vòng benzen một góc $39,4^\circ$.



Hình 13.6 Cấu trúc orbital của anilin.

Anilin có 2 cấu trúc cộng hưởng Kekulé và 3 cấu trúc cộng hưởng electron mà ở ion amoni không có cấu trúc cộng hưởng electron, do đó, sự khác nhau về năng lượng giữa RNH_2 và $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ lớn hơn sự khác nhau về năng lượng giữa RNH_3^+ và $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$, và như vậy, cân bằng chuyển về phía ion hóa yếu hơn.



Hình 13.7 Sự khác nhau về năng lượng giữa amin béo và thơm.

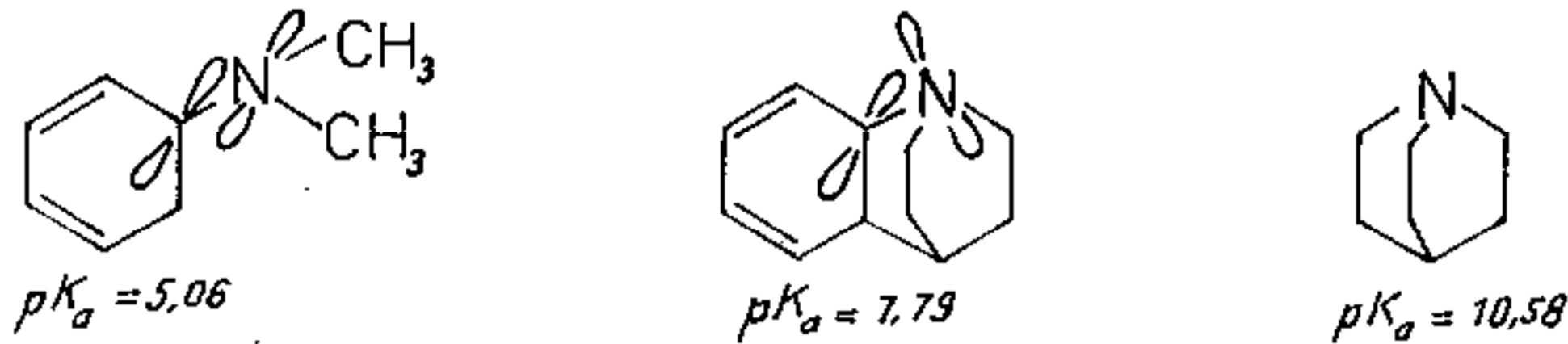
Bảng 13.4 Tính bazơ của anilin thế

Nhóm thế	$K_b \cdot 10^{10}$ của amin			pK_a của muối amoni		
	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
H	4,2	4,2	4,2	4,6	4,6	4,6
Cl	0,05	0,3	1	2,65	3,52	3,98
NO ₂	0,00006	0,039	0,01	-0,26	2,47	1,00
CH ₃	26	5	12	4,44	4,72	5,10
OCH ₃	5	2	20	4,52	4,23	3,34
C ₆ H ₅ CO						2,17
NH ₂	3	10	140			
Br		0,38	1,04	2,53	3,58	3,86
CN				0,95	2,75	1,74
F				3,20	3,57	4,63
I				2,6	3,60	3,78
CF ₃					3,2	2,75

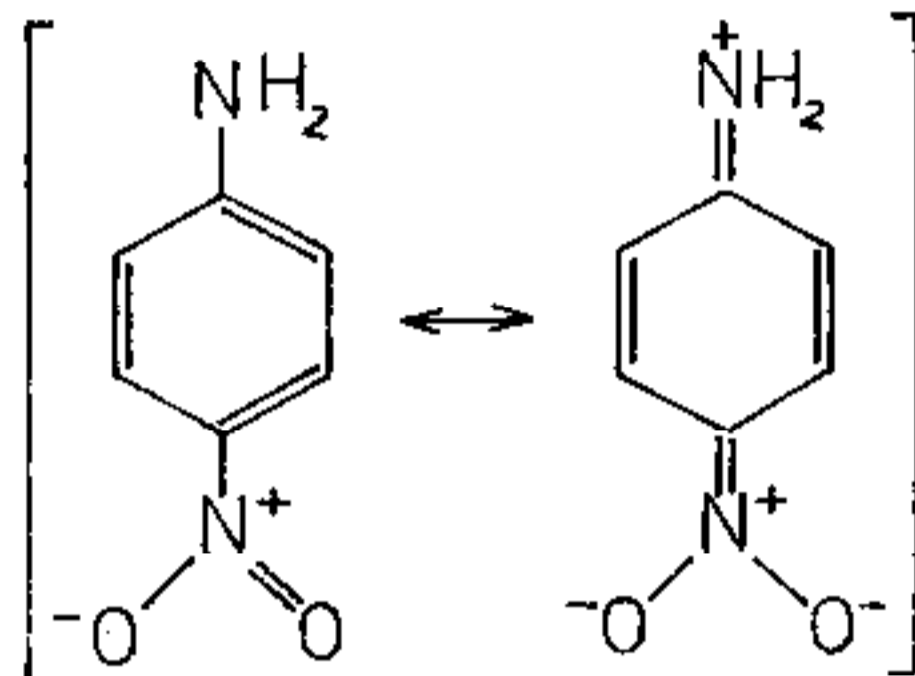
Tính bazơ của dẫn xuất anilin phụ thuộc vào bản chất và vị trí: *ortho*, *meta*, *para* của nhóm thế, có trong nhân benzen.

Nói chung, các nhóm thế hút electron làm giảm tính bazơ, còn các nhóm cho electron làm tăng tính bazơ mà có thể hiểu được bằng hiệu ứng electron ($\pm I, \pm C, H$) đã làm tăng hay giảm mật độ electron ở N và làm tăng hay giảm tính ổn định của ion amoni tạo thành. Sự phụ thuộc tính bazơ của nhóm thế ở vị trí *ortho* cho kết quả bất thường. Chẳng hạn, *o*-metylanilin có tính bazơ lớn hơn cả *m*- và *p*-metylanilin do hiệu ứng lập thể

hay hiệu ứng *ortho*. Hiệu ứng lập thể của nhóm thế đã làm giảm hiệu ứng +C của N vào nhân do giảm tính song song của obitan *p* của cặp electron *n* với obitan π . Thế tích của nhóm thế càng lớn thì hiệu ứng +C càng giảm, mật độ electron ở N càng lớn, tính bazơ lớn hơn.

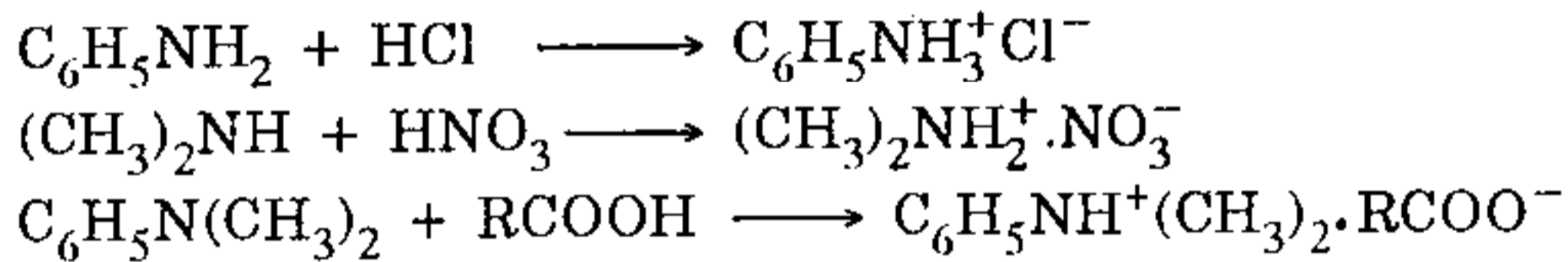


Tính bazơ của *p*-nitroanilin có tính bazơ lớn hơn *m*-nitroanilin là do hiệu ứng electron, hiệu ứng +C xuất hiện mạnh ở vị trí *para* mà hầu như không xuất hiện ở *meta*:

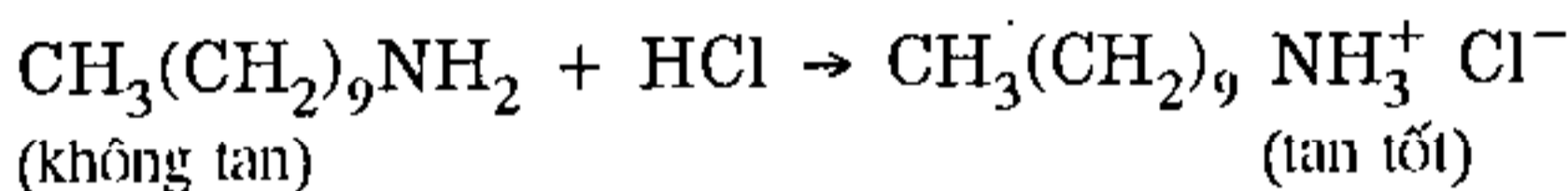


2. Sự tạo muối

Do có tính bazơ, amin có khả năng tạo muối với axit:



Các ion amoni có khả năng tan tốt trong nước hơn là amin:

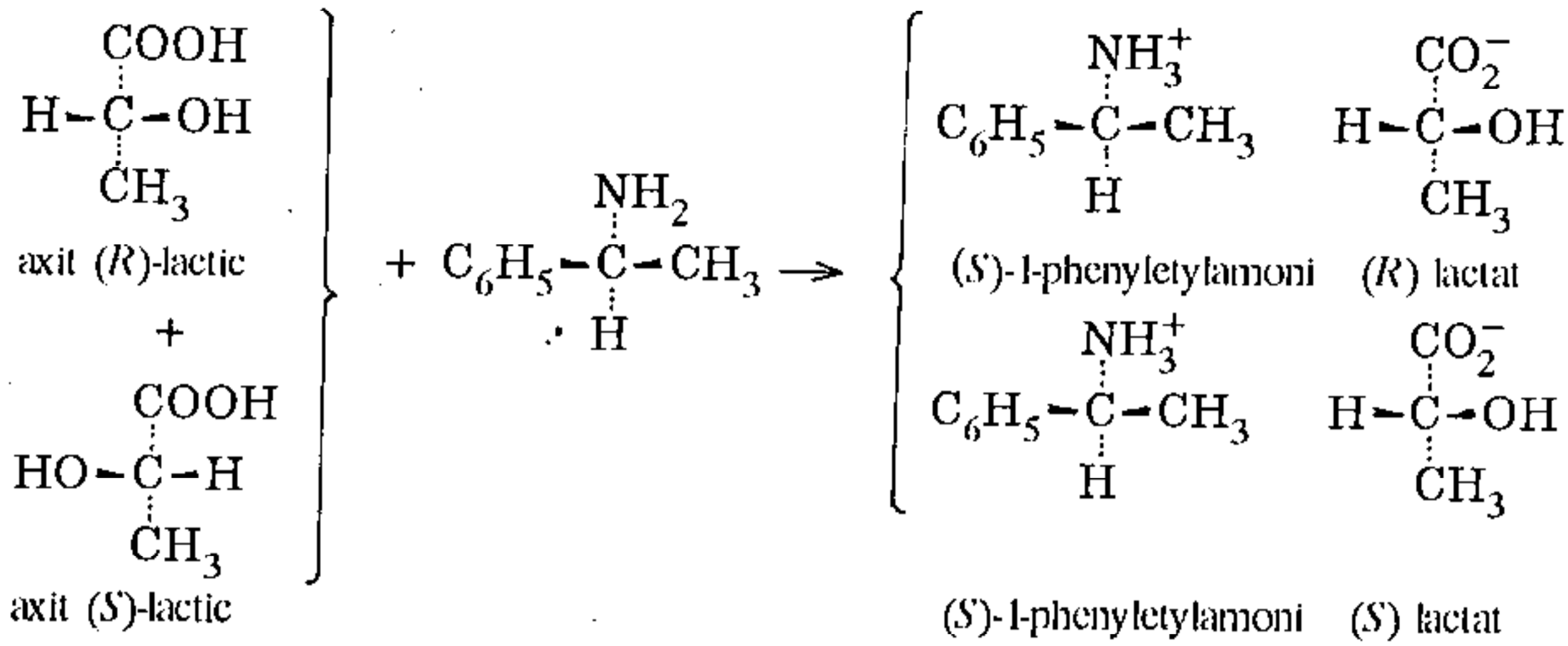


Tuy rằng, các amin thơm có tính bazơ chỉ bằng một phần triệu của amin béo, song vẫn bị proton hóa trong dung dịch axit loãng, chẳng hạn, anilin hoàn toàn bị proton hóa trong axit HCl 0,1M (pH=1). Anilin chỉ tan rất ít trong nước nhưng tan hoàn toàn trong axit HCl và H₂SO₄ loãng. Chẳng hạn, nitroanilin là bazơ yếu nhưng vẫn tan trong axit mạnh, 2,4-đinitroanilin (pK_a = -4,4) chỉ tan trong axit đặc.

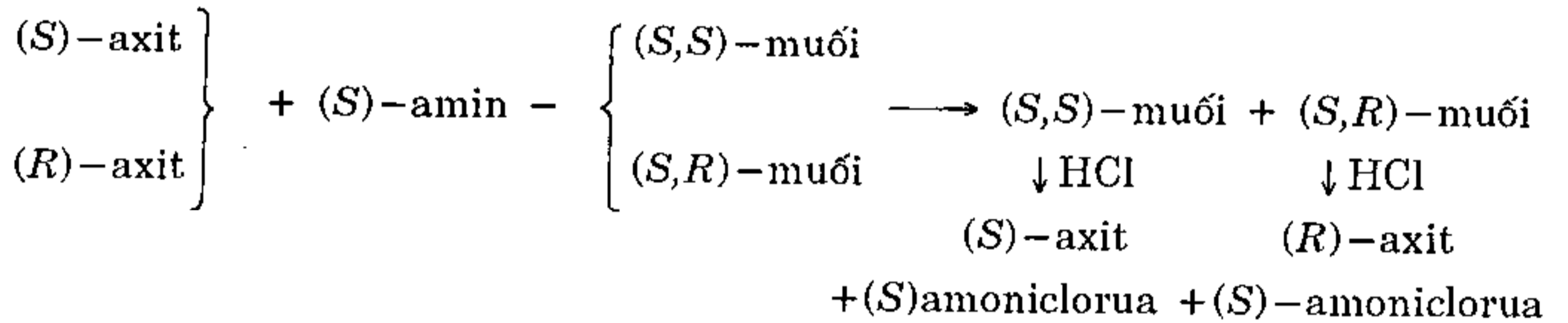
Khả năng tạo muối của amin được dùng để phân tích hỗn hợp amin với các chất khác (chẳng hạn, amin và hidrocarbon) bằng cách dựa vào tính tan của muối, hoặc phân tích các đồng phân dia hay enantiome của hợp chất quang hoạt bằng cách tạo muối với amin có tính tan khác nhau trong các dung môi khác nhau để tách ra các muối amoni. Phương pháp này hay dùng để tách các hợp chất quang hoạt.

Để tách hỗn hợp raxemic có tính chất hóa học và vật lý giống nhau nên không thể dùng phương pháp vật lý để tách riêng hai chất, nếu cho tác dụng với amin tạo muối thì cấu hình của muối so với chất ban đầu không khác nhau, song nếu cho tác dụng với một amin quang hoạt thì sẽ cho hai muối có tính quang hoạt và tính tan khác nhau.

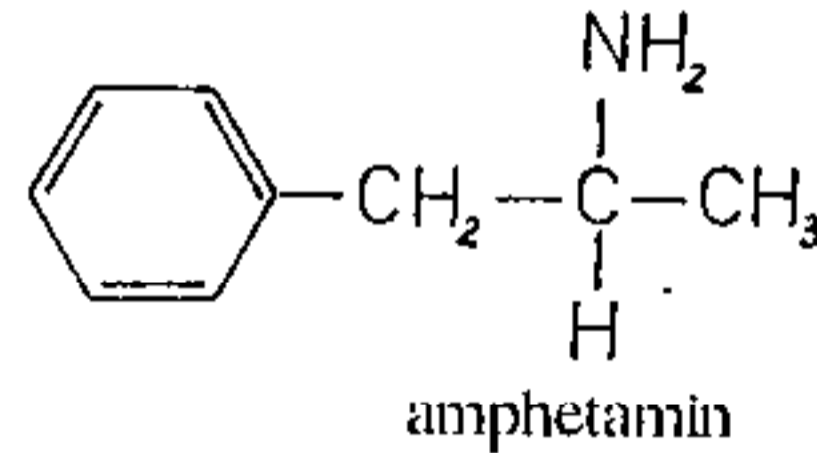
Chẳng hạn tách hỗn hợp raxemic của axit lactic bằng amin quang hoạt:



Hai muối này là hai đồng phân di nên có tính chất khác nhau. Chẳng hạn muối (R,S) dễ tan trong nhiều dung môi hơn muối (S,S) nên có thể tách biệt được bằng phương pháp kết tinh. Sau đó cho tác dụng mỗi muối với axit sẽ thu được các enantiome riêng rẽ của axit lactic. Quá trình chung là:



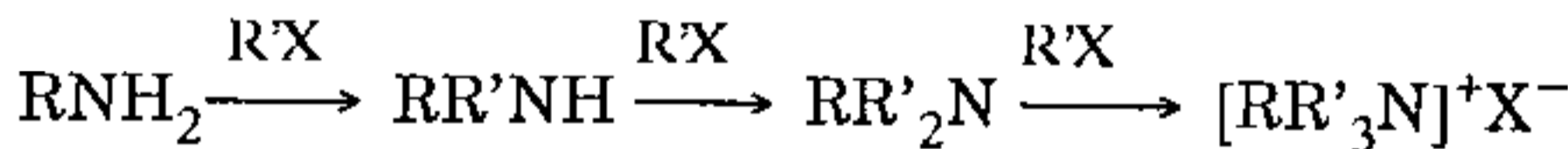
Amin quang hoạt thường dùng là 1-phenyl-2-propanamin (amphetamin) để tổng hợp được cả hai dạng đồng phân.



3. Phản ứng của hidro của N-H

a) Phản ứng ankyl hóa

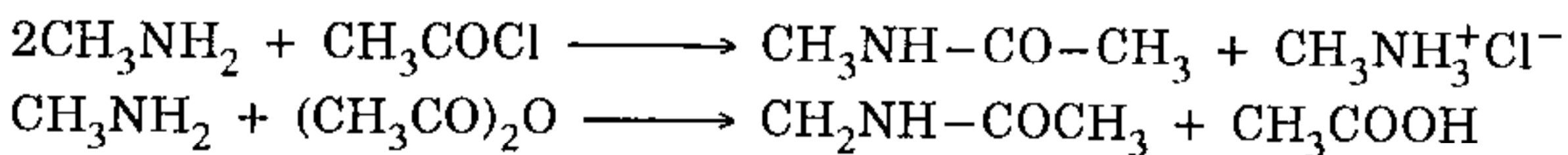
Hidro đính với N có thể bị thế bởi gốc hidrocarbon khi amin tương tác với halogenua ankyl bậc 1,2,3 hay thơm. Nếu ankyl hóa hoàn toàn thì thu được muối amoni bậc bốn:



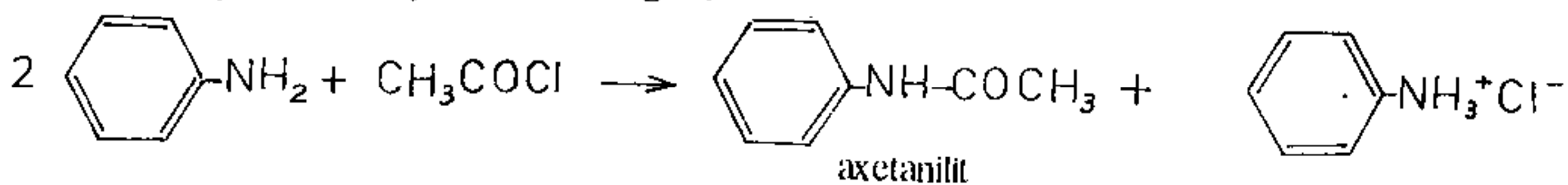
Muối amoni bậc bốn là hợp chất ionic, có nhiệt độ nóng chảy cao và dễ tan trong nước...

b) Phản ứng axyl hóa

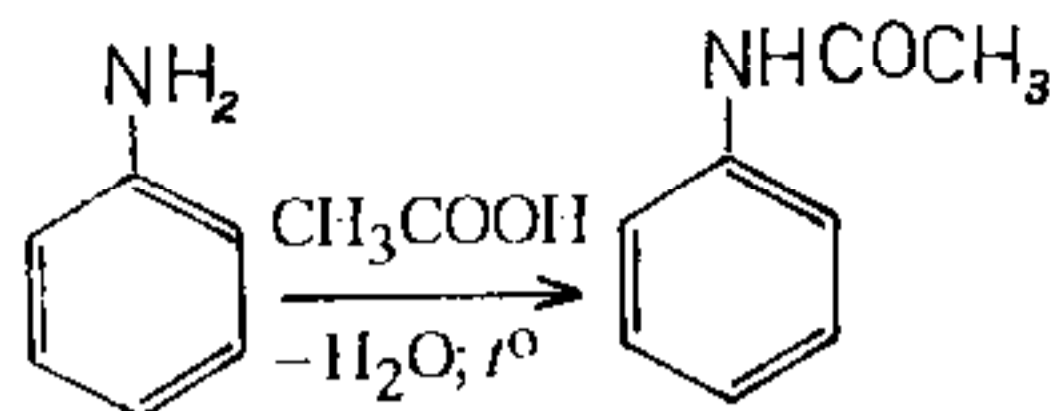
Amin bậc nhất và bậc hai phản ứng với halogenua axit hay anhidrit axit tạo thành amit:



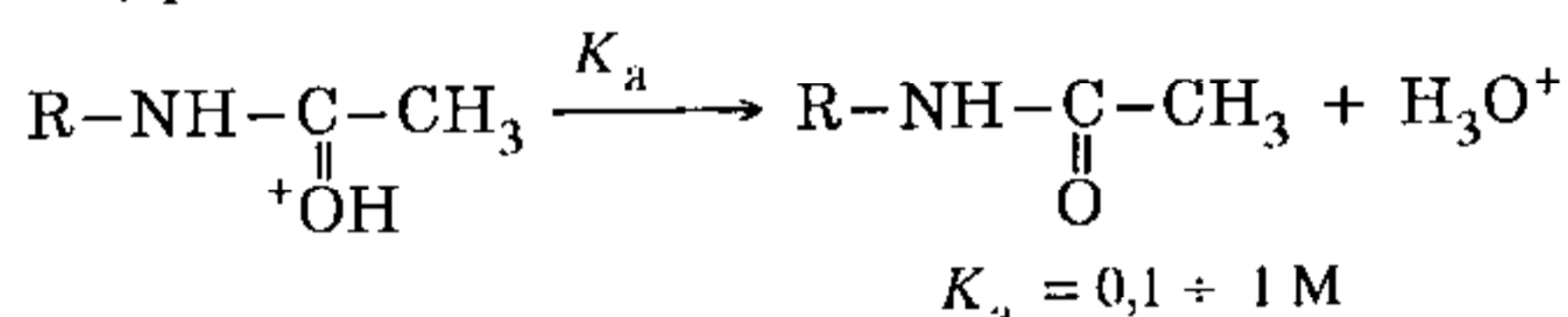
Nếu dùng clorua axit thì cần một đương lượng để trung hòa axit clohidric tạo thành. Amin thơm cũng dễ bị axyl hóa tương tự như amin béo:



Nếu đun nóng anilin với axit axetic cũng tạo thành axetanilit nhưng phản ứng chậm hơn.

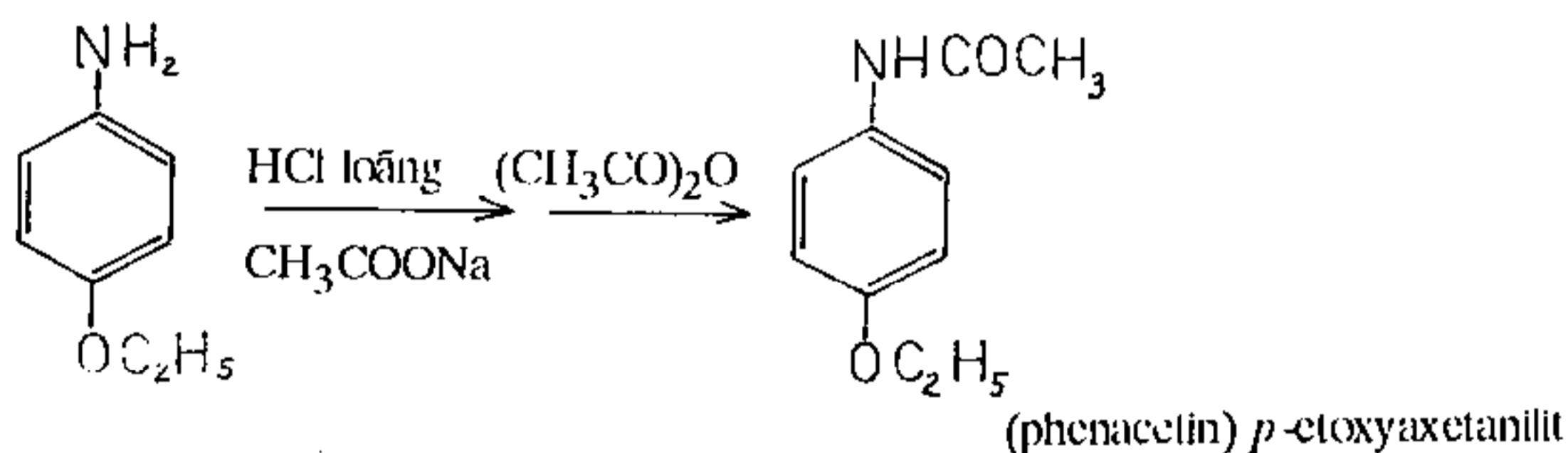


Phản ứng thường dùng cho những trường hợp cần giảm hoạt tính của nitơ nhóm amin vì nitơ ở amin bị axyl hóa có mật độ electron giảm do hiệu ứng $-I$ hay $-C$ của nhóm cacbonyl nên khả năng phản ứng tiếp bị giảm. Amin có pK_a của axit liên hợp từ 0 đến +1, do đó, chỉ bị proton hóa mạnh ở dung dịch axit 10%:



Axetanilit có pK_a của axit liên hợp từ -1 đến -2 và bản thân là axit yếu có $pK_a = 15$, khó tan trong dung dịch kiềm và trong điều kiện mạnh thì tạo ra ion liên hợp.

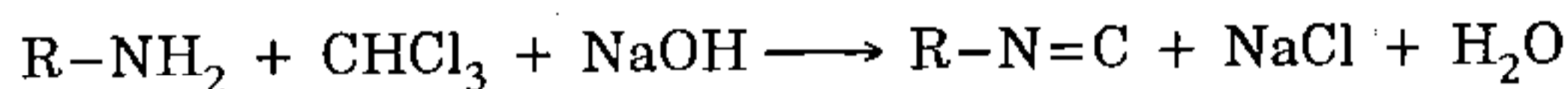
Axetalinit thường được điều chế từ anhidrit axetic với dung dịch HCl và CH_3COONa làm dung dịch đệm, amin tạo nên ion amoni cân bằng với một lượng amin tự do phản ứng nhanh với anhidrit axetic:



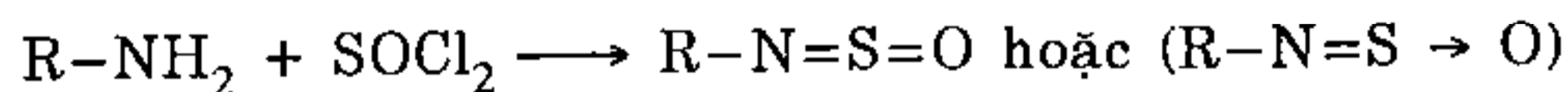
Phenacetin là chất có tính chất giảm đau, thường trộn với aspirin và cafein làm viên giảm đau.

Amit dễ bị thủy phân cho trở lại amin khi đun nóng với HCl trong ancol nên dùng phản ứng này để khóa nhóm amin trong các quá trình phản ứng cần bảo vệ nhóm amin.

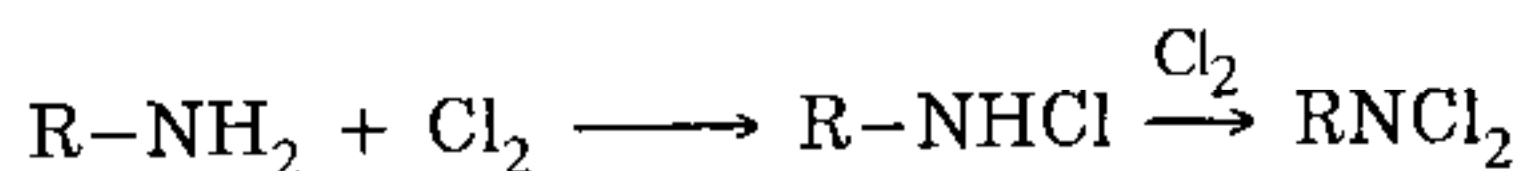
4. Phản ứng tạo thành isonitrin



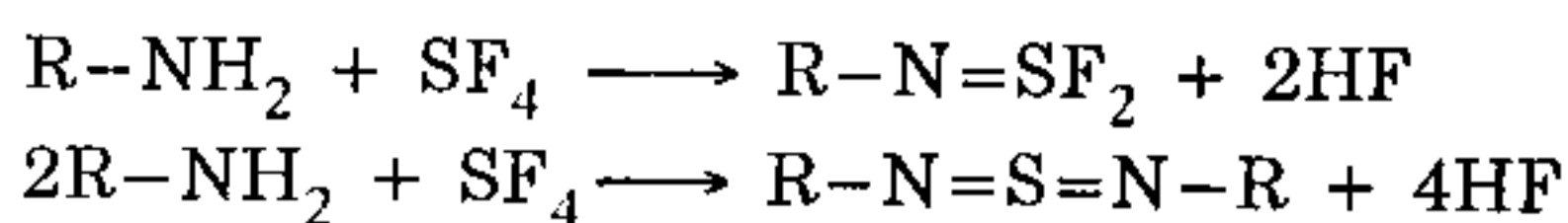
5. Tác dụng với SOCl_2



6. Halogen hóa amin

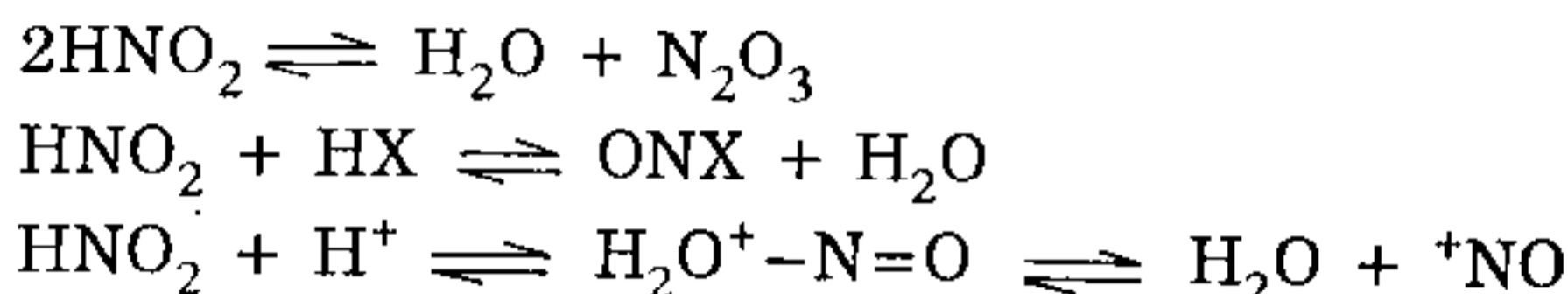


Song các hợp chất này không bền, dễ phân ly trong nước có H^+ tạo trở lại amin.

7. Tác dụng với SF_4 

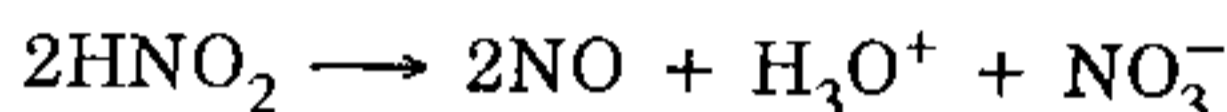
8. Tác dụng với axit nitơ

Axit nitơ trong môi trường axit hình thành các tác nhân sau:



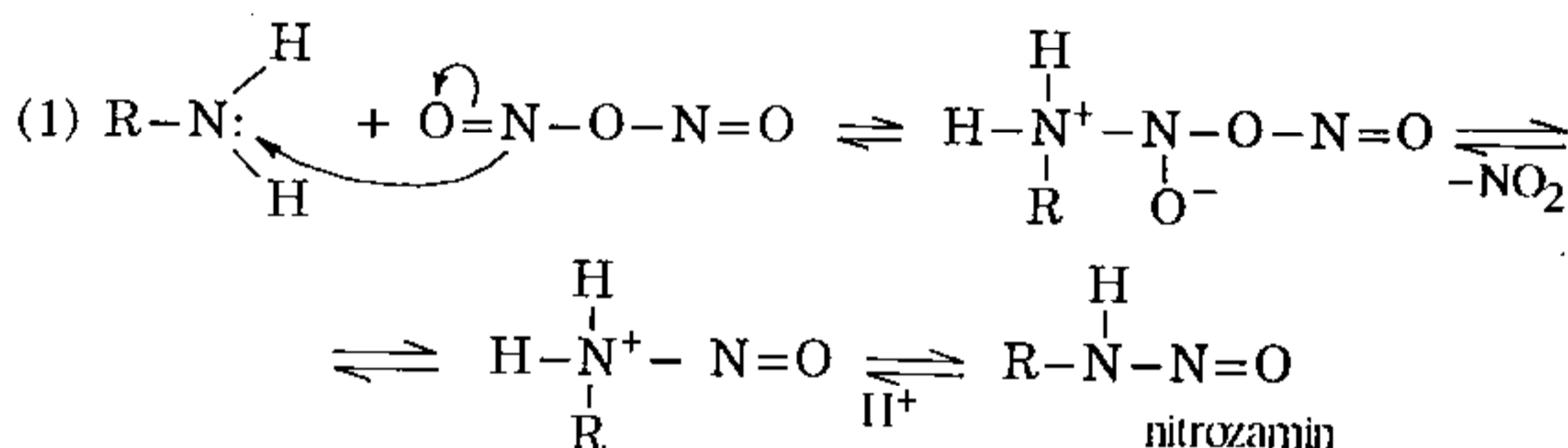
Trong các tác nhân trên, tác nhân nitrozo hóa thực tế là N_2O_3 và cơ chế của tất cả các tác nhân đều cho sản phẩm trung gian là nitrozamin.

Ngoài ra, axit nitơ còn là tác nhân oxi hóa trung gian:

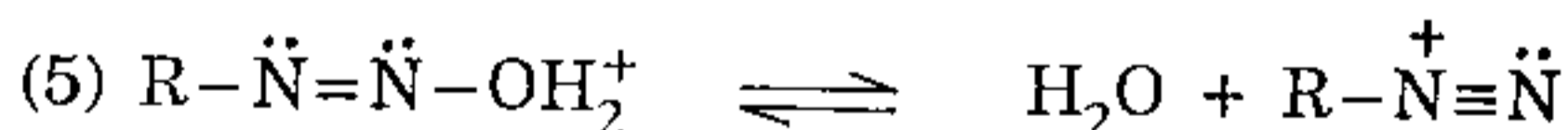
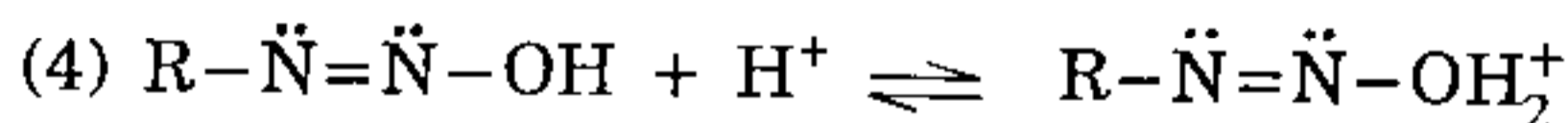
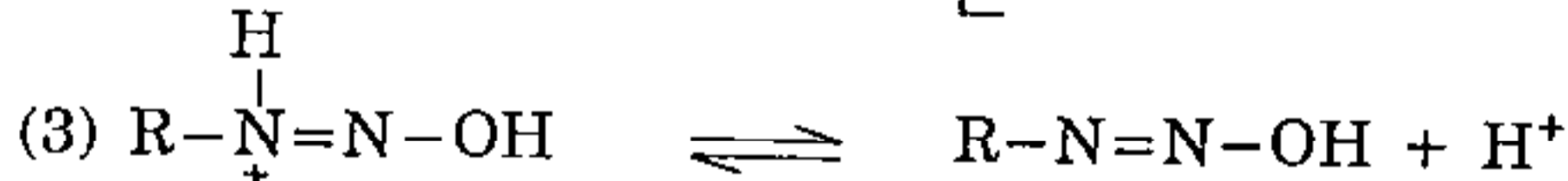
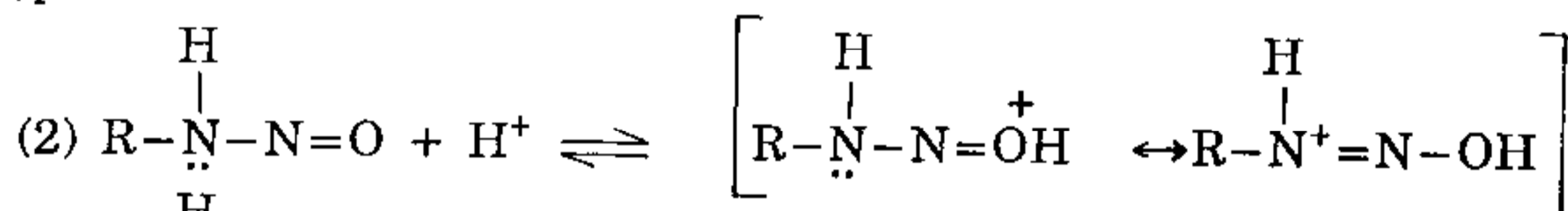


Do đó, phản ứng không những phụ thuộc vào nhiệt độ mà còn phụ thuộc vào nồng độ của axit nitơ, thường tốc độ phản ứng nitrozo hóa phụ thuộc vào $[HNO_2]^4$.

Cơ chế chung của phản ứng:

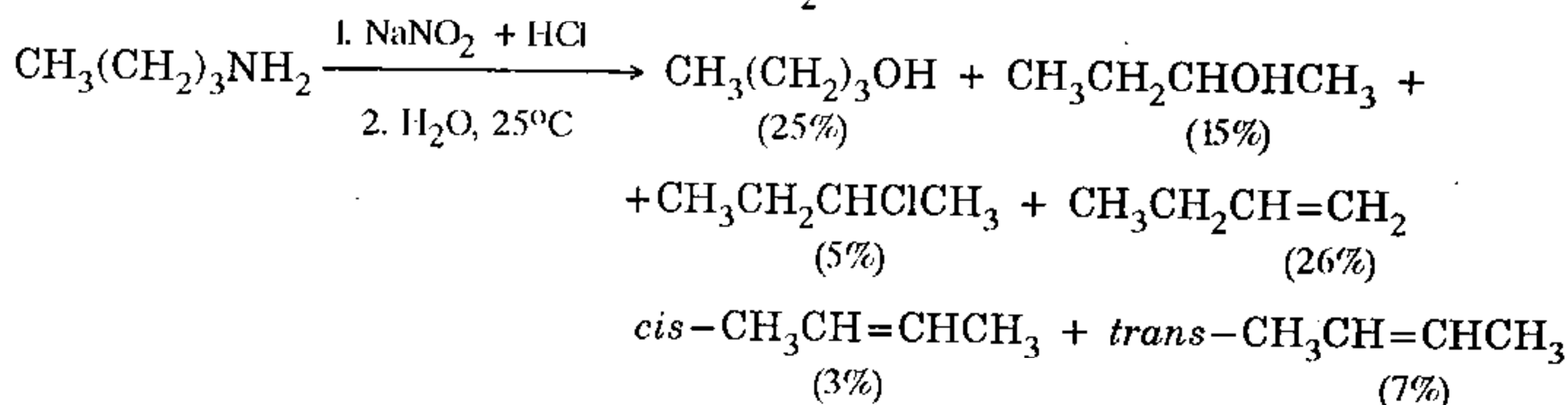


Với amin béo bậc nhất, nitrozamin còn có hiđro nên có khả năng chuyển hóa tiếp cho hợp chất diazoni:



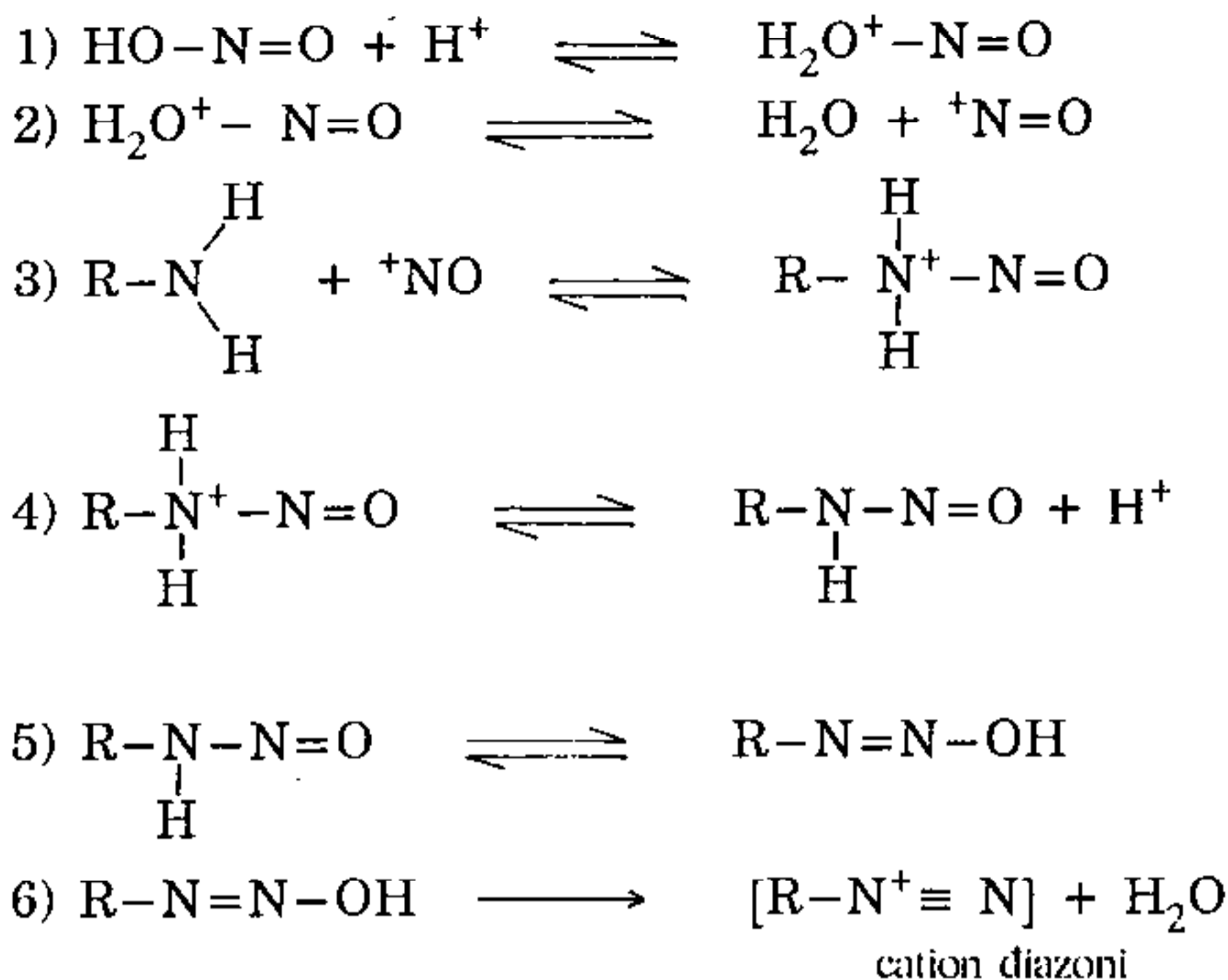
Cation diazoni không bền, phân hủy ngay ở nhiệt độ thấp, tách ra N_2 và hợp chất trung gian cacbocation để tạo thành các sản phẩm khác nhau.

Phản ứng được tiến hành với muối $NaNO_2$ với axit HCl :



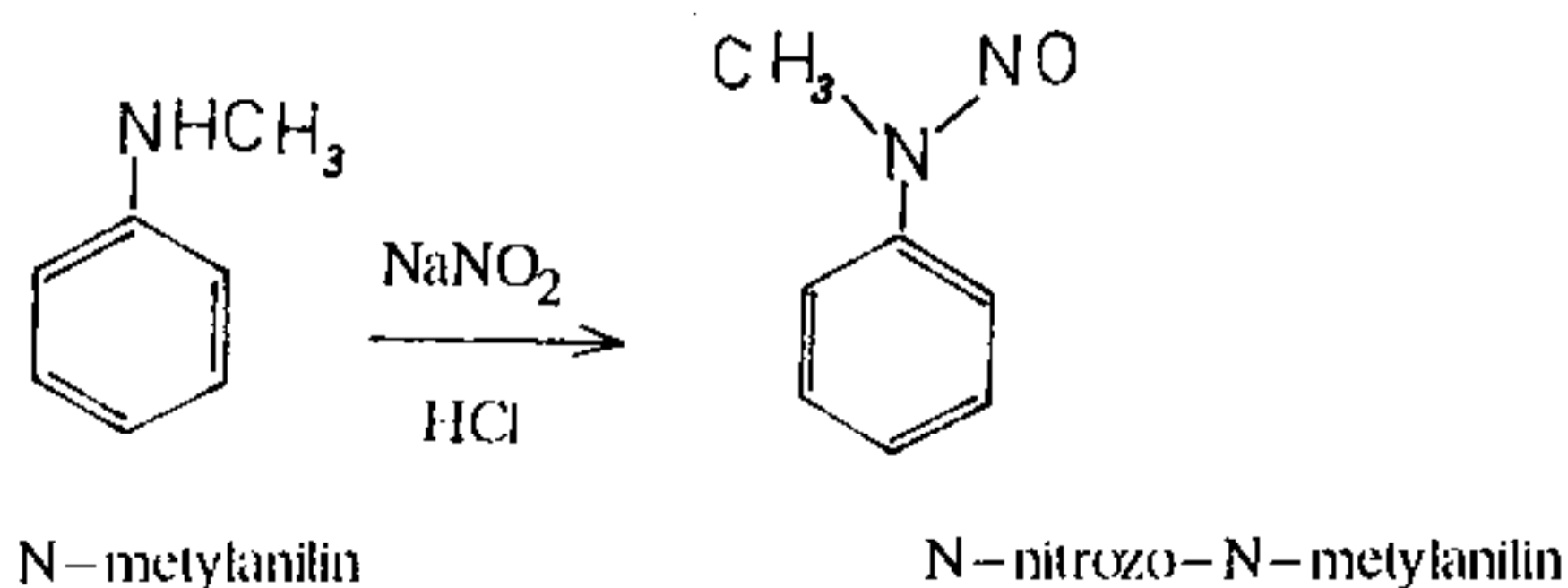
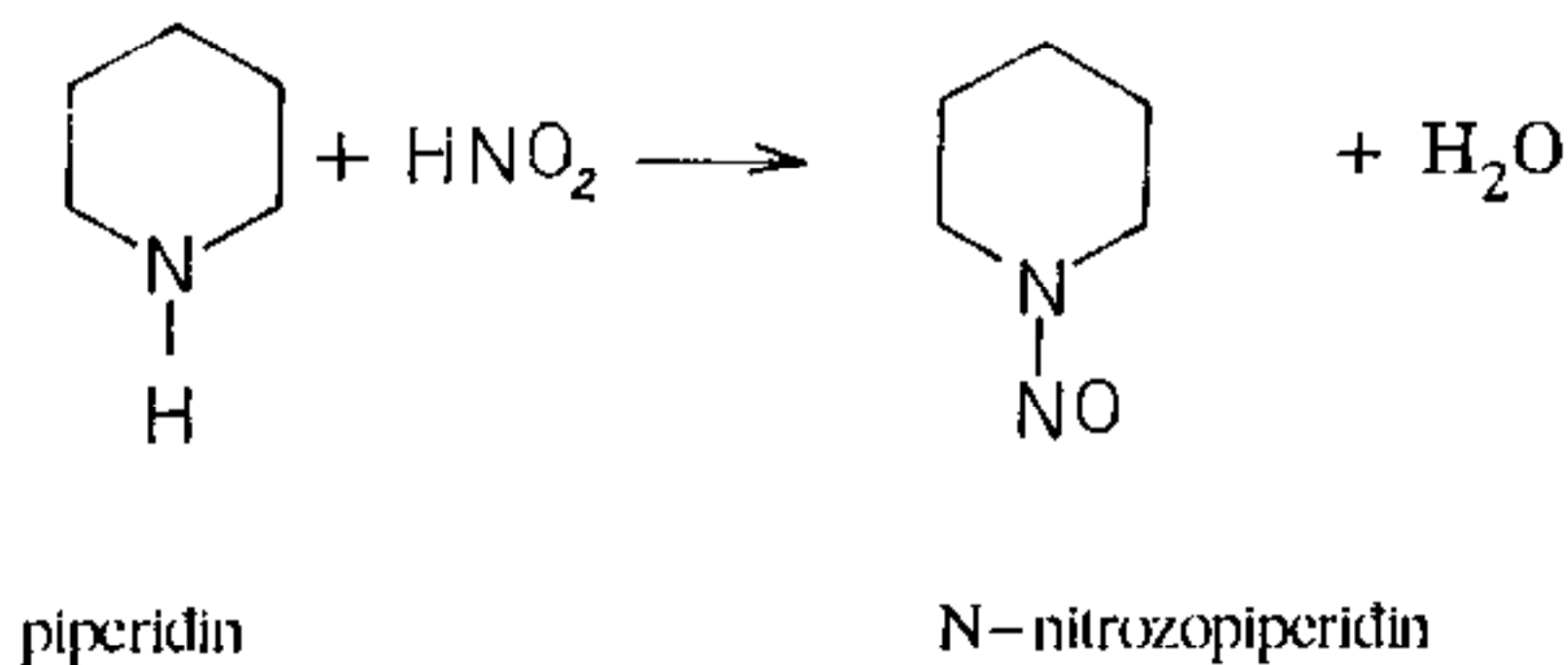
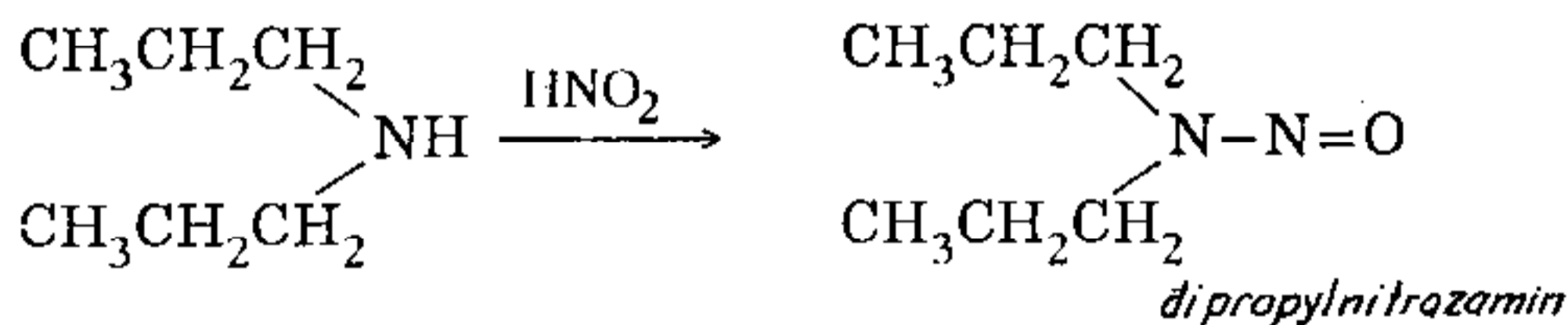
Do đó, amin béo ít dùng.

Nếu tiến hành phản ứng nitrozo hóa trong axit mạnh, phản ứng của axit nitơ tham gia phản ứng là NO^+ :

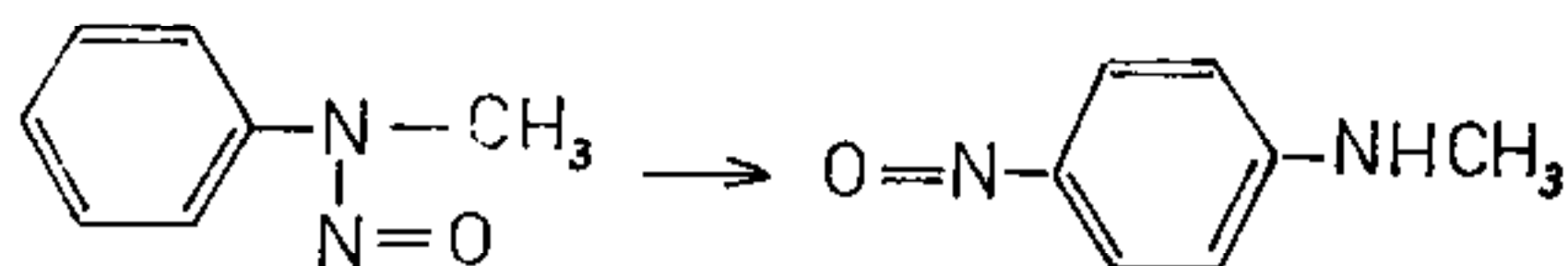


Phản ứng này thường xảy ra ở amin thơm.

Với amin bậc hai, phản ứng cũng xảy ra như trên nhưng tạo được nitrozamin bền, không có khả năng chuyển hóa thành muối diazoni vì không còn có hiđro ở nitơ:

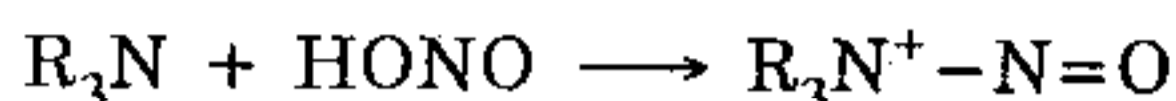


Song các nitrozo thể của amin bậc hai thơm dễ chuyển vị vào nhân benzen khi đun nóng cho sản phẩm thế *p*-nitrozometylanilin:

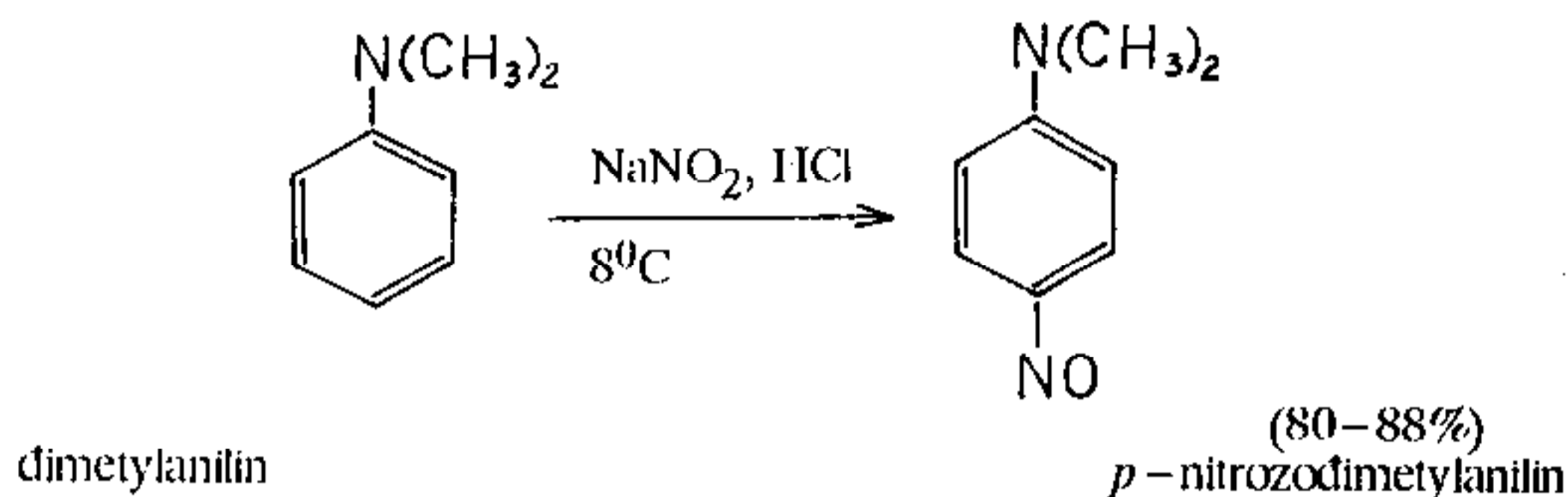


Sự chuyển vị này tương tự như chuyển vị benzidin.

Amin béo bậc ba phản ứng với axit nitơ tạo muối không có khả năng chuyển hóa tiếp vì không có hidro:



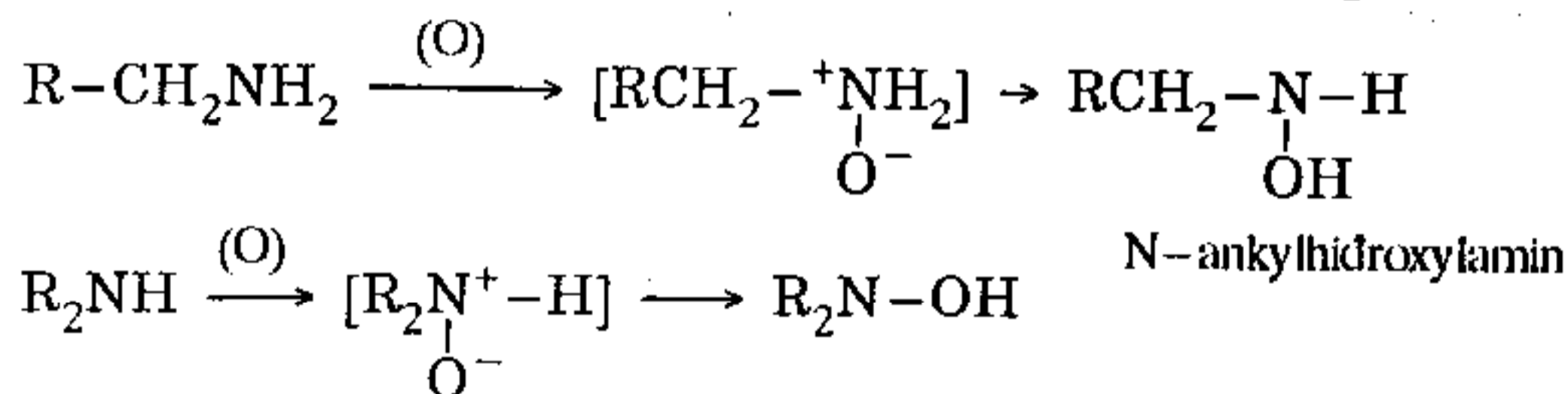
Song đối với amin thơm bậc ba tác dụng với axit nitơ cho sản phẩm thế vào nhân do sự tấn công của tác nhân electrophin ^+NO vào vị trí *para* của nhân benzen theo cơ chế S_{E} :



Vì tác nhân nitrozo hóa là tác nhân electrophin yếu, nên phản ứng chỉ xảy ra khi nhân benzen có nhóm thế cho electron mạnh: OH, OR, R_2N ,...

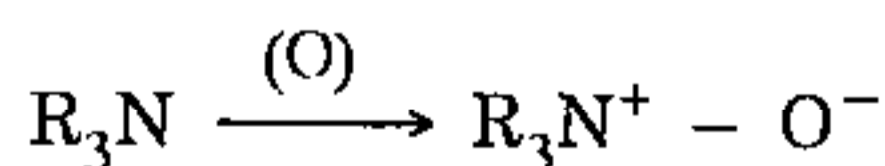
9. Phản ứng oxi hóa

Do có bản chất bazơ, các amin dễ bị oxi hóa. Các amin béo bậc nhất và bậc hai còn có hidro, bị oxi hóa dễ dàng cho các sản phẩm khác nhau qua dạng oxit nitơ:

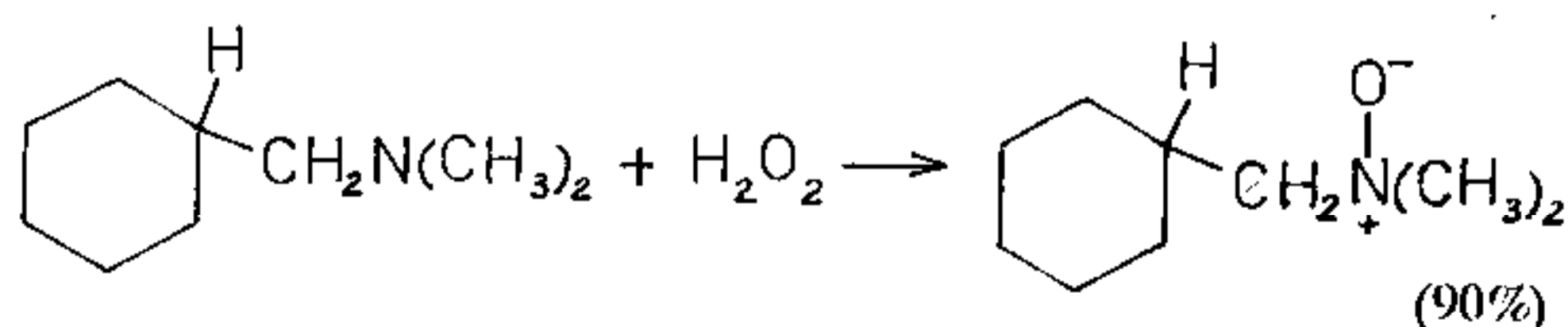
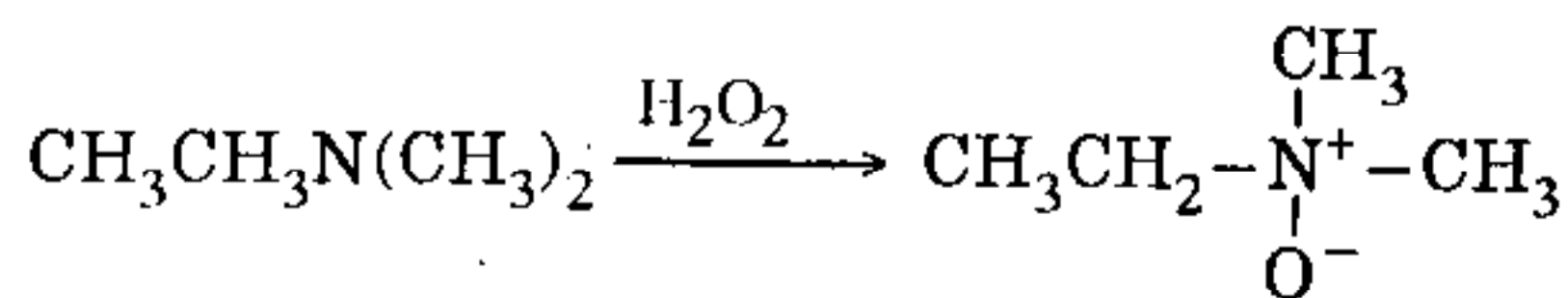


Sản phẩm hidroxylamin dễ bị oxi hóa tiếp cho hợp chất nitro.

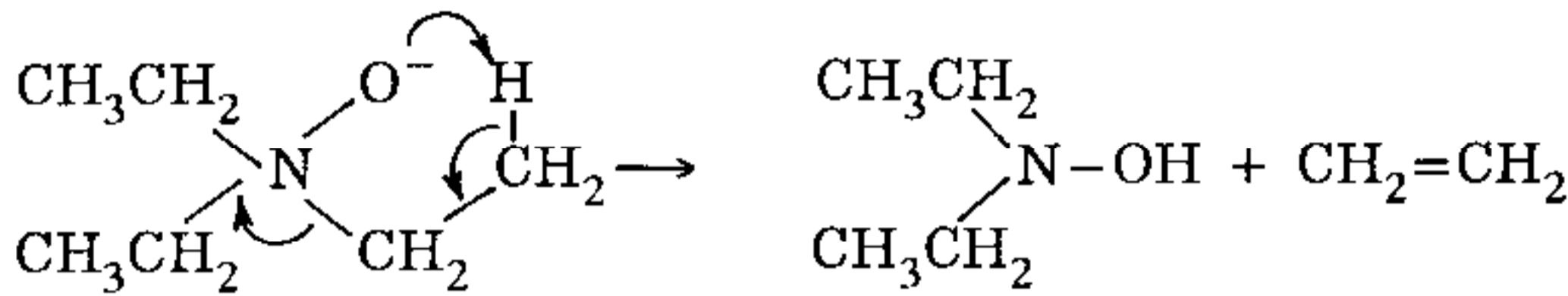
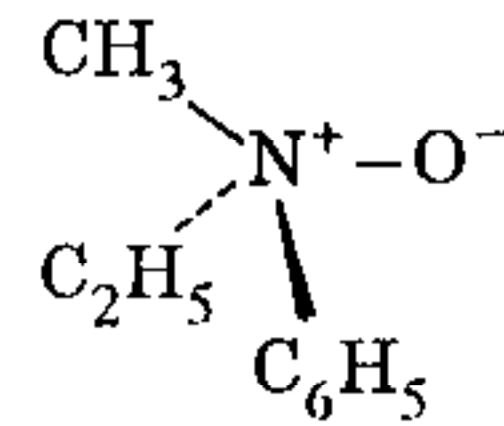
Amin bậc ba bị oxi hóa cho oxit amin:



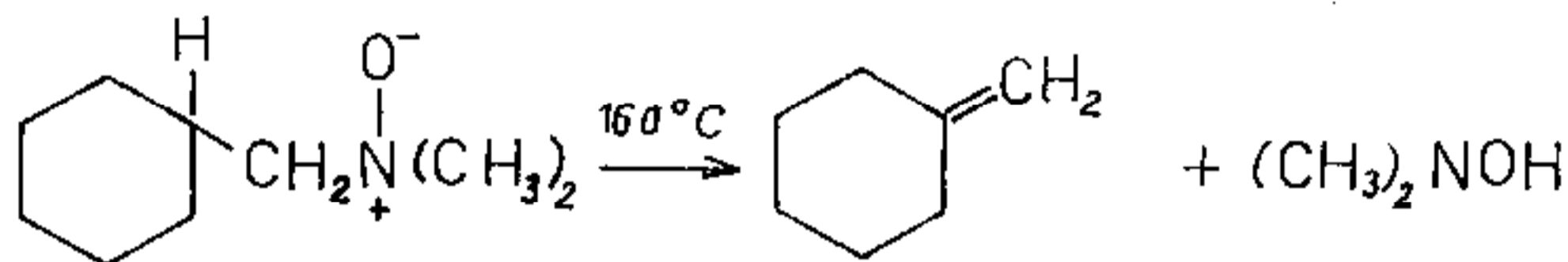
Tác nhân oxi hóa có thể dùng là H_2O_2 , RCOOOH .



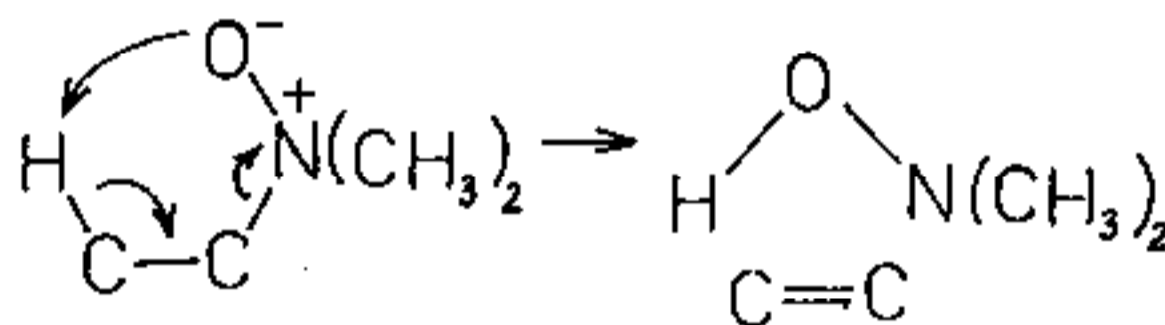
Các oxit amin là hợp chất chứa điện tích, nên nếu có các nhóm thế khác nhau sẽ cho các đồng phân quang học và khi nhiệt phân sẽ cho hydroxylamin và anken. Phản ứng tách nhiệt các oxit amin, gọi là phản ứng Cope, là phản ứng tách E2 nội phân tử:



Phản ứng cũng là tách β với O⁻ là bazơ tấn công:

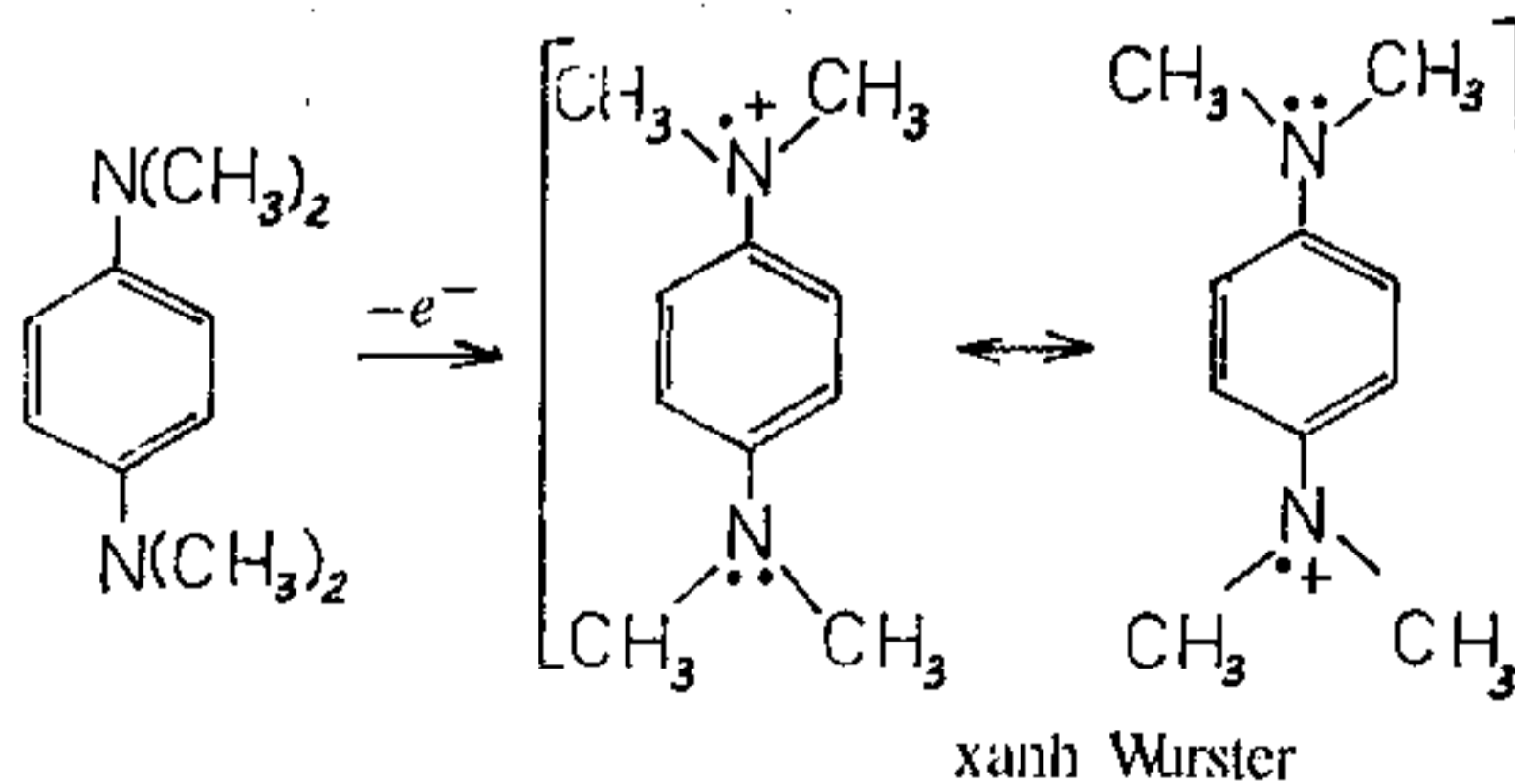


Phản ứng cũng là tách nhiệt và tách syn:



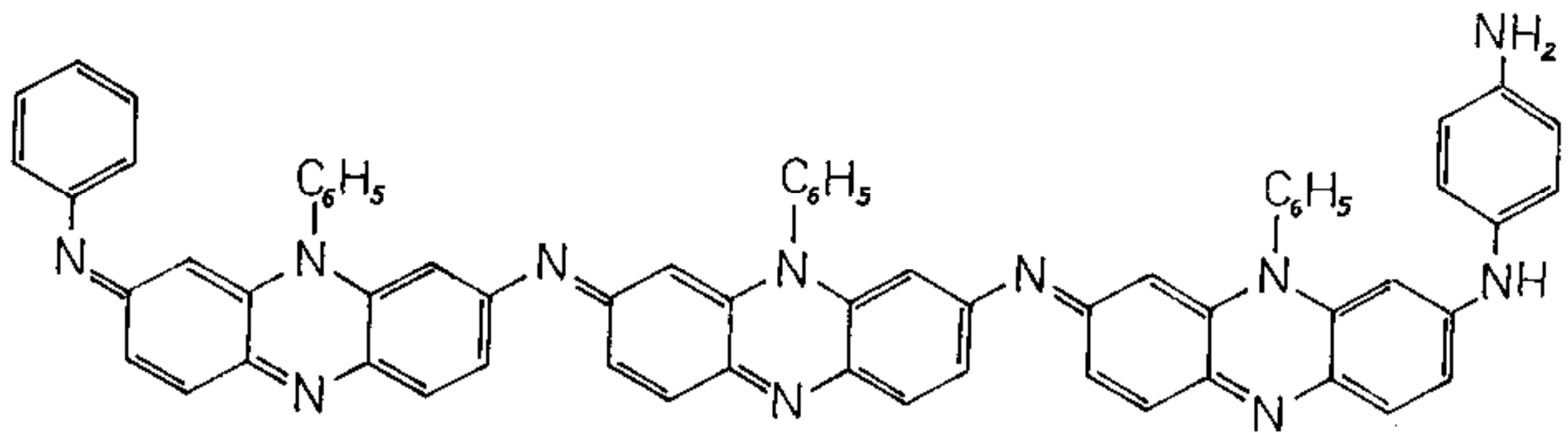
Các amin thơm cũng dễ bị oxi hóa bởi tác nhân oxi hóa khác nhau nhất là bởi oxi không khí.

Bản chất của quá trình oxi hóa của các amin thơm được nghiên cứu trên hợp chất *p*-bis(dimetylamin)benzen qua hợp chất trung gian cation - gốc có màu gọi là xanh Wurster:



Cation gốc là tiểu phân vừa có electron tự do và mang điện tích dương, bền trong dung dịch và đã được nghiên cứu bằng quang phổ.

Quá trình oxi hóa các amin thơm bằng chất oxi hóa tạo nên chất có màu và có cấu trúc phức tạp. Chẳng hạn, oxi hóa anilin bằng K₂Cr₂O₇ cho sản phẩm màu đen gọi là "đen anilin", có cấu trúc phức tạp do cation gốc hình thành từ anilin phản ứng với phân tử anilin khác cho hợp chất polyme có màu:



đen anilin

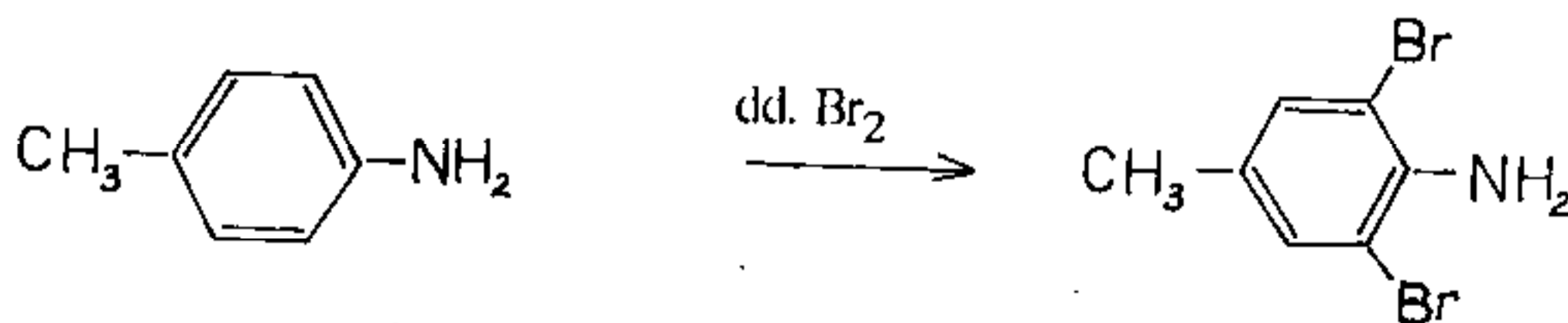
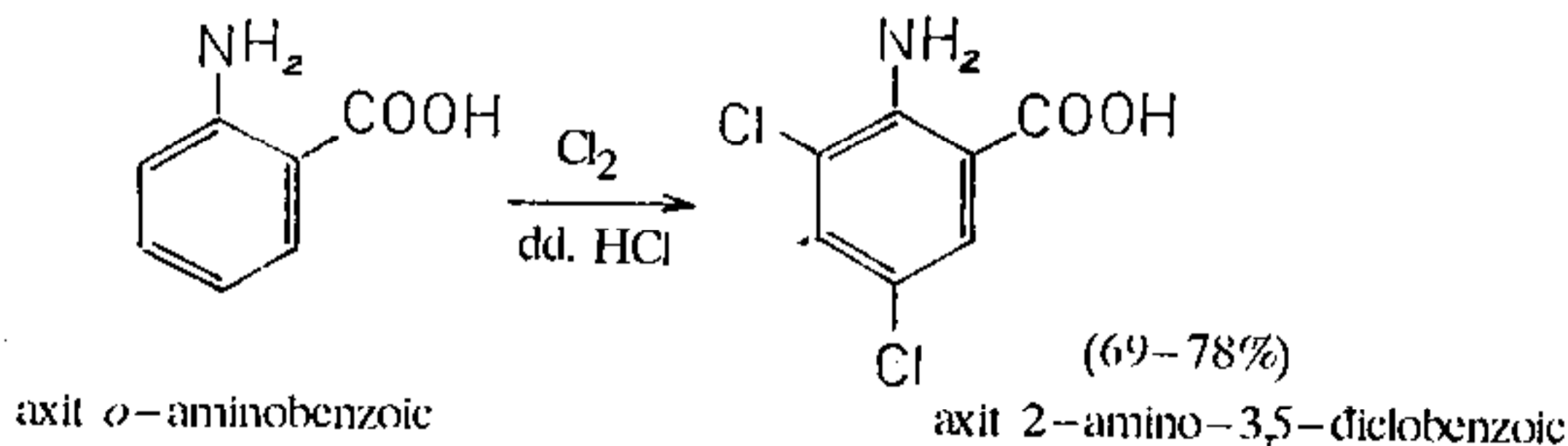
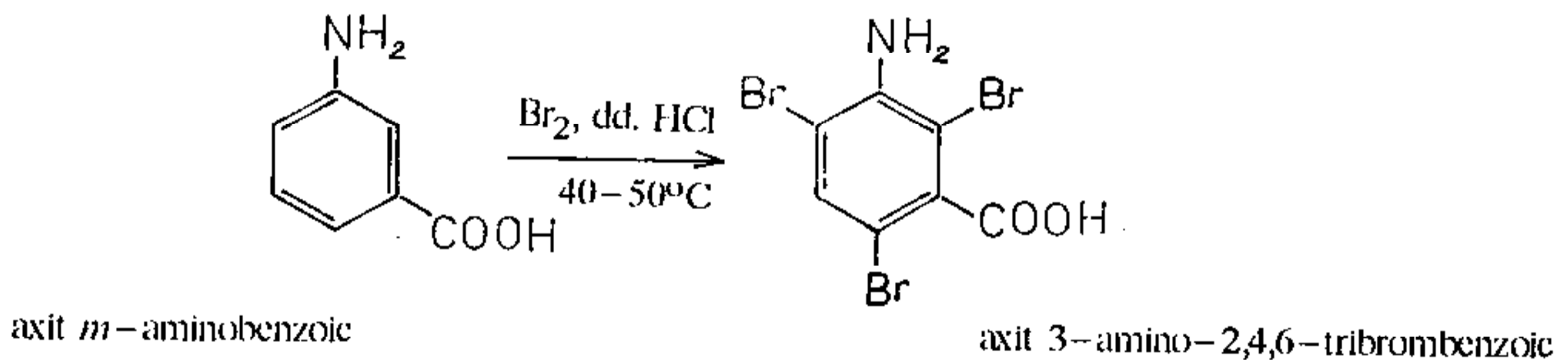
10. Phản ứng thế vào nhân benzen của amin thơm

Nhân benzen của arylamin dễ tham gia vào phản ứng S_E do nhóm amin và amin thế là nhóm hoạt hóa nhân và thường xảy ra ở điều kiện nhẹ nhàng.

Nhóm NH_2 hoạt hóa nhân và định hướng electrophin vào vị trí *ortho* và *para* tạo ra cation bền. Nhóm amit – $NHCOR$ cũng hoạt hóa nhân nhưng yếu hơn nhóm NH_2 do có nhóm CO hút electron nhưng cũng định hướng vào *ortho* và *para*. Nhóm N^+R_3 bị động hóa nhân và định hướng vào *meta*.

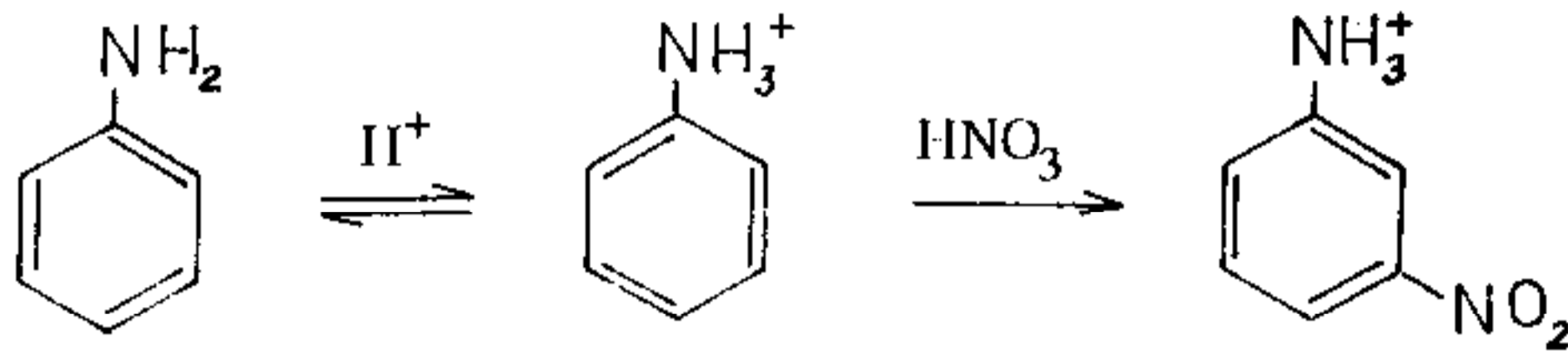
a) Phản ứng halogen hóa

Phản ứng halogen hóa arylamin xảy ra dễ dàng trong dung dịch vào các vị trí chưa bị thế:

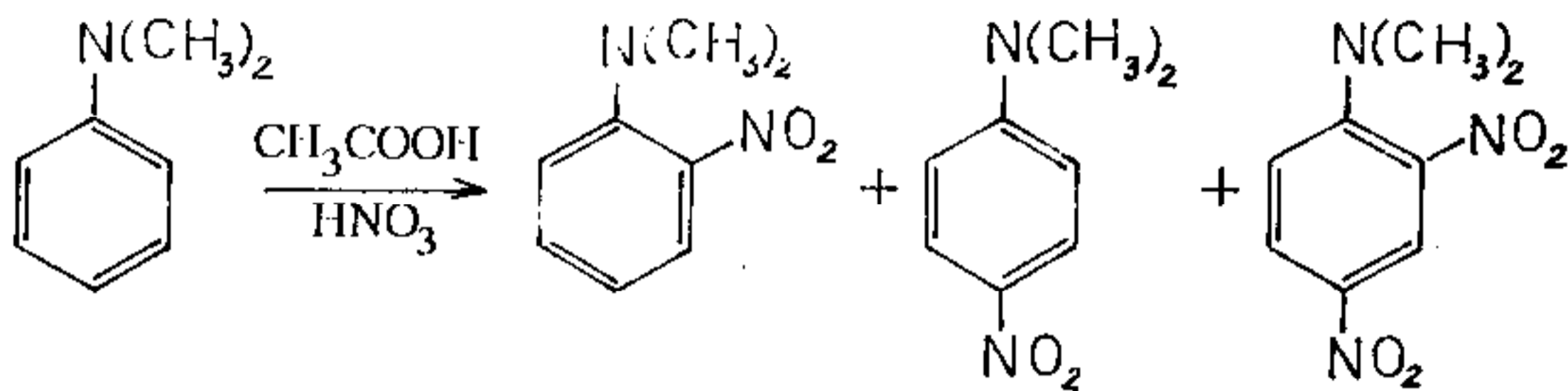


b) Phản ứng nitro hóa

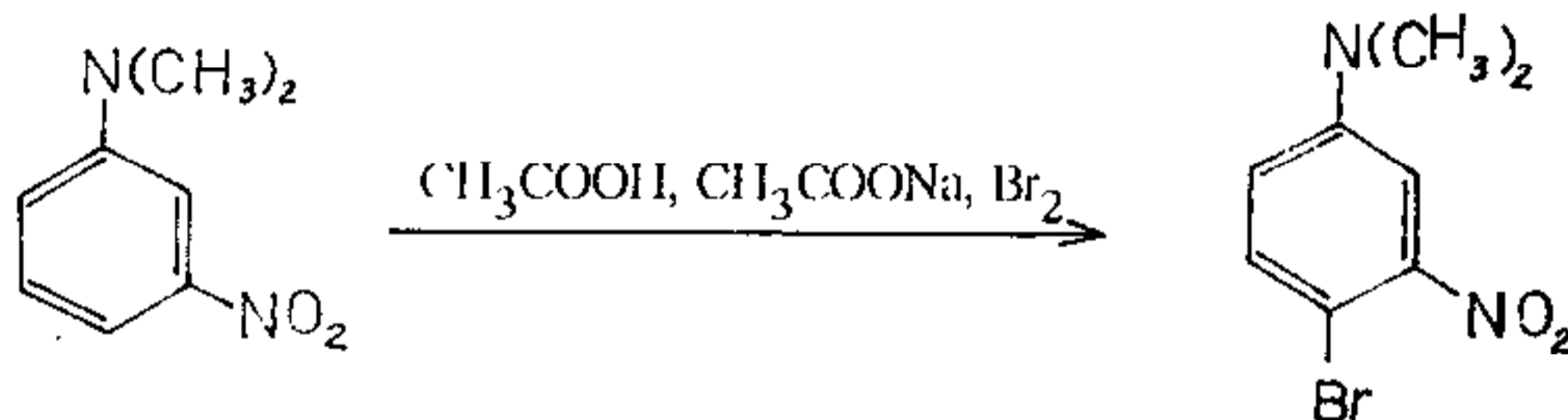
Axit nitric không chỉ nitro hóa mà còn có tính chất oxi hóa và proton hóa nhóm amin thành NH_3^+ nên nhóm NH_3^+ lại bị động hóa nhân và định hướng vào *meta*:



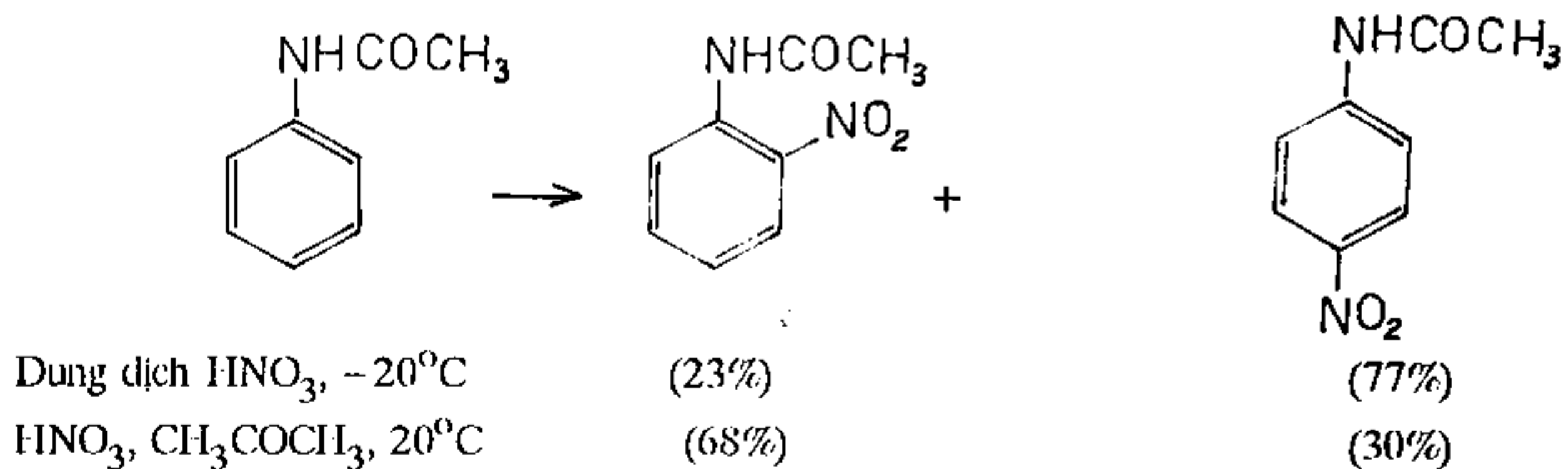
Do đó, phản ứng này chủ yếu dùng cho amin bậc ba:



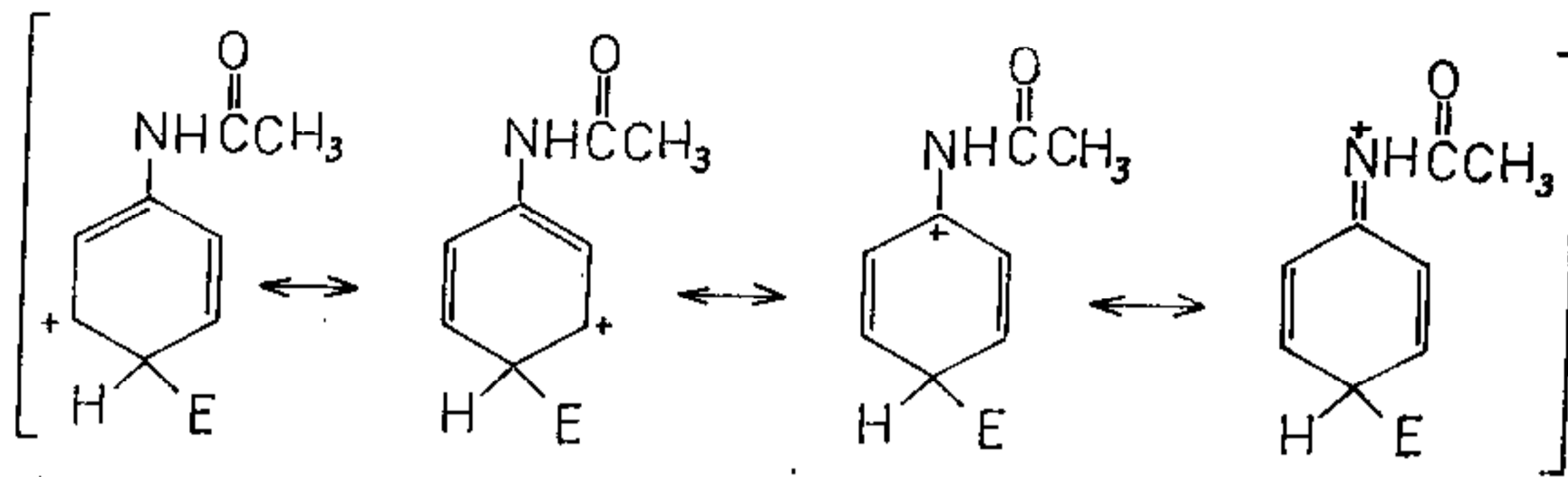
Sản phẩm thế mono *ortho/para* = 1/2 và một lượng dinitro 2,4-dinitro-N,N-dimethylanilin phụ thuộc vào điều kiện phản ứng. Nhóm NR_2 trong amin thơm bậc ba cũng là nhóm hoạt động mạnh, ngay trong trường hợp nhân benzen có thêm nhóm hút electron mạnh như NO_2 , phản ứng thế electrophin cũng xảy ra dễ dàng, không cần xúc tác của axit Lewis :



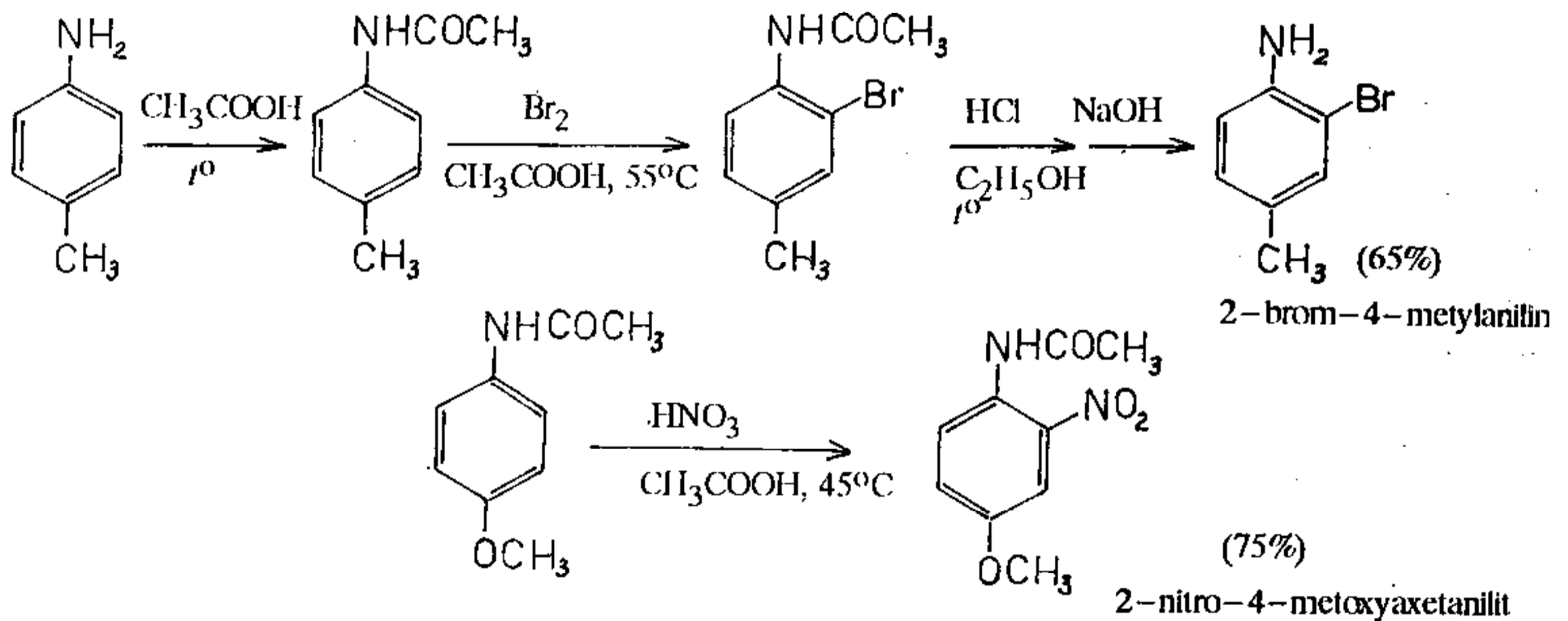
Đối với amin bậc nhất, thường cần phải axyl hóa nhóm amin trước khi nitro hóa.



Nhóm amit làm giảm hoạt hóa so với nhóm amin vì cặp electron ở N của amit giải tỏa một phần với điện tích dương trong trạng thái chuyển và một phần với nhóm carbonyl, nên trạng thái chuyển kém ổn định hơn so với trạng thái chuyển amin, nhưng vẫn định hướng vào *ortho* và *para* như các cấu trúc cộng hưởng sau của trạng thái chuyển:

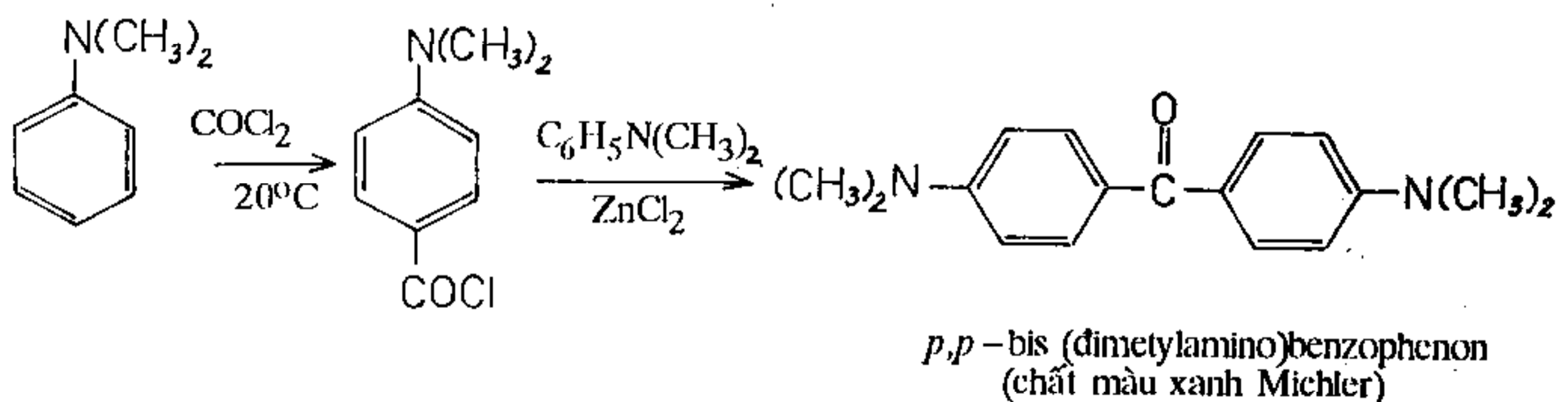


Phản ứng được dùng để điều chế các dẫn xuất của anilin, chẳng hạn:



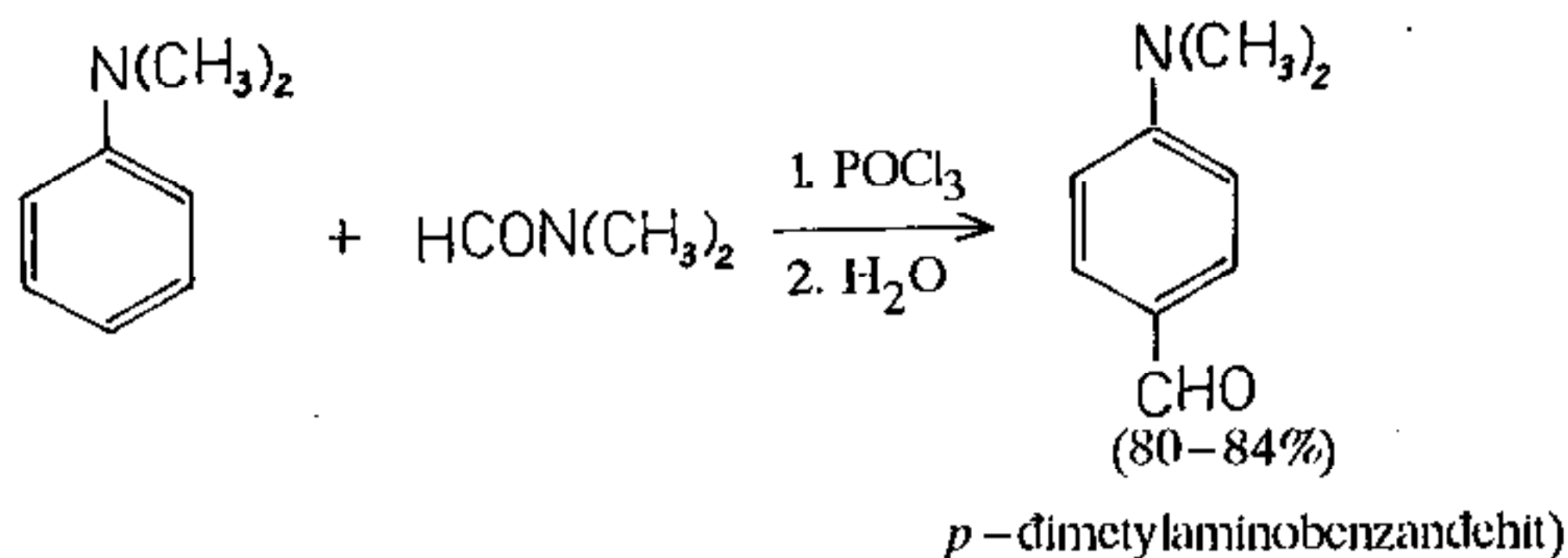
c) Phản ứng axyl hóa

Nhân benzen cũng axyl hóa theo Friedel-Crafts trong điều kiện bình thường:

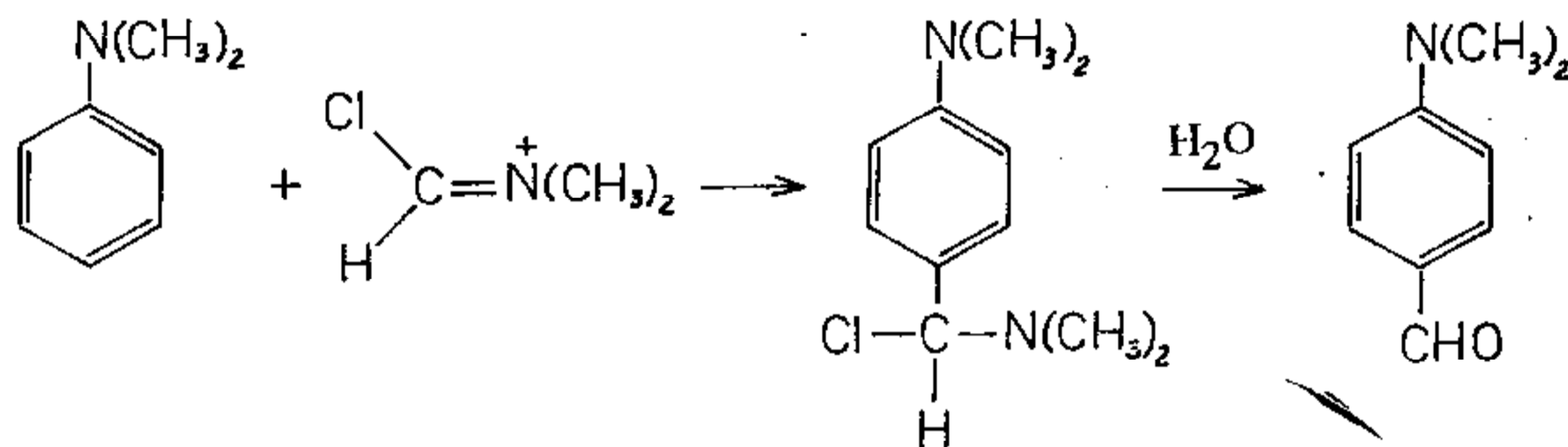
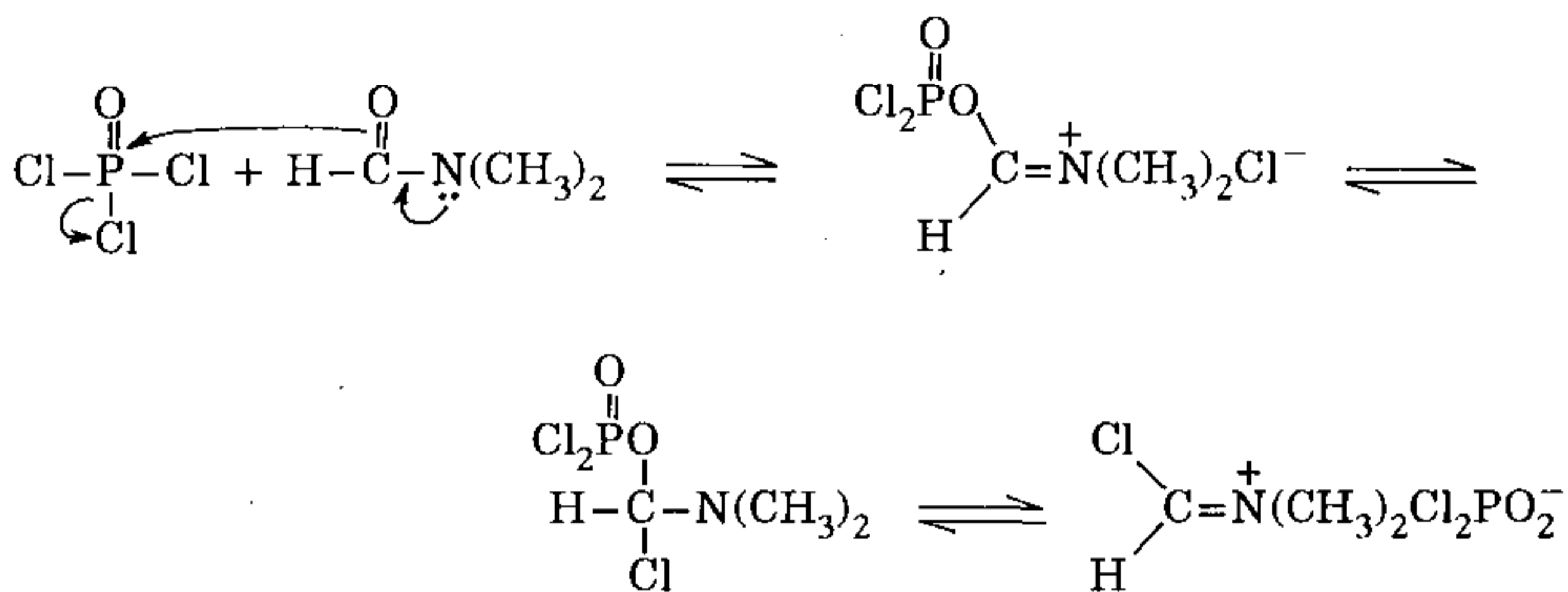


d) Phản ứng Vilsmeier

Phản ứng cũng tương tự như phản ứng axyl hóa theo Friedel-Crafts dùng để formyl hóa amin thơm khi tác dụng amin thơm bậc ba với dimetylformanit và oxitriclophotpho POCl_3 :



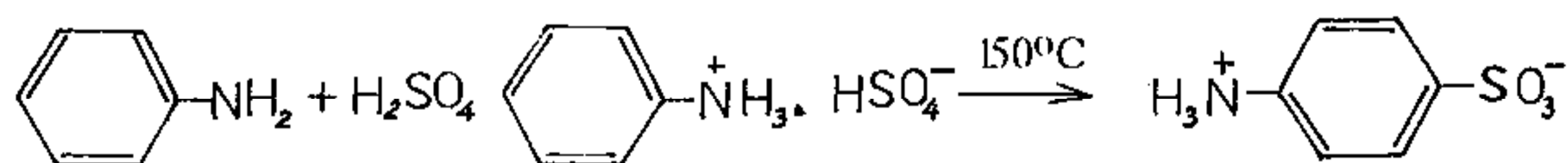
Tác nhân của phản ứng này là ion cloimoni, cũng là tác nhân yếu nên chỉ phản ứng với nhân benzen hoạt hóa như amin bậc ba:



Phản ứng có ứng dụng trong công nghiệp, nhất là dùng để fomyl hóa các hợp chất dị vòng rất hoạt động.

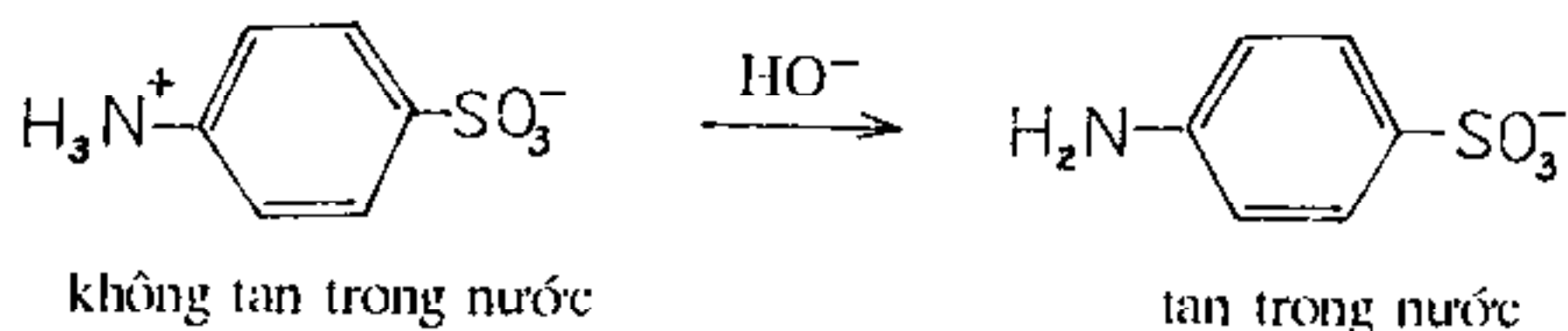
e) Phản ứng sunfo hóa

Anilin tạo muối hidrosunfat với axit sunfuric và khi đun nóng muối này sẽ thu được sản phẩm thể *para*:



Axit sunfanilic có nhiệt độ nóng chảy cao, bị phân hủy ở 250–300°C (còn benzensunfonic có $t_{nc}^0 = 66^\circ\text{C}$, anilin có $t_n^0 = 6^\circ\text{C}$), không tan trong dung môi hữu cơ mà cũng không tan trong nước (benzensunfonic tan tốt trong nước) và tan trong bazơ, không tan trong dung dịch axit (anilin tan trong dung dịch axit).

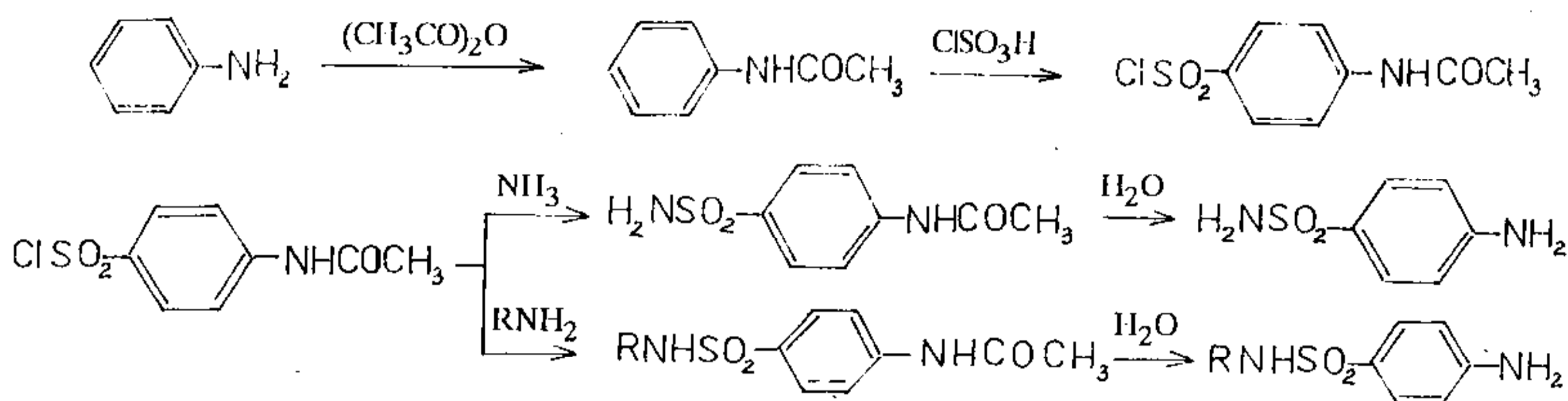
Do đó, axit sunfanilic có cấu trúc ion lưỡng cực:



Trong dung dịch axit, cấu trúc sunfanilic không đổi, không tan, axit có nhóm SO_3^- là bazơ yếu có khuynh hướng nhận proton từ H_3O^+ rất nhỏ.

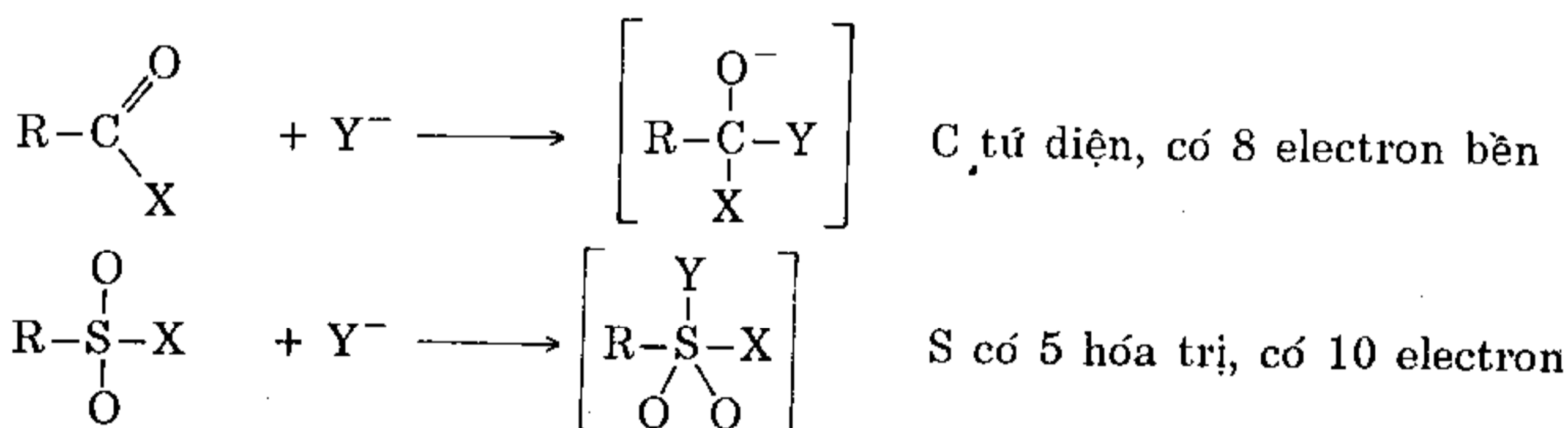
f) Phản ứng sunfoclo hóa

Axit closunfonic phản ứng với amin đã được axyl hóa:

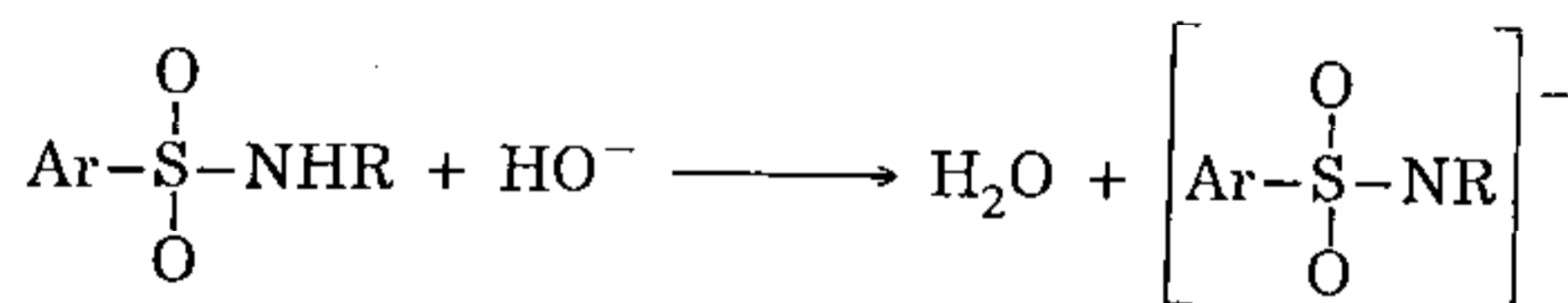


Nhóm NHCOCH_3 dễ bị thủy phân hơn nhóm SO_2NH_2 khi đun nóng trong dung dịch HCl . Sunfonamit thủy phân chậm hơn amit của axit cacboxylic. Sự khác nhau đó là do cấu trúc khác nhau.

Ở amit, nucleophin tấn công vào carbon cacbonyl không có khó khăn lập thể và tạo trạng thái có bốn nhóm thế với 8 electron, do đó, bền hơn là sunfonamit, ở đó, nucleophin tấn công vào S của SO_2 có khó khăn lập thể và tạo trạng thái có 5 nhóm thế với 10 electron.



Ngoài hai nhân tố lập thể và electron, amit của amin bậc nhất còn có hydro đính ở N có tính axit nhưng ở sunfonamit lại có tính axit cao hơn. Các sunfonamit một lần thế kém axit hơn axit cacboxylic nhưng có tính axit tương tự phenol, do đó, tạo được muối trong dung dịch hidroxit:



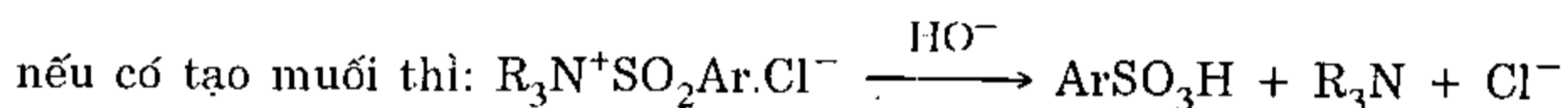
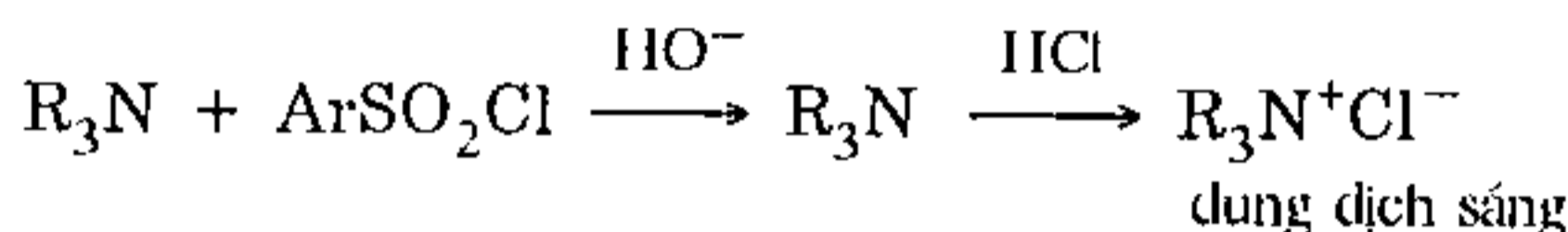
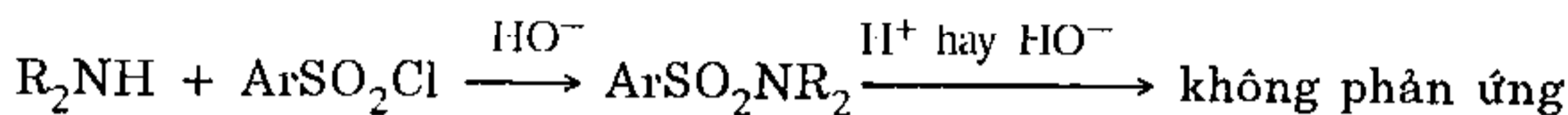
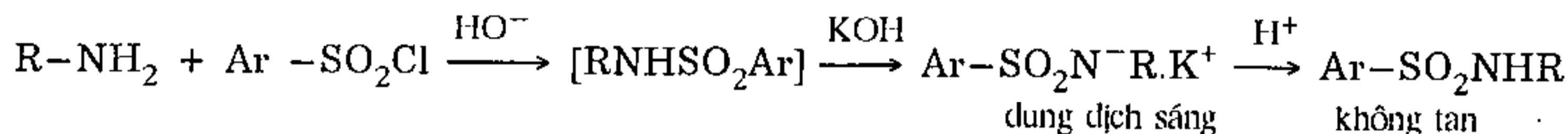
Ở đây anion tạo thành có điện tích âm phân bố ở hai oxi và một nitơ, trong khi đó anion tạo từ amit có điện tích âm chỉ phân bố trên một oxi và một nitơ. Điều này tương tự như axit sunfonic có tính axit hơn axit cacboxylic do độ bền của anion tạo thành:



11. Phản ứng đặc trưng xác định amin

Phản ứng dùng để xác định amin là dựa vào tính bazơ. Với các amin tan trong nước, thử tính bazơ bằng giấy quỳ, các amin không tan trong nước thì tan được trong dung dịch HCl loãng ở lạnh.

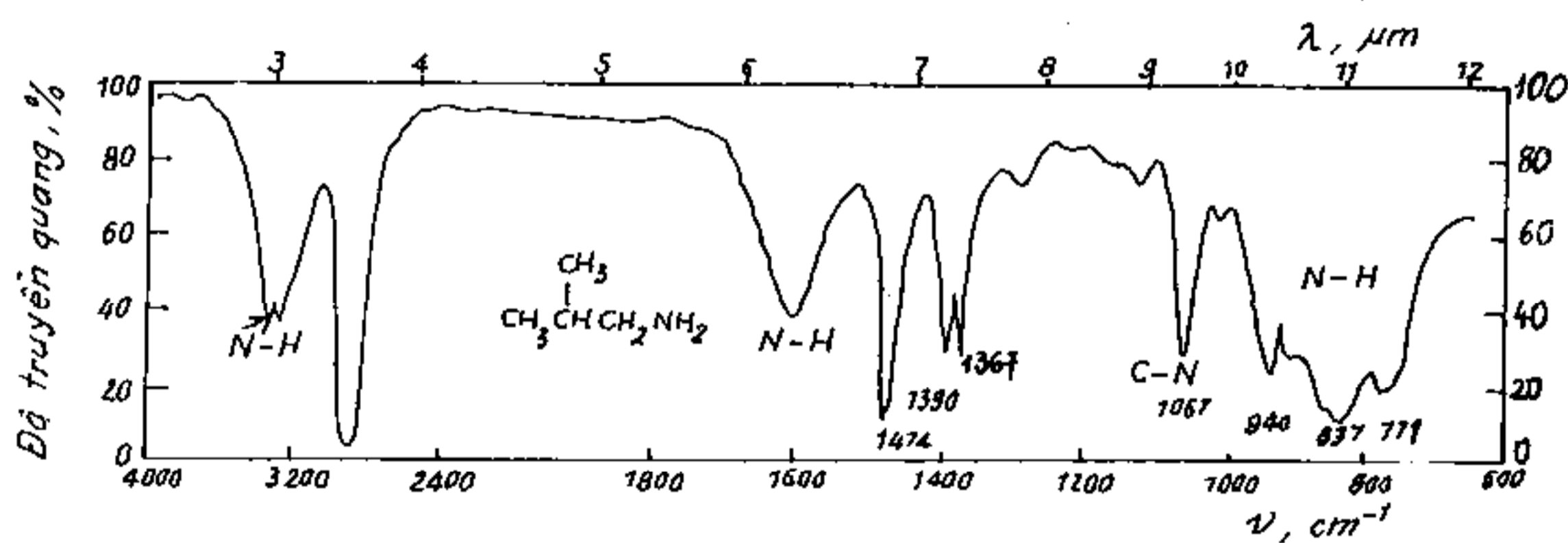
Phản ứng để xác định các bậc của amin là phương pháp Himsberg bằng cách cho tác dụng các bậc amin với benzenesunfonylclorua trong dung dịch KOH:



Hợp chất chứa nhóm amin có thể tạo picrat với axit picric tan, chuyển màu dung dịch từ vàng yếu sang màu thẫm hơn.

Amin bậc nhất có thể phát hiện bằng phản ứng tạo thành cacbylamin hay isonitrin có mùi đặc trưng.

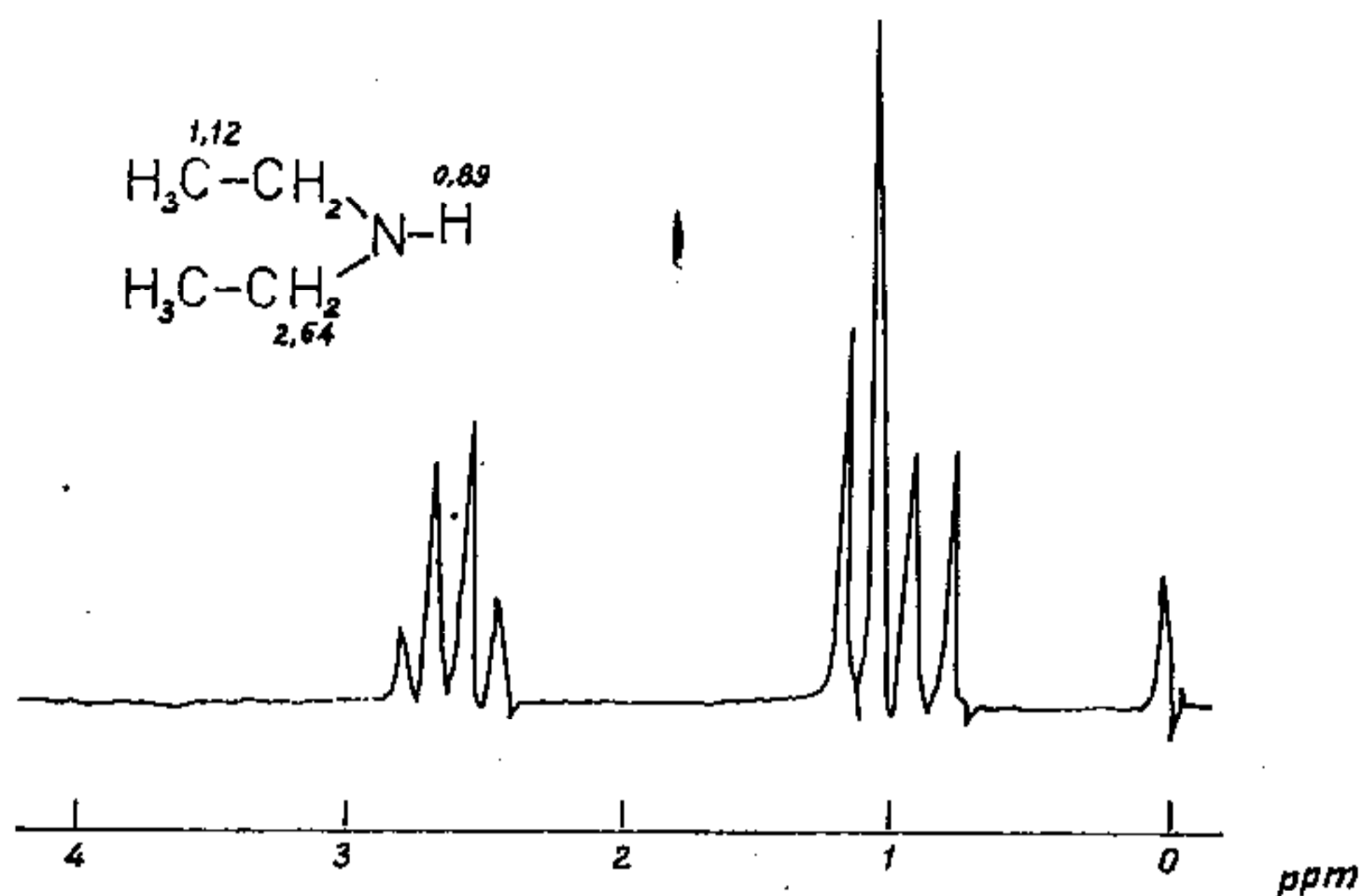
Trong phổ IR, amin bậc một và hai có pic hấp thụ $\nu_{\text{N-H}}$ trong vùng 3500–3300 cm^{-1} trong đó amin bậc một có hai pic còn bậc hai có một pic. Nếu có liên kết hidro thì pic hấp thụ chuyển về phía tần số thấp hơn. $\nu_{\text{C-N}}$ của amin thơm ở vùng 1300 cm^{-1}



Hình 13.8. Phổ IR của isobutylamin.

Amin có khả năng hấp thụ trong vùng UV do sự chuyển $n \rightarrow \pi^*$ tương ứng với trạng thái kích thích cặp electron n của N sang obitan phân liên kết của liên kết C–N, song ở vùng sóng ngắn 230 nm nên ít dùng.

Trong phổ NMR, proton nhóm NH_2 hay NH có độ chuyển dịch hóa học $\delta = 1 \div 5$ ppm phụ thuộc vào dung môi, nhiệt độ và nồng độ. Nhóm amin cũng làm dịch chuyển proton nhóm bên cạnh về phía trường yếu hơn, song nhỏ hơn oxi và halogen.

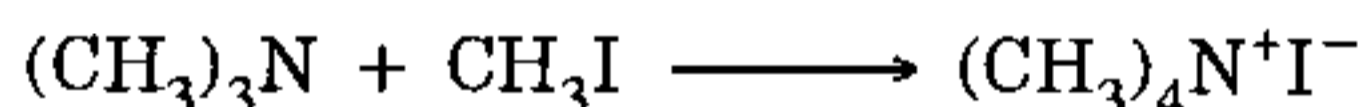


Hình 13.9. Phổ NMR của dietylamin ($J=7$ Hz)

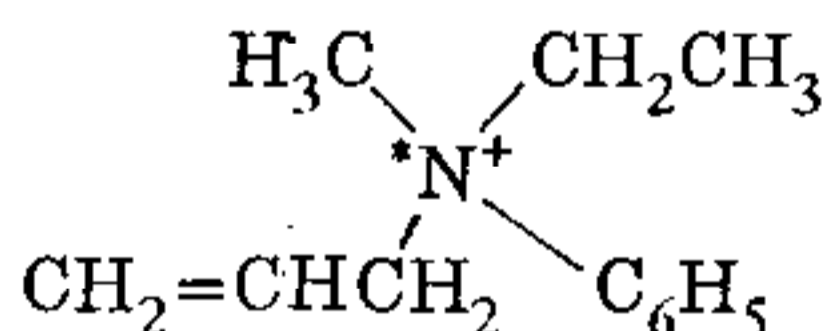
13.7. HỢP CHẤT AMONI BẬC BỐN

Hợp chất amoni bậc bốn hay muối amoni bậc bốn là sản phẩm thế bốn hidro của ion amoni.

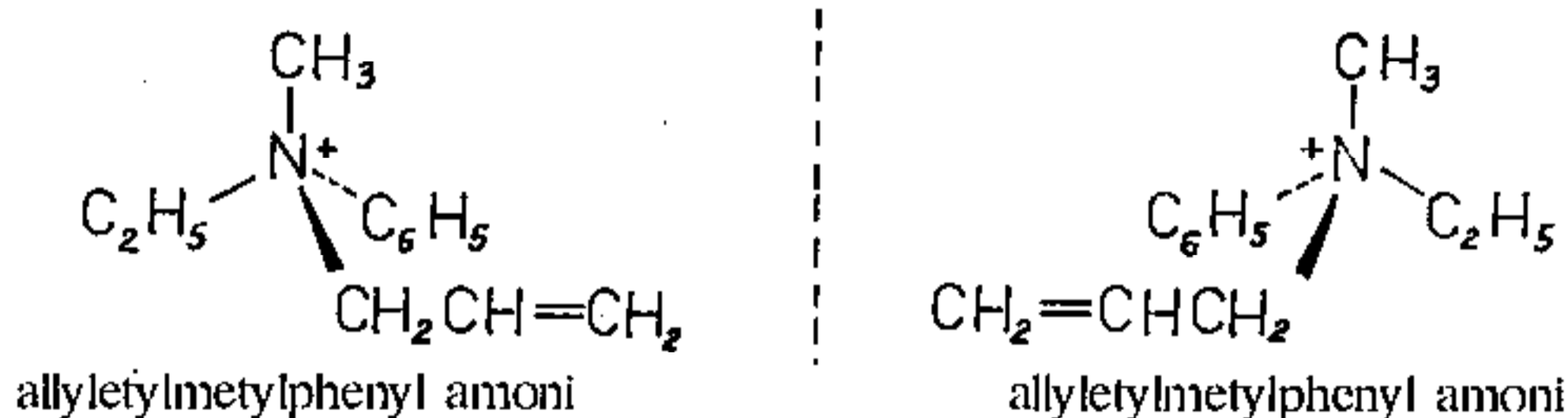
Hợp chất amoni bậc bốn được điều chế từ amin bậc ba với dẫn xuất halogen. Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ thường:



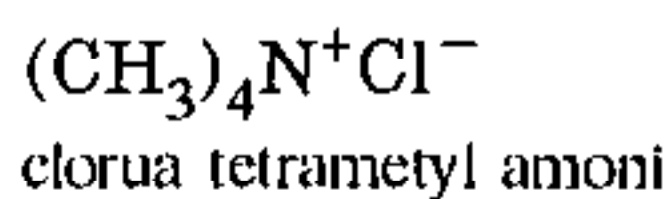
Hợp chất amoni bậc bốn có bốn gốc thế khác nhau thì hợp chất có trung tâm chiral:



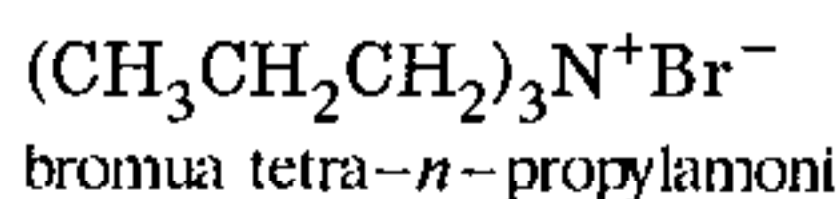
và có thể tách ra được các enantiome tương đối bền:



Các muối tetraankylamoni bậc bốn có nhiệt độ nóng chảy cao, thường bị phân tích ở nhiệt độ nóng chảy:

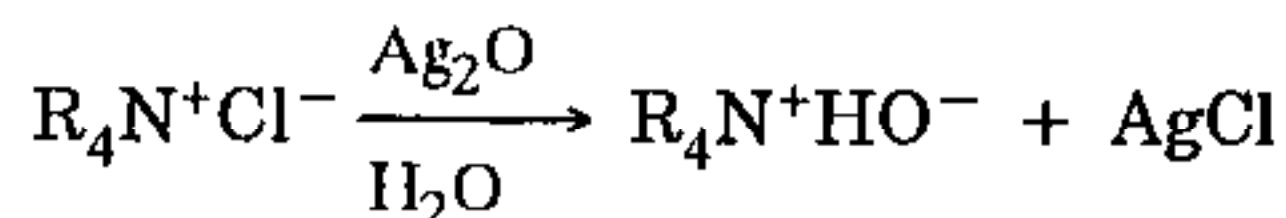


$$t_{\text{nc}}^{\circ} = 420^{\circ}\text{C}$$



$$t_{\text{nc}}^{\circ} = 252^{\circ}\text{C}$$

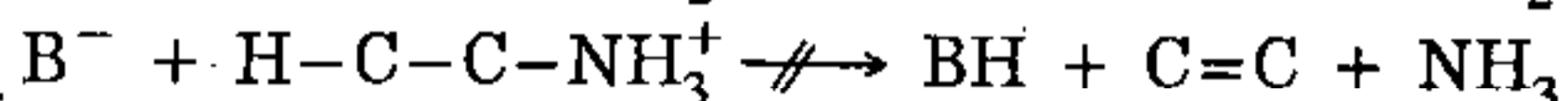
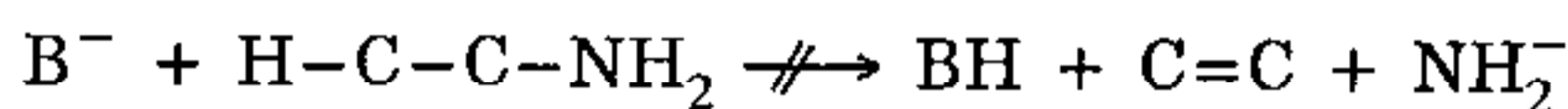
Hidroxit tetraankyl amoni tạo thành khi tác dụng muối halogenua tetraankyl amoni với bazơ hay tốt hơn là với $\text{Ag}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$:



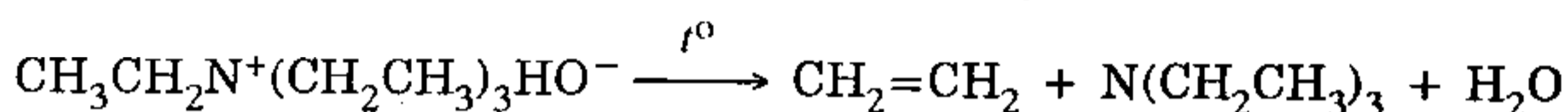
Các hidroxit tetraankyl amoni là bazơ mạnh tương tự các hidroxit, bị phân hủy khi đun nóng và có thể dùng làm xúc tác bazơ trong hóa hữu cơ.

13.7.1. Phản ứng tách của hợp chất amoni bậc bốn

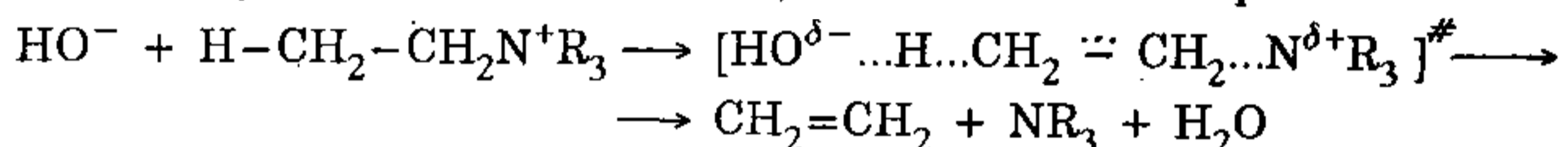
Các amin không có phản ứng tách khi có tác dụng của axit và bazơ:



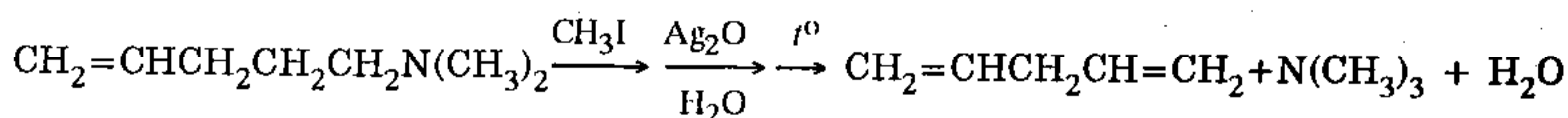
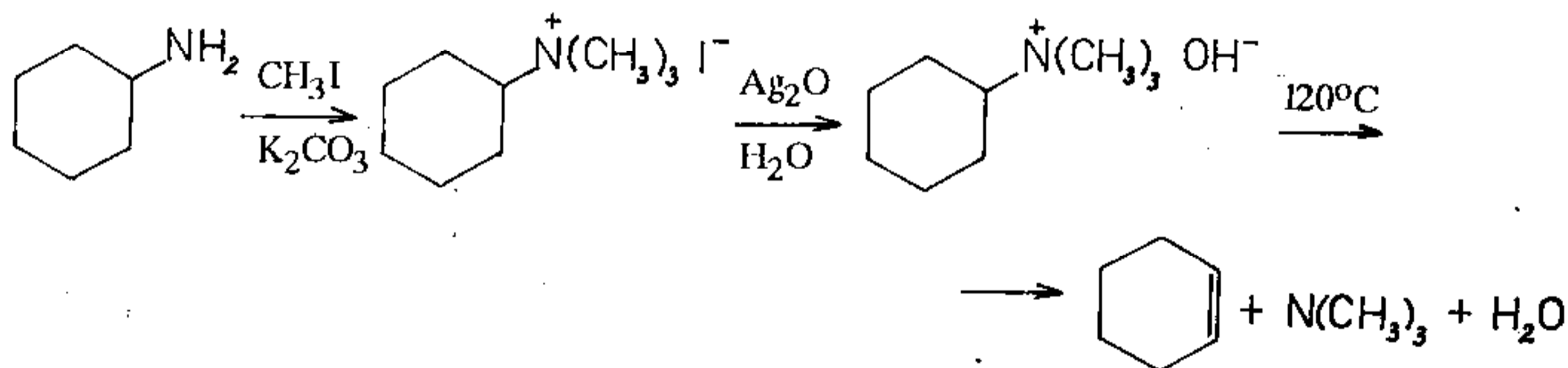
Trong hai phản ứng trên, khi có xúc tác bazơ, amin ở trạng thái tự do, nếu phản ứng xảy ra thì nhóm đi ra là ion NH_2^- là bazơ liên hợp của axit rất yếu ($pK_a = 34$), còn khi có xúc tác axit, amin ở dạng muối, nhóm đi ra là NH_3 là bazơ của axit liên hợp NH_4^+ cũng tương đối yếu ($pK_a = 9,4$). Hai phản ứng trên không thể xảy ra, nhưng muối amoni lại dễ tách khi đun nóng với nhóm đi ra là một amin bậc ba:



Phản ứng tách xảy ra theo cơ chế tách $E2$, với tác nhân nucleophin là bazơ:

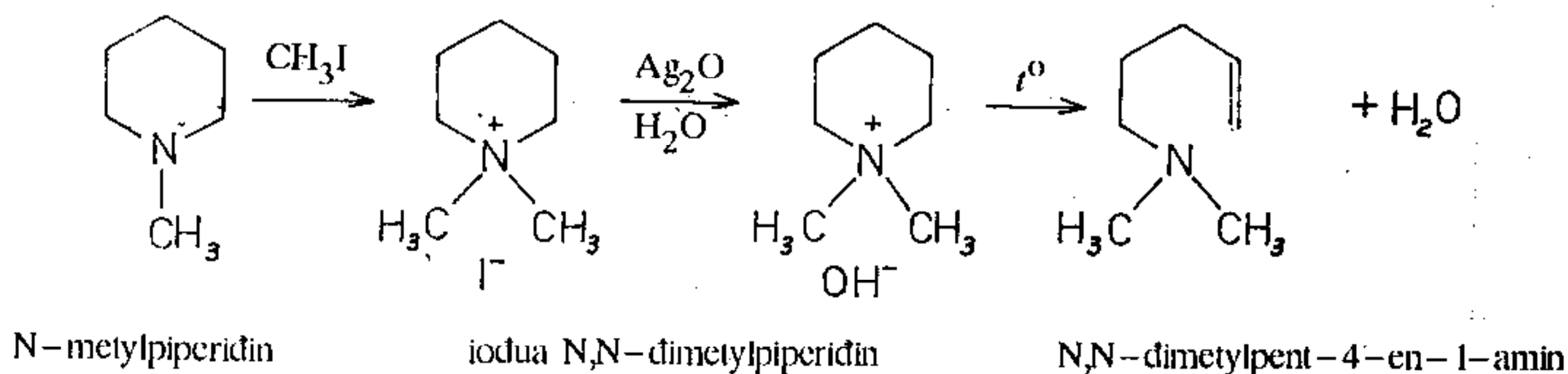


Nếu từ amin bậc một, bậc hai hay bậc ba, phản ứng đi qua các giai đoạn sau:



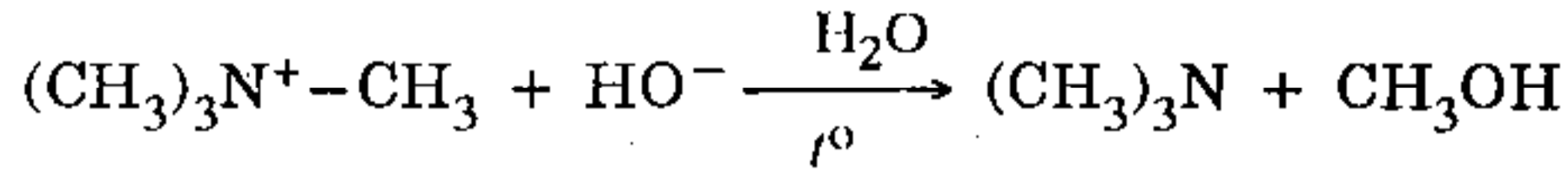
Amin được ankyl hóa đến muối tetraankyl halogenua, thường dùng dẫn xuất RI rồi chuyển thành muối hidroxit và đun nóng đến nhiệt độ $\geq 100^\circ C$, liên kết C-N bị phân cắt để tạo thành amin bậc ba và anken.

Đối với muối amoni vòng, phản ứng tách tạo thành amino-anken:

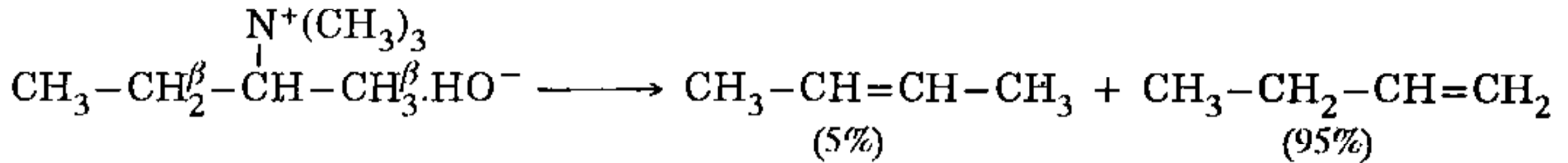


Phản ứng tách tạo thành anken xảy ra ở H_β nên cũng là phản ứng tách β nên phụ thuộc vào cấu trúc muối tetraankyl amoni hidroxit, có các trường hợp sau:

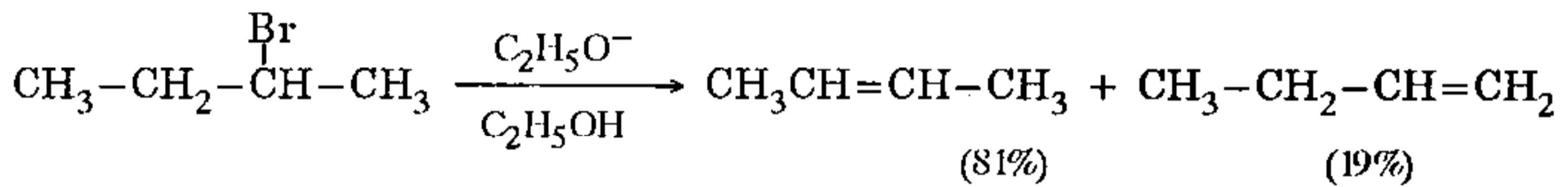
• Nếu muối không có H_β , phản ứng không phải là phản ứng tách mà là phản ứng thế S_N2 với nhóm đi ra cũng là amin bậc ba:



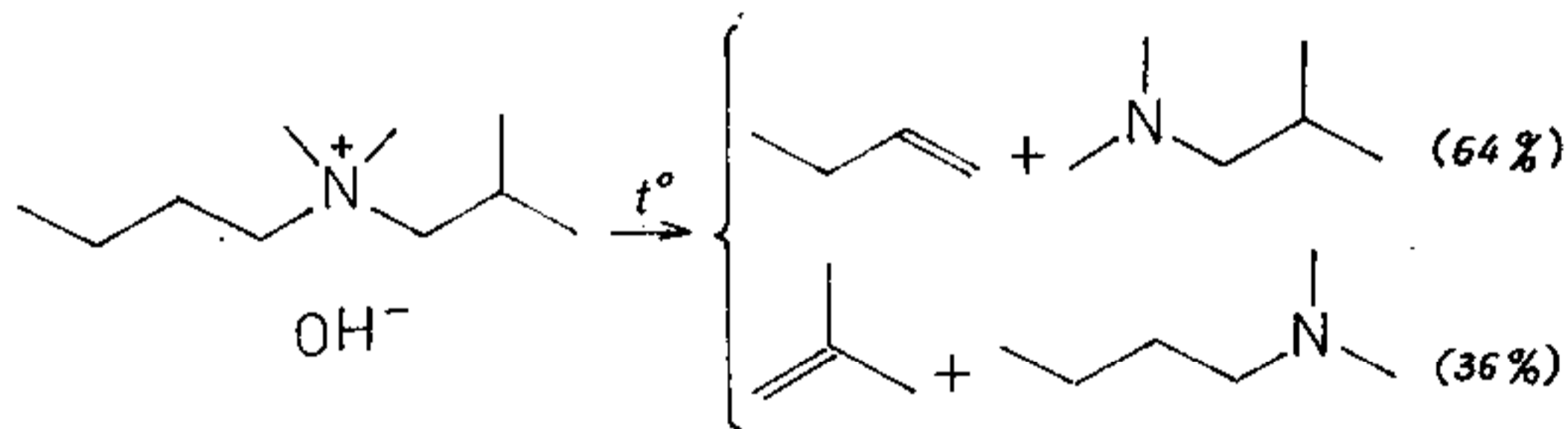
• Nếu muối amoni có nhiều loại H_β khác nhau, sẽ phản ứng cạnh tranh theo nhiều hướng khác nhau, trong đó có một hướng ưu tiên.



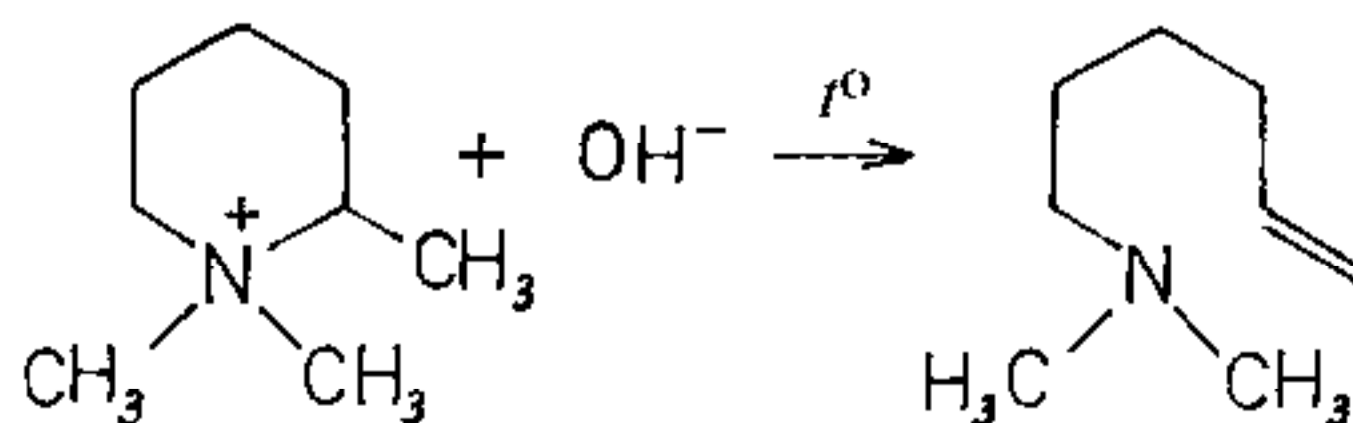
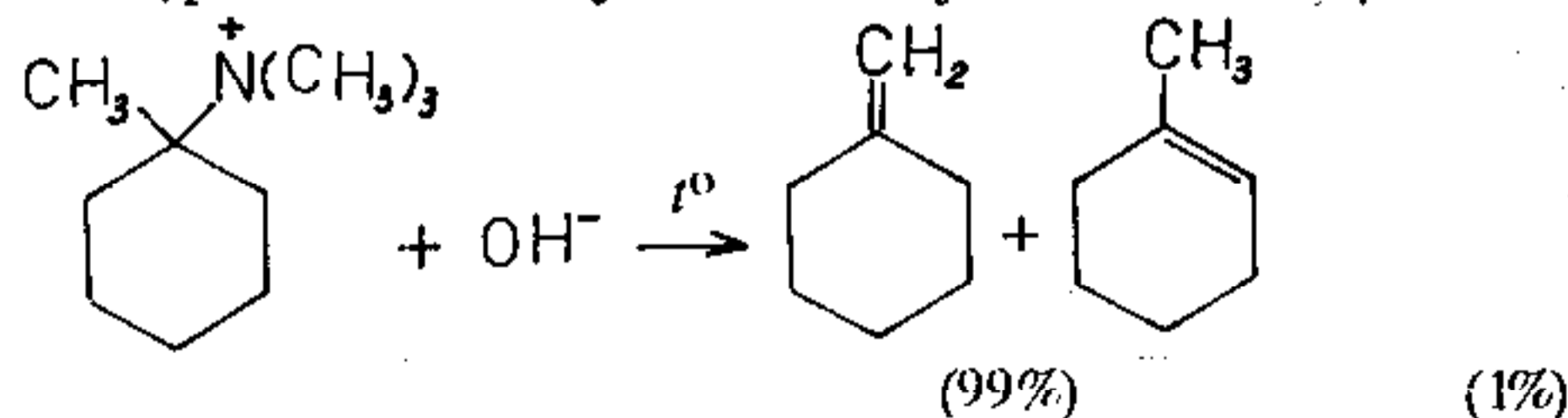
Phản ứng trên cho hai sản phẩm - Zaitsev và Hofmann - trong đó sản phẩm chính là sản phẩm Hofmann: *anken ít ankyl hóa hơn hay sản phẩm anken kém bền vững hơn*. Ngược với phản ứng tách của dẫn xuất halogen theo quy tắc Zaitsev:



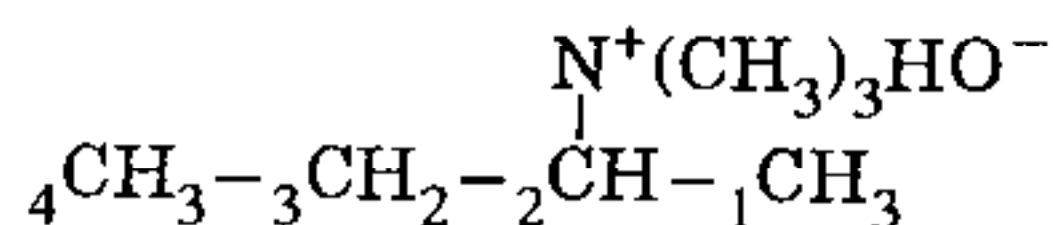
Như vậy, phản ứng nhiệt phân hidroxit tetraankyl amoni xảy ra theo quy tắc Hofmann: anken tạo thành ưu tiên là anken kém bền vững hơn hay ít ankyl hóa hơn:



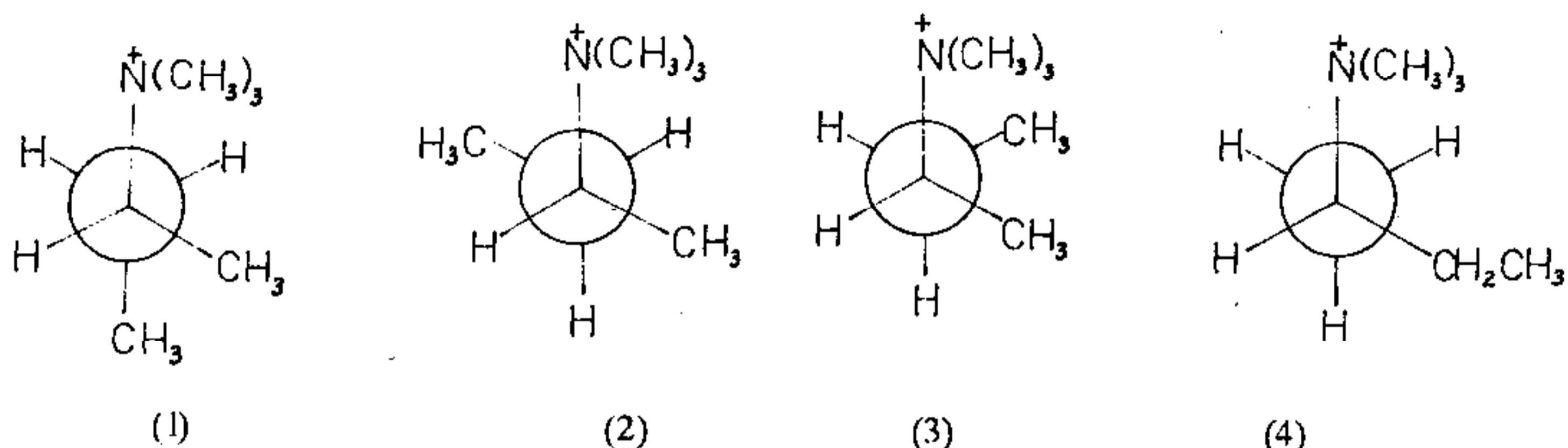
Phản ứng trên cho hai sản phẩm Hofmann, trong đó ưu tiên là sản phẩm ít ankyl hóa hơn. Hướng tách theo Hofmann của các H_β thì hiđro ở nhóm CH_3 dễ bị tấn công hơn là ở nhóm RCH_2 và khó nhất là ở R_2CH . Như vậy cũng có nghĩa là, hướng tách theo Hofmann phụ thuộc chủ yếu vào nhân tố lập thể. Điều này có thể thấy trên các ví dụ sau:



Ảnh hưởng của nhân tố lập thể có thể giải thích bằng sự phân tích cấu dạng của dẫn xuất ban đầu. Chẳng hạn:

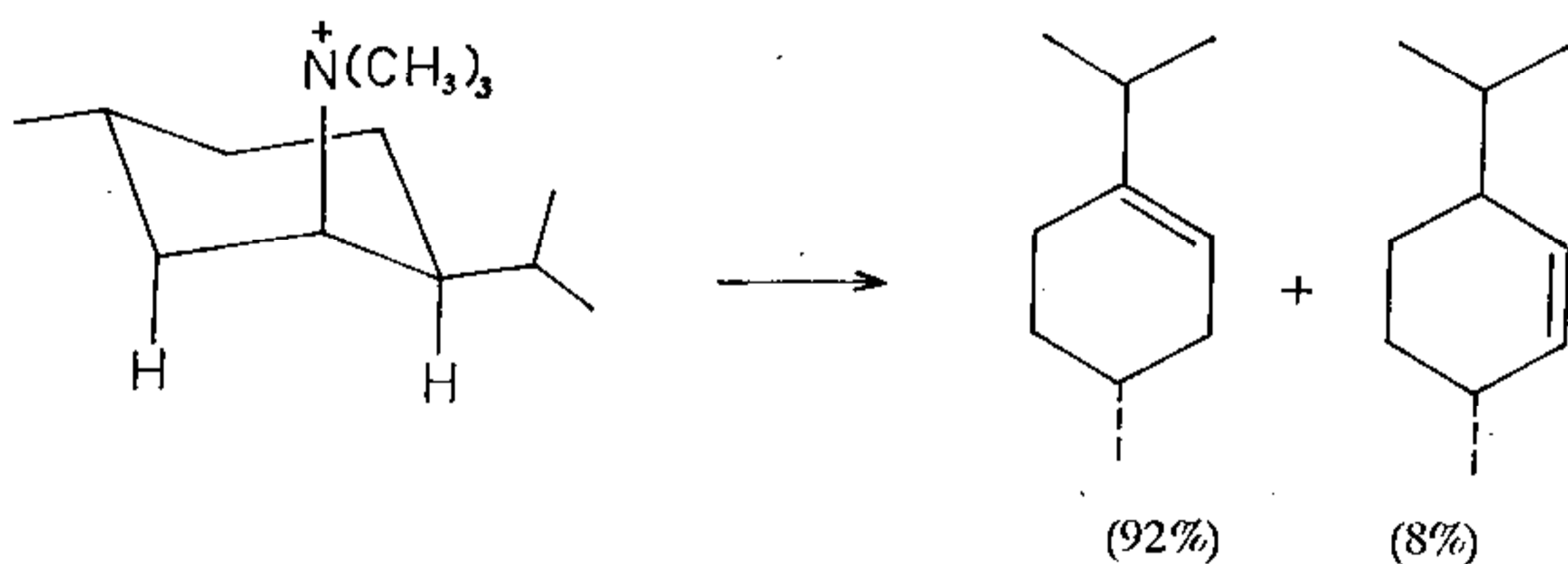


có các cấu dạng:

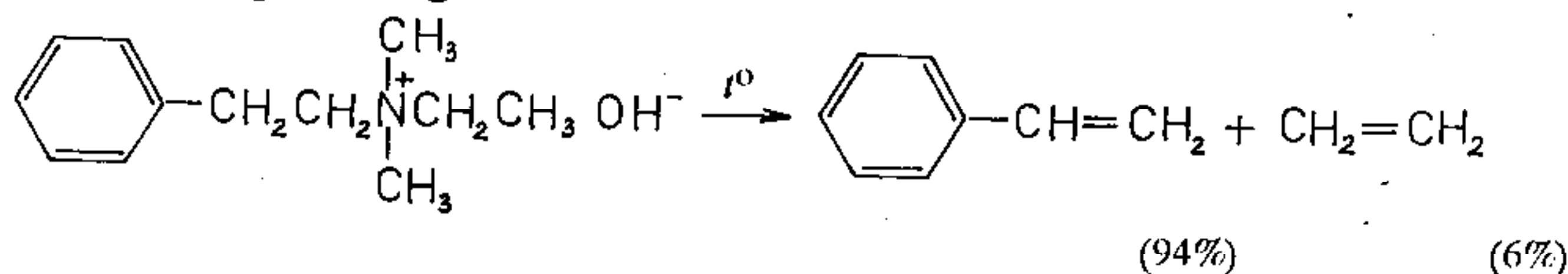


Cấu dạng (1), (2), (3) là cấu dạng của liên kết C₂-C₃, trong đó cấu dạng (1) không có H ở vị trí *anti* với nhóm đi ra N⁺(CH₃)₃ nên cấu dạng này không cho phản ứng tách, còn cấu dạng (2) và (3) có H *anti* nên thực hiện được phản ứng tách, trong đó cấu dạng (2) bền hơn và tách cho *trans*-anken nên phản ứng nhanh hơn là cấu dạng (3) kém bền và cho *cis*-anken. Nếu tách từ cấu dạng (2), sản phẩm là sản phẩm Zaitsev nhưng cấu dạng này vẫn kém bền hơn cấu dạng (4) là cấu dạng C₁-C₂ nên hàm lượng tồn tại trong hỗn hợp nhỏ hơn hàm lượng cấu dạng C₁-C₂. Cấu dạng C₁-C₂ này ưu tiên hơn nên sản phẩm tách H ở C₁ ưu tiên hơn.

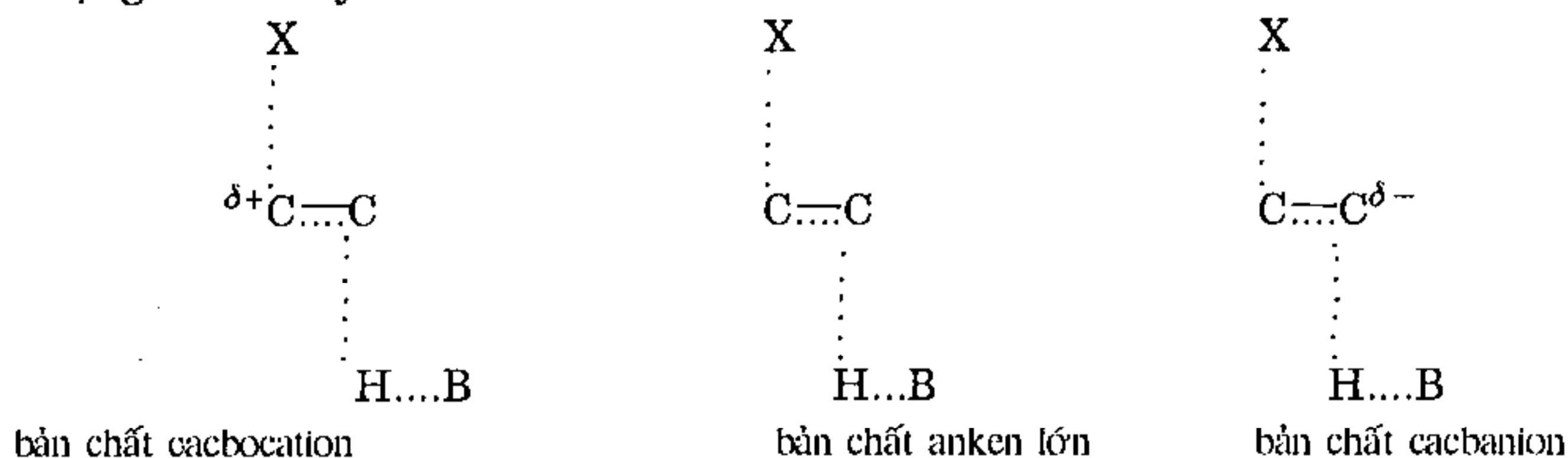
Đối với các muối amoni vòng như dẫn xuất của xyclohexan có cấu dạng cố định với hai hidro *anti* có khả năng tách, trong đó có một là bậc ba và một là bậc hai thì phản ứng tách của hidro bậc ba nhanh hơn và sẽ cho anken thế nhiều hơn:



Đối với muối amoni có gốc thế có nhóm thế hút electron và có khả năng liên hợp với anken hình thành thì phản ứng tách ưu tiên theo Zaitsev:



Quy tắc Hofmann có thể giải thích trên cơ sở trạng thái chuyển *E2*. Phản ứng tách với các nhóm đi ra có tính chất hút electron cũng như các nhóm đi ra có liên kết bền thì khả năng phân cắt liên kết trong trạng thái chuyển giảm, do đó, làm tăng khả năng tạo thành trạng thái chuyển có bản chất cacbanion:



Chẳng hạn, phản ứng tách của RX:



X = I	81%	19%	
Br	72	28	Zaitsev
Cl	67	33	
F	30	70	Hofmann

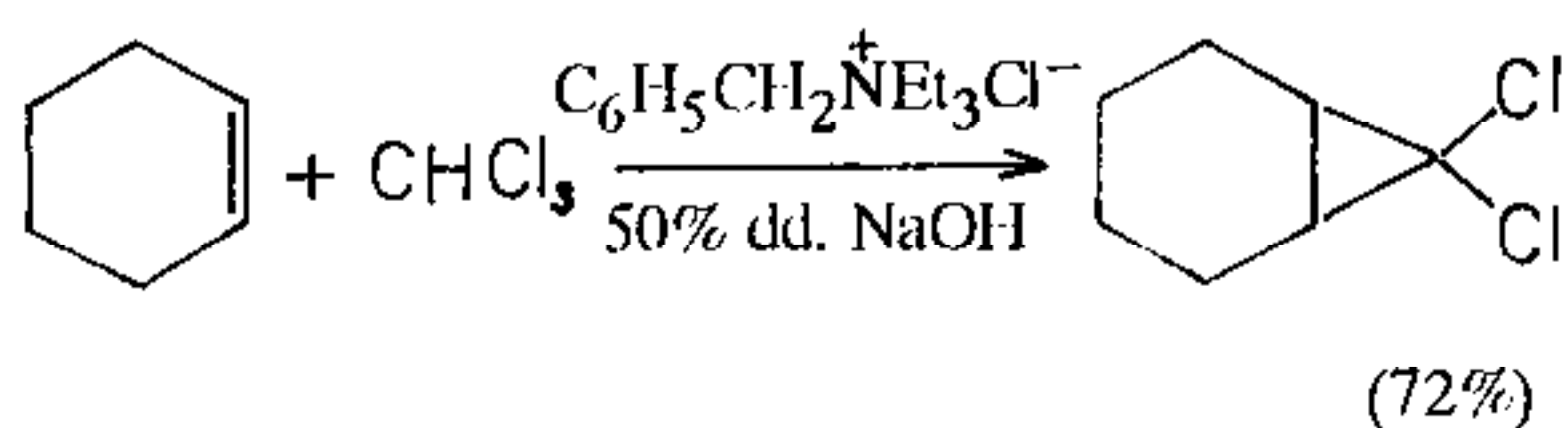
Trường hợp trên là do liên kết C–X bền khó đi ra tạo trạng thái chuyển cacbanion. Cacbanion hình thành ở hidro bậc nhất ổn định hơn ở hidro bậc hai, do cacbanion bậc hai có nhóm thế cho electron. Do đó, phản ứng ưu tiên định hướng theo Hofmann.

Trường hợp hidroxit tetraankyl amoni, trạng thái chuyển có bản chất cacbanion do nhóm thế mang điện tích dương ở N làm thuận lợi cho sự phát triển điện tích âm. Hidro bị tấn công của bazơ ưu tiên ở cacbon thuận lợi cho sự hình thành điện tích âm, nghĩa là ở cacbon bậc nhất hơn là ở cacbon bậc hai.

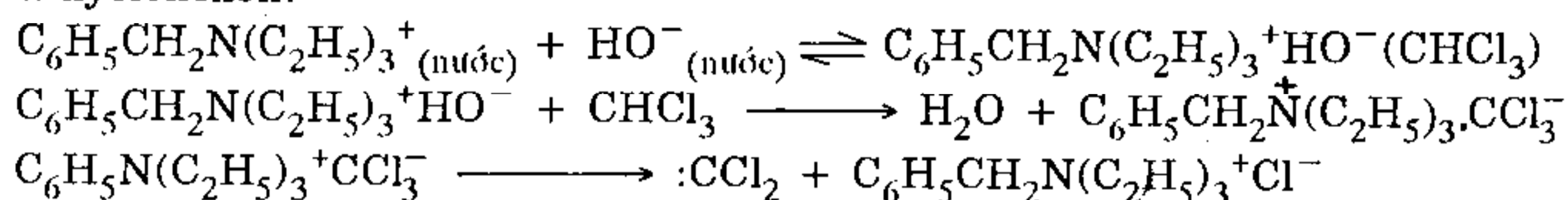
So sánh với Zaitsev, nếu phản ứng xảy ra do có sự phân cắt cả hai nhóm đi ra xảy ra với tốc độ tương đối lớn và trạng thái chuyển có bản chất anken thì ưu tiên theo Zaitsev. Nhân tố thích hợp cho phản ứng tách là nhân tố electron và tách *anti*, còn khi bản chất anken của trạng thái chuyển thấp thì nhân tố cấu dạng đóng vai trò quan trọng hơn. Phản ứng tách Hofmann cũng ưu tiên tách *anti*, song tách *syn* có tầm quan trọng ở các hợp chất vòng và bản chất tách *syn* của hidroxit tetraankyl amoni lớn hơn là của ankyl halogenua và sunfonat R_3S^+ .

13.7.2. Xúc tác chuyển pha

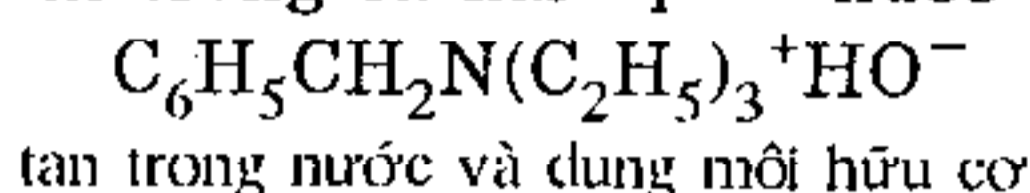
Khi tiến hành phản ứng của clorofom trong môi trường kiềm mạnh với xyclohexen sẽ xảy ra phản ứng cộng điclocacben vào nối đôi xyclohexen khi khuấy hỗn hợp trong dung dịch nước kiềm 50% chỉ thu được một lượng nhỏ sản phẩm cộng. Phản ứng xảy ra trên bề mặt giữa pha hữu cơ và pha nước mà ion hidroxit chỉ có trong pha nước. Nếu thêm vào hỗn hợp dị thể đó một lượng nhỏ muối clorua benzyltrietyl amoni thì phản ứng xảy ra nhanh và thu được 7,7-điclobixyclo[4.1.0]heptan đến hiệu suất 72%:



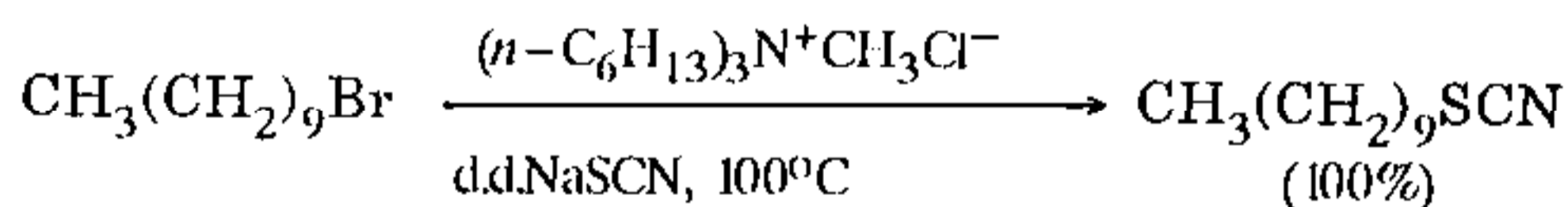
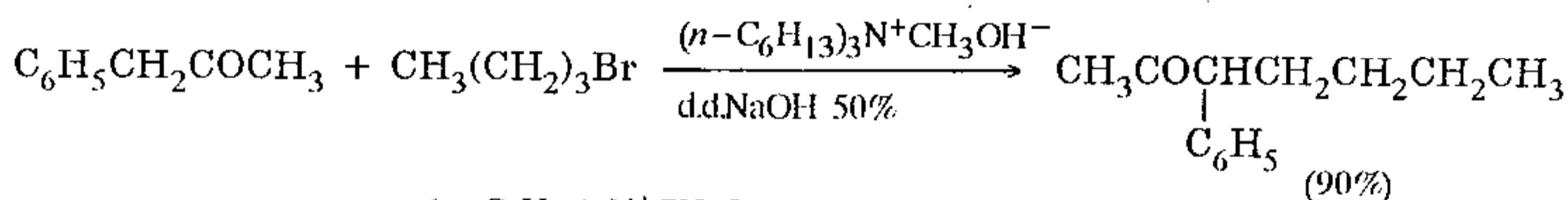
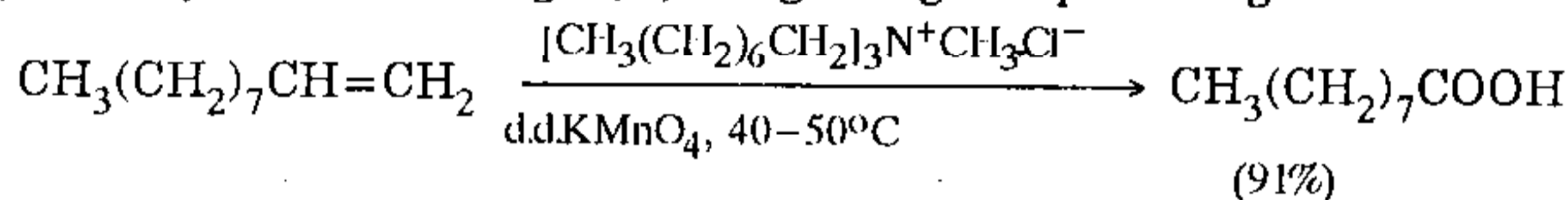
Nguyên nhân của phản ứng này là sự hiện diện của hợp chất amoni bậc bốn, là muối tan trong nước và cũng có nhóm hữu cơ tan được trong pha hữu cơ như là cặp ion. Trong hỗn hợp dị thể, một số cặp ion hidroxit benzyltrietyl amoni được phân bố trong lớp clorofom. Đicloacben hình thành trong dung dịch clorofom, và cũng có một nồng độ lớn của xyclohexen:



Cặp ion clorua benzyltrietyl amoni khuếch tán trong pha nước, ở đó, ion amoni có thể tương tác với ion hidroxit và lại tiếp tục có chu kỳ mới. Chìa khóa của phương pháp này là tính tan của muối amoni trong cả hai pha nước và hữu cơ.

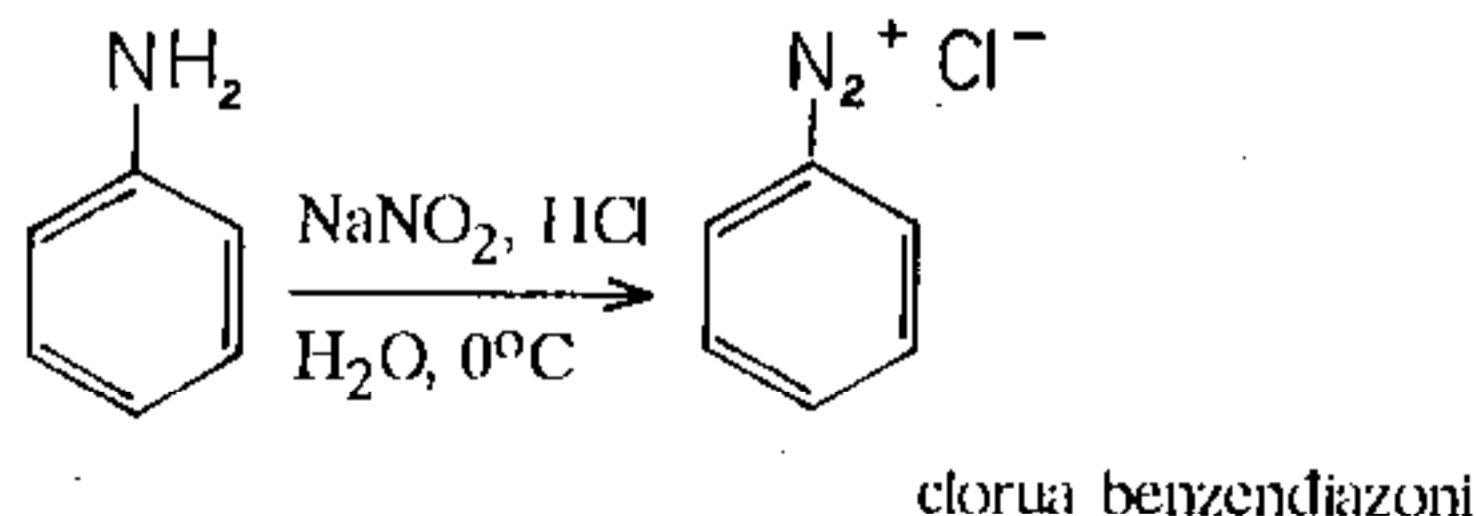


Trong kỹ thuật, người ta gọi xúc tác này là xúc tác chuyển pha và có thể áp dụng trong nhiều loại phản ứng. Phương pháp chung là dùng dung dịch đặc với pha nước và pha hữu cơ. Muối amoni bậc bốn được dùng nếu có nhóm hữu cơ đủ để đảm bảo được tính tan trong pha hữu cơ. Thường dùng muối tetrabutyl amoni, metyltrioctyl amoni và hexadexyltrimetyl amoni. Chẳng hạn, dùng trong các phản ứng:

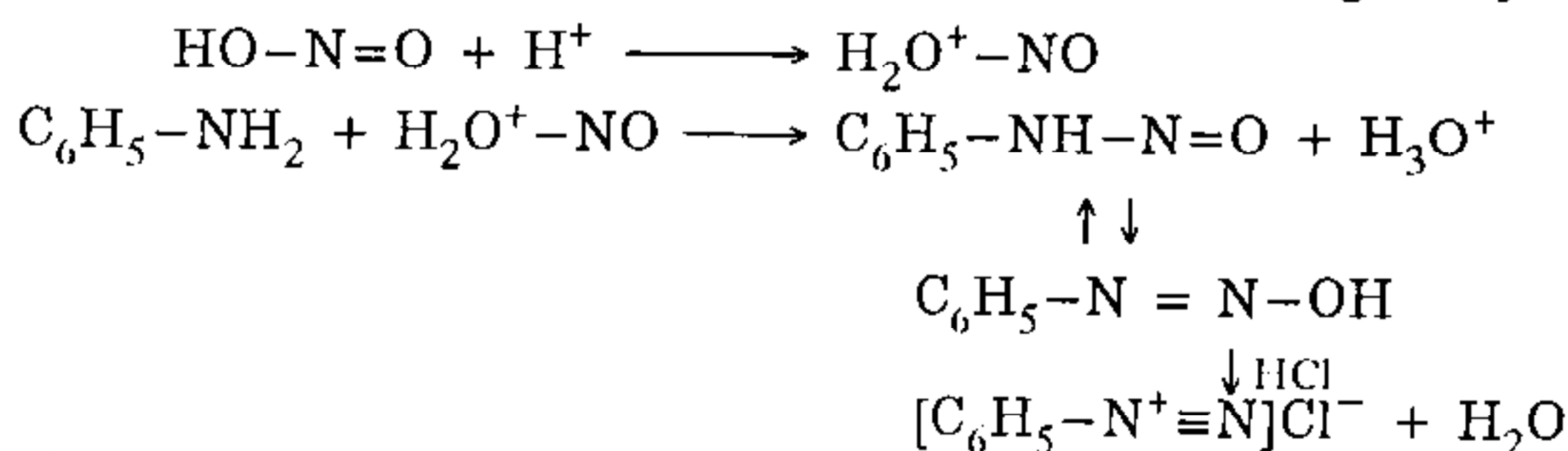


13.8. MUỐI DIAZONI

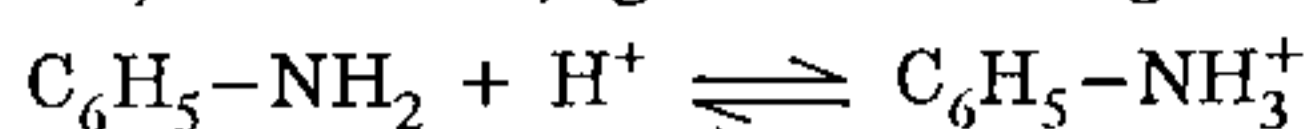
Muối diazoni thơm bền ở nhiệt độ thấp nên có thể tổng hợp được từ amin thơm với HNO_2 hay hỗn hợp $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ để làm chất trung gian cho nhiều phản ứng hữu cơ, gọi là phản ứng diazo hóa:



Phản ứng tiến hành trong axit mạnh nên tác nhân tấn công chủ yếu là ^+NO



Trong môi trường axit, amin ở trạng thái cân bằng:

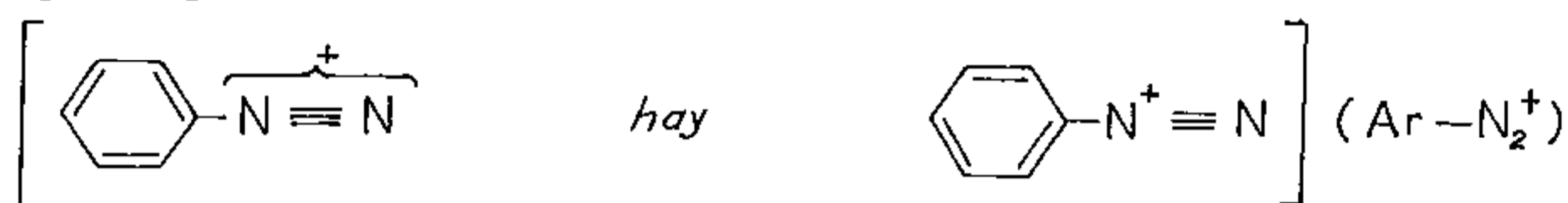


nhưng phản ứng chỉ xảy ra với amin tự do như phản ứng trên nên lượng axit cần dùng thích hợp khi lượng amin tự do ở cân bằng lớn nhất.

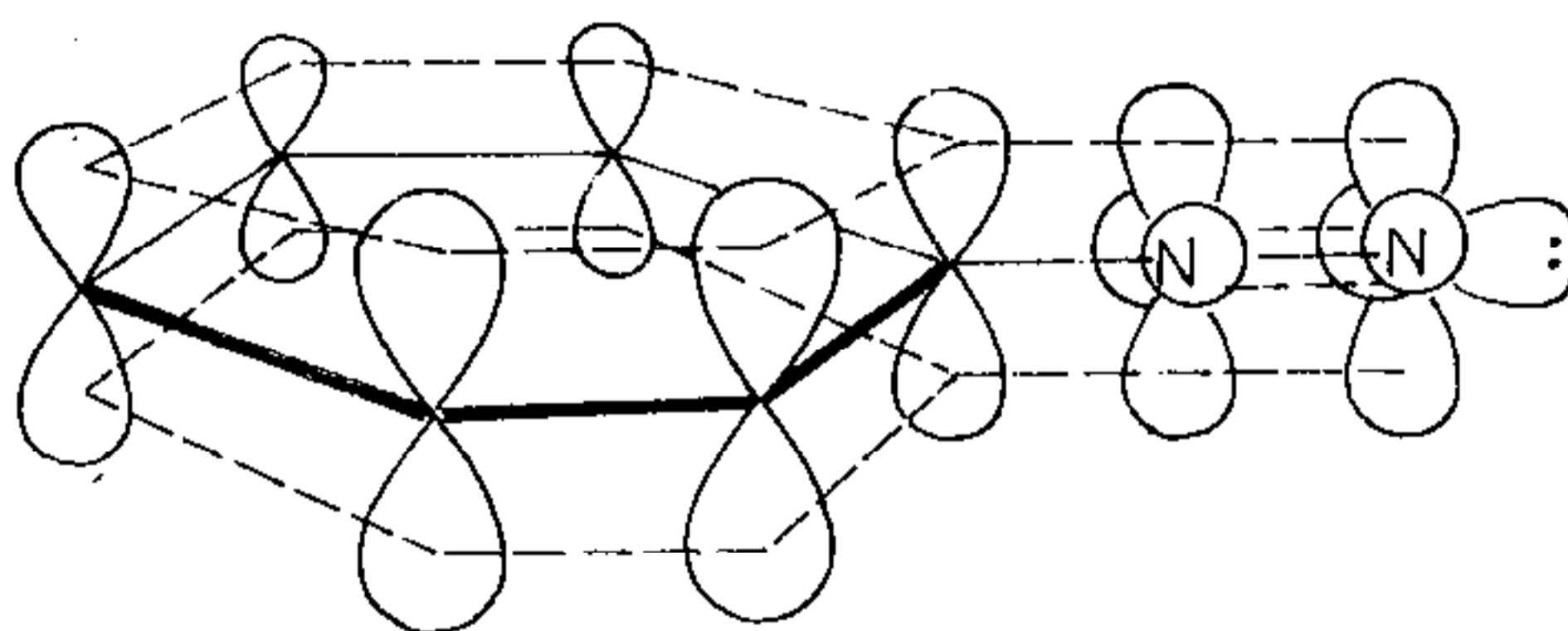
Muối diazoni bền trong môi trường axit mạnh và bền khi có anion axit là anion của axit mạnh.

13.8.1. Cấu trúc của cation diazoni

Ion diazoni có nhóm N_2 hay $\text{N}\equiv\text{N}$ mang điện tích dương phân bố trên cả hai nitơ nhưng tập trung ở N đính với nhân benzen nhiều hơn:

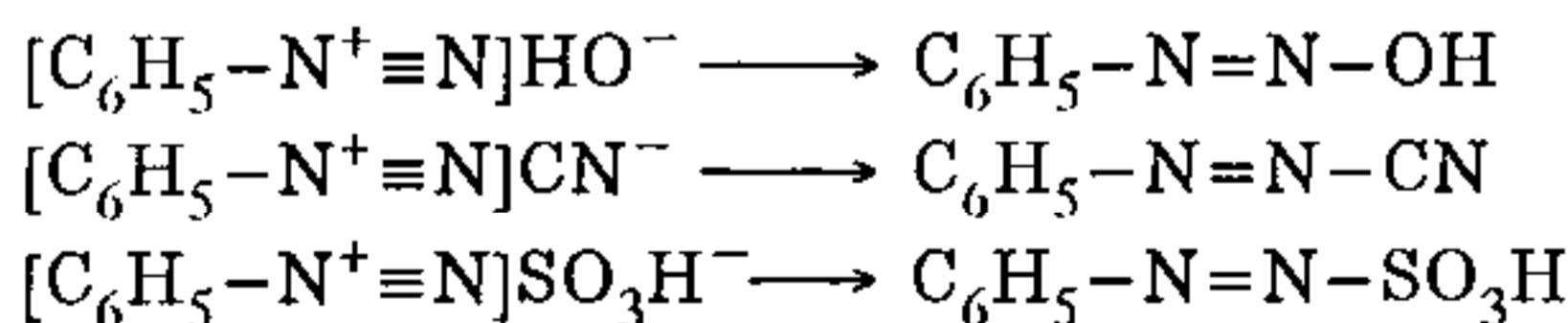


trong hệ liên hợp, một liên kết π liên hợp được với hệ π của nhân benzen còn một liên kết π nằm thẳng góc với mặt phẳng này:

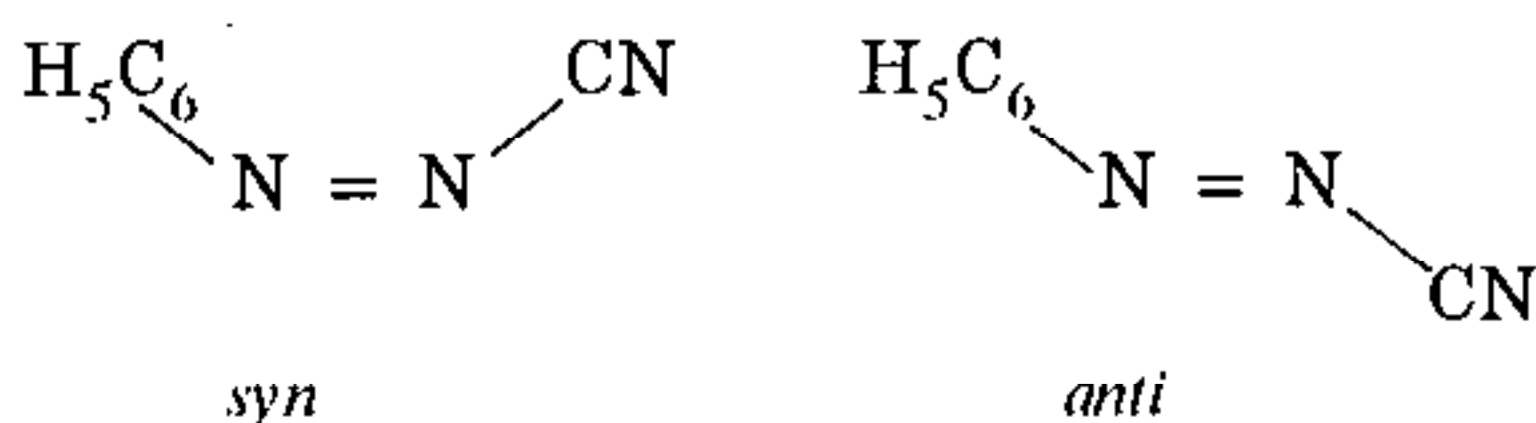


Hình 13.10. Cấu trúc orbital của cation benzen diazoni.

Muối diazoni bền trong hỗn hợp phản ứng khi có anion của axit mạnh như Cl^- , Br^- , SO_4H^- , nếu là anion của axit yếu như CN^- , SO_3H^- , HO^- thì muối chuyển qua dạng cộng hóa trị:



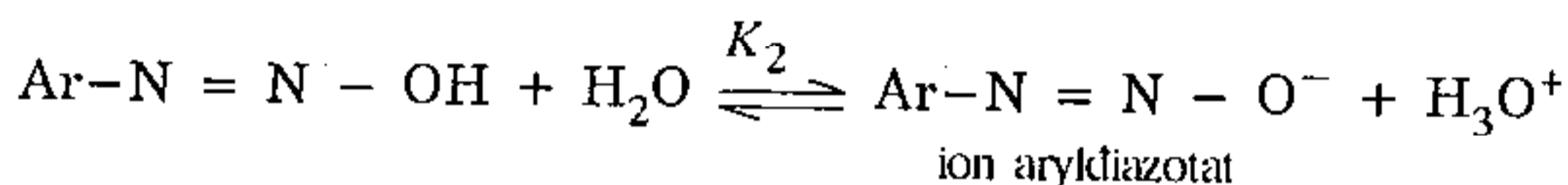
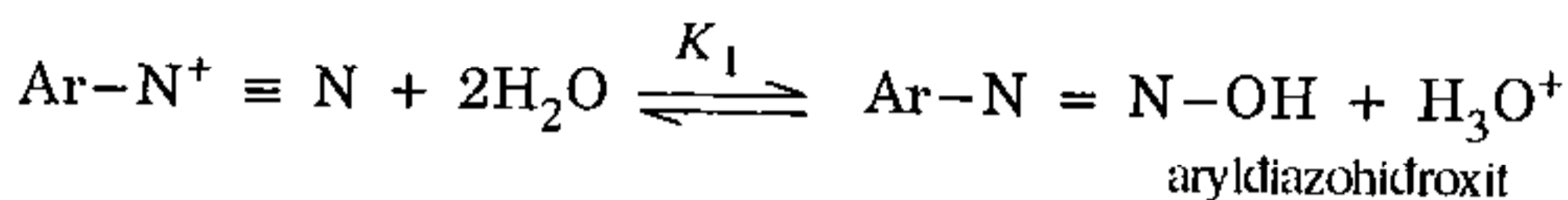
Các hợp chất cộng hóa trị thường tồn tại ở hai dạng đồng phân *syn* và *anti*:



13.8.2. Cân bằng axit-bazơ của ion diazoni

Trong dung dịch axit, muối aryldiazoni có cấu trúc ion với các liên kết C-N-N thẳng hàng nên tạo được hệ liên hợp với hệ π của nhân benzen, làm tăng tính ổn định của ion benzendiazoni. Trong khi đó, các ankyldiazoni không có tính ổn định này, dễ bị phân hủy bởi nhiệt hay tham gia phản ứng ngay khi mới tạo thành.

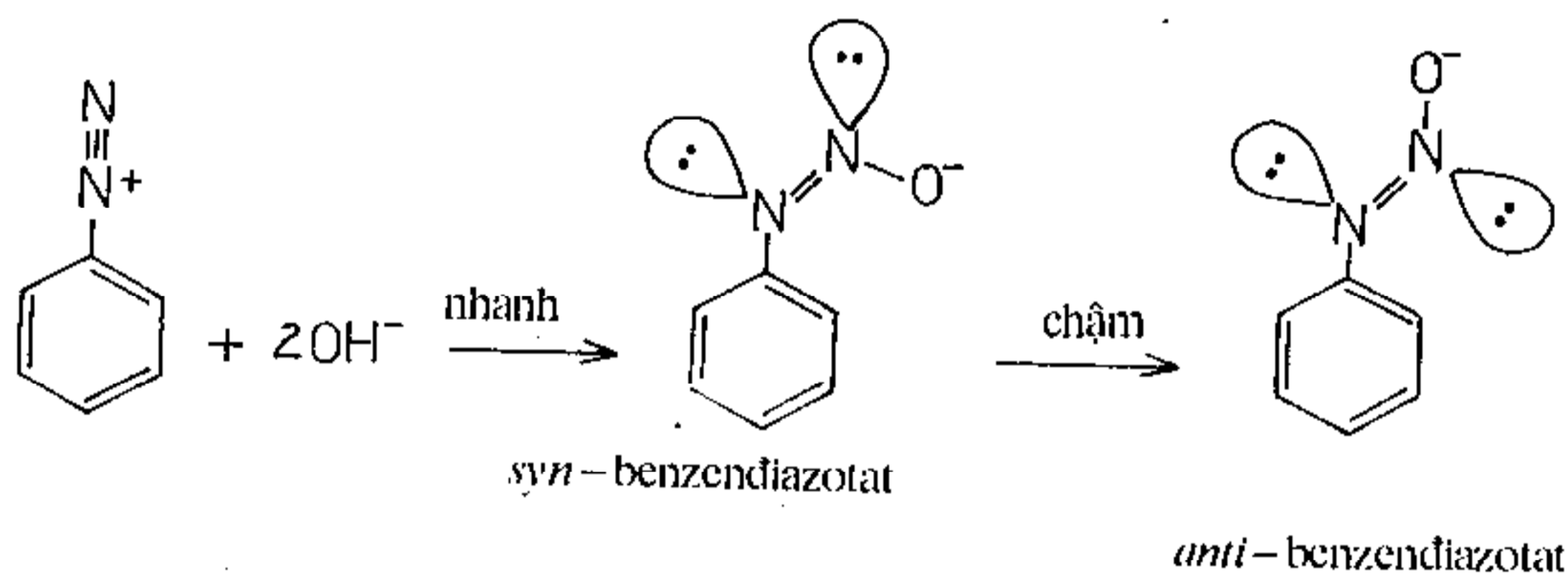
Ion aryldiazoni như là một axit hai lần bazơ:



trong đó, $K_2 > K_1$, do đó, trong dung dịch chỉ tồn tại một lượng nhỏ aryldiazoni.

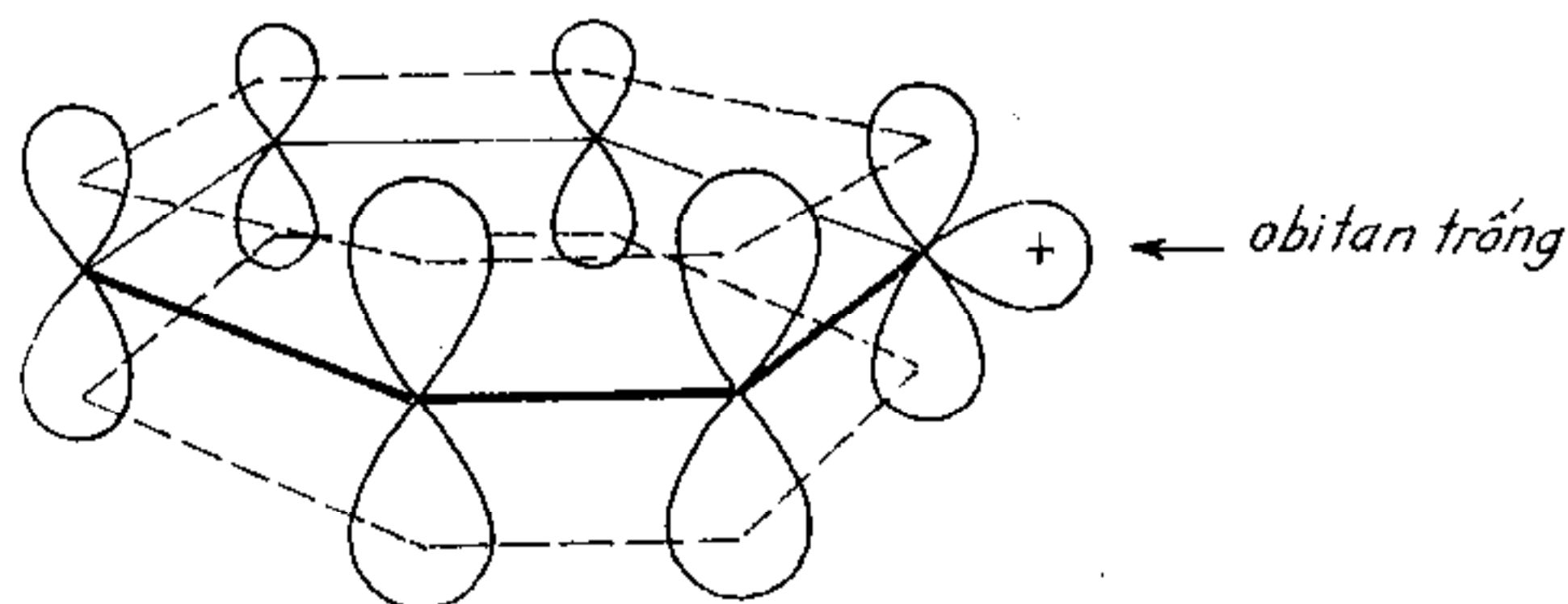
Ở pH=7, trong dung dịch trung tính, ion diazoni tồn tại là chủ yếu, ở pH=11,9, trong dung dịch có cân bằng giữa ion diazoni và ion diazotat.

Ion phenyldiazotat có hai dạng đồng phân: *syn* và *anti*. Đồng phân *syn* hình thành trước khi ion diazoni tác dụng với HO^- , sau đó chuyển thành dạng *anti* bền hơn.



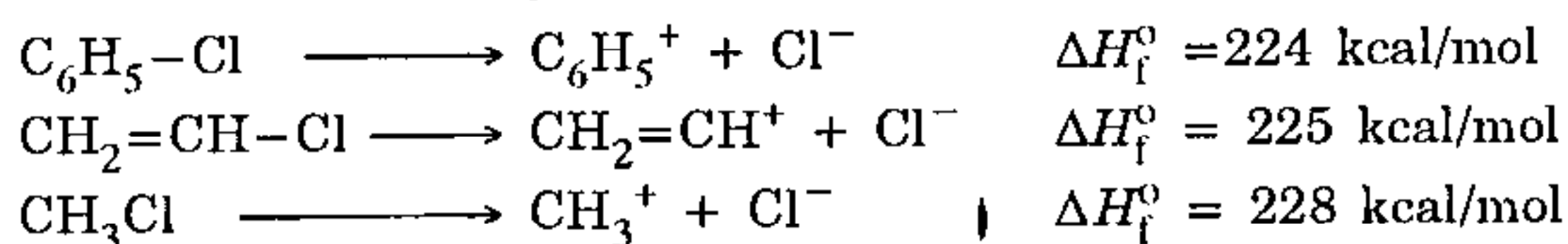
Các ion ankyldiazoni không bền, phản ứng trực tiếp với tác nhân nucleophin thế N theo S_N2 hay S_N1 hoặc tách theo $E1$ hay $E2$.

Các aryldiazoni bền hơn, khó phân tích thành cation phenyl vì cation phenyl có năng lượng cao. Trong cation phenyl, obitan trống có bản chất lai hóa gần sp^2 và không có thể liên hợp với hệ π của nhân benzen:



Hình 13.11. Cấu trúc obitan của cation phenyl.

Khả năng phân ly ra cation phenyl của aryldiazoni thể hiện ở entanpi hình thành trong pha khí thành cation aryl tương tự như cation vinyl và cao hơn cation metyl:



Vì thế, cho đến hiện nay, các phản ứng tách N_2 để hình thành cation phenyl thực tế ít xác suất nhưng cũng có nhiều phản ứng của ion aryldiazoni thực hiện được với cation phenyl như là hợp chất trung gian, song cation phenyl không ở trạng thái tự do mà tạo phức với kim loại, đặc biệt với Cu. Các phản ứng khác có thể xảy ra theo cơ chế gốc tự do làm chất trung gian.

13.8.3. Tính chất của muối diazoni

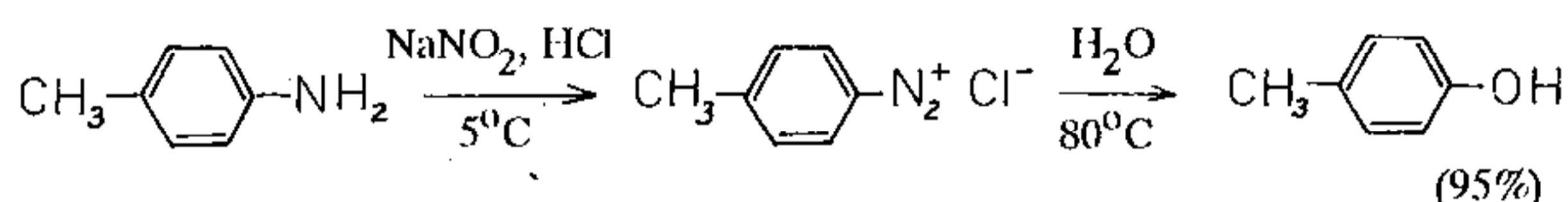
Dung dịch muối diazoni có tính phân cực cao, tan được trong nước, không giữ lâu khi tiếp xúc với ánh sáng, không tách ra được ở dạng tinh thể nên dung dịch muối diazoni như là hợp chất trung gian cho các phản ứng hóa học khác nhau.

1. Phản ứng tách N_2

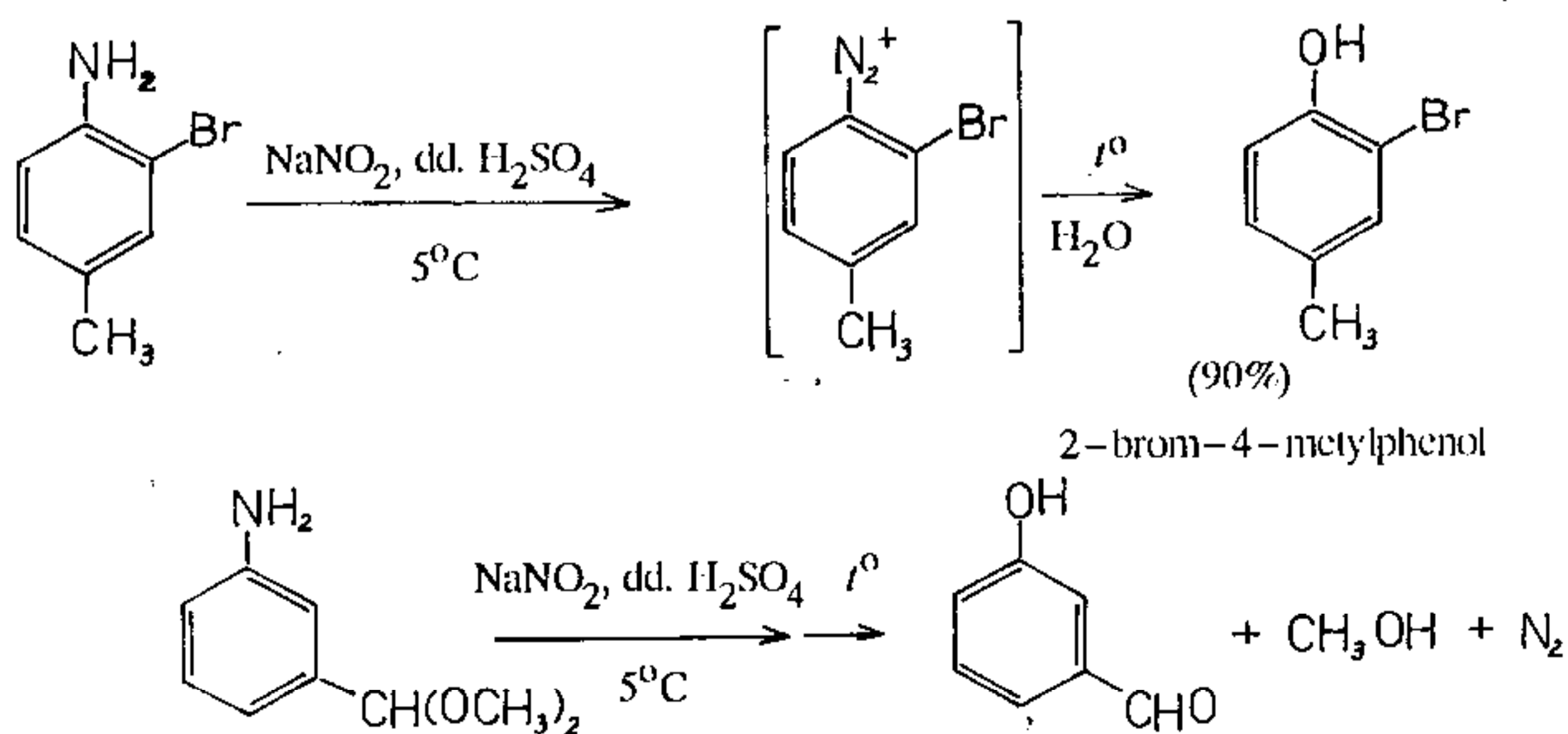
Phản ứng được thực hiện khi có nhiệt nên có thể gọi là phản ứng phân tích nhiệt của muối diazoni để tạo thành các hợp chất như phenol, dẫn xuất halogen, thiophenol,...

a) Phản ứng tạo thành phenol

Dung dịch nước của muối diazoni không bền, khi N_2 tách ra chậm ở lạnh và nhanh khi đun nóng. Phản ứng thực tế là phản ứng thủy phân ion diazoni:



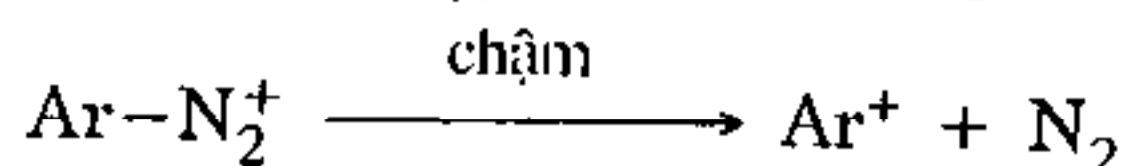
Phản ứng thường dùng để điều chế các hợp chất phức tạp khó điều chế bằng phương pháp thông thường, chẳng hạn:



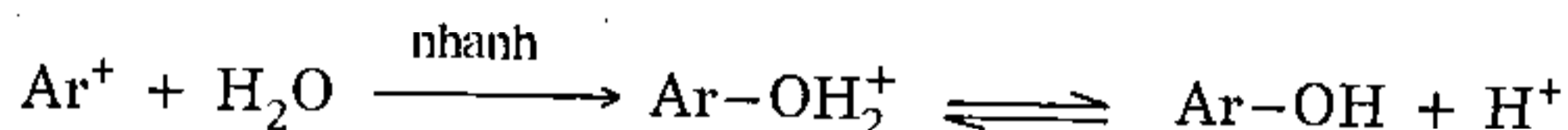
axetal dimetyl *m*-aminobenzandehit

m-hidroxybenzandehit

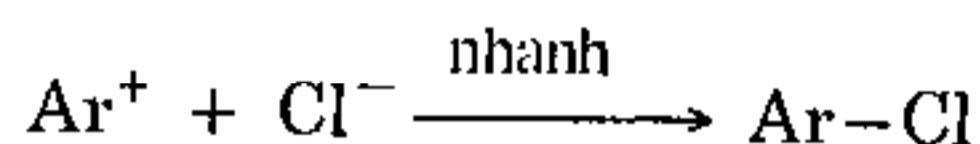
Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 qua cation phenyl:



Tuy cation phenyl có năng lượng cao nhưng phân ly được do nitơ có tính ổn định cao. Sự hình thành N_2 là động lực thúc đẩy cho sự phân hủy của ion diazoni. Cation phenyl trung gian có hoạt tính cao, phản ứng nhanh với nước:



Cation phenyl có khả năng phản ứng với các nucleophin khác có trong dung dịch. Nếu dùng HCl trong diazo hóa, thì cũng có một lượng phenylclorua tạo thành:

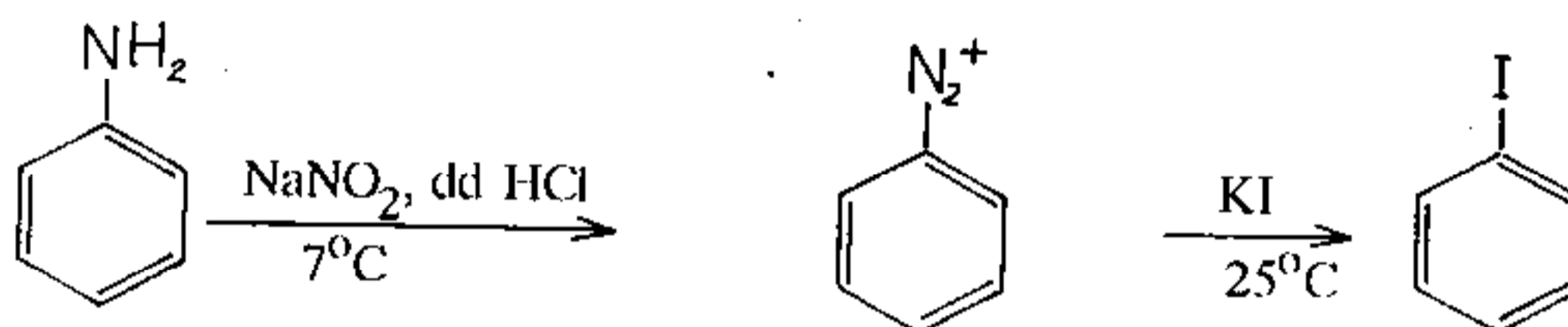


Nếu dùng H_2SO_4 cũng có anion HSO_4^- , song HSO_4^- là nucleophin yếu nên không cạnh tranh được với phản ứng của nước.

Trong phản ứng hai giai đoạn trên, giai đoạn tách N_2 là giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng, còn giai đoạn sau là nhanh. Tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào nồng độ nucleophin nhưng hàm lượng tạo ra sản phẩm đó lại phụ thuộc vào nồng độ của nucleophin đó.

b) Phản ứng tạo thành $\text{Ar}-\text{I}$

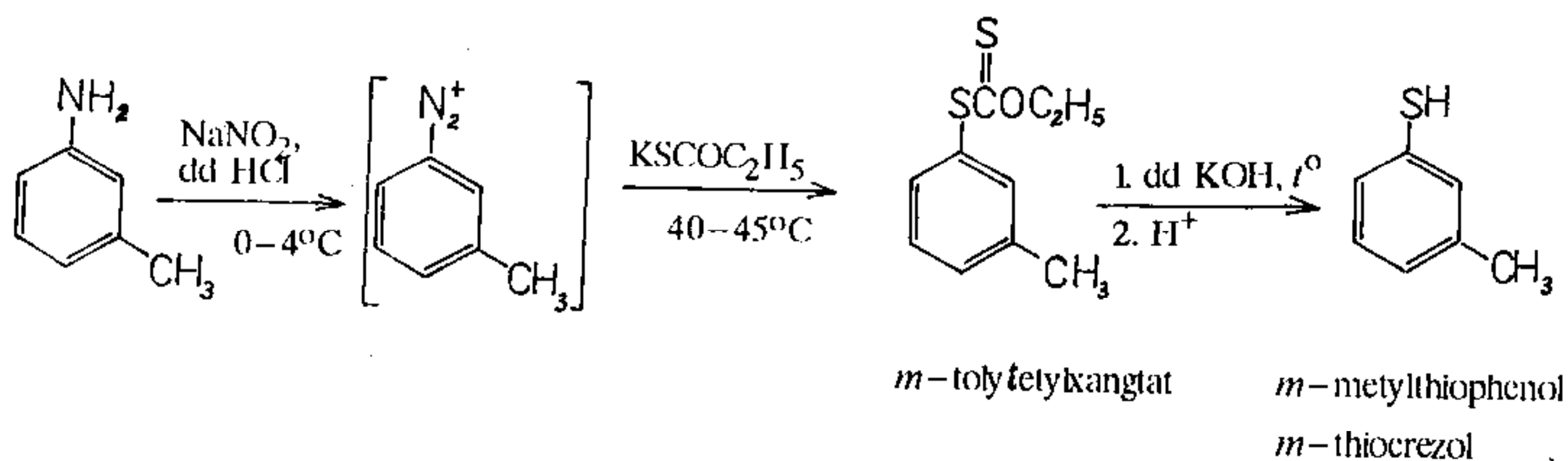
Sự thay thế N_2^+ bằng I^- xảy ra khi dùng hỗn hợp ion diazoni với dung dịch KI :



Phản ứng xảy ra tương tự như với Cl^- ở trên, song I^- là nucleophin mạnh hơn nhiều nên quyết định phản ứng. Cũng có thể dùng axit HI nhưng quá đắt so với HCl .

c) Phản ứng tạo thành thiophenol $\text{Ar}-\text{SH}$

Phản ứng của ion diazoni với RS^- hay polysulfua kim loại xảy ra rất mạnh, có khi nổ nên không dùng được. Phản ứng thực hiện được với kalietylxitat ($\text{KSC(=S)OC}_2\text{H}_5$) do tác dụng của $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$ với CS_2 :

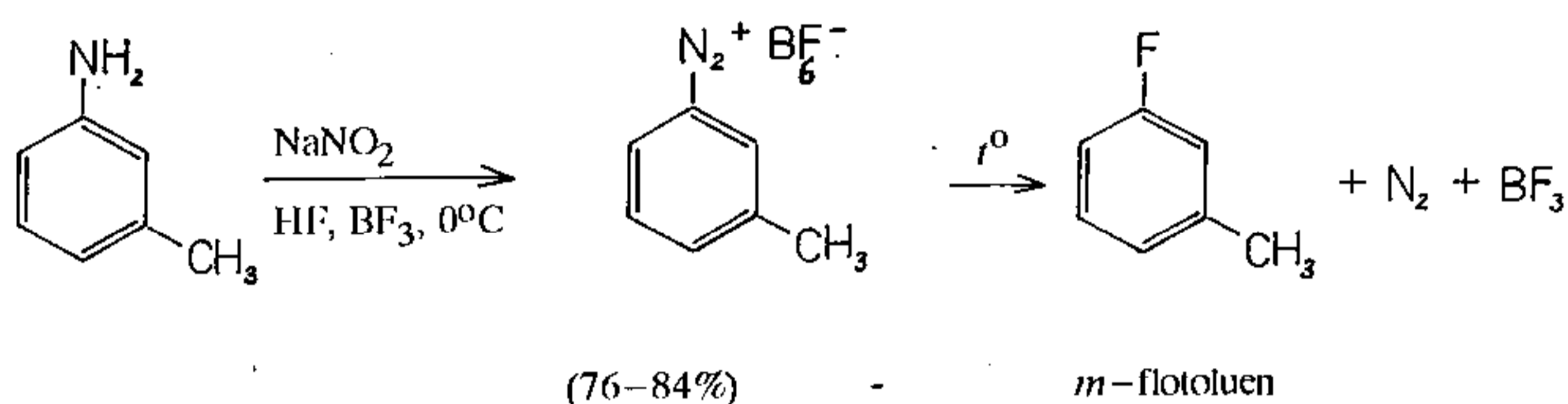


Phản ứng tạo hợp chất trung gian diazoxangtat $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{S}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$ dễ bị phân

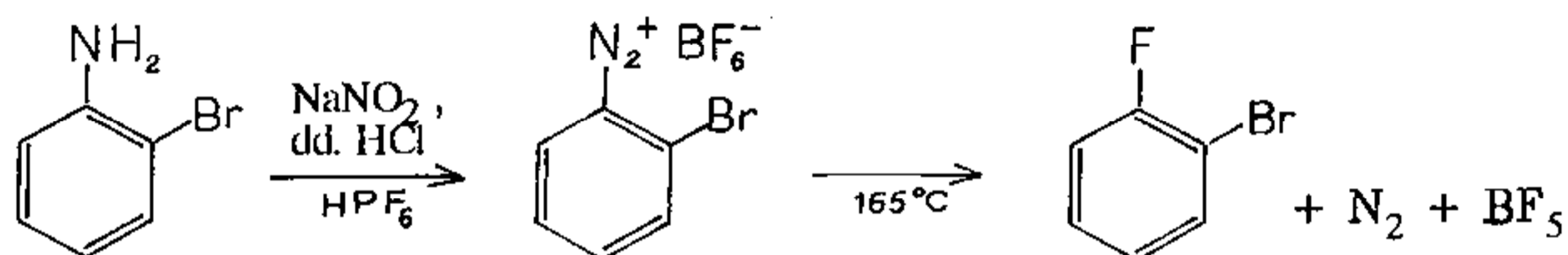
hủy bằng cách tách N_2 theo cơ chế cặp ion hay cơ chế gốc. Phản ứng xảy ra mạnh, có thể nổ nên thường cho thêm vết Ni.

d) Phản ứng tạo thành $\text{Ar}-\text{F}$ (phản ứng Schiemann)

Tiến hành phản ứng diazo hóa anilin với NaNO_2 và axit floboric sẽ thu được muối bền, có thể tách ra và nghiên cứu. Đem nhiệt phân diazonifloborat khan hay trong dung môi trơ THF sẽ tạo thành $\text{Ar}-\text{F}$:

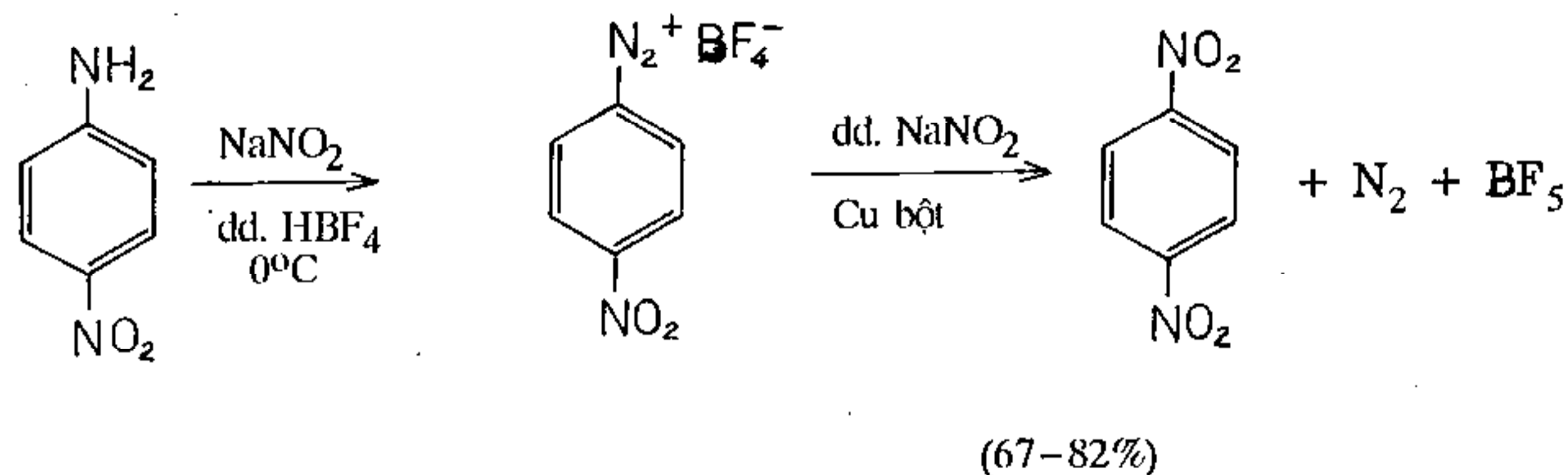


Nếu dùng flophotphoric HPF_6 cho muối diazoniflophotphat ít tan hơn floborat cho hiệu suất cao hơn:

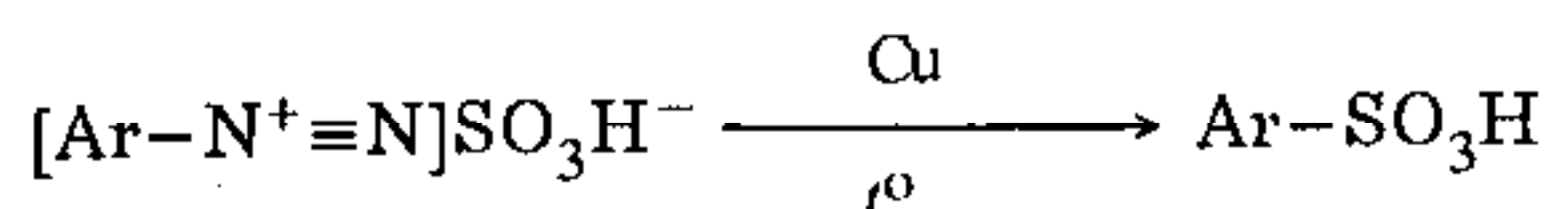


e) Phản ứng tạo thành $\text{Ar}-\text{NO}_2$ (phản ứng Gatterman)

Muối diazonifloborat thu được ở trên cho tác dụng với NaNO_2 và bột Cu sẽ thu được hợp chất nitro:



Cũng có thể đun nóng muối diazoni nitrit với bột Cu cũng thu được sản phẩm trên. Tương tự đun nóng muối diazoni sunfit với bột Cu cũng thu được arylsunfit:

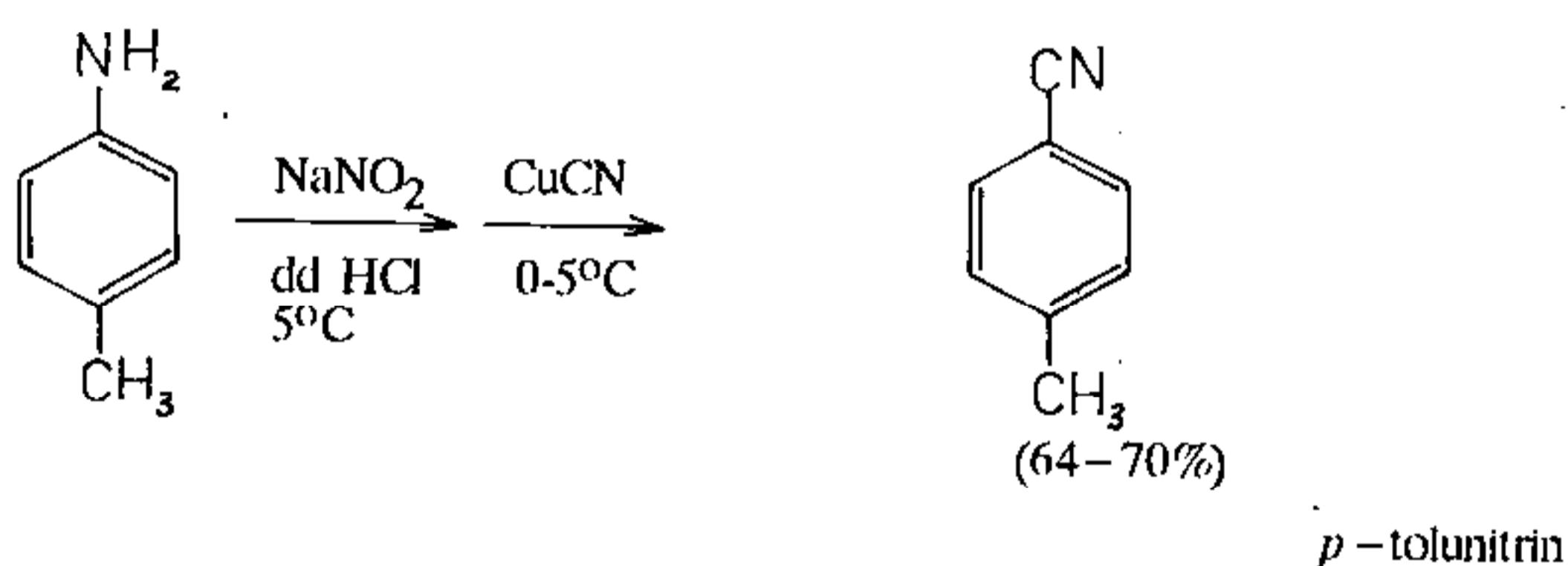
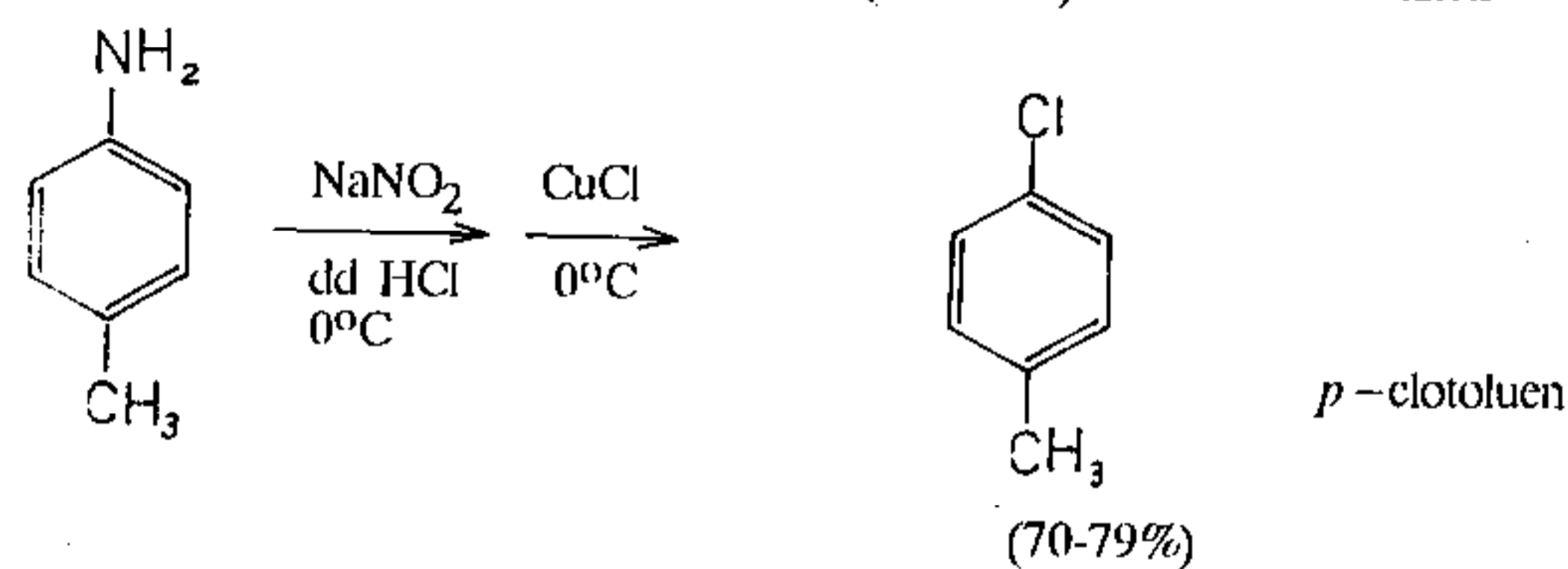
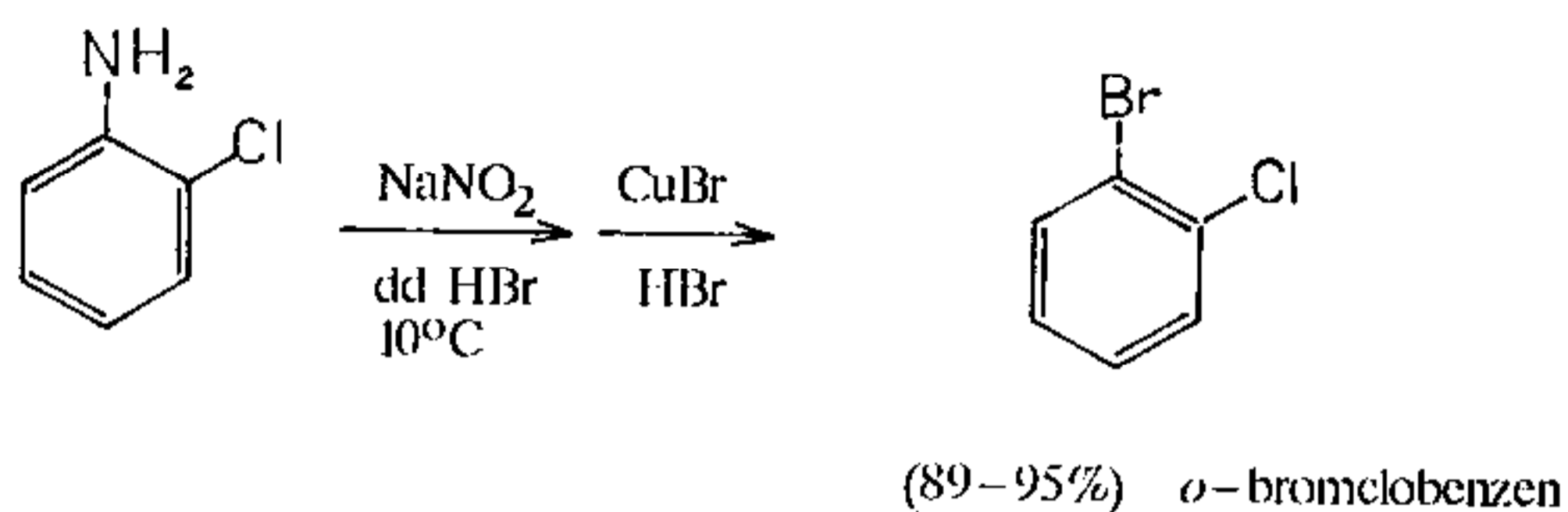


ở đây, bột Cu gây ra sự phân hủy ion diazoni tốt hơn là muối Cu.

f) Phản ứng Sandmeyer

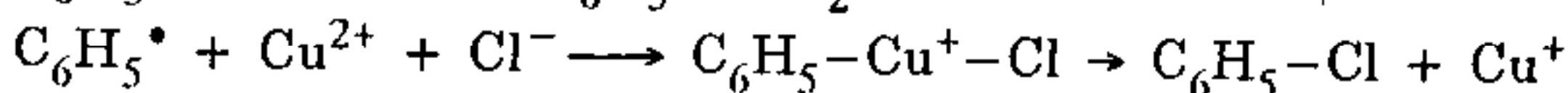
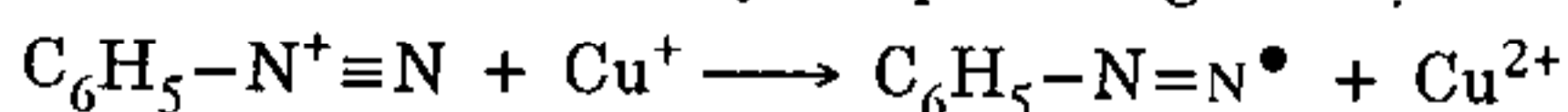
Phản ứng Sandmeyer dùng để điều chế các dẫn xuất clo, brom và xyan từ muối diazoni khi có muối đồng làm xúc tác. Phản ứng dùng để điều chế các hợp chất mà khó điều chế do sự đồng phân hóa trái quy tắc thế.

Trong phòng thí nghiệm, cho từng giọt muối diazoni lạnh vào huyền phù của muối đồng ở nóng:

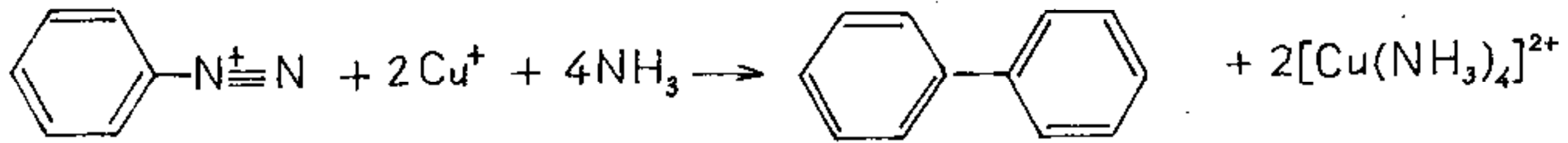


Chú ý rằng, axit HX được dùng cũng giống như halogen của muối đồng để thế nitơ. Nếu dùng axit và muối khác nhau, chẳng hạn dùng HCl với muối CuBr, phản ứng sẽ cho hai sản phẩm clo và brom. CuBr hay CuCl được điều chế bằng cách khử dung dịch của CuSO₄ và NaBr hay NaCl với natribisunfit, là chất bột trắng không tan, còn CuCN điều chế từ CuX với NaCN. CuCN không tan trong nước nên thường dùng dư NaCN để tạo phức (Cu(CN)₂)⁻.

Các phản ứng xúc tác Cu⁺ xảy ra qua các giai đoạn sau:



Phản ứng tạo thành biaryl bằng tổ hợp gốc aryl khi có NH₃ lỏng:



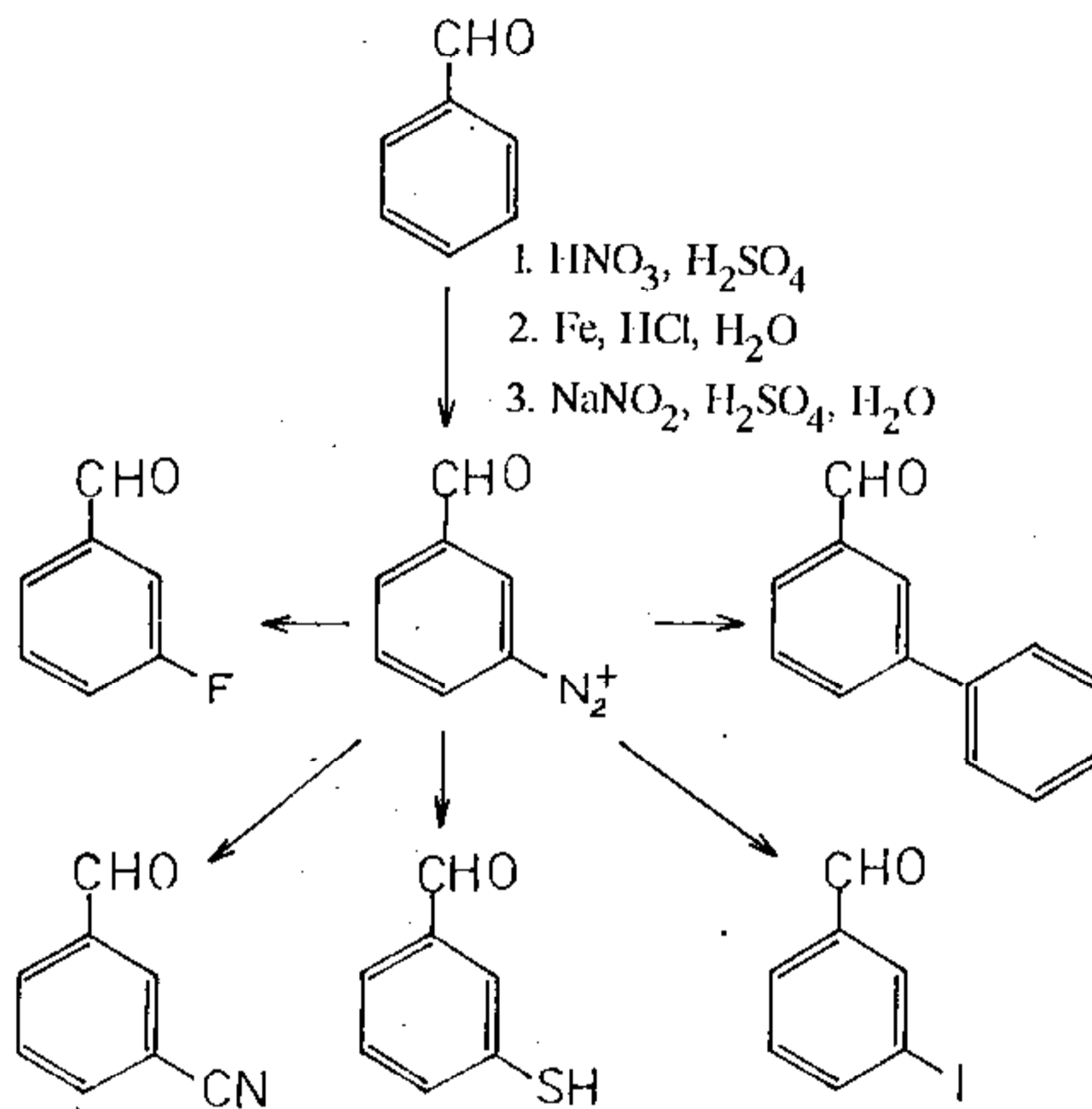
g) Phản ứng thế N_2 bằng H

Phản ứng thế nhóm diazoni bằng H có thể thực hiện được bằng tác nhân khử; thường dùng axit hypophosphơ H_3PO_2 :

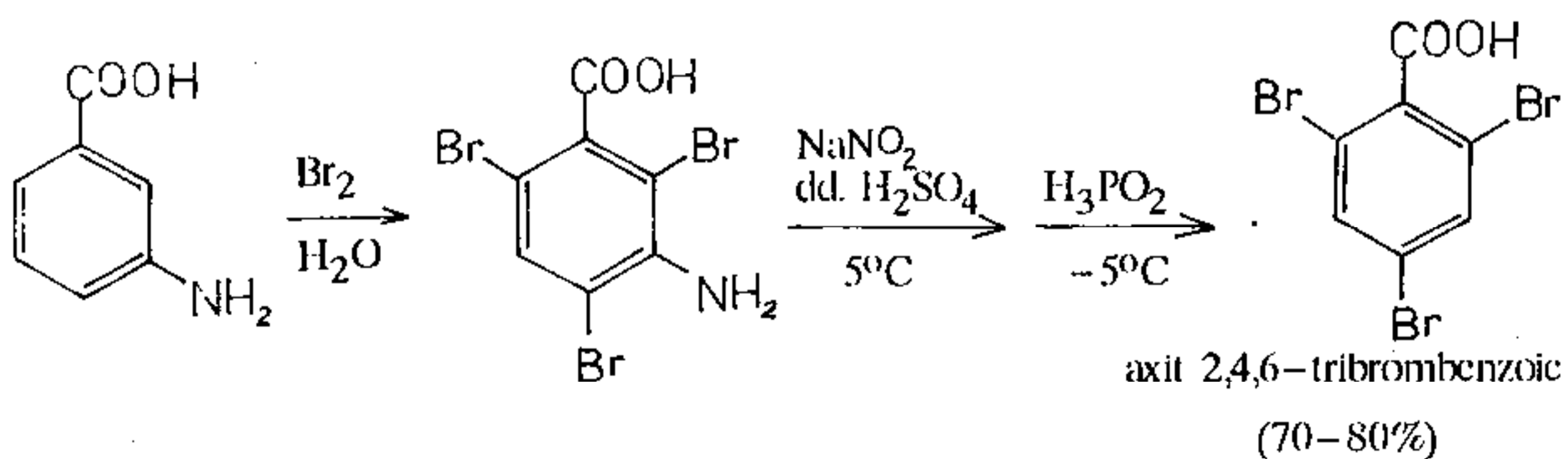


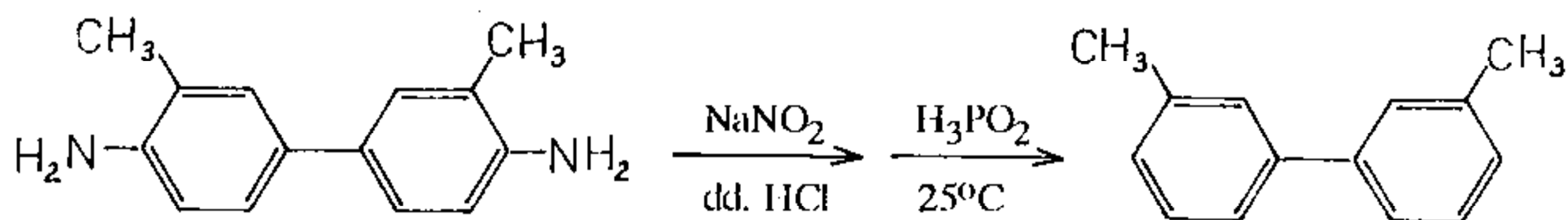
Có thể dùng H_3PO_2 làm axit diazo hóa bằng cách cho amin vào axit H_3PO_2 và NaNO_2 , muối diazoni bị khử nhanh.

Hợp chất diazoni có thể tham gia vào nhiều phản ứng thế nhóm diazoni bằng các nhóm khác như F, CN, Br, NO_2 , Ar, OH, I, SH, vào vị trí bất kỳ mà có thể nitro hóa, chẳng hạn từ benzandehit:



Phản ứng thường dùng trong các phản ứng thế do định hướng của NH_2 hay NO_2 rồi loại bỏ nhóm NH_2 mà không dùng quy tắc thế mà điều chế được. Chẳng hạn, điều chế tribrombenzoic axit từ *m*-aminobenzoic axit:

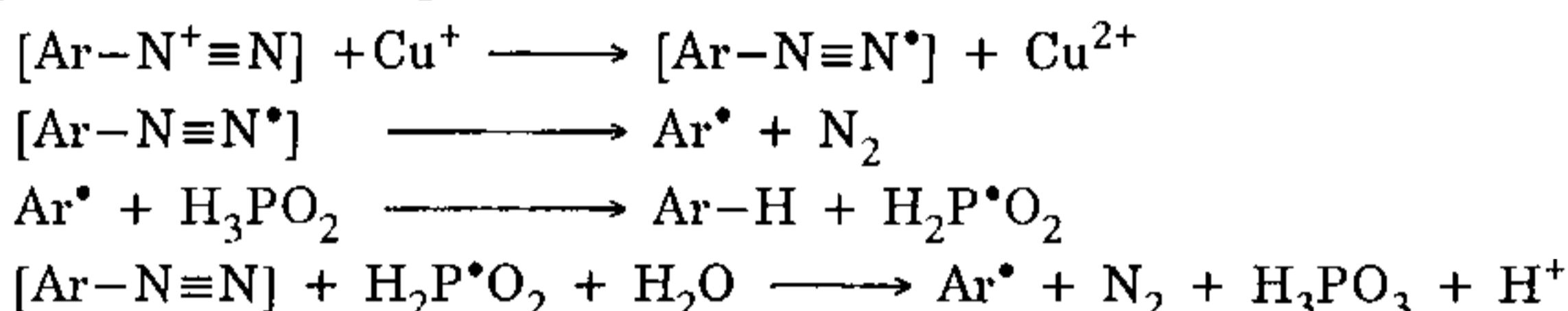




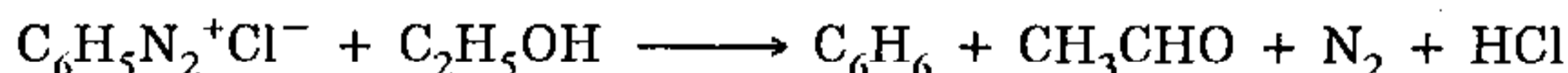
4,4'-diamino-3,3'- dimetyldiphenyl

3,3'-dimetyldiphenyl

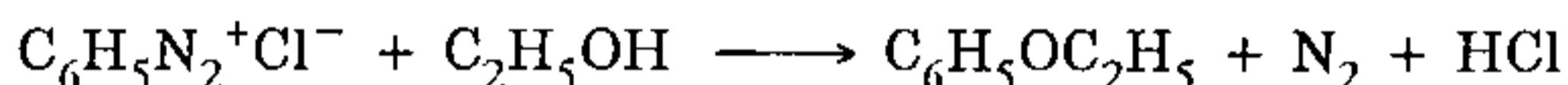
Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc, nhất là khi có ion Cu^+ :



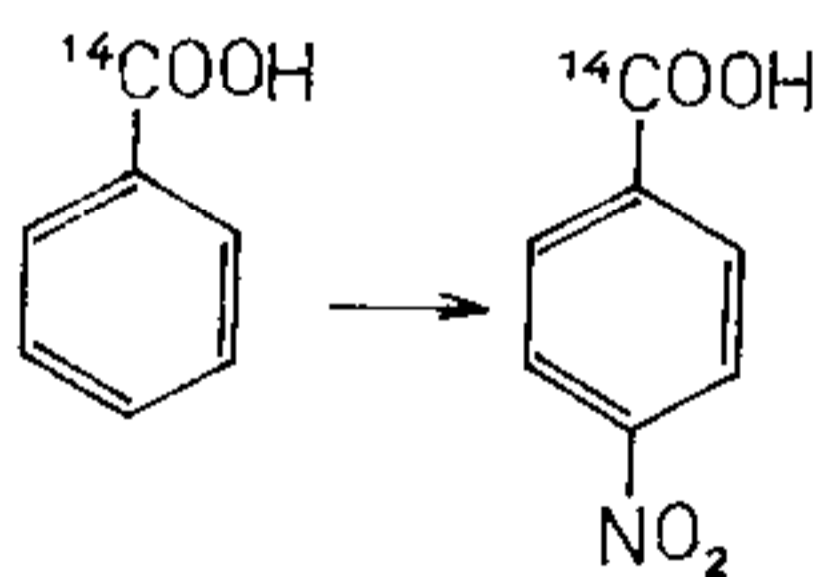
H_3PO_2 bị oxi hóa thành H_3PO_3 . H_3PO_2 là axit monobazic có $pK_a = 1,2$ và là tác nhân khử. Chất khử có thể dùng là ancol. Nếu tiến hành diazo hóa trong dung dịch rượu rồi đun nóng tiếp, rượu cho hidro chuyển thành andehit:



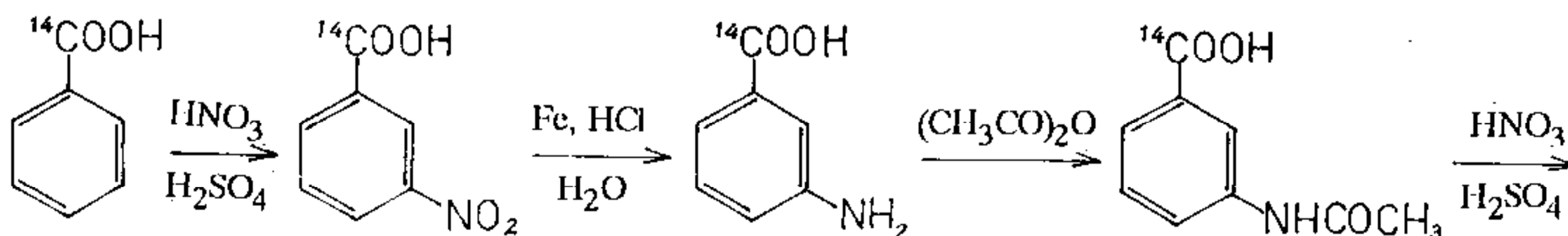
Song song với phản ứng thế hidro của nhóm diazo, còn có phản ứng tạo thành ete phụ thuộc vào nhóm trong nhân và độ axit của phản ứng:

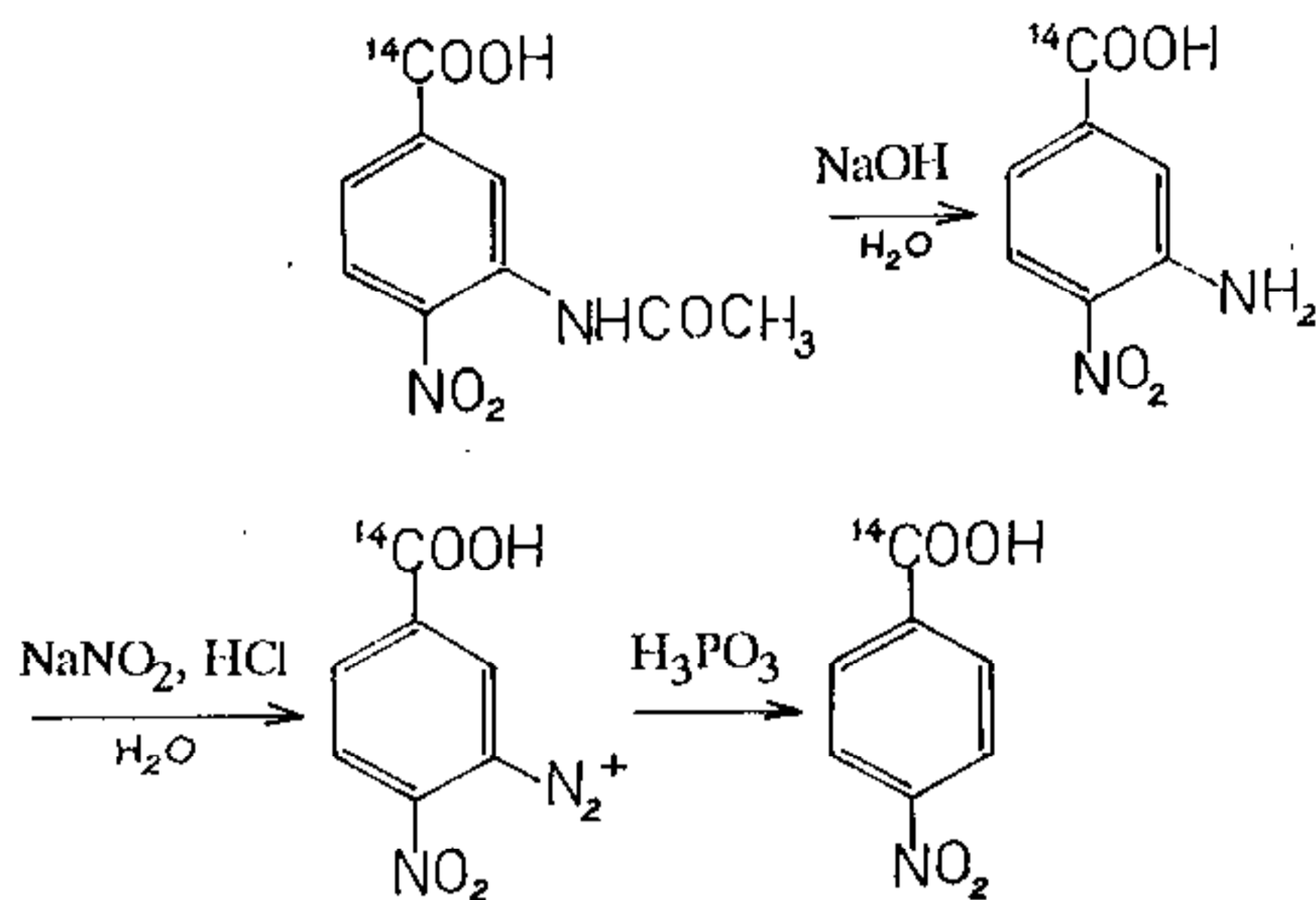


Phản ứng loại nhóm diazoni có nhiều ứng dụng trong tổng hợp hữu cơ không chỉ nhóm diazo có khả năng thay thế được nhiều nhóm thế: OH, I, SH, Cl, Br, F, CN, NO_2 , SO_3H , H, C_6H_5 ,... mà có thể dùng để đưa bất kỳ nhóm thế nào vào vị trí bất kỳ của nhân benzen. Chẳng hạn, tổng hợp axit *p*-nitrobenzoic từ axit benzoic:



Phản ứng không thể dùng phản ứng nitro hóa trực tiếp axit benzoic mà phải đi qua muối diazoni qua các giai đoạn sau:

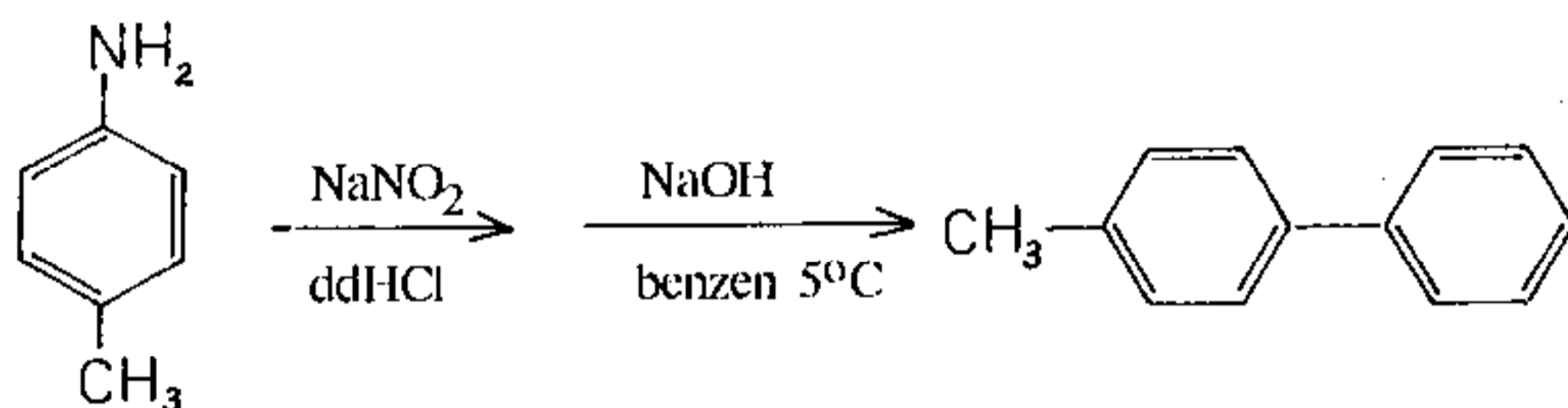




h) Phản ứng aryl hóa (phản ứng Gomberg–Bachmann):

Phản ứng aryl hóa dùng để tổng hợp các hợp chất biaryl không đối xứng, trong đó nhóm diazoni được thế bằng nhân thơm.

Phản ứng diazo hóa được thực hiện bình thường nhưng chỉ dùng một lượng cực tiểu nước. Dung dịch là bazơ và dung dịch nước đặc được khuấy ở lạnh với hợp chất thơm lỏng:

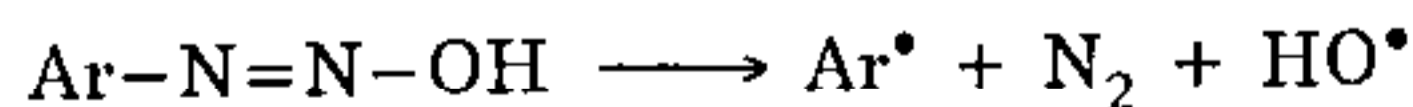


(21%) 4-methylbiphenyl

Phản ứng cho hiệu suất thấp, song chất ban đầu sẵn có nên cũng dùng để tổng hợp các biaryl.

Phản ứng Gomberg–Bachmann xảy ra theo cơ chế gốc. Muối diazoni trong dung dịch kiềm ở trạng thái cân bằng có dạng cộng hóa trị diazohydroxit. Hợp chất này tan trong pha hữu cơ, có thể có sự phân ly đồng thể liên kết C–N và N–O tạo nên gốc Ar^\bullet , N_2 và gốc HO^\bullet .

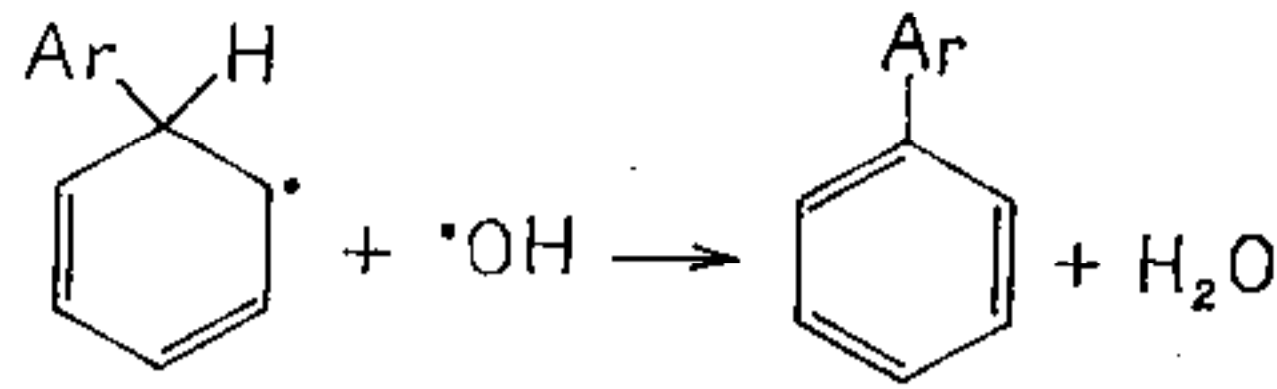
Động lực cho sự phân cắt này là độ bền của phân tử N_2 :



Gốc Ar^\bullet rất hoạt động, phản ứng nhanh với hợp chất thơm của dung môi:

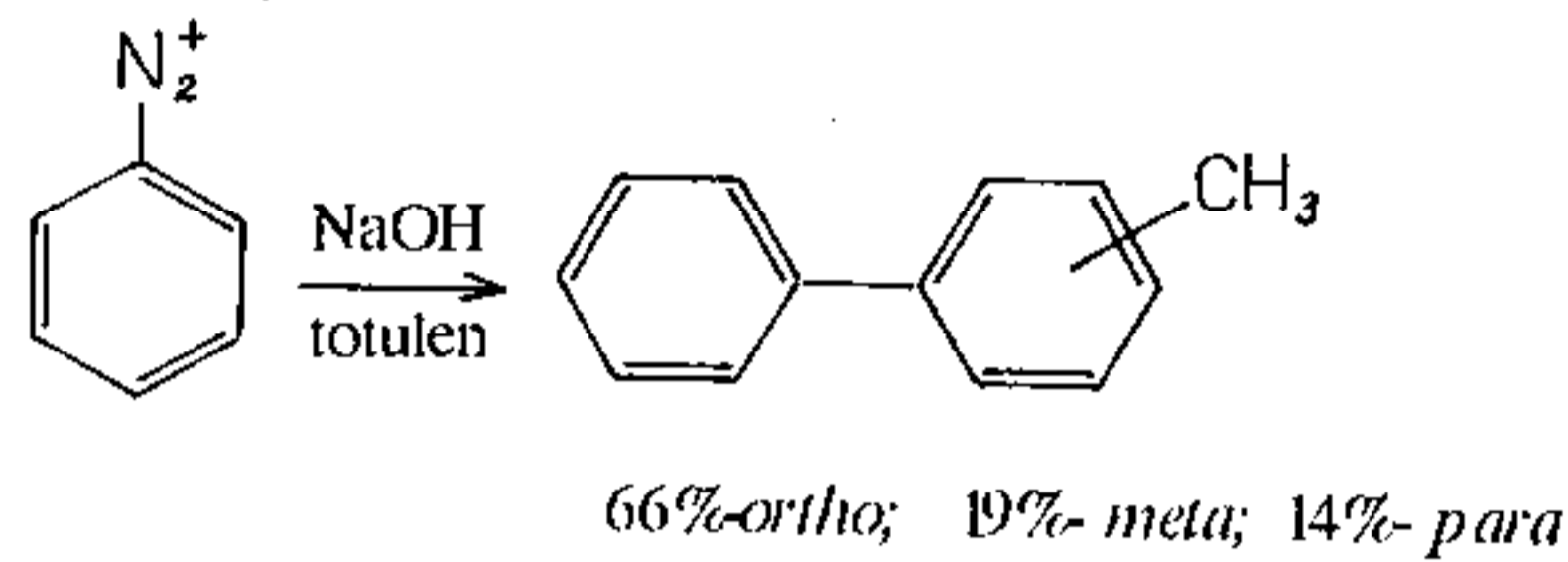


Gốc này phản ứng với các gốc có trong phản ứng để cho sản phẩm cuối cùng:

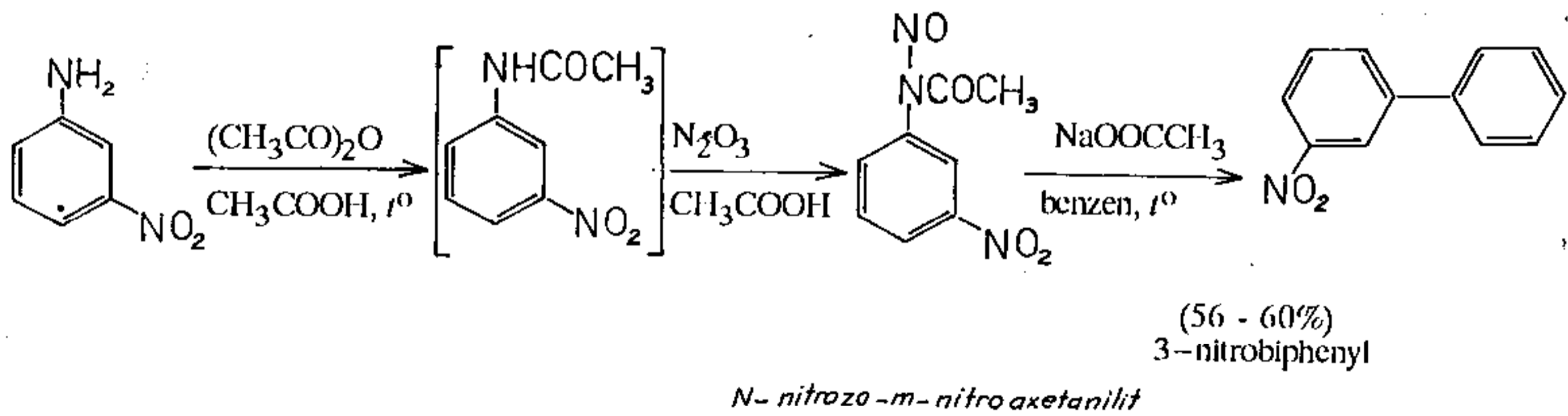


Phản ứng theo cơ chế gốc nhưng không phải là gốc chuỗi.

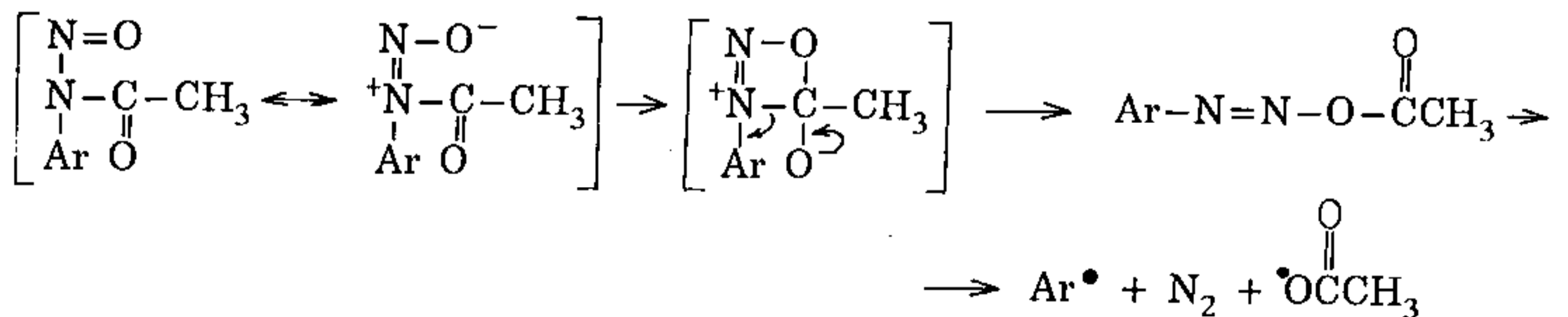
Phản ứng thế thơm là gốc nên các quy luật định hướng thế bình thường không ảnh hưởng, tất cả các nhóm thế đều định hướng *ortho* và *para* và cho hỗn hợp sản phẩm. Do đó, muốn tổng hợp biaryl bất đối xứng tốt nhất là dùng ion diazoni có nhóm thế trong nhân thơm và giữ được khi kết hợp với nhân thơm:



Để tăng hiệu suất của phản ứng này, người ta dùng N-nitrozamit để tạo ra hợp chất trung gian rồi đun nóng với dung môi thơm. Quá trình đầu có sự chuyển vị tạo thành diazoeste rồi phản ứng theo cơ chế gốc của phản ứng Gomberg-Bachmann:

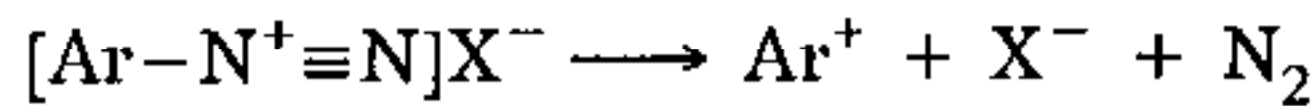
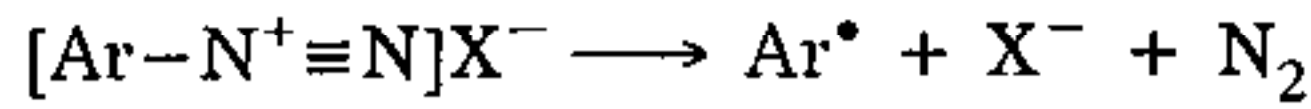


Từ hợp chất trung gian nitrozoamit, sự chuyển vị nitrozamit là phản ứng tái tạo este nội phân tử:



rồi gốc Ar[•] phản ứng với dung môi thơm theo cơ chế Gomberg-Bachmann ở trên.

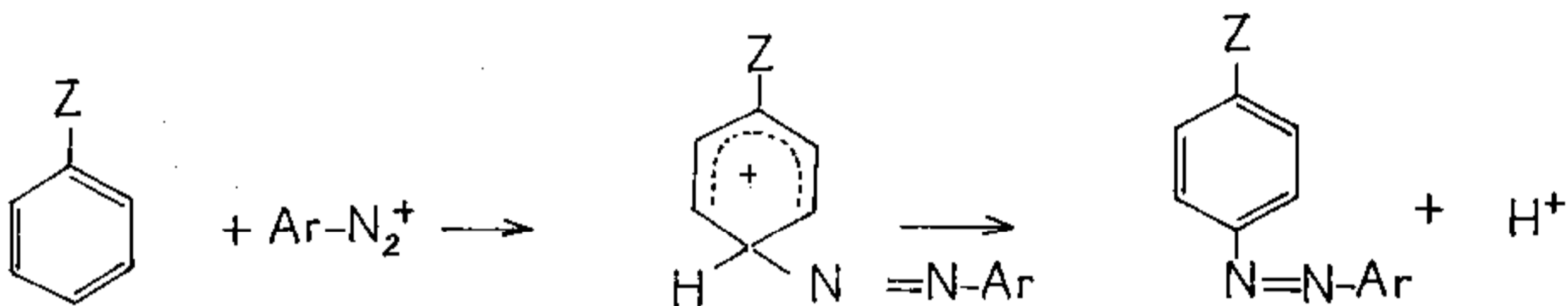
Nói chung, phản ứng thế nhóm diazo tách N_2 bằng các nhóm thế khác có tính nucleophin xảy ra do sự phân tích đồng ly hay dị ly:



Sự phân tích dị ly xảy ra trong dung môi phân cực, còn đồng ly trong môi trường kém phân cực hơn và anion của muối là anion của axit yếu.

2. Phản ứng tiếp vĩ azo

Các ion diazoni là tiểu phân mang điện tích dương giải tỏa ở hai N nên là tác nhân electrophin yếu có khả năng tấn công vào nhân benzen có nhóm thế hoạt hóa. Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_E :

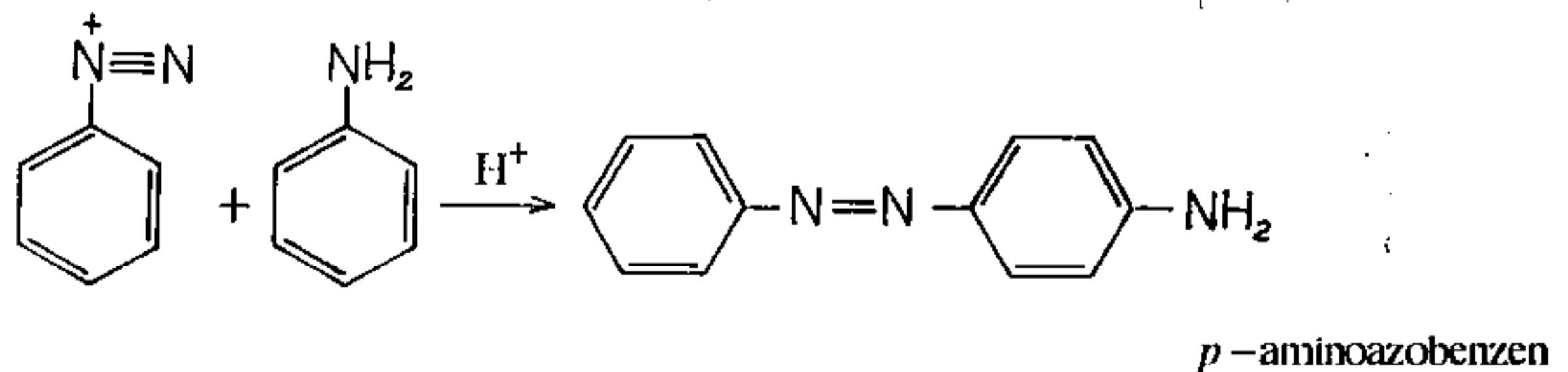


Tính chất electrophin của ArN_2^+ giống như ion NO^+ nên phản ứng tiếp vĩ giống phản ứng nitrozo hóa, đòi hỏi phải có hợp chất thơm hoạt động bởi các nhóm thế cho electron mạnh như HO, OR, NH_2 , NHR.

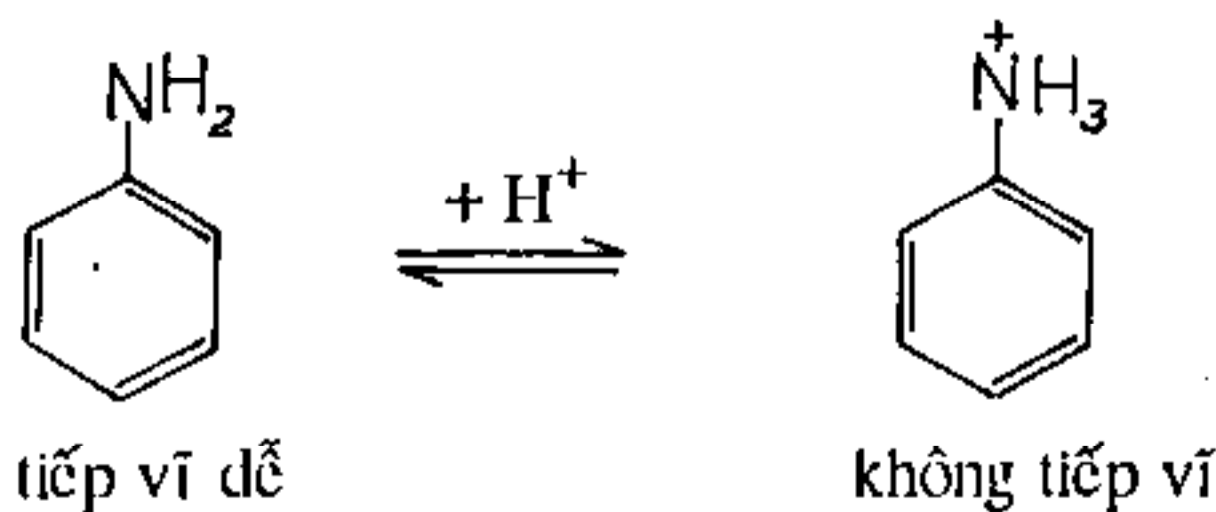
Sản phẩm của phản ứng là hợp chất chứa nhóm azo $-N=N-$, gọi là hợp chất azo.

a) Phản ứng với anilin

Phản ứng tiếp vĩ của anilin hay anilin thế với ion diazoni xảy ra trong môi trường axit yếu và dư anilin:



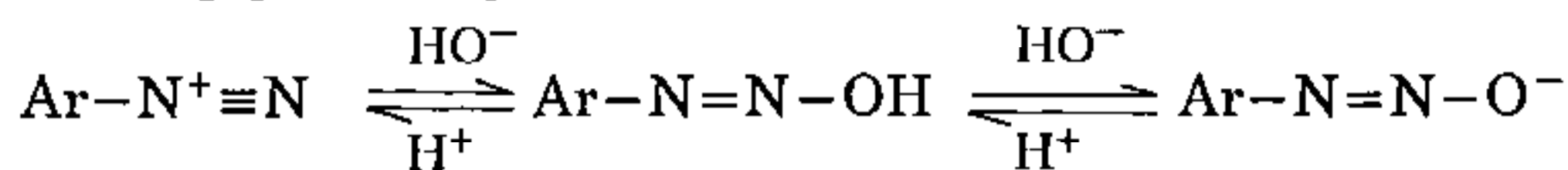
Trong môi trường axit có cân bằng:



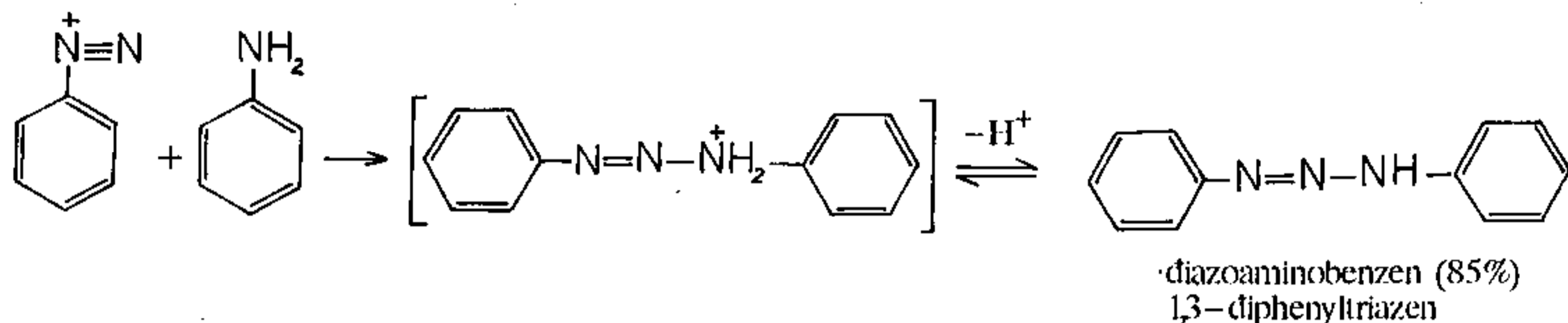
Tốc độ phản ứng cực đại khi nồng độ amin tự do trong cân bằng cực đại. Thường phản ứng có $pH = 6,5 \div 7$.

Nếu phản ứng có ion HO^- , ion diazoni tồn tại ở trong cân bằng với các hợp chất

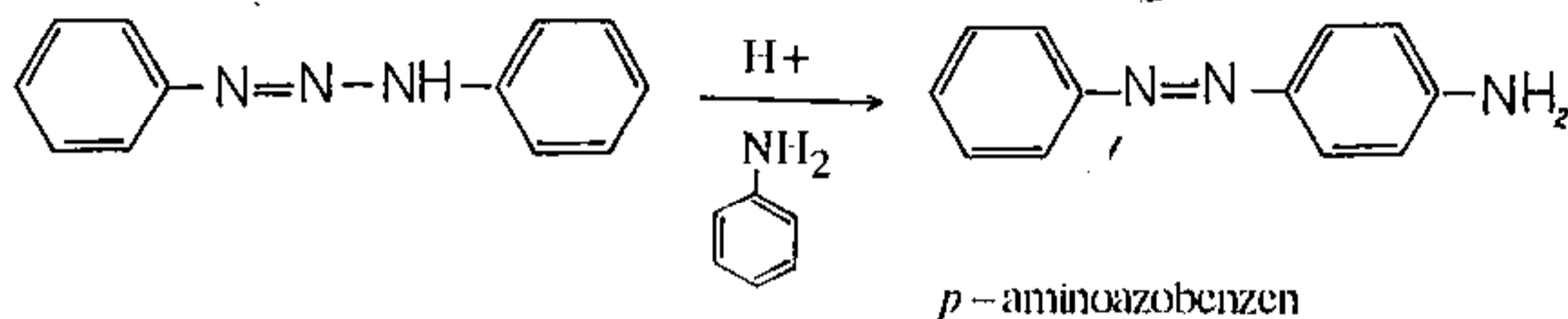
không có khả năng phản ứng:



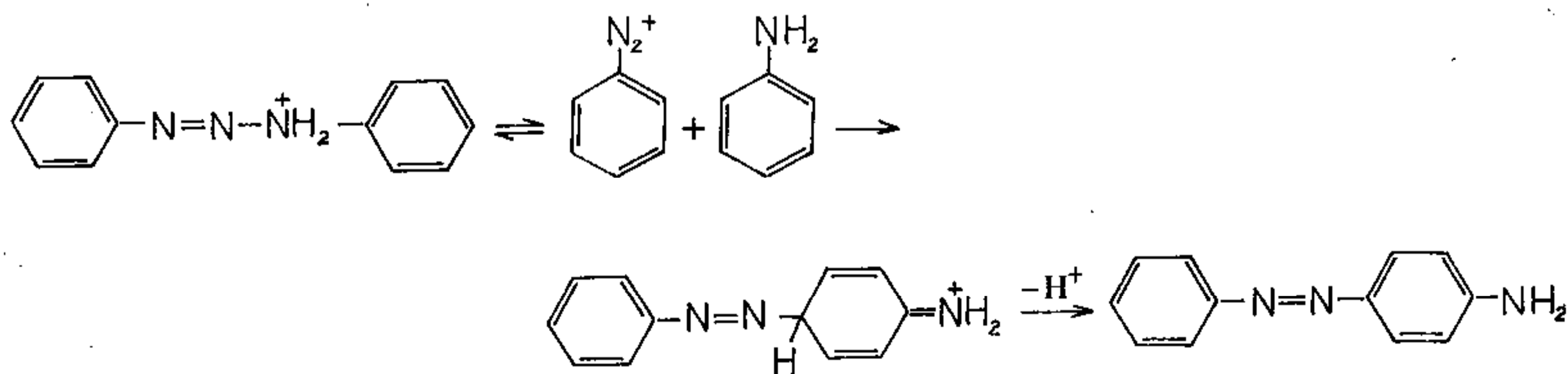
Thực tế phản ứng xảy ra qua các giai đoạn đầu là sự tấn công của ion diazoni vào nitơ cho diazoaminobenzen. Hợp chất này thuộc loại triazin vô cơ $\text{NH}=\text{N}-\text{NH}_2$ không bền:



Diazoaminobenzen phản ứng tiếp với anilin dư để tạo thành aminoazobenzen:



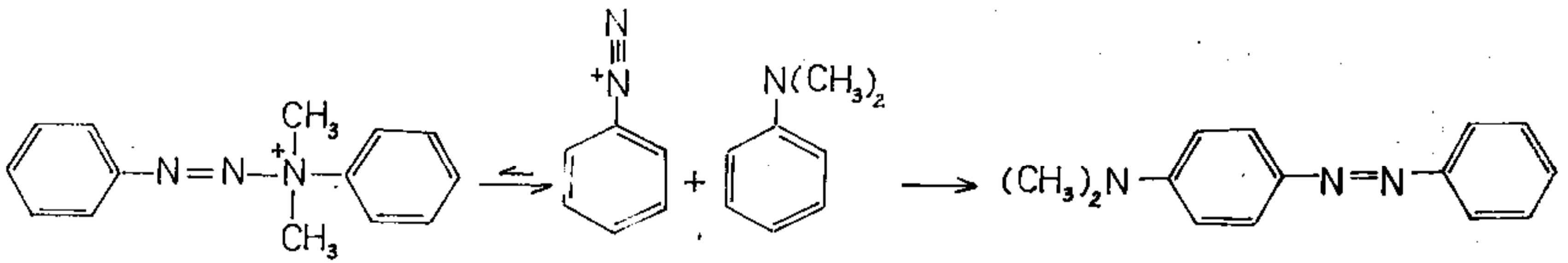
hoặc cũng có thể phân ly trở lại chất ban đầu để thực hiện phản ứng thế vào vị trí *para* của anilin:



Cơ chế của phản ứng có tính chất phức tạp vì còn có liên quan tới sự khống chế động học hay nhiệt động học của phản ứng và sự hình thành một lượng nhỏ sản phẩm phụ.

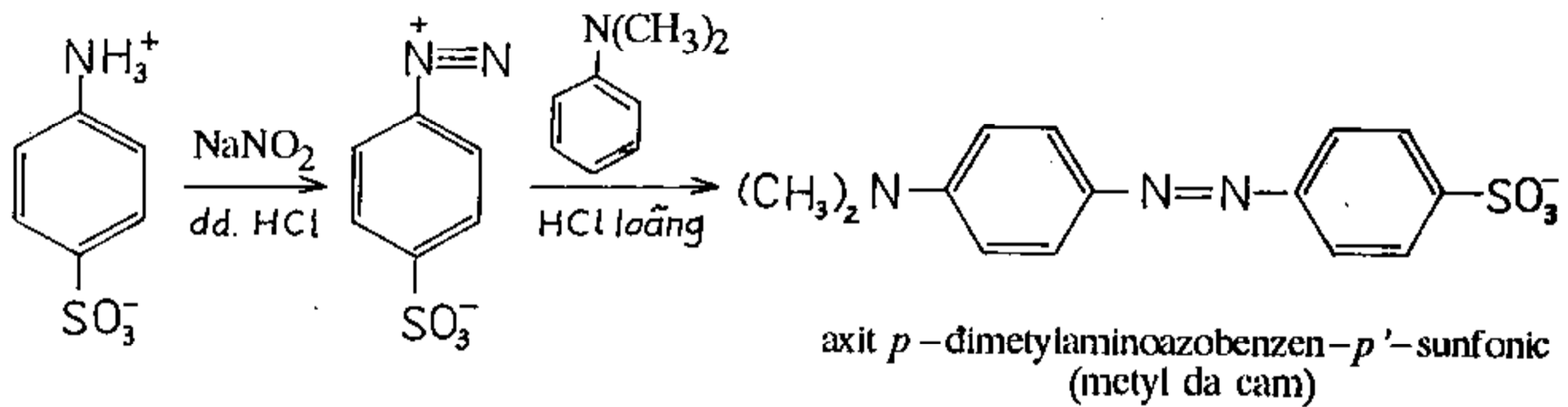
Phản ứng tiếp vĩ xảy ra ở vị trí *para*, chỉ khi vị trí *para* đã bị thế thì mới phản ứng vào vị trí *ortho*.

Tốc độ phản ứng tăng khi anilin có nhóm thế cho electron, chẳng hạn anilin thế:



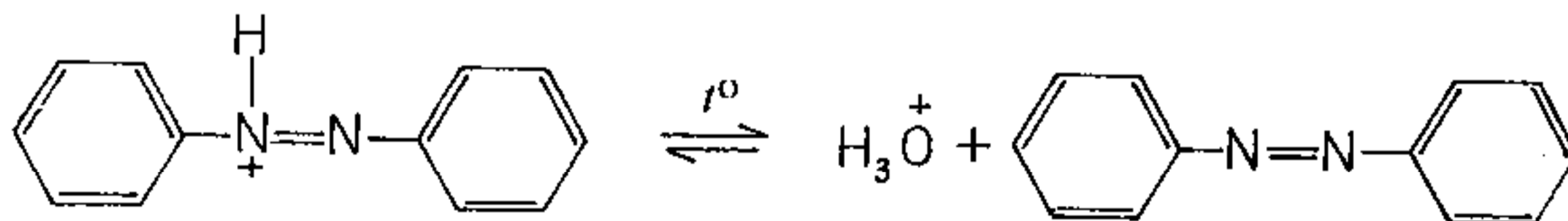
p-dimethylaminoazobenzen
vàng dầu hay vàng bột

và khi muối diazoni có nhóm thế hút electron:



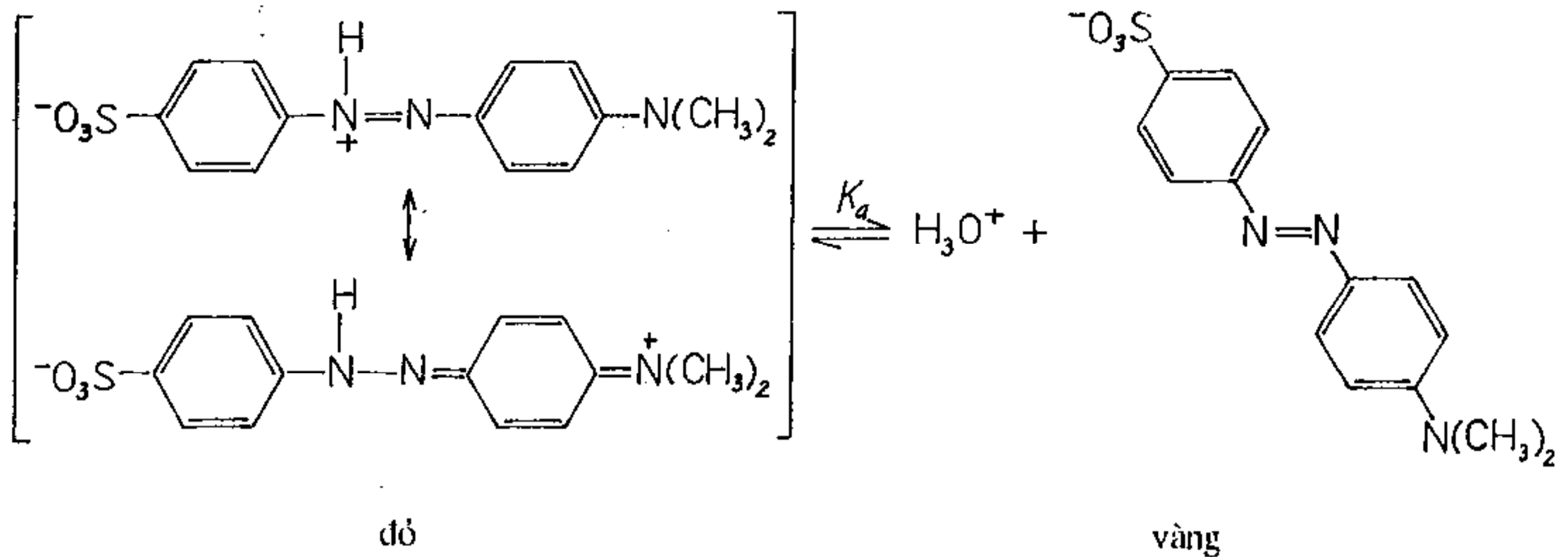
axit *p*-dimethylaminoazobenzen-*p*'-sunfonic
(metyl da cam)

Metyl da cam dùng làm chất chỉ thị màu, có nhóm azo $-N=N-$. Nhóm azo có hai nitơ còn có cặp electron n trên obitan lai hóa sp^2 có bản chất s lớn hơn nên tính bazơ yếu hơn nên hợp chất azo có tính bazơ yếu, có thể proton hóa ở $pH = 2 \div 5$.



$$K_a = 300M$$

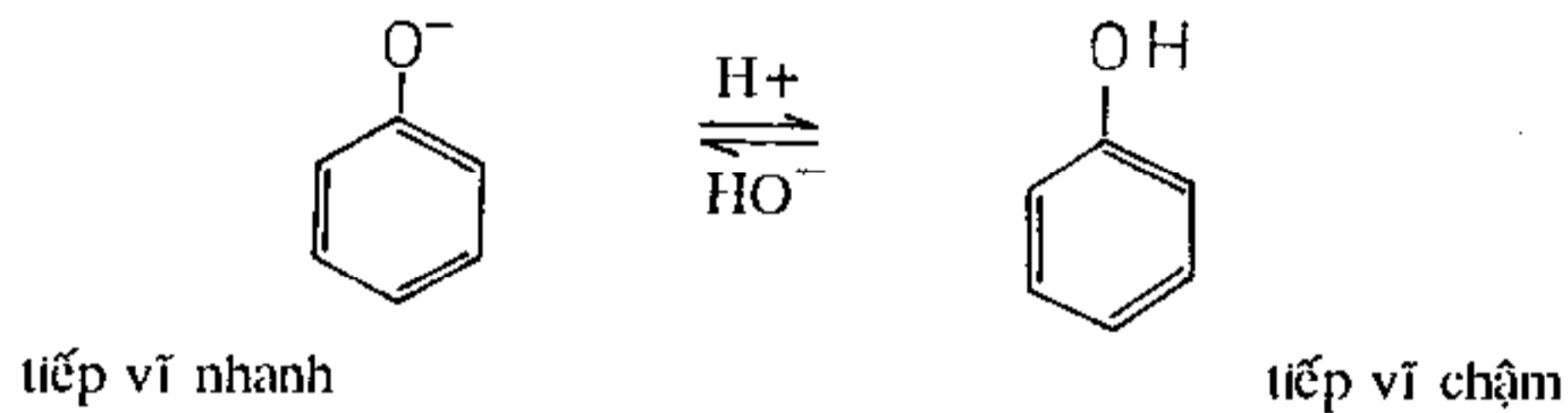
Metyl da cam có $pK_a = 3,5$. Giá trị này liên quan tới nhóm azo bị proton hóa mà không phải là nhóm SO_3^- hay dimethylamino. Ở giá trị $pH > 3,5$, metyl da cam tồn tại ở dạng azo màu vàng, còn ở giá trị pH thấp hơn, metyl da cam bị proton hóa màu đỏ.



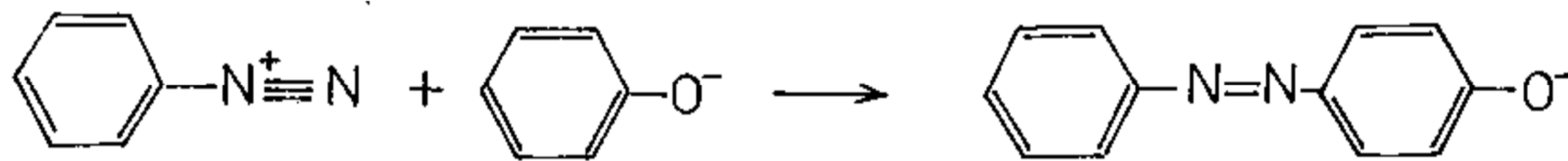
$$K_a = 3.10^{-4}M$$

b) Phản ứng với phenol và dẫn xuất

Phenol hay ete phenolat phản ứng với ion diazoni dễ dàng trong môi trường kiềm:



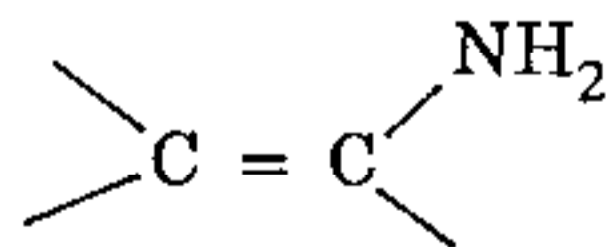
Trong môi trường axit, tốc độ phản ứng S_E rất chậm. Phản ứng xảy ra trong môi trường kiềm yếu, $pH = 8 \div 9$, ở đó nồng độ phenol là cực đại trong cân bằng:



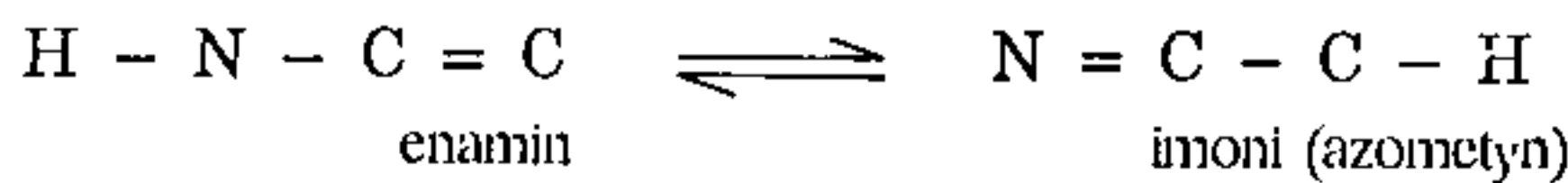
Phản ứng cũng xảy ra ở vị trí *para*, và đôi khi ở vị trí *ortho* khi vị trí *para* đã bị thế.

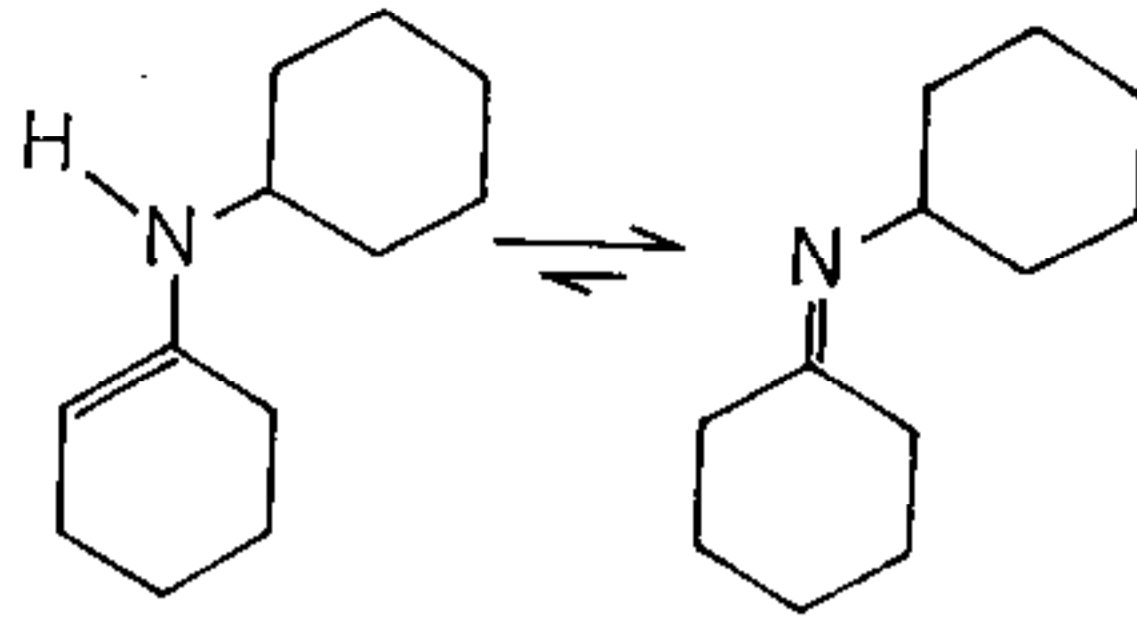
13.9. AMIN KHÔNG NO-ENAMIN VÀ AZOMETYN

Các amin không no vừa có liên kết đôi và nhóm NH_2 riêng rẽ có những tính chất tương tự anken và amin, ở đây chỉ đề cập đến những loại enamin có nhóm NH_2 đính với cacbon sp^2 :

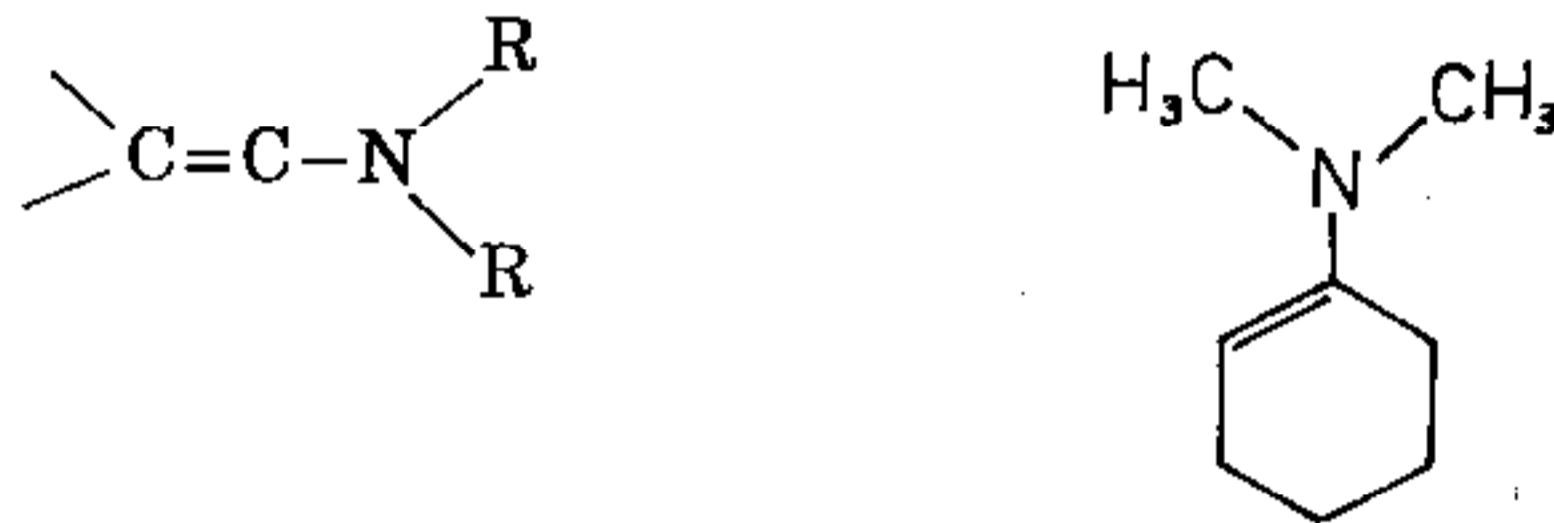


Các enamin bậc nhất và bậc hai còn có hidro cho nên dễ dàng đồng phân hóa thành hợp chất bền hơn:



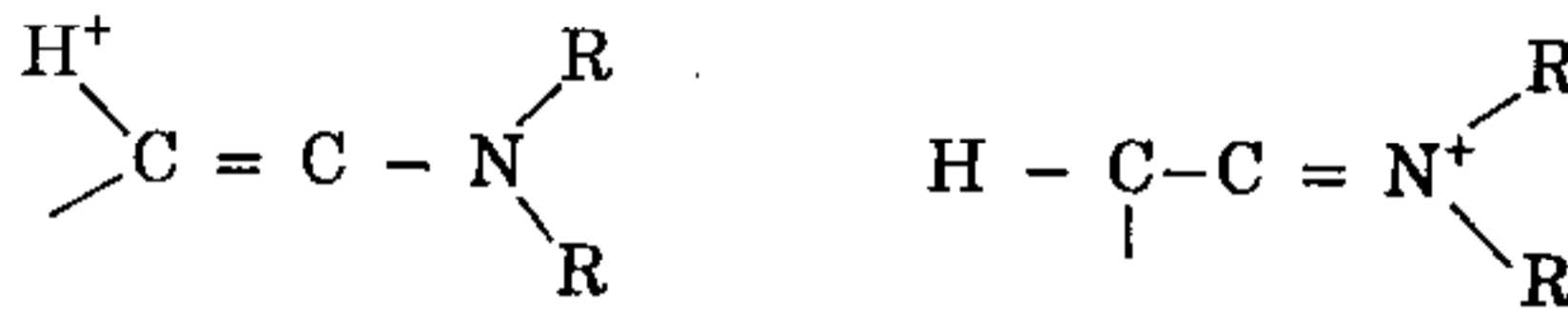


Chỉ có enamin bậc ba không có khả năng đồng phân hóa nên mới có thể tách ra để nghiên cứu và enamin chỉ tồn tại ở dạng bậc ba:

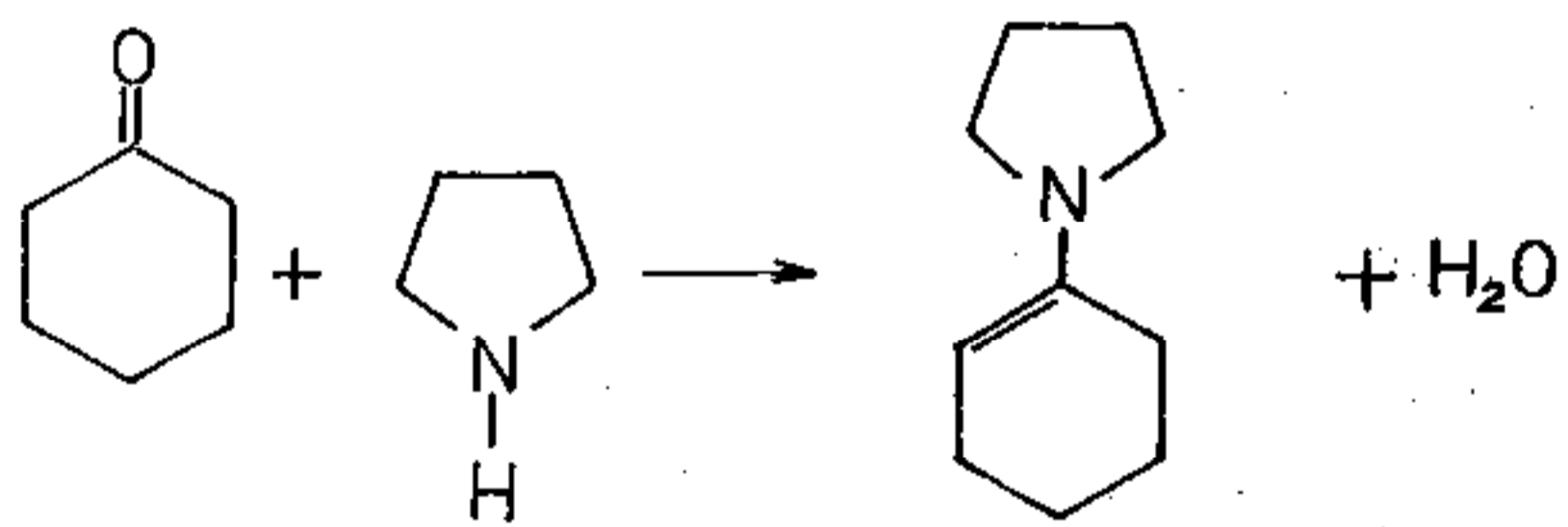


N-N-dimetyl-1-xyclohexenamin

Song các enamin bậc ba trong môi trường axit có cân bằng chuyển mạnh về phía azometyn:

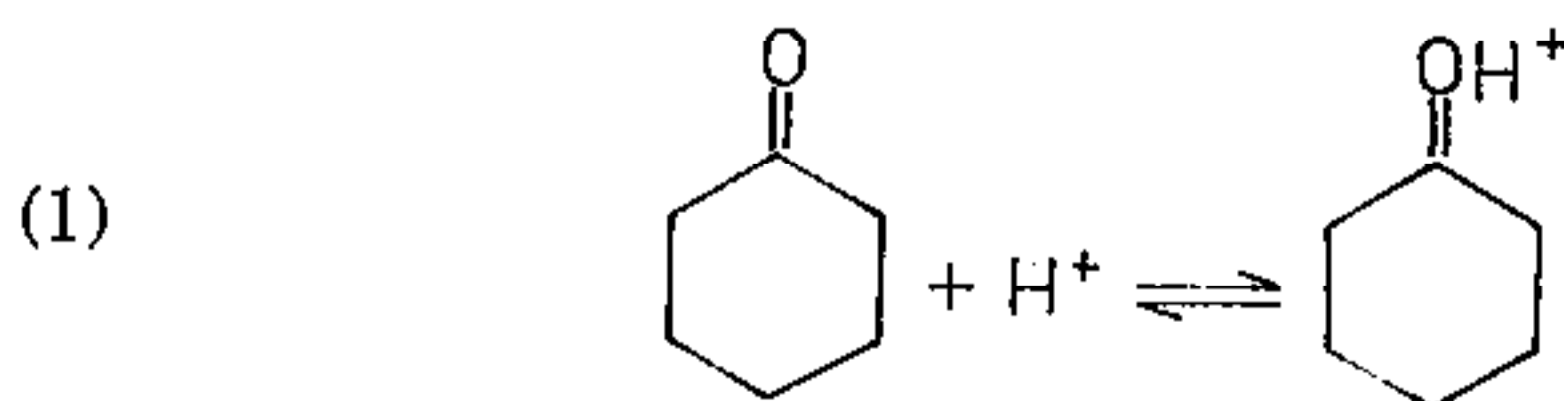


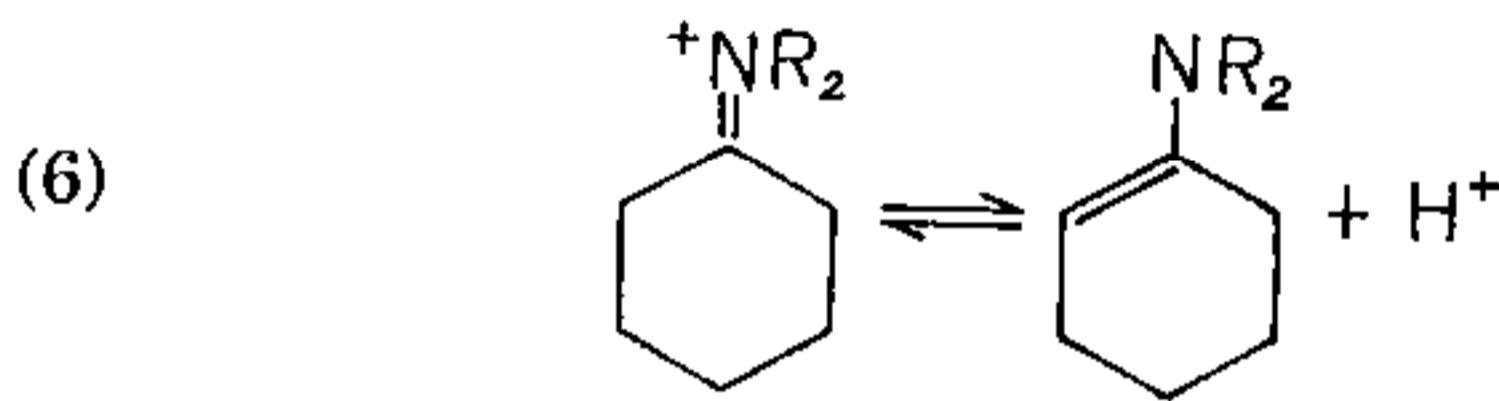
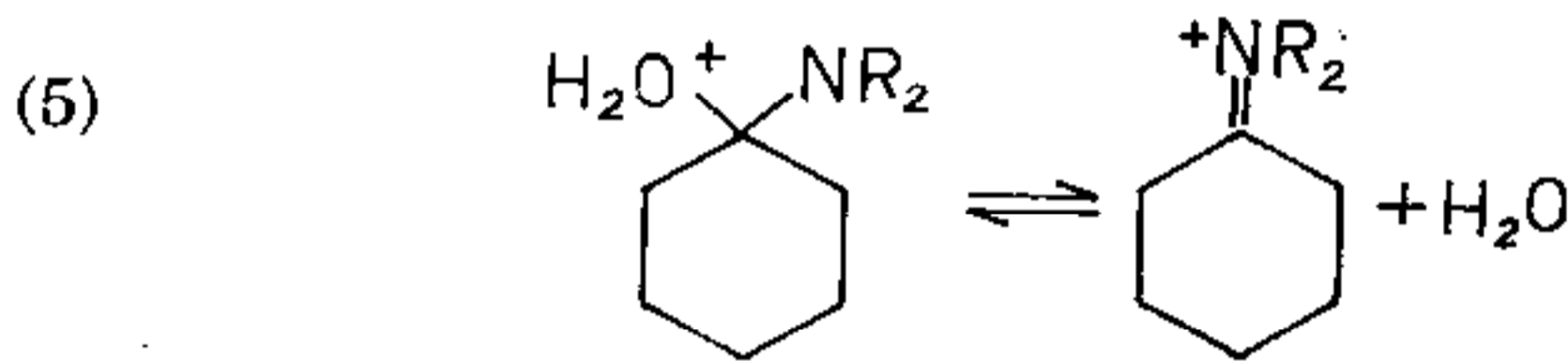
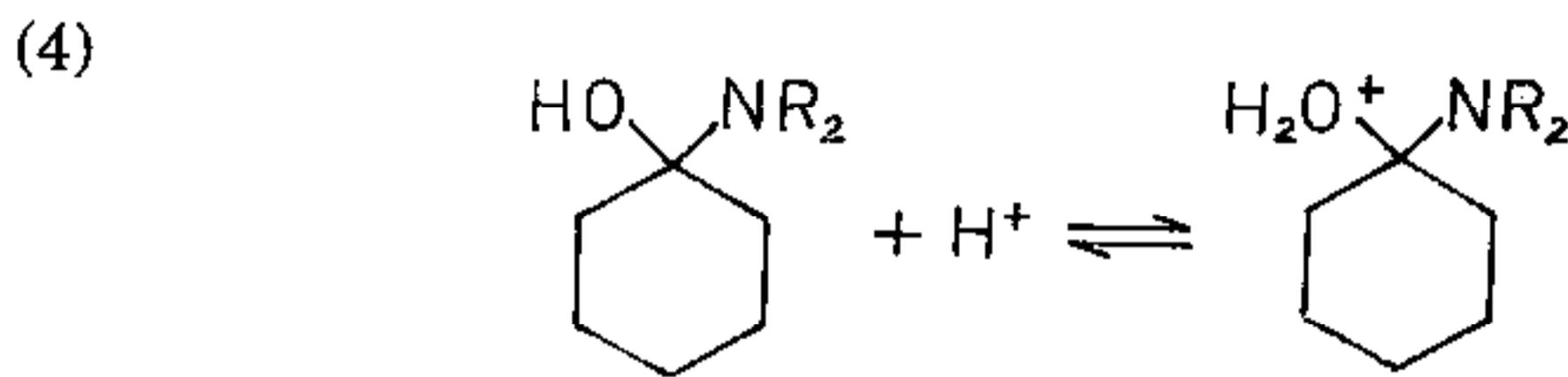
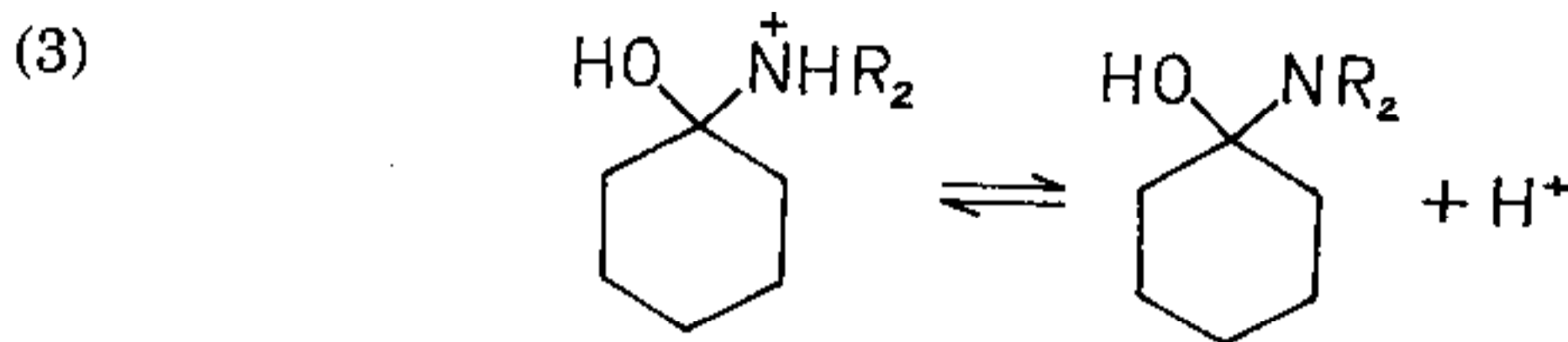
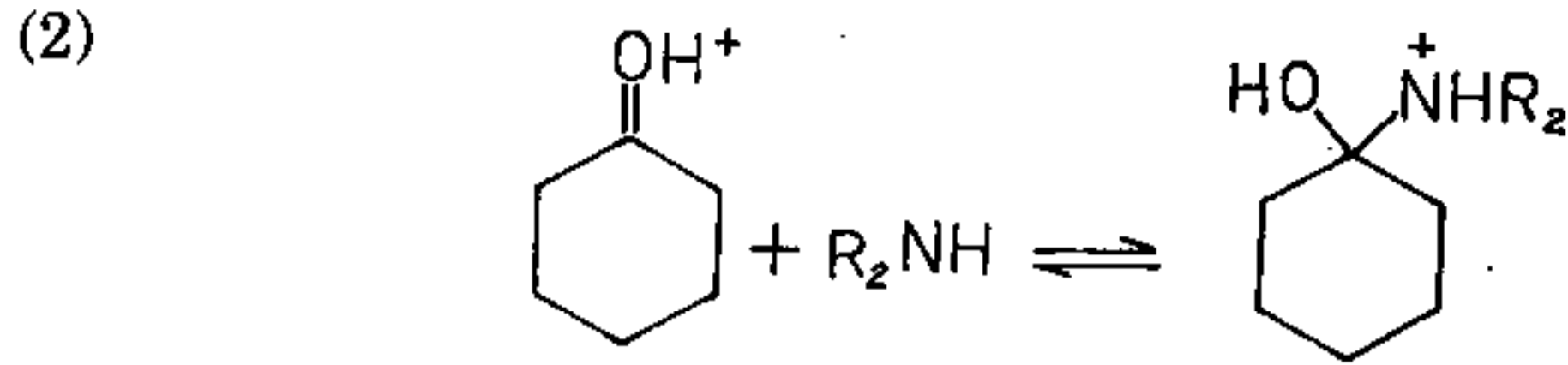
Các enamin này tổng hợp từ amin bậc hai và xeton khi có xúc tác axit hay bazơ:



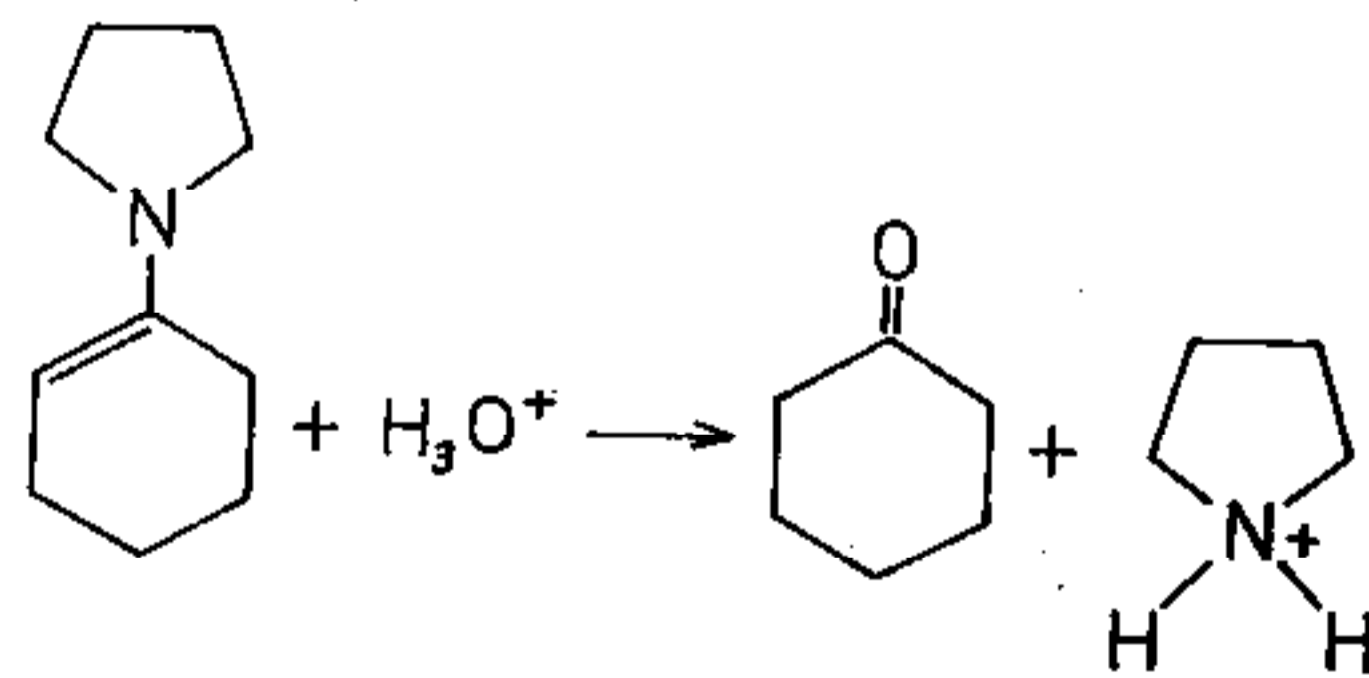
(N-(1-xyclohexenyl)pirolidin

Cơ chế phản ứng giống như cơ chế hình thành imin:

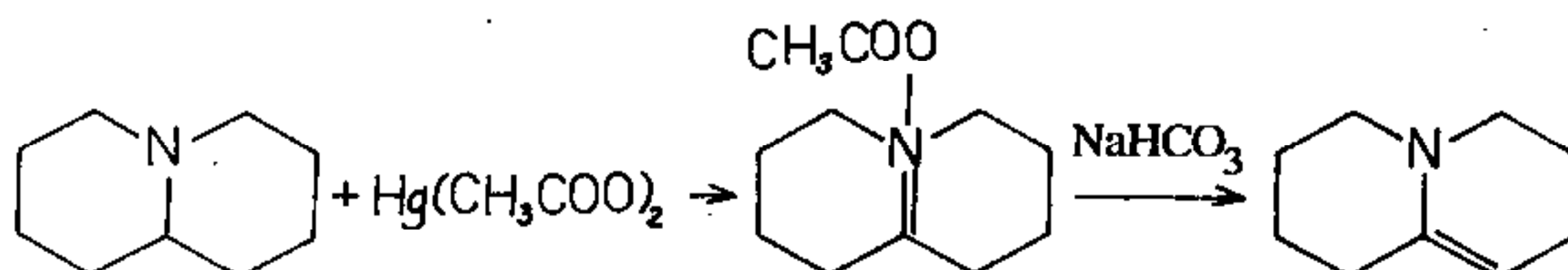




Các enamin tạo thành rất nhạy trong dung dịch axit và dễ chuyển trở lại xeton và amin:

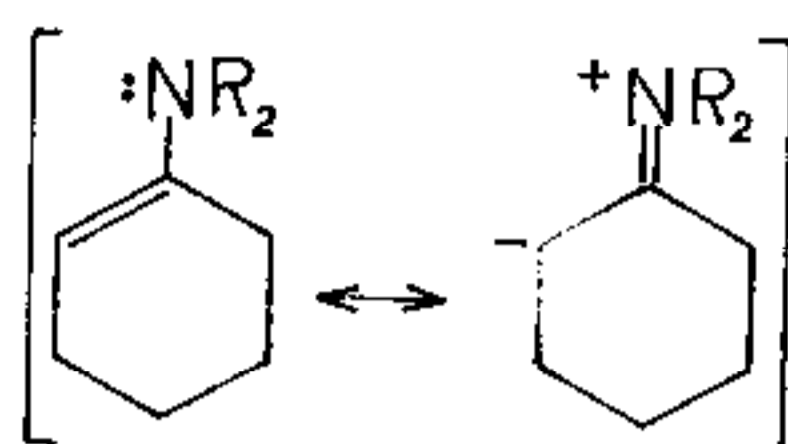


Các enamin cũng có thể tổng hợp bằng cách loại hiđro của amin bậc ba với tác nhân oxi hóa axetat Hg:

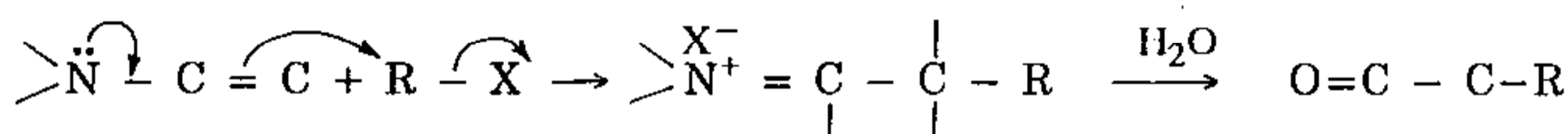


Đặc tính cấu trúc electron của enamin là proton hóa ở C_β mà không phải ở N.

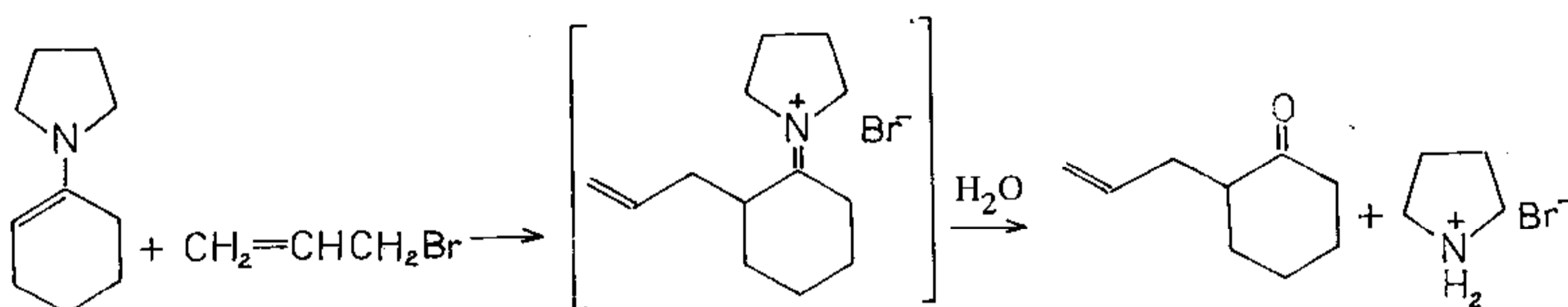
Do đó enamin thường dùng làm chất trung gian cho các phản ứng nucleophin vì cacbon β của liên kết đôi có bản chất nucleophin:



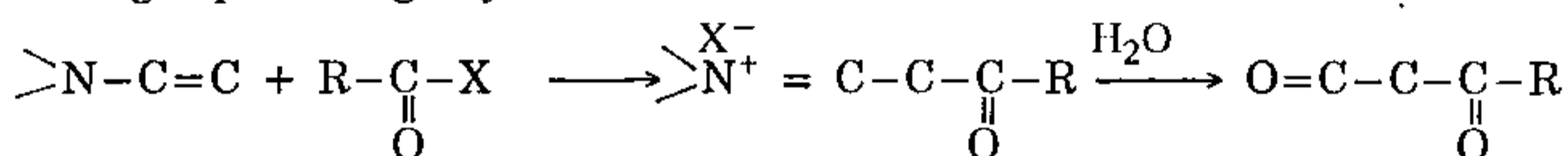
Enamin có tham gia phản ứng ankyl hóa:



Chẳng hạn phản ứng:

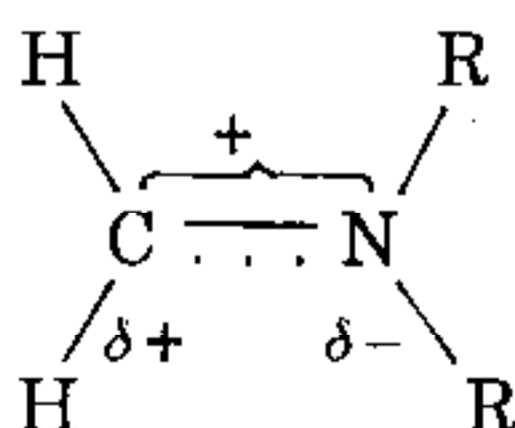


và tham gia phản ứng axyl hóa:



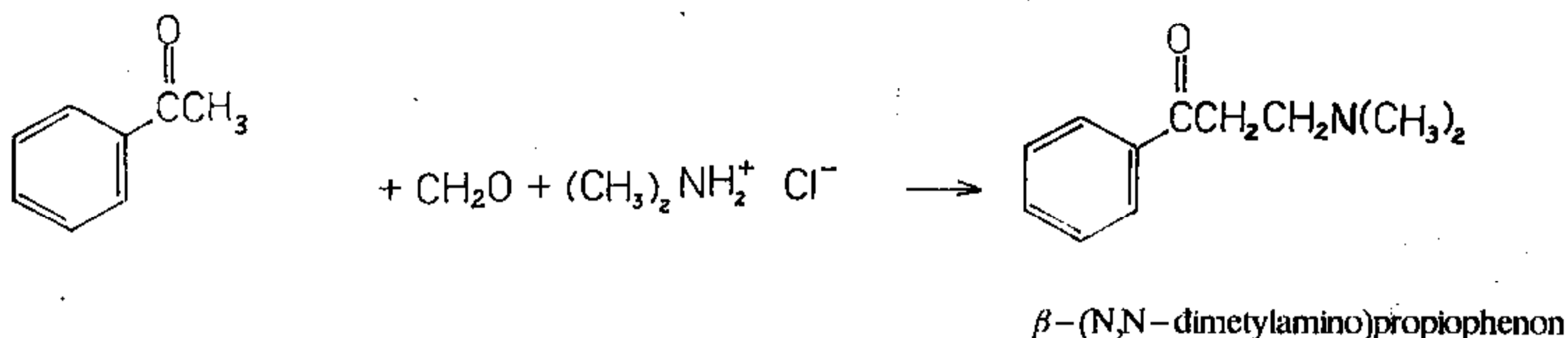
Thực tế, phản ứng phức tạp hơn, do enamin là lưỡng chức, có thể bị tấn công ở N hay ở C_β

Enamin dễ phản ứng với các tác nhân có tính chất electrophin như các anken và ankyn có nhóm thế hút electron hay với hợp chất cacbonyl để tổng hợp các hợp chất vòng. Ion imoni hay azometyn, gần giống như nhóm cacbonyl, là hợp chất trung gian trong nhiều phản ứng hữu cơ tạo thành liên kết C-C mà điển hình là phản ứng Mannich.

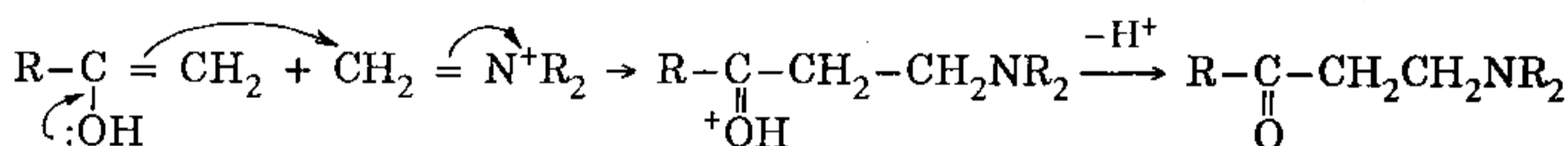
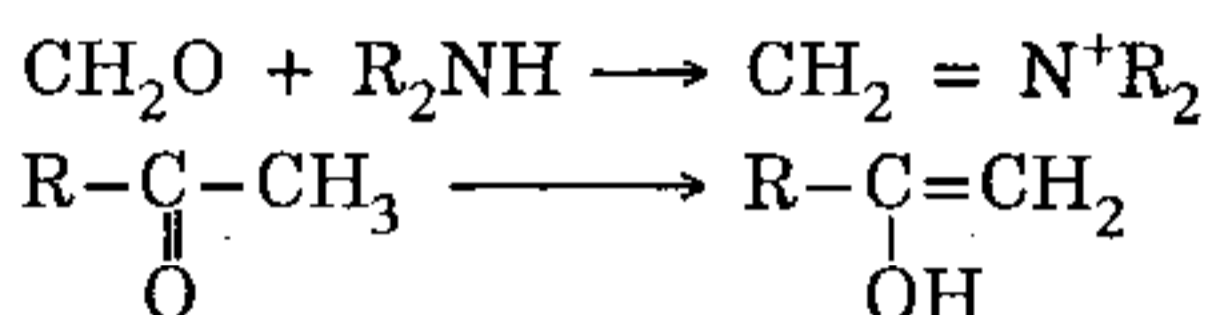


còn gọi là cation Mannich có điện tích dương giải tỏa ở cacbon và nitơ, có tính electrophin, có hoạt tính tương tự như fomandehit, dễ cộng hợp các tác nhân nucleophin như xeton. Phản ứng này tương tự như phản ứng andol hóa xúc tác axit.

Phản ứng Mannich tạo thành β -aminoxeton khi cho ion imoni phản ứng với fomandehit và xeton có H_{α} dễ enol hóa:



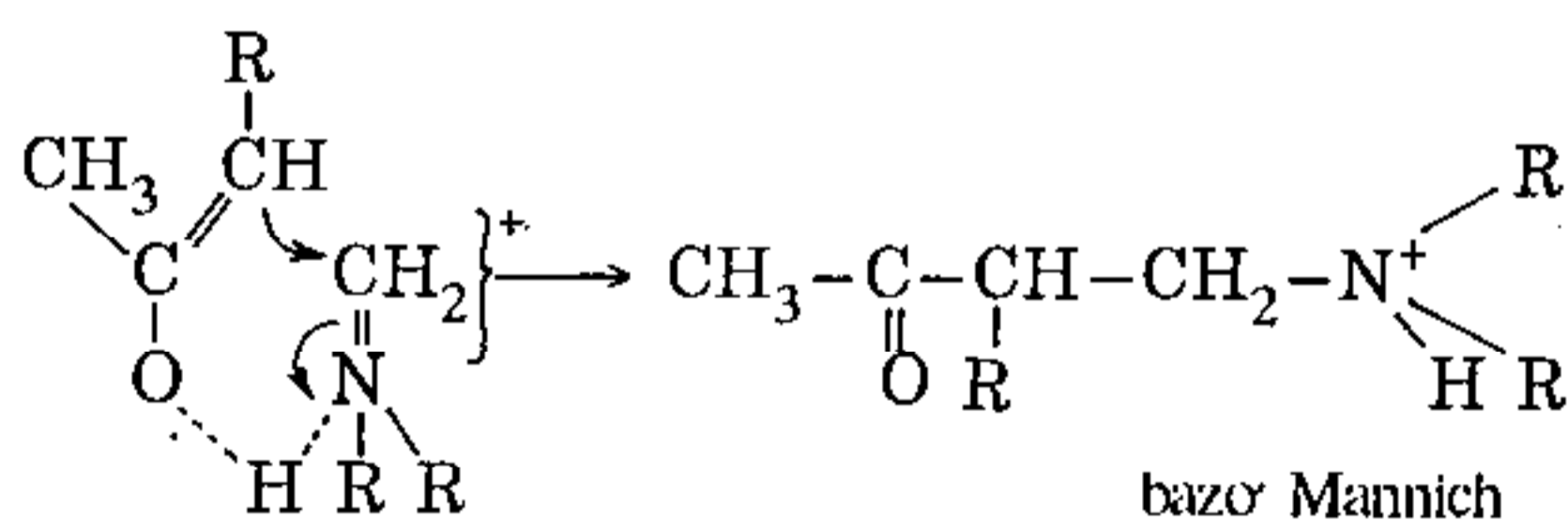
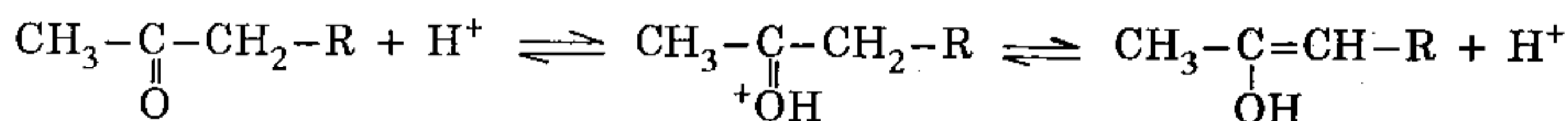
Phản ứng đi qua giai đoạn tạo thành cation imoni phản ứng với enol của xeton:



hoặc ở dạng muối $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{HR}_2$ gọi là bazơ Mannich.

Phản ứng trên có giai đoạn xác định tốc độ là giai đoạn cộng andol. Cation không có dạng sẵn mà điều chế ngay trong phản ứng, thường dùng fomandehit với amin bậc hai, ít dùng amin bậc nhất. Trong điều kiện đó, phản ứng là bậc ba.

Tương tự, metylankylxeton cao cộng hợp trong phản ứng Mannich ở nhóm metylen, không phải nhóm metyl, xuất phát từ dạng enol bền hơn:



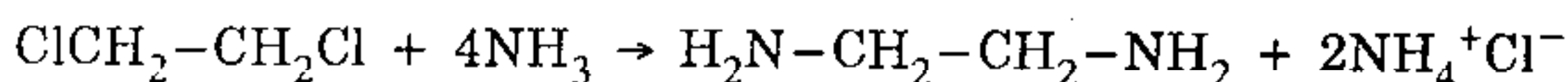
Phản ứng cũng dùng nhiều trong tổng hợp các hợp chất dị vòng.

13.10. DIAMIN

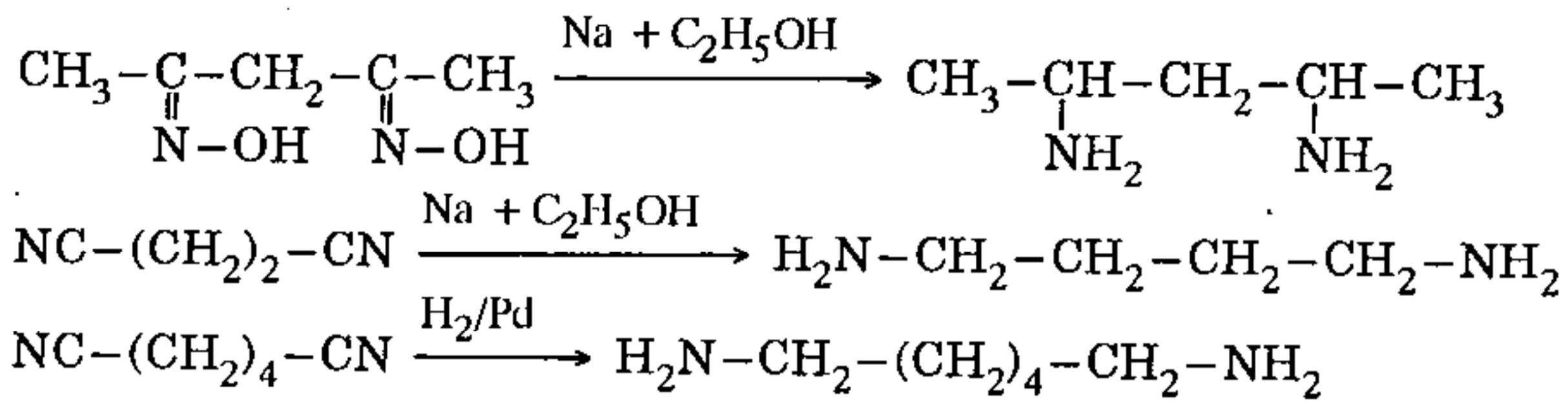
Các diamin béo hay thơm cũng tổng hợp theo các phương pháp tổng hợp các monoamin ở trên.

13.10.1. Phương pháp tổng hợp

Điamin béo đơn giản nhất là etylendiamin - 1,2-diaminoetan - thu được bằng amin hóa dicloetan:



Các diamin béo khác có thể tổng hợp bằng phương pháp khử các dẫn xuất khác, chẳng hạn:

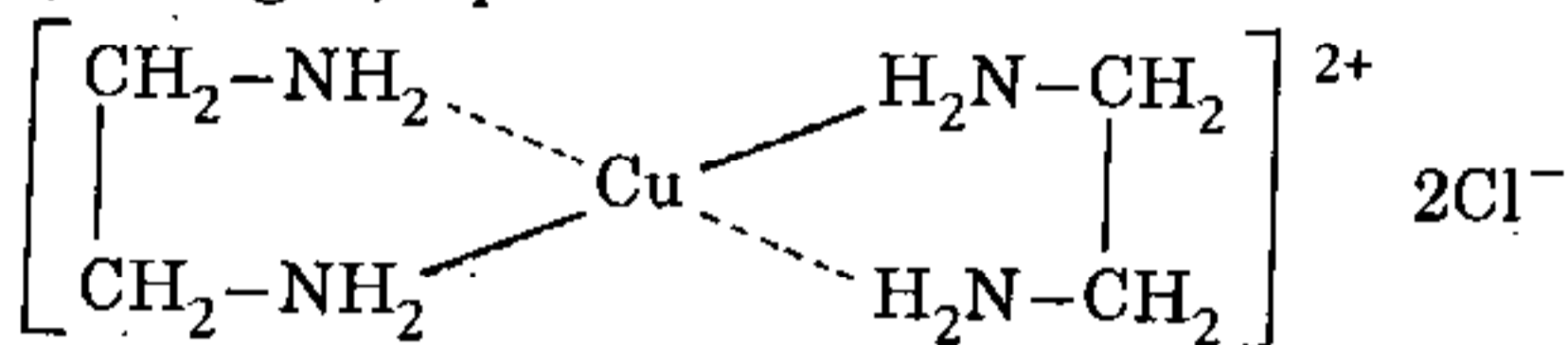


Các diamin thơm tổng hợp bằng khử các hợp chất đinitro.

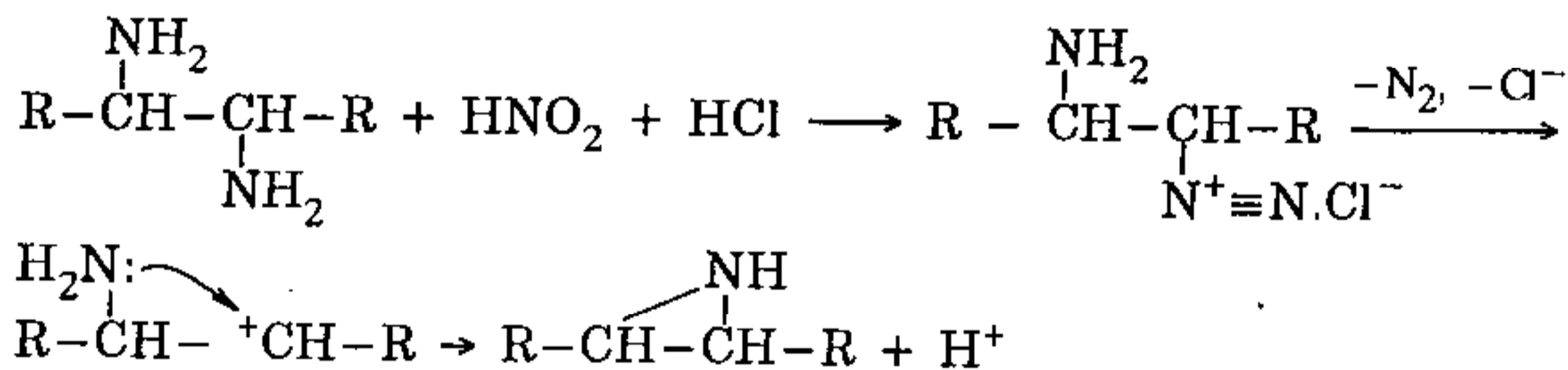
13.10.2. Tính chất

Các diamin có những tính chất riêng của mỗi nhóm amin như hợp chất monoamin ở trên, ở đây chỉ nêu một số tính chất đặc trưng.

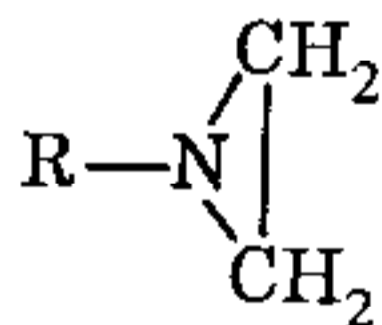
1) Etylendiamin cũng như các 1,2-diamin có khả năng tạo phức với cation kim loại hóa trị hai, chẳng hạn phức:



1,2-Diamin có thể chiếm cấu dạng bền với hai nhóm amin ở cách xa nhau, nhưng khi phản ứng với HNO_2 tạo cation diazoni không bền tương tác ngay với nhóm amin bên cạnh theo hiệu ứng kề (hay hiệu ứng anchime) tạo nên vòng imin:



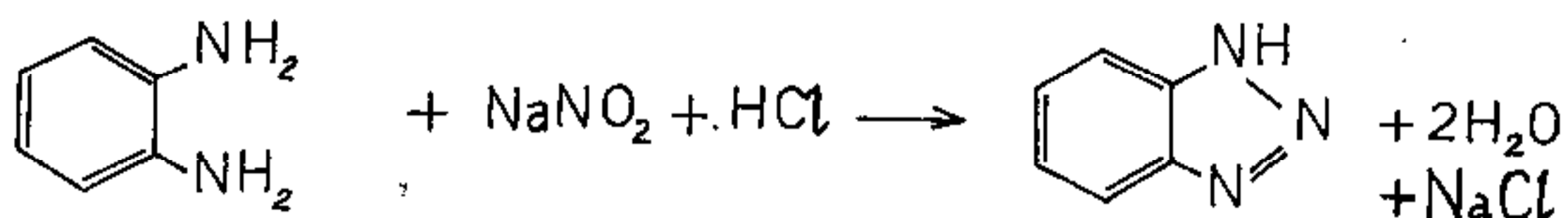
Các imin vòng có tính chất giống như oxit etylen như phản ứng mở vòng..., nhưng khác với oxit etylen là imin vòng còn có H ở N nên có khả năng ankyl hóa cho dẫn xuất loại



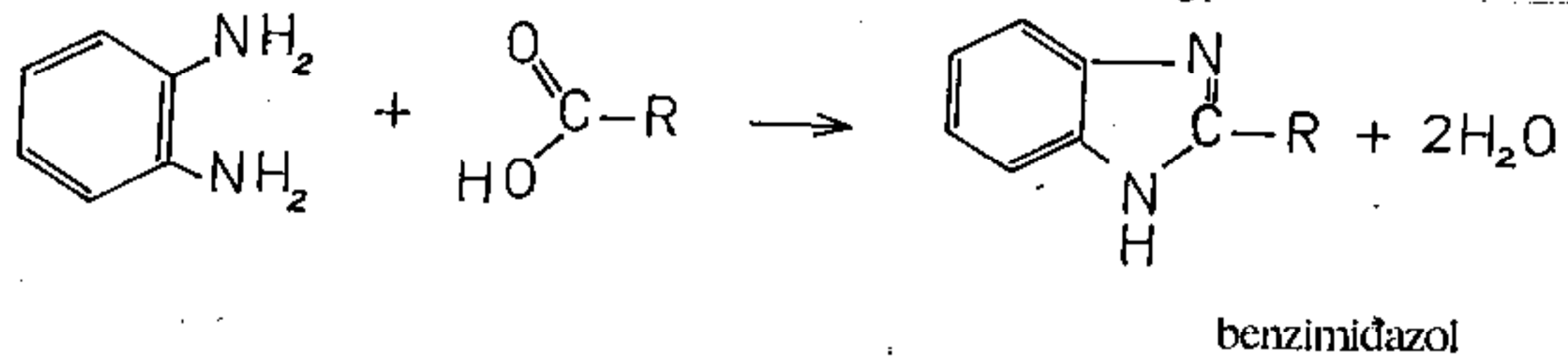
2) Diamin thơm có ba đồng phân: *ortho*-*meta*-, và *para*-phenylendiamin, là chất rắn, tan tốt trong nước và nhanh bị oxi hóa, có nhiều ứng dụng trong công nghiệp.

o-Phenylendiamin có những tính chất điển hình sau:

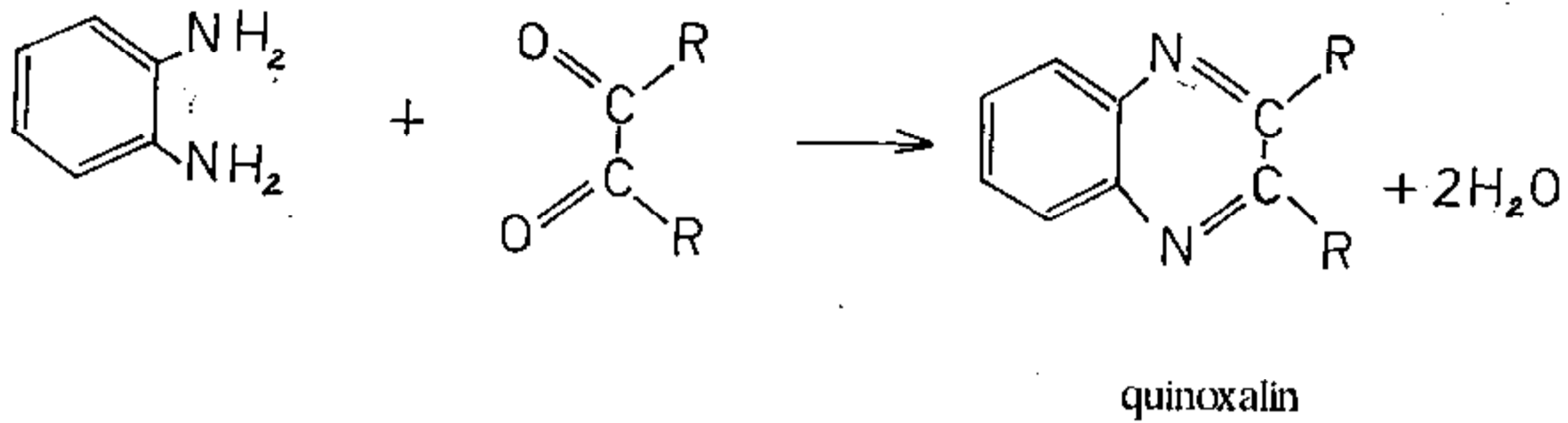
- Tác dụng với axit nitơ cho hợp chất diazo nội phân tử:



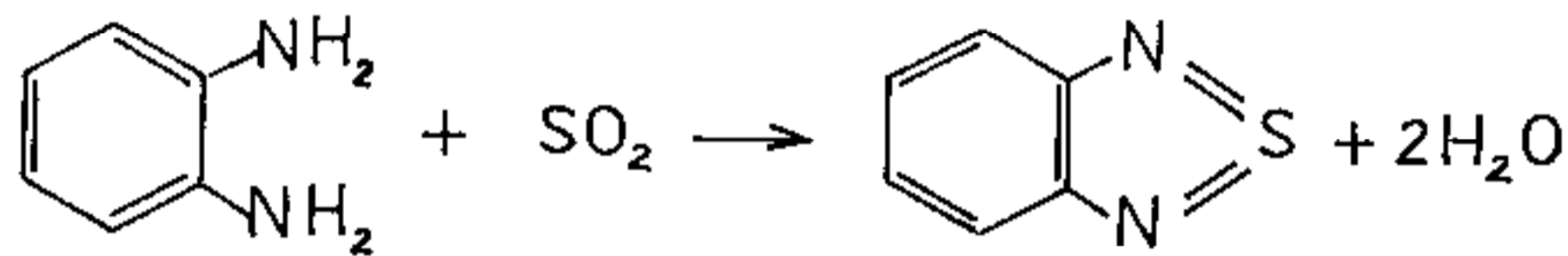
- Phản ứng với axit cacboxylic khi đun nóng cho hợp chất dị vòng:



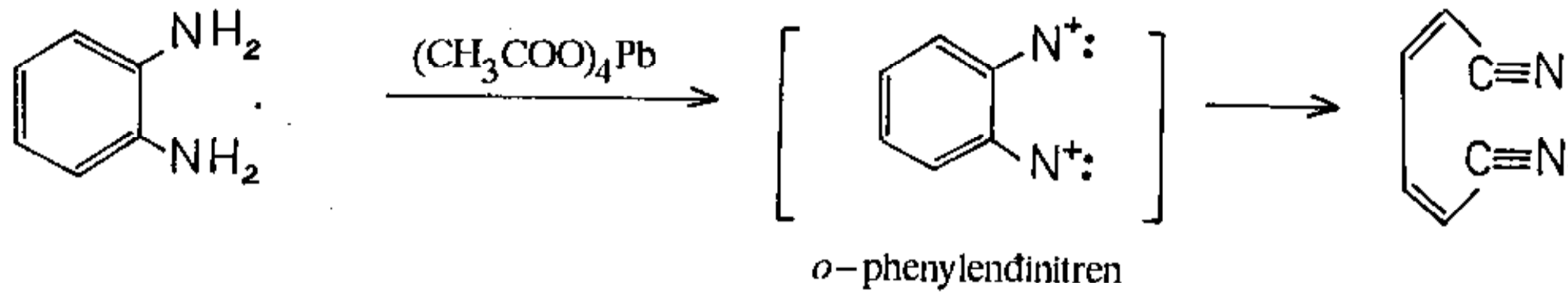
• Phản ứng với α -dixeton:



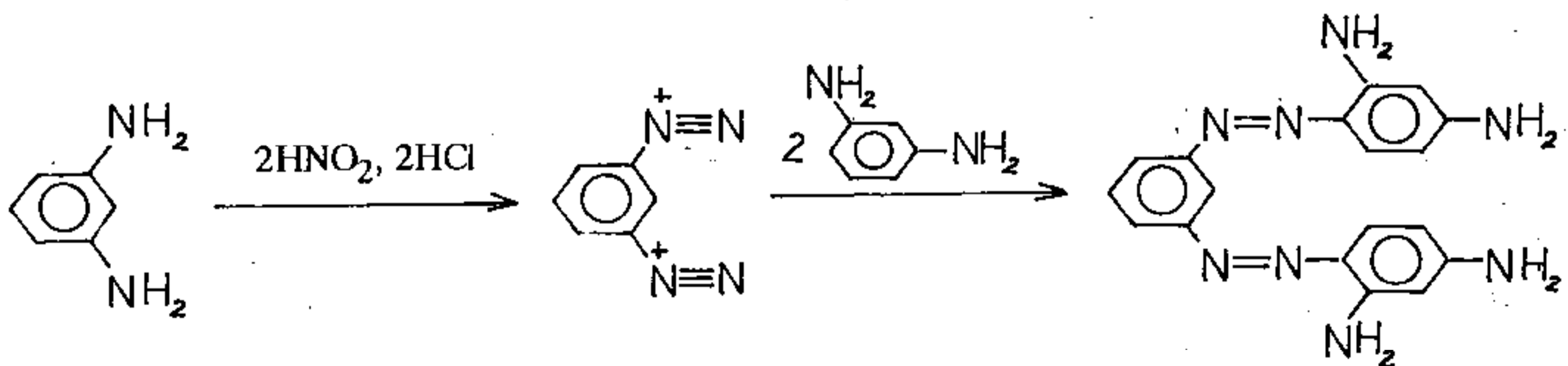
• Phản ứng với SO_2 :



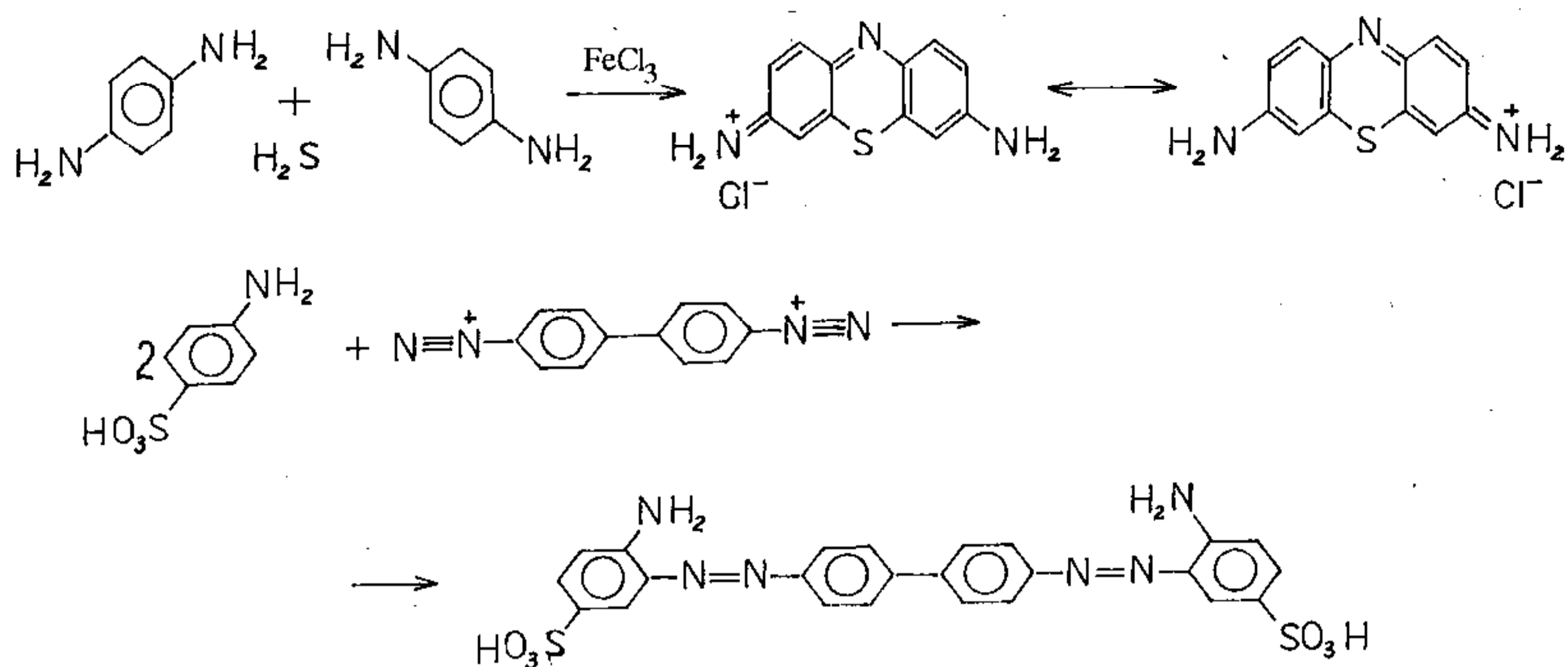
• Phản ứng phân hủy *o*-phenyldiamin tạo thành mucodinitren qua hợp chất đinitren:



m-Phenyldiamin dùng tổng hợp các chất màu loại azo:



Cũng dùng các *p*-phenyldiamin tổng hợp các chất màu tím:



Một số các điamin đơn giản có vai trò quan trọng trong các quá trình sinh học và kỹ thuật. Chẳng hạn, tetrametylendiamin hay còn gọi là putrechin và pentametylendiamin còn gọi là cadaverin tìm thấy trong các sản phẩm phân tích của protit mà thường gọi là các ptomain (từ chữ Hylạp ptoma là xác chết, nên trước kia gọi các chất đó là chất độc của xác chết).

Một lượng lớn điamin, như hexametylendiamin, *p*-phenylendiamin được dùng nhiều trong công nghiệp để sản xuất tơ sợi từ polyme loại polyamit, polyuretan, polycacbamit,...

13.11. CHẤT MÀU

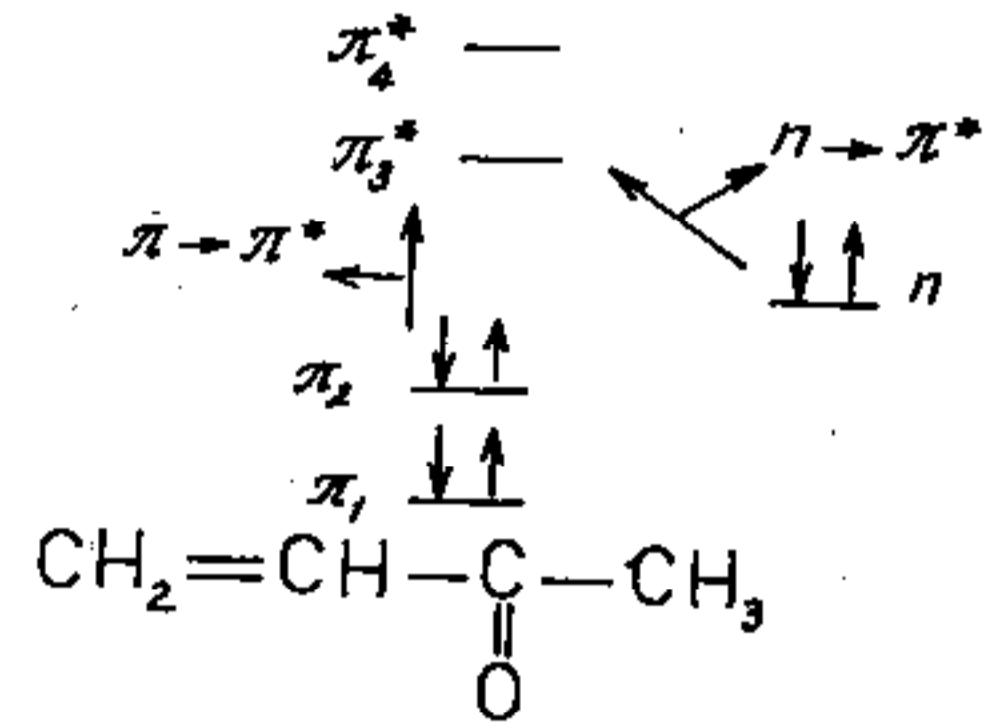
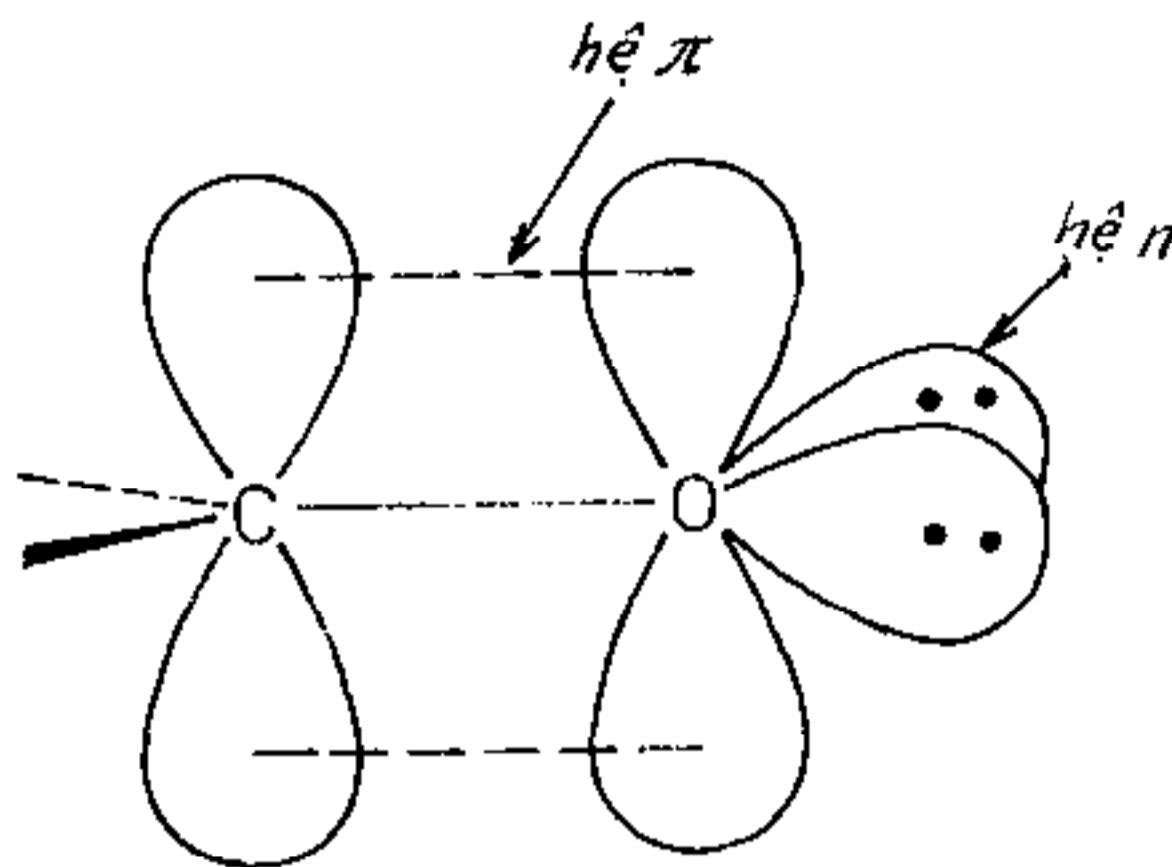
13.11.1. Quan niệm và cấu trúc chất màu

Các phân tử hữu cơ hấp thụ lượng tử của bức xạ vi sóng (khoảng 1 cal/mol) chỉ làm thay đổi trạng thái quay của phân tử, hấp thụ lượng tử ánh sáng trong vùng hồng ngoại (khoảng 3–100kcal/mol) gây ra sự thay đổi năng lượng dao động, còn sự thay đổi năng lượng electron của ánh sáng bởi lượng tử vùng khả kiến. Năng lượng của lượng tử ánh sáng vùng này gây ra sự kích thích electron từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích. Phổ của vùng khả kiến từ 400 nm (tia tím) tới 750 nm (tia đỏ). Năng lượng này không kích thích được electron σ mà chỉ dùng cho electron π , nhất là hệ electron π liên hợp. Sự hấp thụ năng lượng này đã chuyển electron từ obitan liên kết π tới obitan phản liên kết π^* , gọi là sự chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$.

Chẳng hạn, 1,3-butadien có sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ với cường độ hấp thụ $\lambda_{\max} = 217$ nm với sự chuyển mức $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$, trong khi đó 1,3,5-hexatrien có $\lambda_{\max} = 258$ nm, để chuyển $\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$, 1,3,5,7-octatetraen có $\lambda_{\max} = 304$ nm.

			π_6	—
			π_6	—
π_4		—	π_4	↑
π_3	$h\nu$	↓	π_3 ↓ ↑	$h\nu$ ↓
π_2 ↑ ↓	→	↑	π_2 ↓ ↑	→ ↓ ↑
π_1 ↑ ↓	217 nm	↑ ↓	π_1 ↓ ↑	258 nm ↓ ↑

Như vậy, mạch liên hợp càng dài, chiều dài sóng hấp thụ càng lớn.

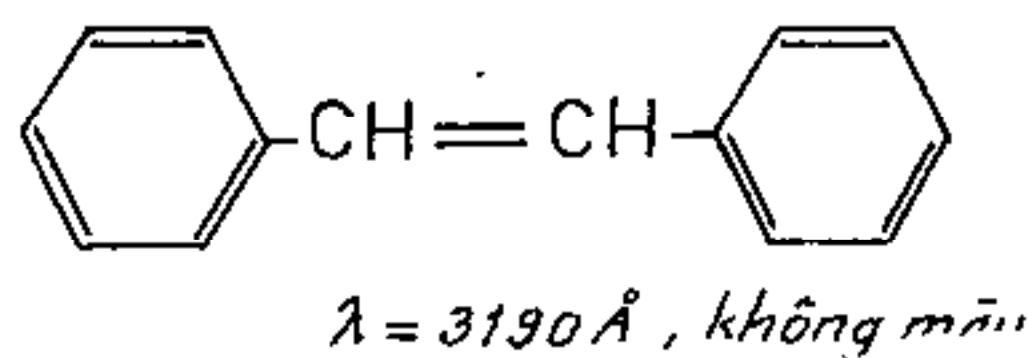


Hình 13.12. Cấu trúc metylvinylxeton

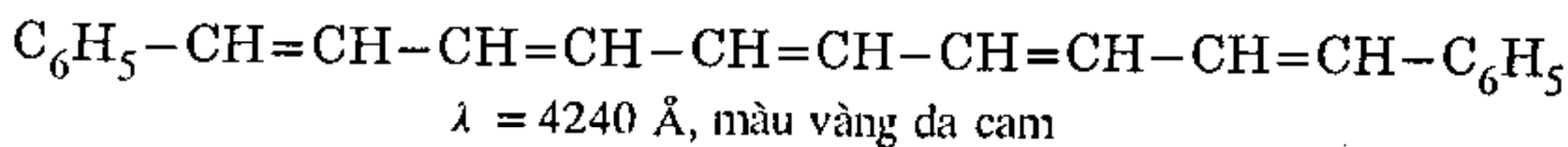
Chẳng hạn, như *trans*- β -caroten có 11 nối đôi trong hệ liên hợp có hai sóng hấp thụ dài 483 nm và 453 nm nằm trong vùng khả kiến tương ứng với ánh sáng xanh tới xanh lá cây. Ánh sáng của màu này bị chất hấp thụ, β -caroten xuất hiện màu vàng tới da cam trong dung dịch. *cis*- β -caroten cũng có những pic hấp thụ tương tự nhưng cường độ yếu hơn. Cặp electron *n* tập trung trong vùng không gian khác với electron π , sự chuyển $n \rightarrow \pi^*$ đòi hỏi năng lượng thấp hơn, nghĩa là sóng có chiều dài sóng dài hơn. Chẳng hạn trong metylvinylxeton có cấu trúc và chuyển mức như ở hình 13.12.

Tất cả những hợp chất có màu cần có cấu trúc có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến 400–750 nm. Màu của chất phụ thuộc vào chiều dài sóng mà chất phản xạ lại gọi là màu phụ, màu của ánh sáng hấp thụ của chất gọi là màu chỉ thị.

Như vậy, màu của hợp chất hữu cơ biểu hiện ở tính chất của hệ cấu trúc π có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng ánh sáng thấy. Chẳng hạn, styloben hấp thụ ở 3190Å là chất không có màu:



khi tăng số liên kết đôi:



Bảng 13.5. Màu và chiều dài sóng ánh sáng

Chiều dài sóng, nm	Màu	Màu phụ
400–430	tím	lá cây – vàng
430–480	xanh	vàng
480–490	lá cây – xanh	da cam
490–510	xanh – lá cây	đỏ
510–530	lá cây	đỏ tía
530–570	vàng – lá cây	tím
570–580	vàng	xanh
580–600	da cam	lá cây – xanh
600–680	đỏ	xanh – lá cây
680–750	đỏ tía	lá cây

Khi tăng số liên kết π , tăng hệ liên hợp, năng lượng cơ bản và kích thích đều giảm nhưng sự khác nhau giữa năng lượng kích thích và cơ bản giảm, do đó λ chuyển về phía sóng dài hơn. Các nhóm thế hút và cho electron cũng ảnh hưởng tới sự liên hợp và sự chuyển dịch electron mà hợp lý là một đầu mạch có nhóm cho electron và đầu kia có nhóm hút electron. Các nhóm này không những kéo dài mạch liên hợp mà còn liên quan tới sự không ổn định của electron trong quang phổ hấp thụ.

Các nhóm này gọi là các nhóm trợ màu (auxochrom). Những nhóm thế làm chuyển dịch sóng hấp thụ về phía sóng dài hơn gây ra hiện tượng thắm màu gọi là bathochrom, còn làm chuyển về phía sóng ngắn hơn làm nhạt màu gọi là hypsochrom.

Một chất có màu chỉ hấp thụ một số tia sáng có chiều dài sóng xác định và phản xạ lại những tia sáng còn lại, nghĩa là chất có màu hấp thụ và phản xạ lại những sóng điện từ có chiều dài sóng xác định mà mắt người chỉ cảm nhận được những tia sáng do chất màu phản xạ lại nằm trong vùng nhìn thấy nên dưới mắt ta vật đó có màu.

Sự cảm nhận màu sắc là một quá trình sinh lý và tâm lý liên tục và phức tạp khi ánh sáng rơi vào đồng tử mắt. Một vật có màu trắng khi vật đó phản xạ lại tất cả các bức xạ điện từ. Một vật có màu đen khi vật đó hấp thụ tất cả các sóng điện từ. Một vật có màu khi vật đó hấp thụ một phần ánh sáng trắng và phản xạ lại những phần không hấp thụ và mắt người cảm thụ được phần bức xạ mà vật phản xạ lại. Các màu khác nhau là do chất màu hấp thụ và phản xạ ánh sáng khác nhau và cũng có thể do khả năng cảm thụ của mắt người khác nhau nên có thể nói màu sắc là một hiện tượng chủ quan.

13.11.2. Chất màu tự nhiên

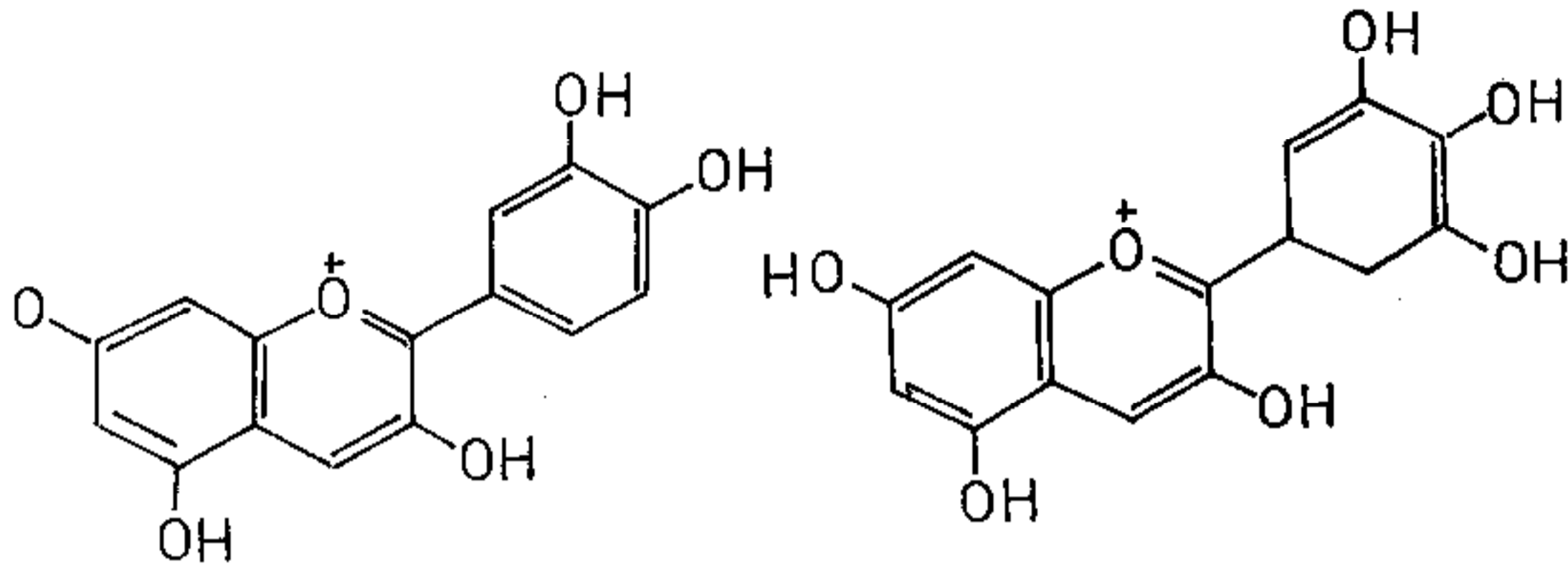
Chất màu tự nhiên có trong thực vật và động vật, nhưng chủ yếu ở thực vật hình thành trong quá trình quang tổng hợp sinh học.

Anthoxyanin gây ra màu đỏ của các chồi non hay nấm, màu đỏ tía của lá mùa thu do các chlorophin xanh phân hủy vì mùa đông tới gần. Chất màu này phụ thuộc vào pH của môi trường; chẳng hạn, hoa đại xanh trên đồng và hoa hồng đỏ đều cùng có một loại anthoxyanin và xyanin như nhau nhưng màu xanh là do tồn tại ở dạng muối kali.

Anthoxyanin có trong thực vật ở dạng glucozit gọi là anthoxyanidin, bị thủy phân cho anthoxyanin.

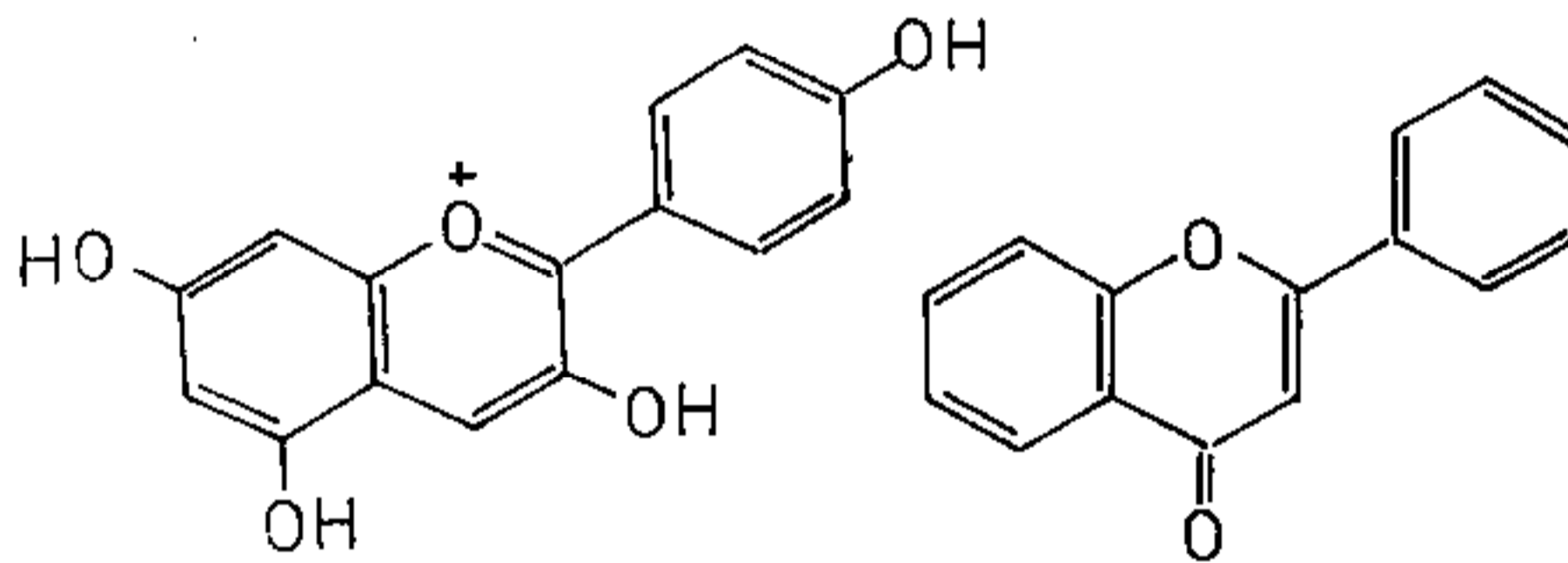
Có ba loại anthoxyanin quan trọng: xyanidin (hoa đỏ thắm đến xanh–đỏ, như anh đào,

man viêt quất), pelargonidin (hoa phong lữ, pelargonium) và delphinidin (hoa bướm, quả nho, delphinium). Ngoài ra có cấu trúc tương tự là flavon ở dạng glucozit ở vị trí 3 và 5:



xyanidin

pelargonidin

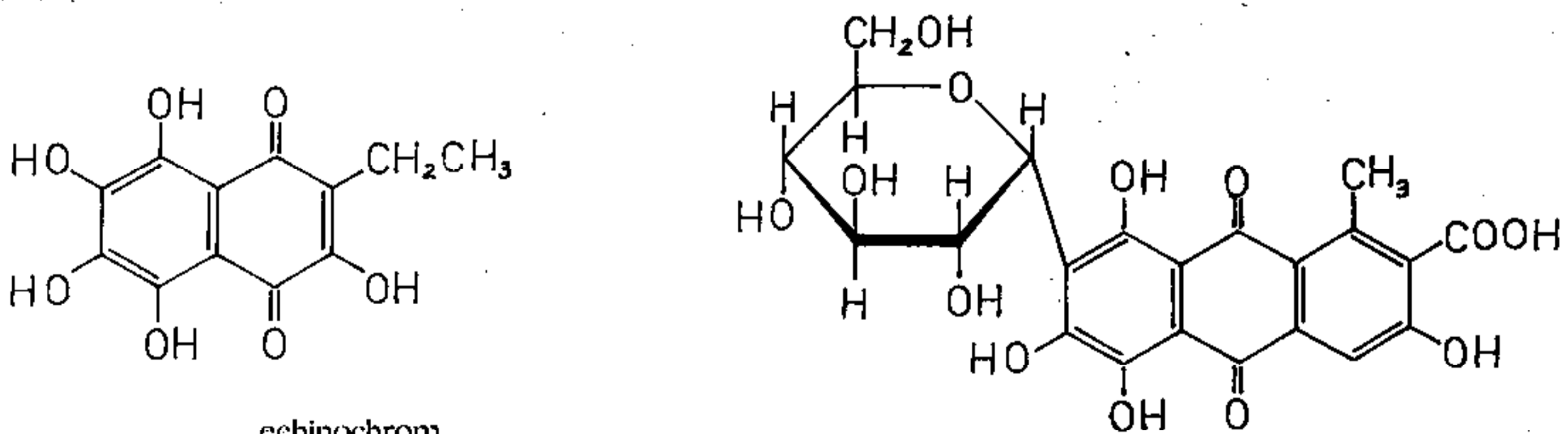


delphinidin

flavon

Naphtoquinon và antraquinon có trong thế giới động vật và thực vật. Chẳng hạn, echinochrom là polyhidroxynaphtoquinin là sắc tố đỏ trong loài nhím biển.

Cocus cacti L dùng làm chất màu trong thực phẩm, mỹ phẩm và sắc tố, thành phần chính là axit carminic:

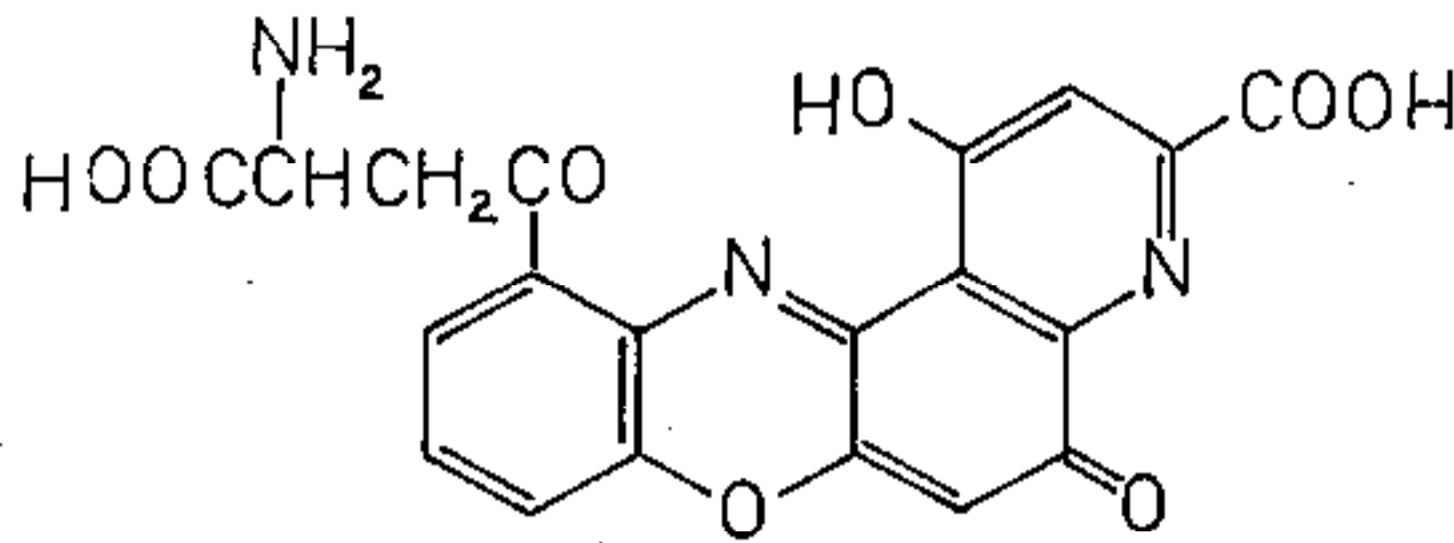


echinochrom

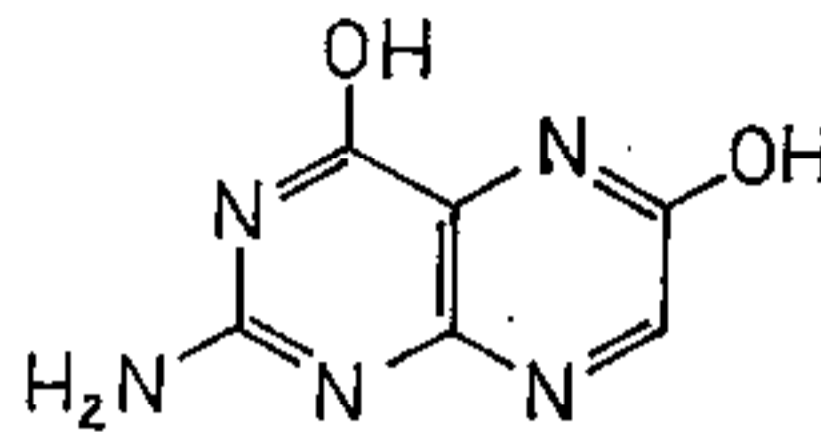
axit carminic

Melamin là dẫn xuất quinoit phức tạp từ sự oxi hóa và polyne hóa của tyrosin. Melamin tìm thấy trong lông vũ, tóc, nước mực của loài mực, da của người trừ loài bạch tạng và cũng là sự thay đổi màu da.

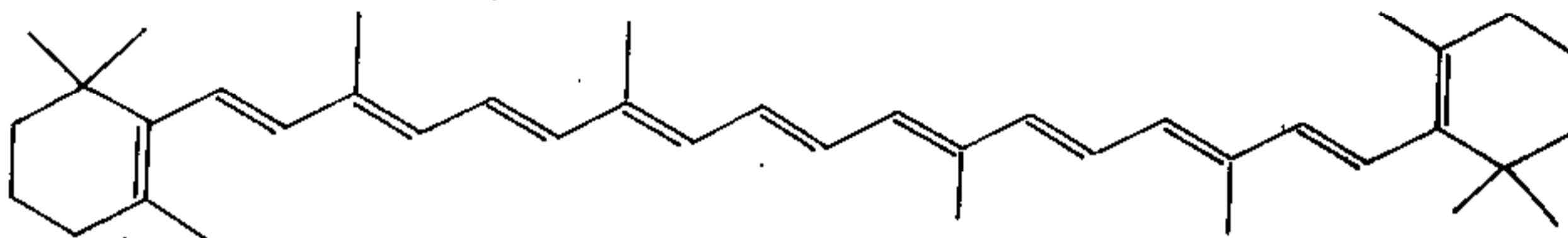
Loại sắc tố khác là ommochrom (xanthommatin là sắc tố vàng từ mắt côn trùng), pterin (xanthopterin – sắc tố vàng của cánh bướm), prophirin (như hemin, chlorophyl) và indigoit (indigotin hay indigo tìm thấy ở dạng glucozit của nhiều loại cây làm thuốc nhuộm màu xanh:



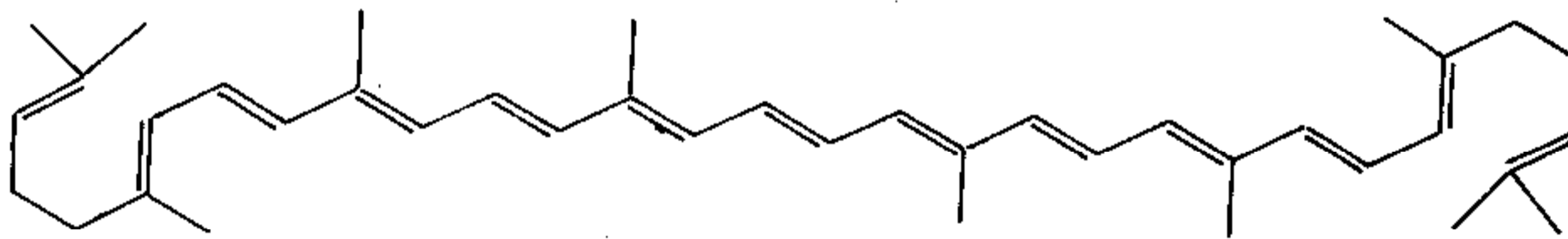
xanthommatin



xanthopterin



β -caroten

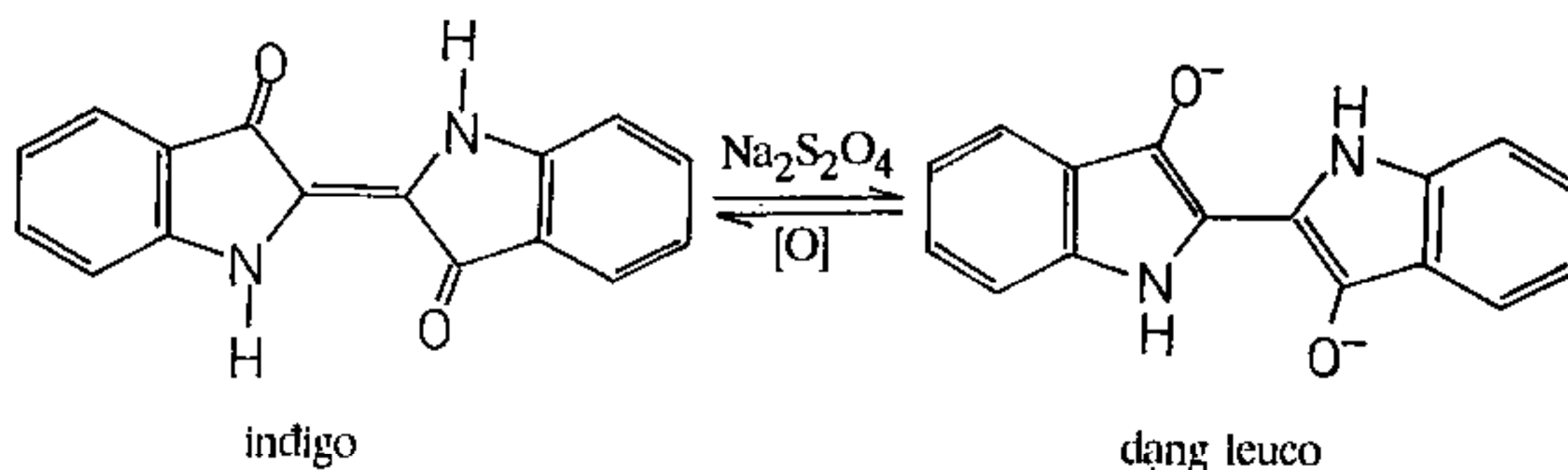


lycopen

13.11.3. Phẩm nhuộm

Phẩm nhuộm là chất màu được gắn vào sợi, có thể là tự nhiên hay tổng hợp. Hiện nay chủ yếu là phẩm nhuộm tổng hợp với các loại sau đây.

Phẩm nhuộm chàm như indigo là chất màu xanh không tan đã biết từ lâu. Huyền phù hơi nóng của indigo với các chất khác để lên men trong vài ngày sẽ chuyển thành hợp chất có màu tan là dạng leuco do bị khử. Nhúng vật liệu nhuộm vào dung dịch này rồi hong khô trong không khí để oxi hóa lại dạng leuco:

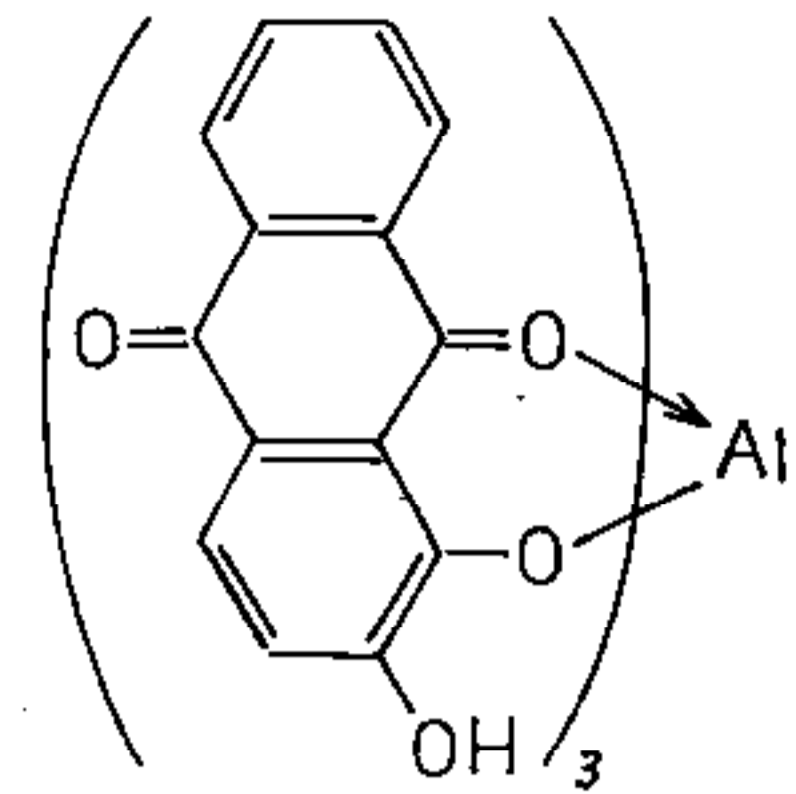


indigo

dạng leuco

Indigo ngày nay đã tổng hợp nhân tạo được và khử tới dạng leuco bằng hidrosunfit natri và oxi hóa lại bằng phơi trong không khí hay dùng chất oxi hóa như peborat natri.

Phẩm nhuộm cầm màu được dùng với chất gắn màu, thường dùng muối kim loại ở dạng phức không tan hay dạng hồ với phẩm nhuộm. Phẩm nhuộm dùng nhuộm sợi đã được xử lý trước bằng muối kim loại. Chẳng hạn chiết từ rễ cây thiên nhiên thu được phẩm nhuộm với chất gắn màu là muối nhôm tạo nên màu đỏ mào gà. Dùng muối kim loại khác cho màu khác. Phẩm nhuộm loại này là alizarin đã phối hợp với muối nhôm (xem hình bên).



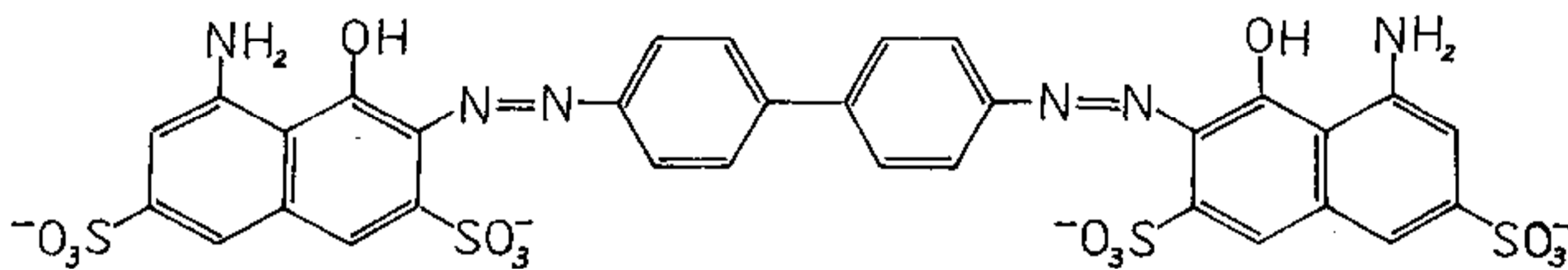
alizarin với chất gắn màu Al^{2+}

Phẩm nhuộm trực tiếp dùng để nhuộm sợi trực tiếp là nhuộm từ dung dịch nước. Quá trình này chủ yếu dùng cho len và tơ lụa.

Các sợi là proteit có nhóm axit hay bazơ có thể tương tác với phẩm nhuộm axit hay bazơ. Chẳng hạn mauve là phẩm nhuộm bazơ có thể tạo cặp ion với trung tâm axit của sợi. Tương tự như loại này có benzopurpurin 4B có nhóm sunfat có thể cặp ion với trung tâm cationit của sợi.

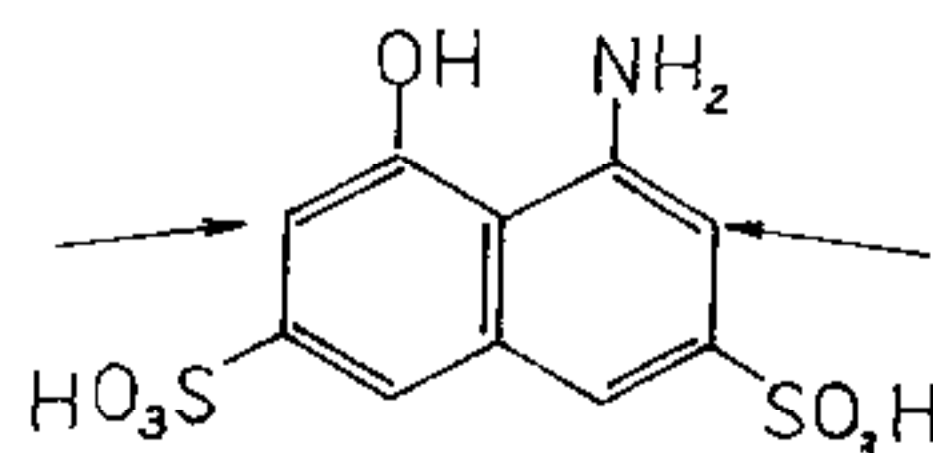
Phẩm nhuộm khuếch tán là phương pháp sử dụng sự khuếch tán trong nước của phẩm nhuộm đã nghiền nhỏ hay huyền phù, tạo nên dung dịch rắn của phẩm nhuộm với sợi. Phẩm nhuộm này dùng cho sợi polyeste tổng hợp. Các sợi này không có tính axit hay bazơ nên có thể nhuộm trực tiếp. Phương pháp này có ít nhiều hạn chế.

Về mặt cấu trúc, các phẩm nhuộm được phân loại trên cơ sở cấu trúc hóa học, thường có nhóm chức, gọi là nhóm mang màu – chromopho, có sự chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ hay $\pi \rightarrow \pi^*$ hay cả hai, gây ra tính có màu. Chẳng hạn như nhóm azo $-N=N-$ trong hợp chất azo, nhóm cacbonyl trong quinon, mạch liên hợp π dài. Phẩm nhuộm azo có hàng nghìn chất. Chẳng hạn, loại xanh 2B tổng hợp từ benzidin với H-axit (axit 8-amino-1-naphtol-3,6-disunfonic) trong dung dịch kiềm:



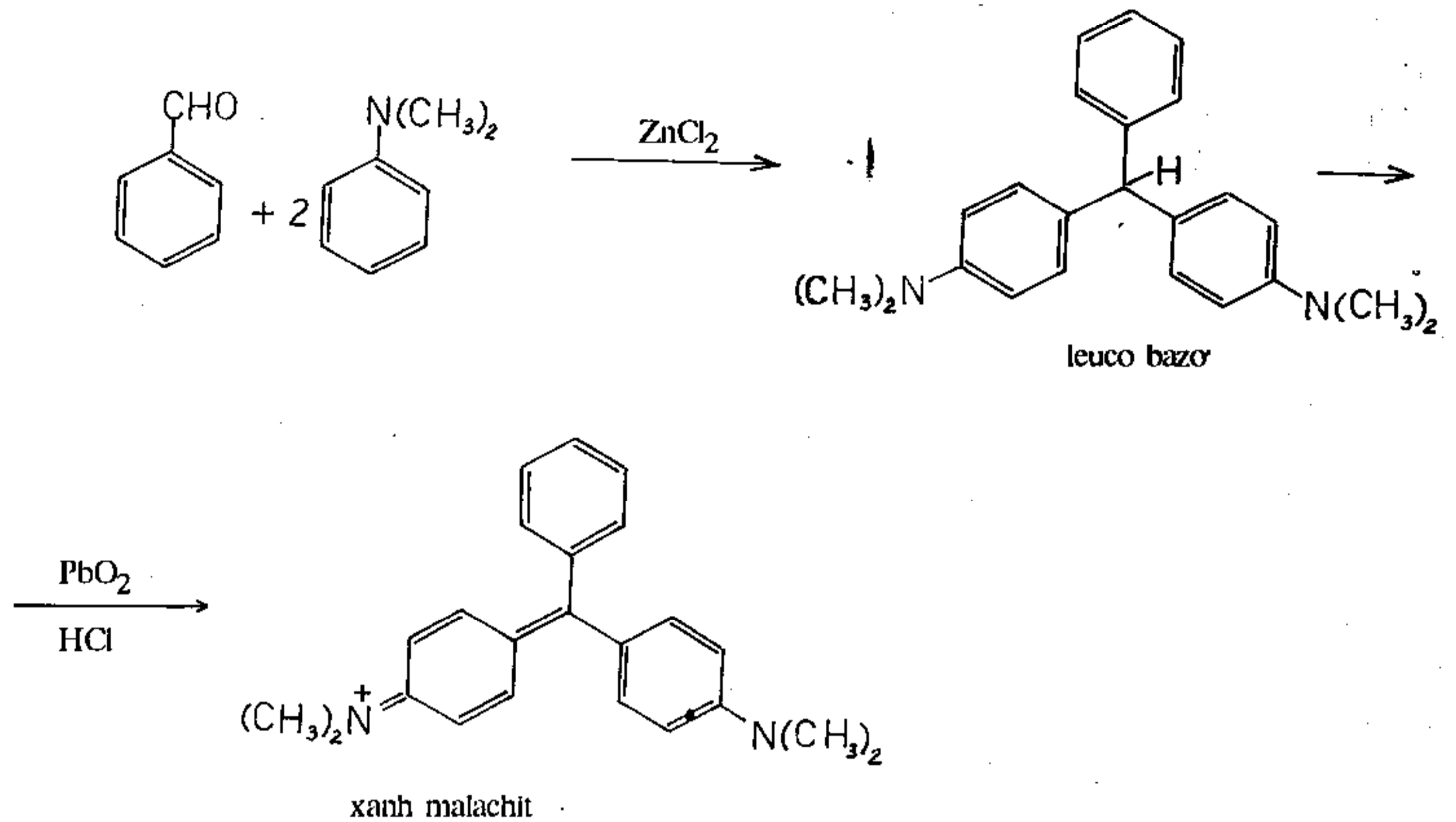
xanh 2B

kết hợp của bazơ

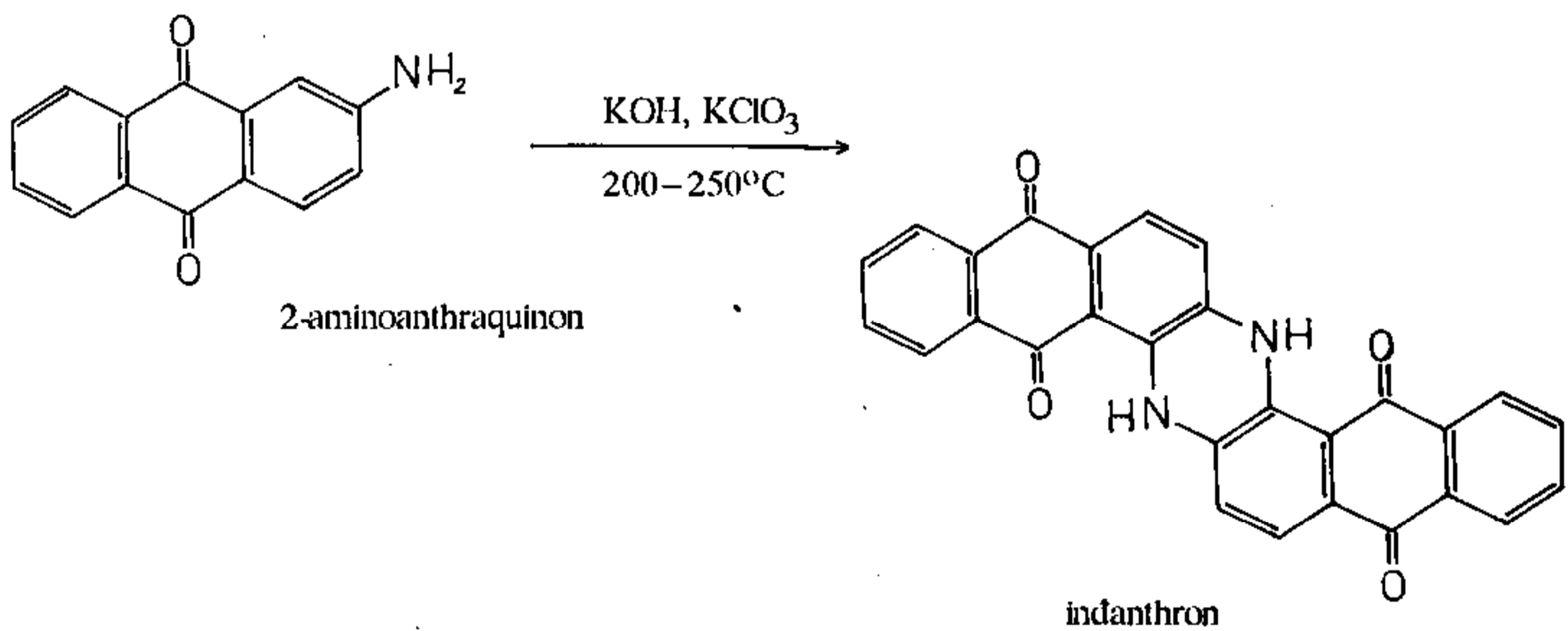


kết hợp của axit

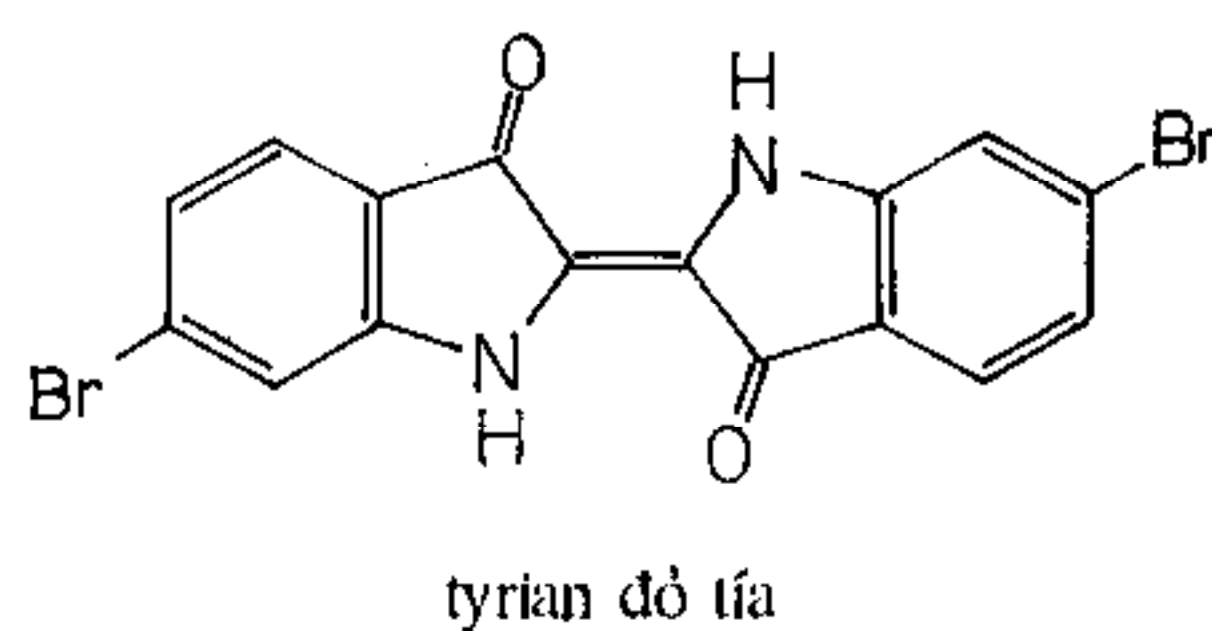
Phẩm nhuộm triphenylmetan là dẫn xuất của cation triphenylmetyl, dùng cho len, tơ lụa và sợi bông với chất gắn màu, Điển hình là xanh malachit:



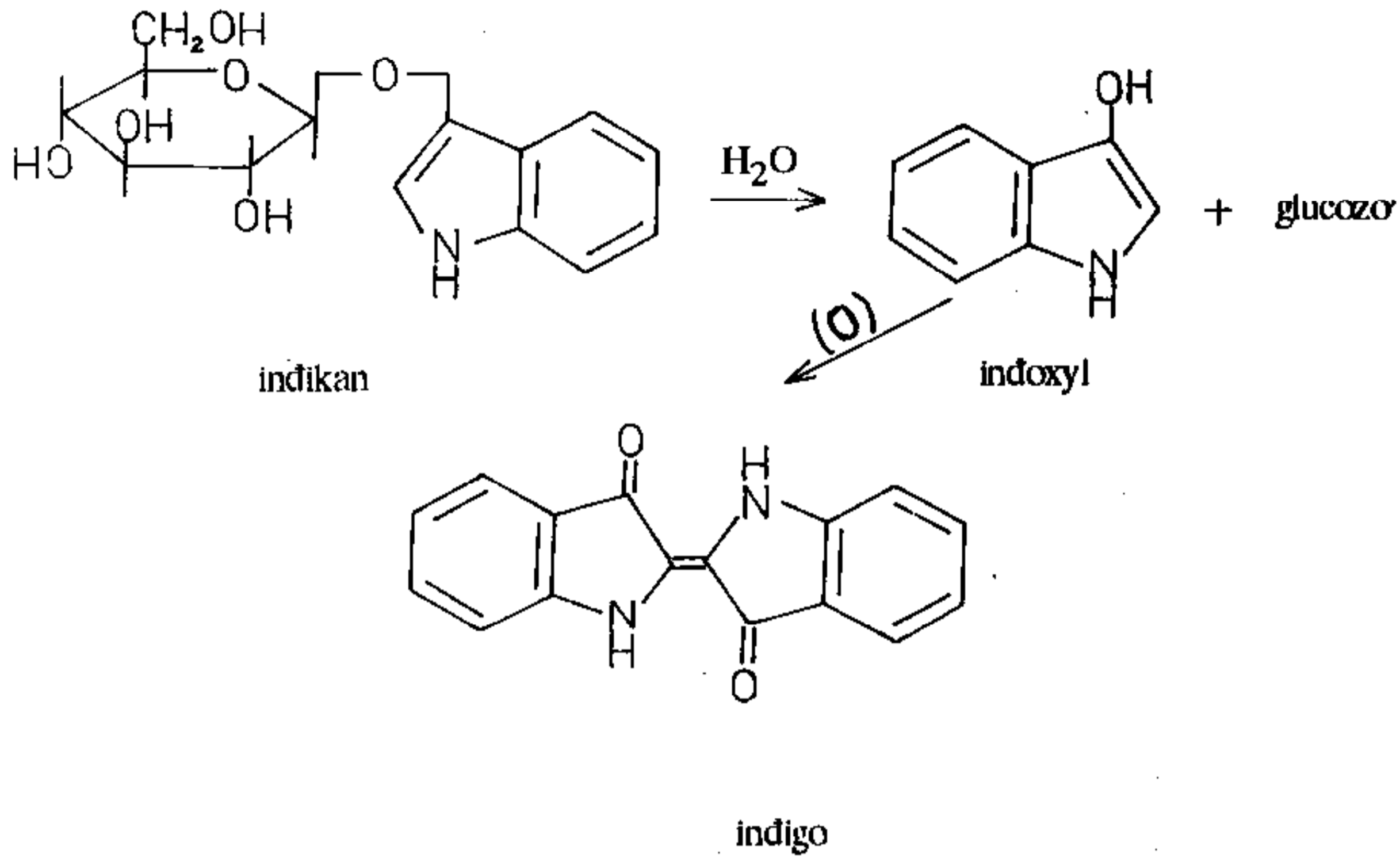
Phẩm nhuộm antraquinon thuộc loại phẩm nhuộm chàm:



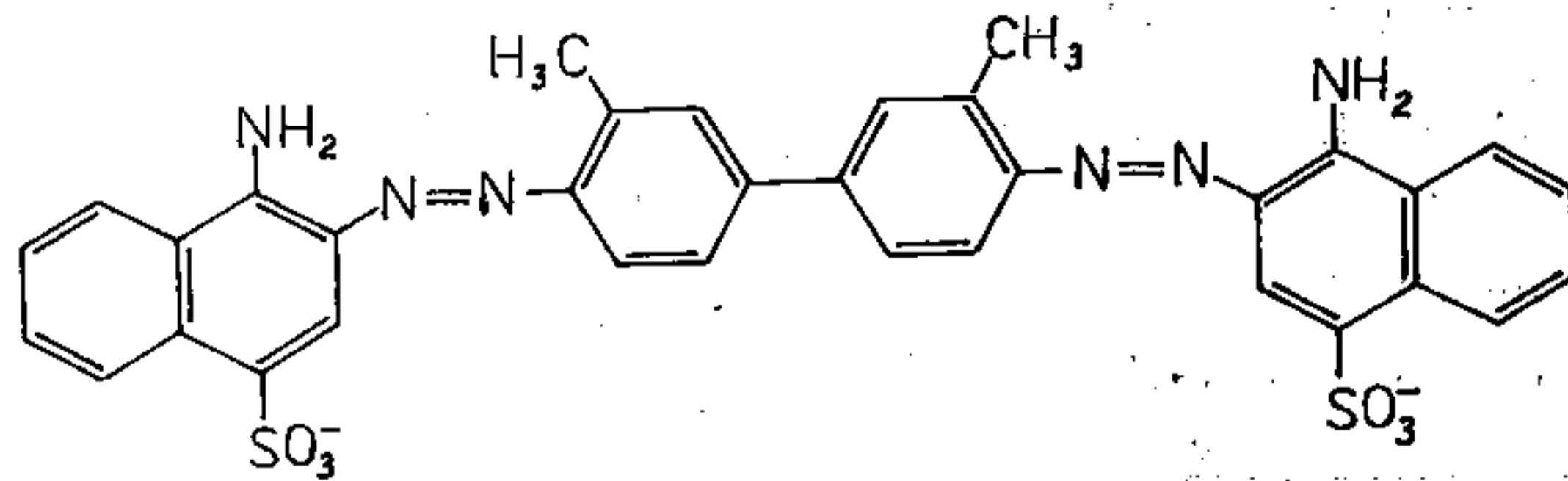
Phẩm nhuộm indigoit là phẩm nhuộm chàm, bản thân indigo hay dẫn xuất như tyrian đỏ tía (6,6'-dibromindigo):



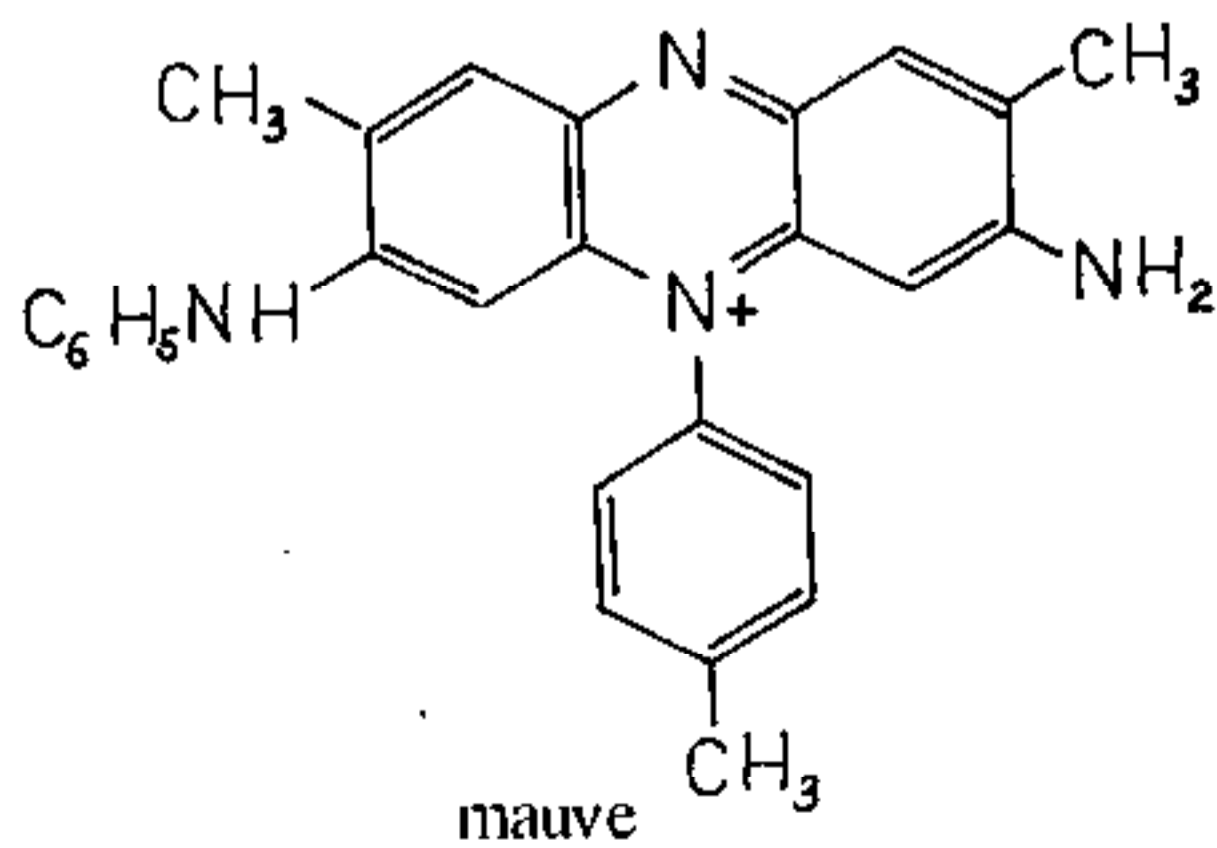
Trong lá của một số loại cây, như cây sồi, có loại chất indikan dễ bị thủy phân cho indoxyl và oxi hóa tiếp thành chất màu indigo, là loại chất màu xanh sẫm được dùng làm phẩm nhuộm trong nhiều thế kỷ nay:



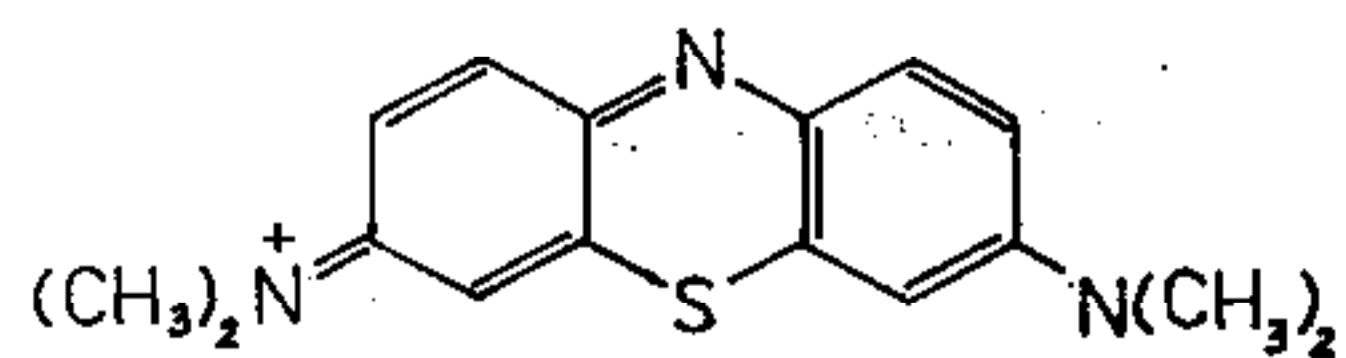
Phẩm nhuộm azin là dẫn xuất của phenoxazin, phenothiazin và phenazin. Mauve và đen anilin là dẫn xuất của phenazin, còn xanh metylen là dẫn xuất của thiazin:



Benzopurpurin 4B

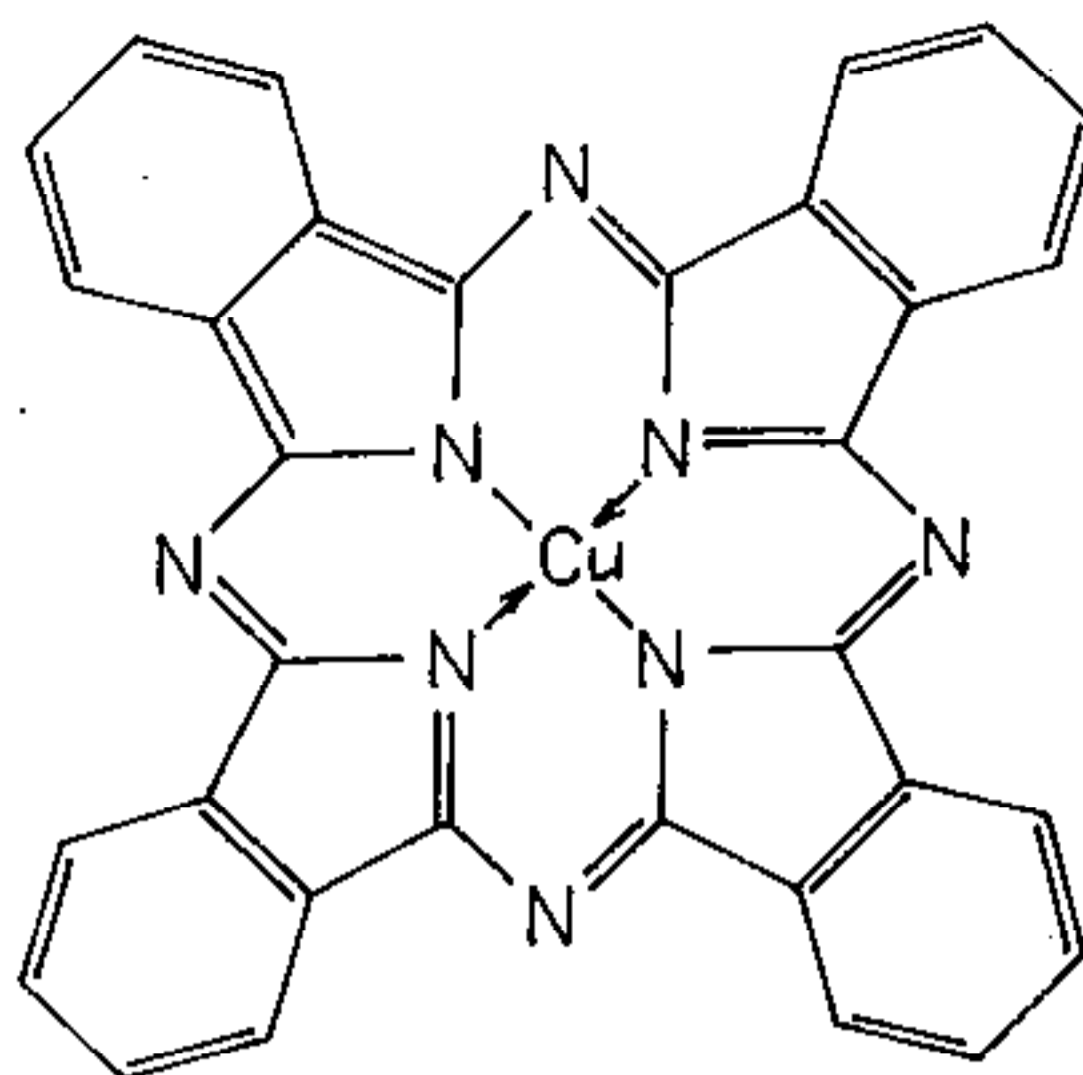


mauve



xanh metylen

Phtaloxyanin dùng làm chất màu nhiều hơn là phẩm nhuộm, như sắc tố xanh tổng hợp từ phtalonitrin với đồng:



phtaloxyanin đồng

13.12. TỔNG HỢP HỮU CƠ

Sau khi nghiên cứu các phản ứng của mạch hidrocarbon và các nhóm chức cơ bản trong hóa hữu cơ, vấn đề tổng hợp hữu cơ cần đặt ra trong phòng thí nghiệm, và cả trong công nghiệp.

Khi tiến hành tổng hợp một chất hữu cơ, cần vạch ra sơ đồ tổng hợp theo những bước sau đây:

13.12.1. Cấu trúc bộ khung mạch cacbon

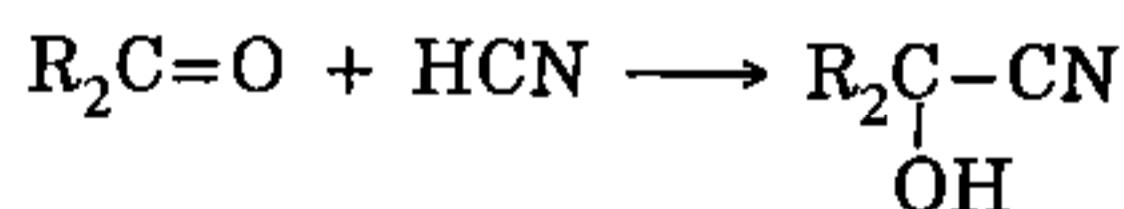
Mạch cacbon được thực hiện bằng các phản ứng hình thành liên kết mới cacbon-cacbon, có thể tăng một hay nhiều cacbon bằng các phản ứng sau:

a) Tăng một cacbon

– Phản ứng RX với KCN:



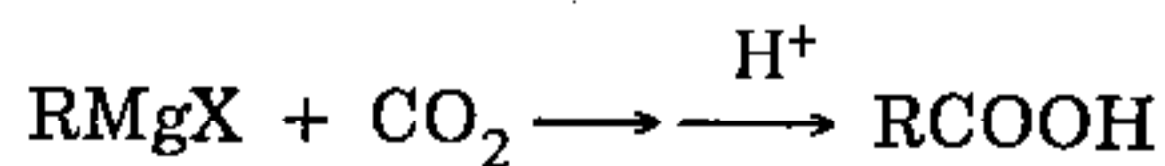
– Cộng HCN vào nhóm cacbonyl:



– Cộng RMgX vào fomandehit:

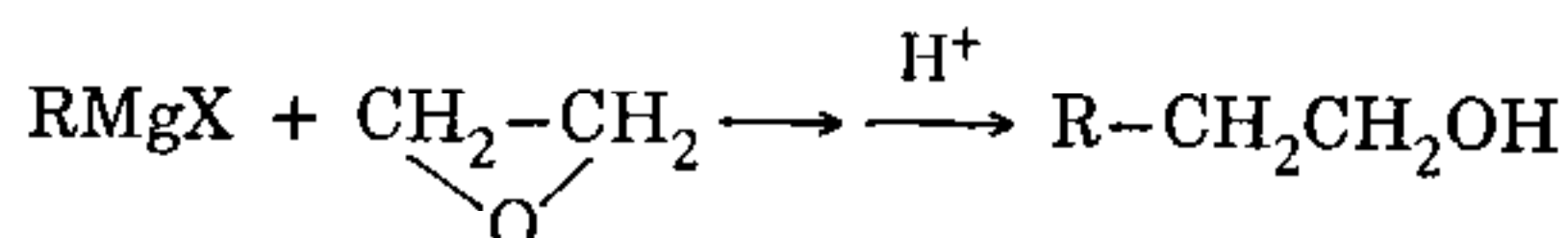


– Cộng RMgX vào CO₂:



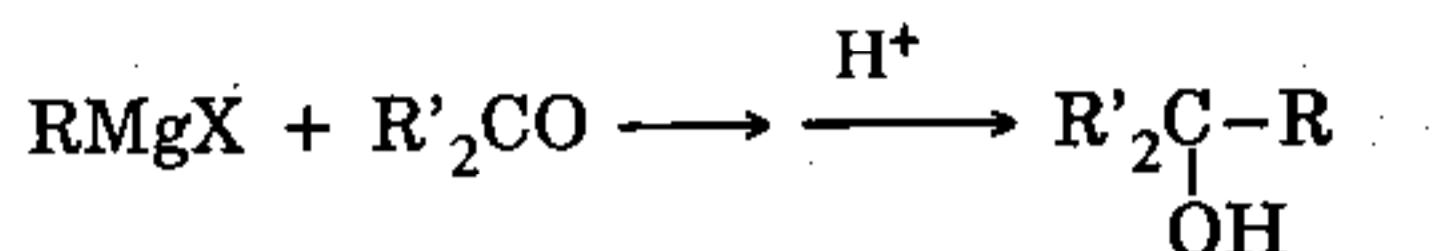
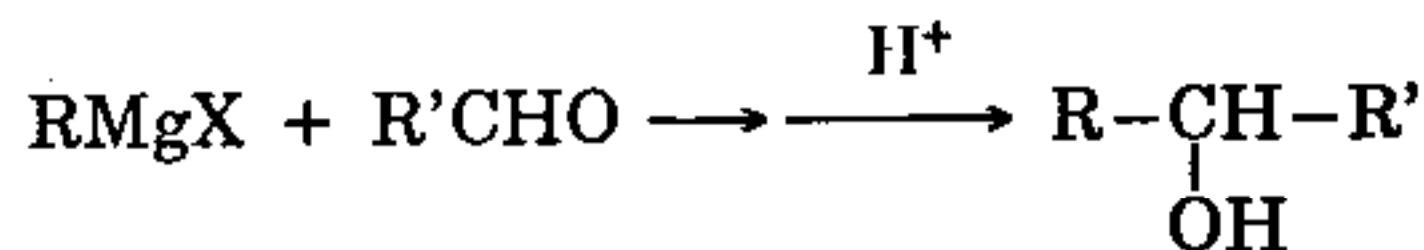
b) Tăng hai cacbon

Phản ứng của Grignard với oxiran:

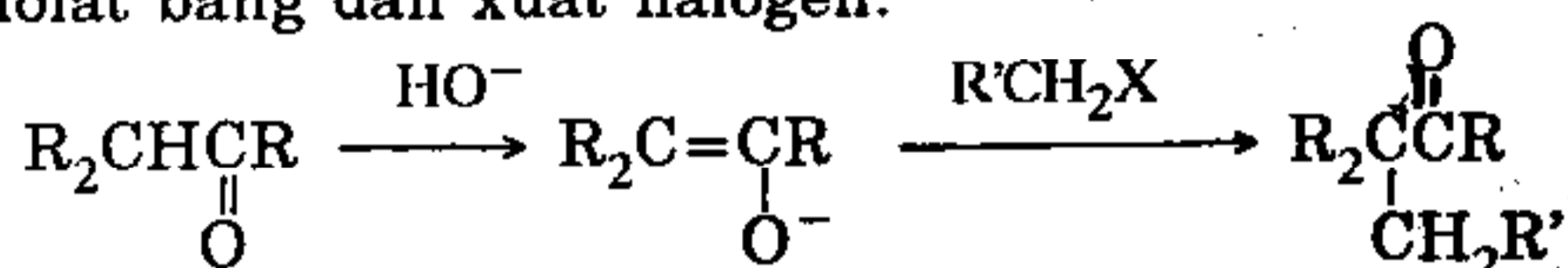


c) Tăng mạch cacbon

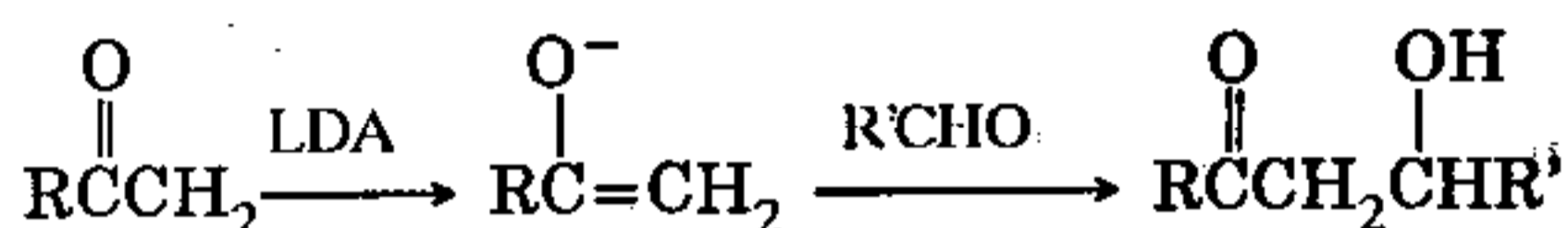
Phản ứng Grignard với andehit và xeton:



Ankyl hóa enolat bằng dẫn xuất halogen:

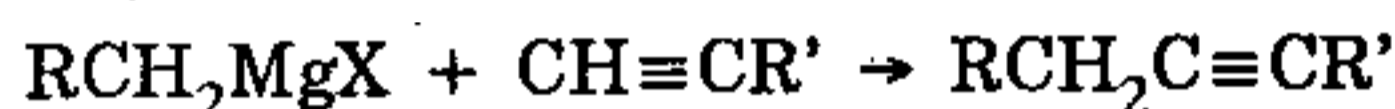


Cộng andol:

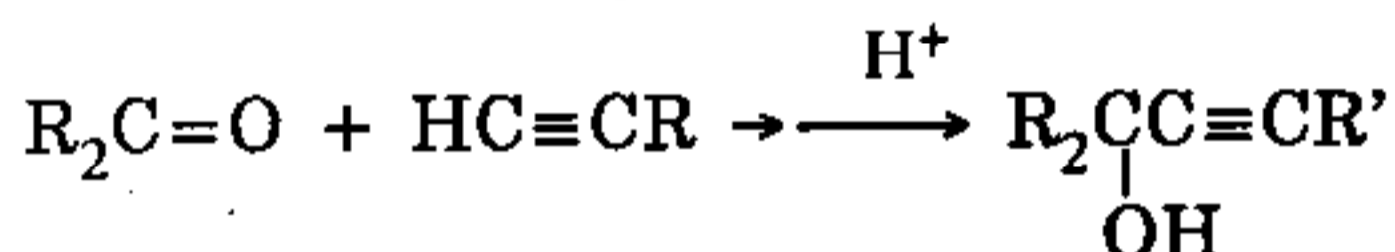


d) Tăng mạch cacbon chứa nối ba

– Tác dụng ankyn với dẫn xuất halogen:

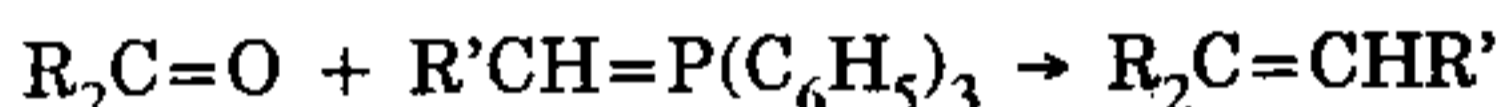


– Cộng ankyn vào andehit hay xeton:



e) Tăng mạch cacbon chứa nối đôi

Thực hiện phản ứng Wittig :



Ngưng tụ andol và croton hóa:

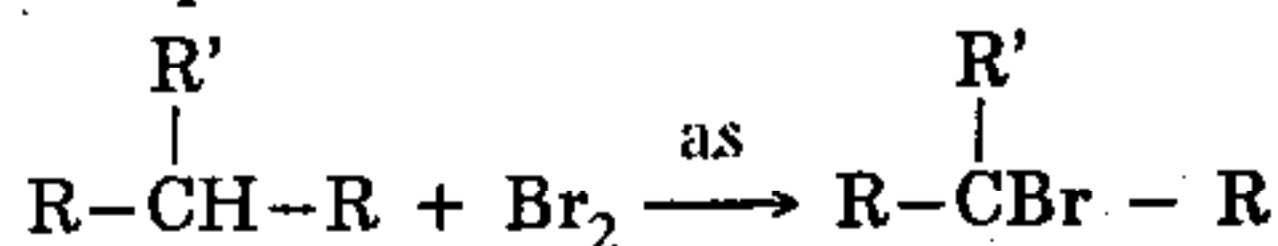


Phương pháp chọn mạch cacbon rất đa dạng, cần chọn phản ứng thuận lợi về thực nghiệm, ít đồng phân hóa, hiệu suất cao hơn.

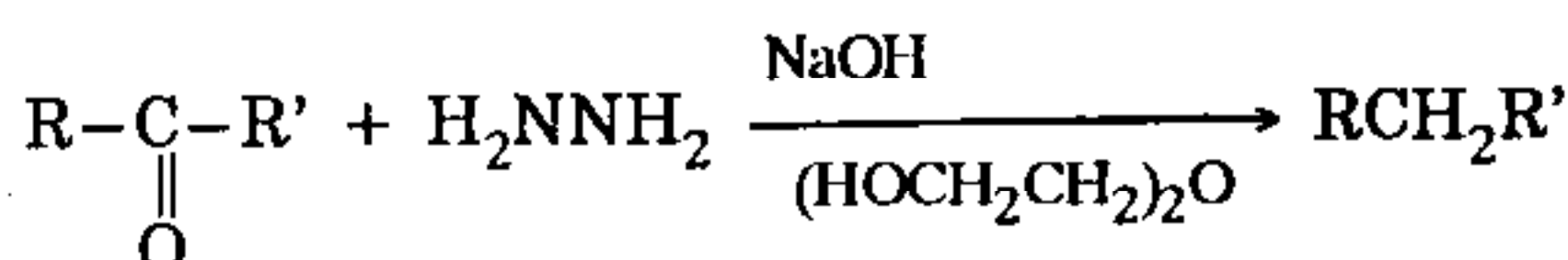
13.12.2. Nhóm chức

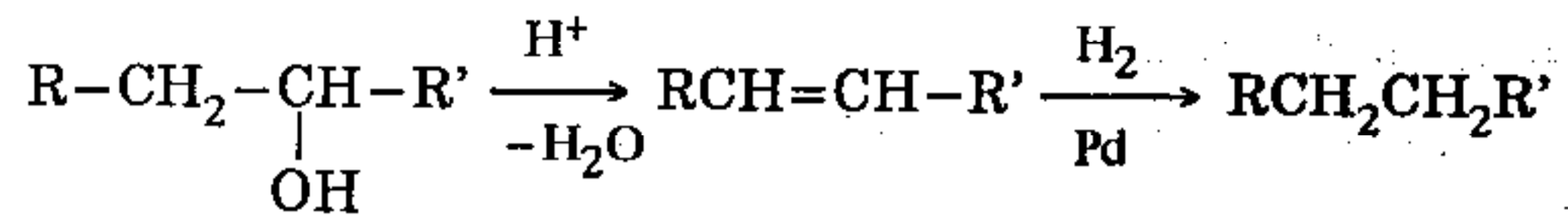
Quá trình tổng hợp cần đưa thêm nhóm chức, có khi cần loại nhóm chức hay chuyển hóa nhóm chức và đưa nhóm chức vào đúng vị trí của chất cần tổng hợp, thường cũng áp dụng các loại phản ứng chính: thế, cộng,... Chẳng hạn:

a) Đưa nhóm chức vào phân tử

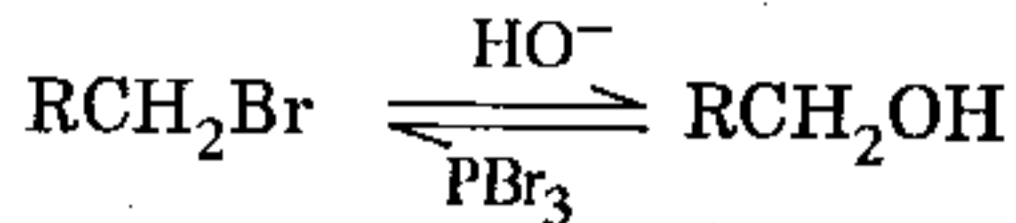
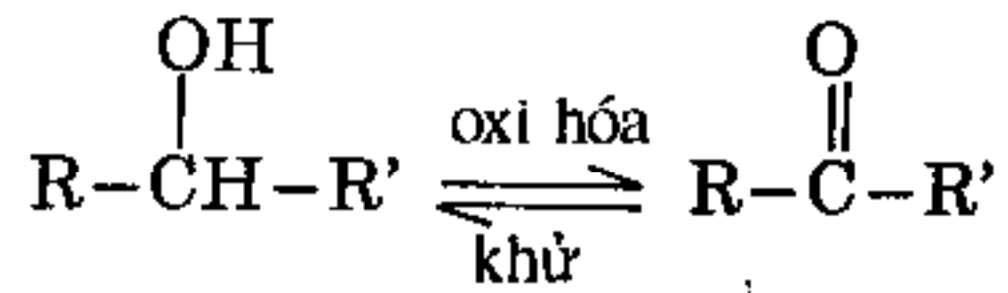


b) Loại bỏ nhóm chức





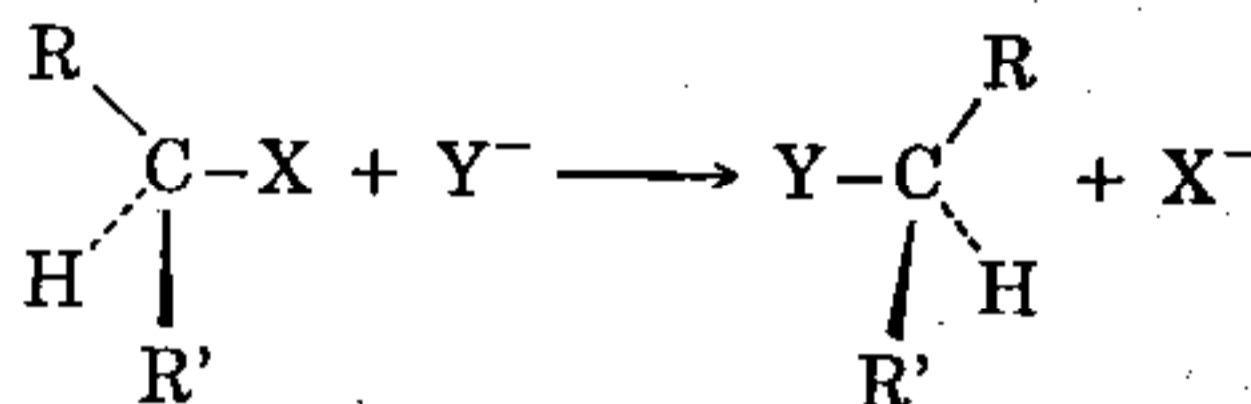
c) Chuyển hóa nhóm chức



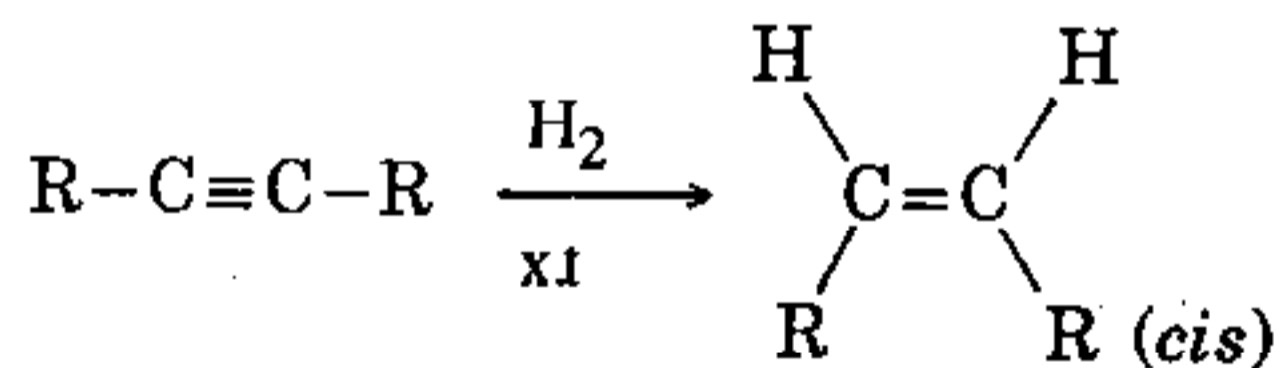
13.12.3. Kiểm chứng về hóa học lập thể

Khi phản ứng có thể cho nhiều đồng phân lập thể, cần phân tích riêng rẽ các đồng phân lập thể đó nhưng là một công việc rất khó khăn, nên thường chọn phương pháp thực hiện những phản ứng có tính đặc thù hay chọn lọc lập thể. Thường gặp những phản ứng đặc thù lập thể sau:

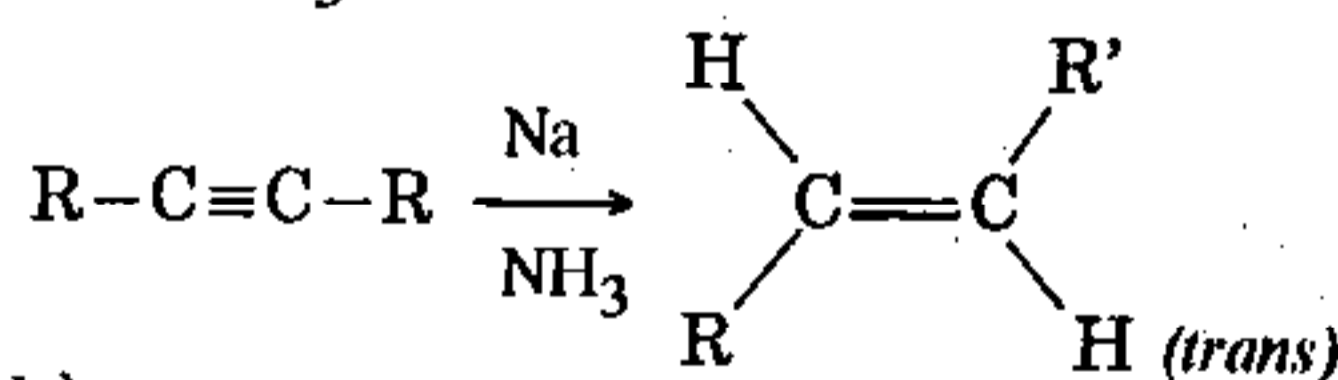
a) Phản ứng thế S_N2



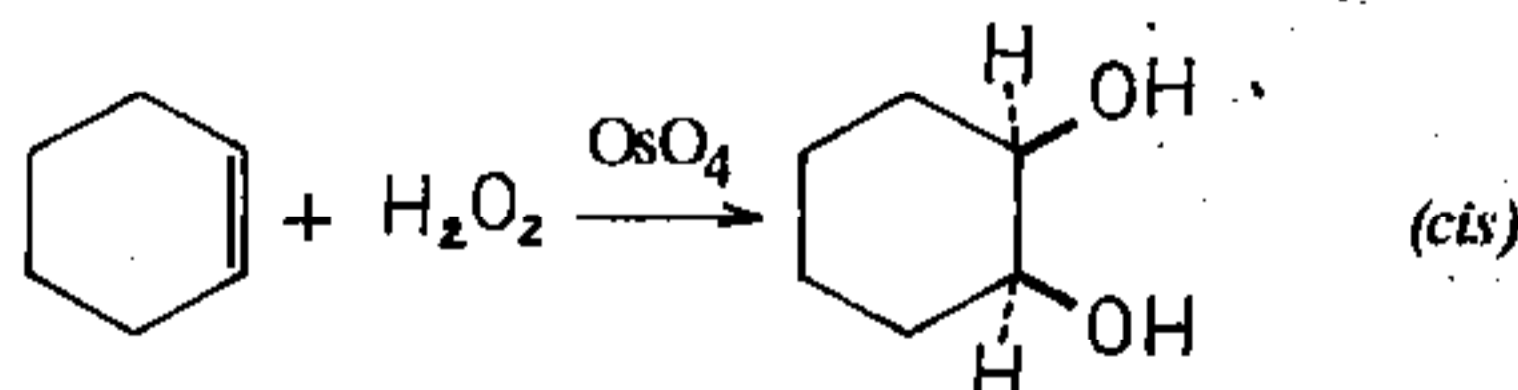
b) Hidro hóa xúc tác ankyn



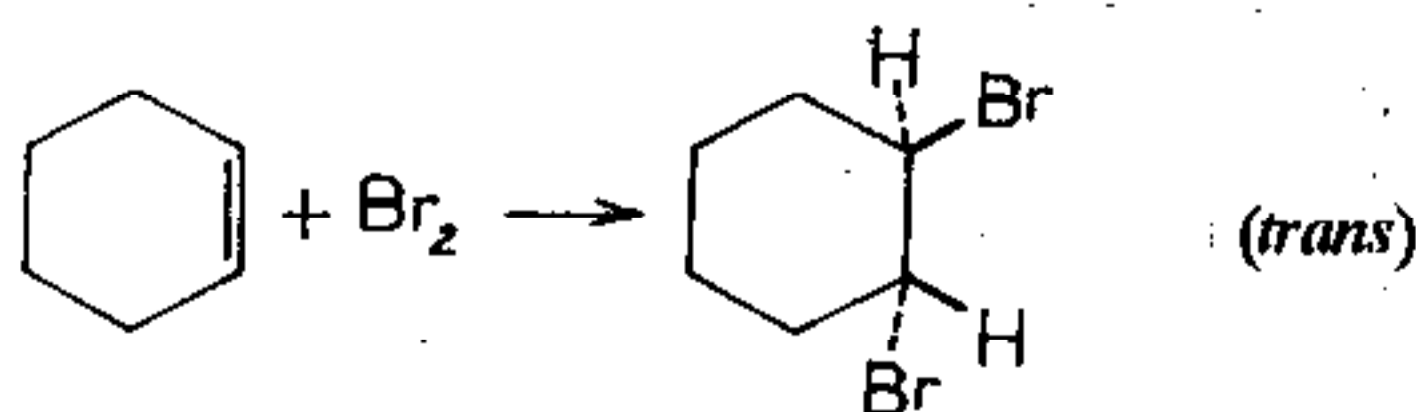
c) Khử bằng Na trong NH_3



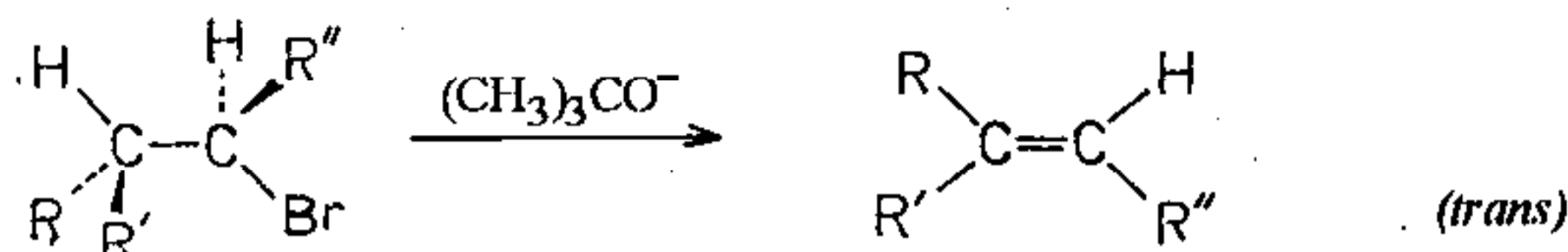
d) Oxi hóa anken bằng tetroxit osmi



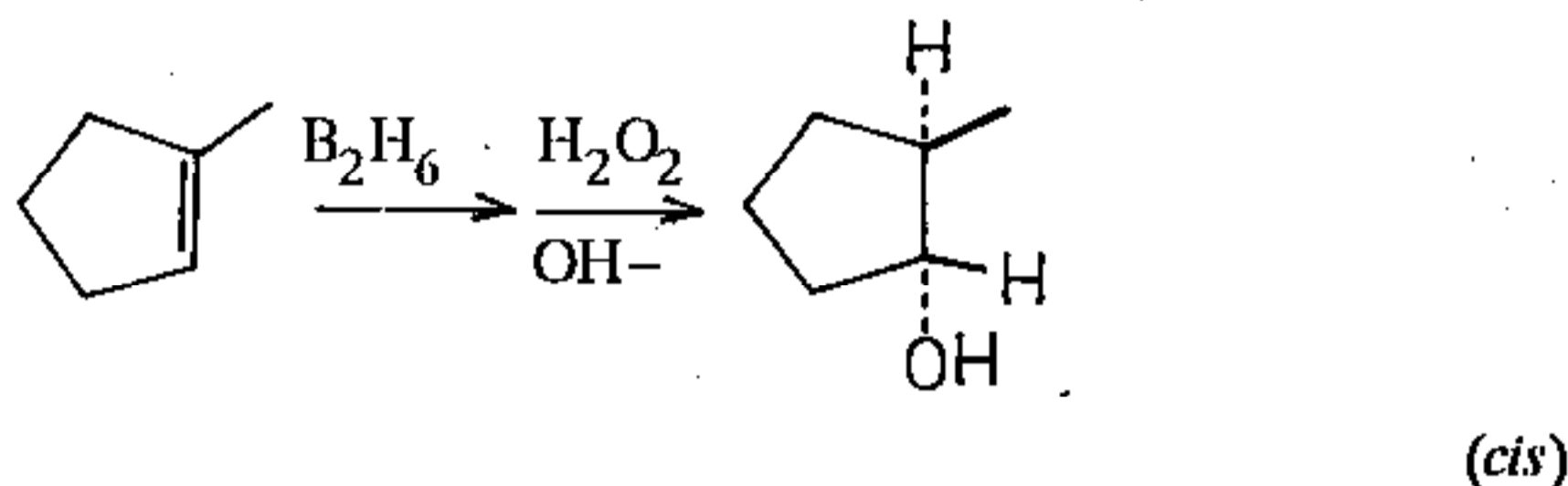
e) Cộng halogen vào anken



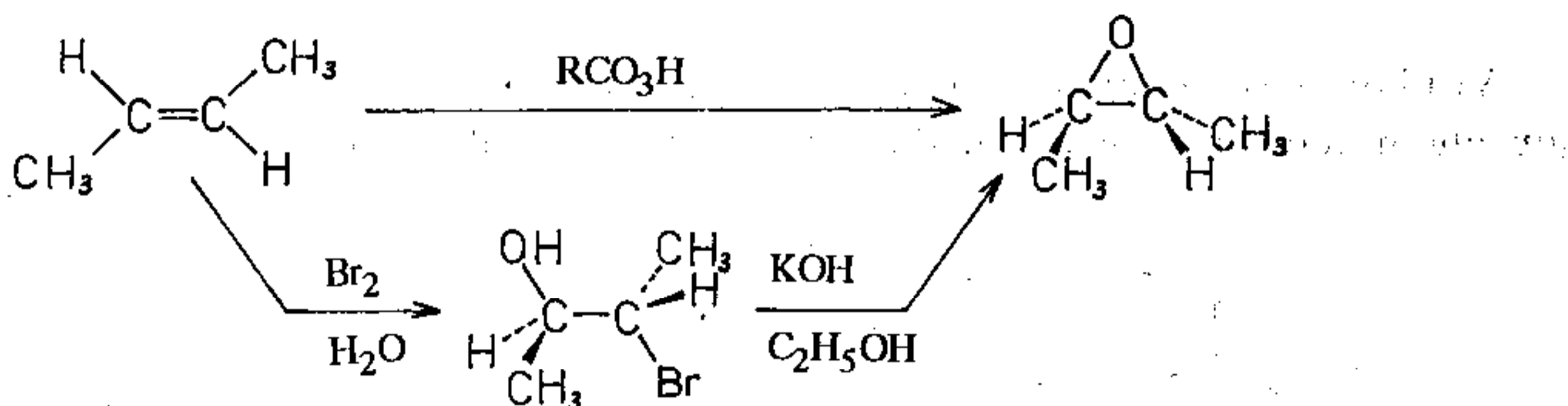
f) Tách lưỡng phân tử



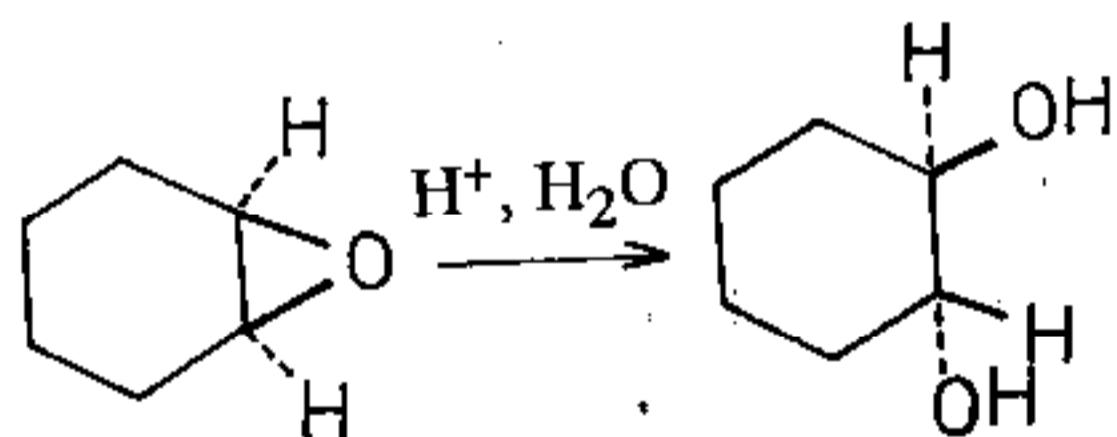
g) Hidro bo hóa



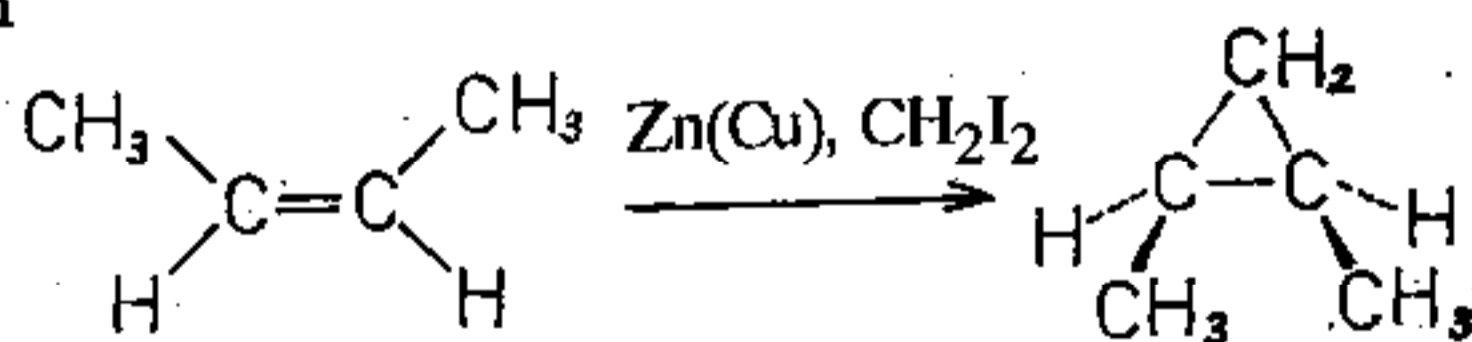
h) Epoxy hóa anken



i) Mở vòng epoxit



k) Cộng cacben

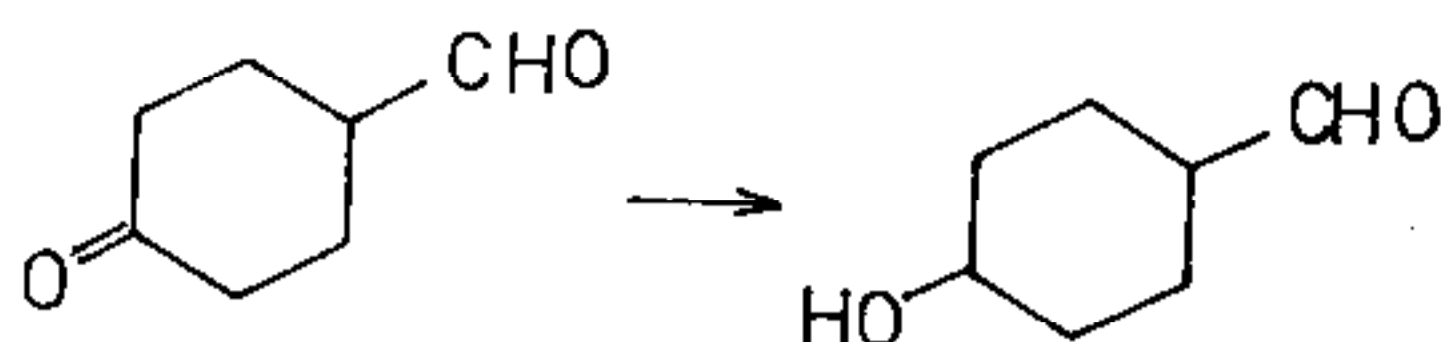


Nếu trong trường hợp không thể khống chế được phản ứng tổng hợp để chỉ cho một đồng phân thì tốt nhất là dùng dung môi để tách biệt đồng phân cần tổng hợp.

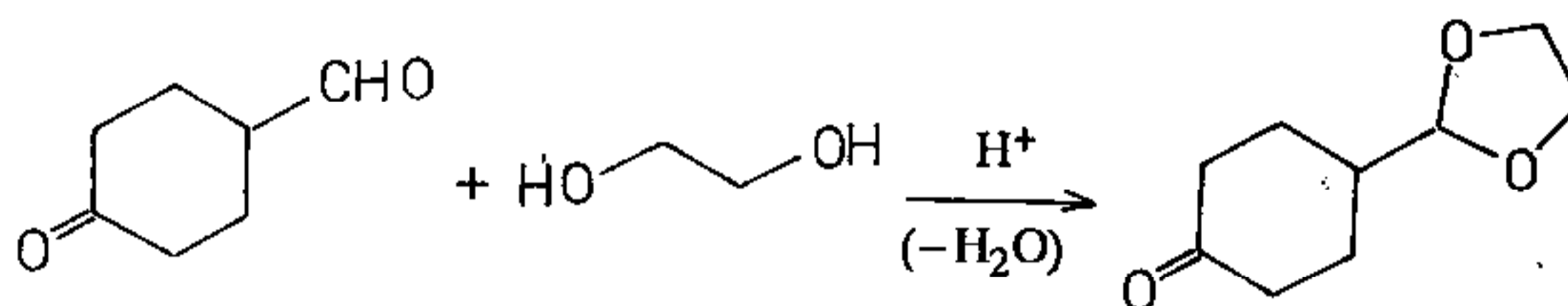
13.12.4. Nhóm bảo vệ

Trong trường hợp chuyển hóa nhóm chức này sang nhóm chức khác mà trong phân tử có những nhóm chức khác thì cần chú ý ảnh hưởng của nhóm chức này trong điều kiện phản ứng, nếu có tương tác thì cần phải bảo vệ nhóm chức đó bằng cách chuyển nhóm chức đó sang nhóm chức khác mà không có tương tác trong điều kiện phản ứng đó.

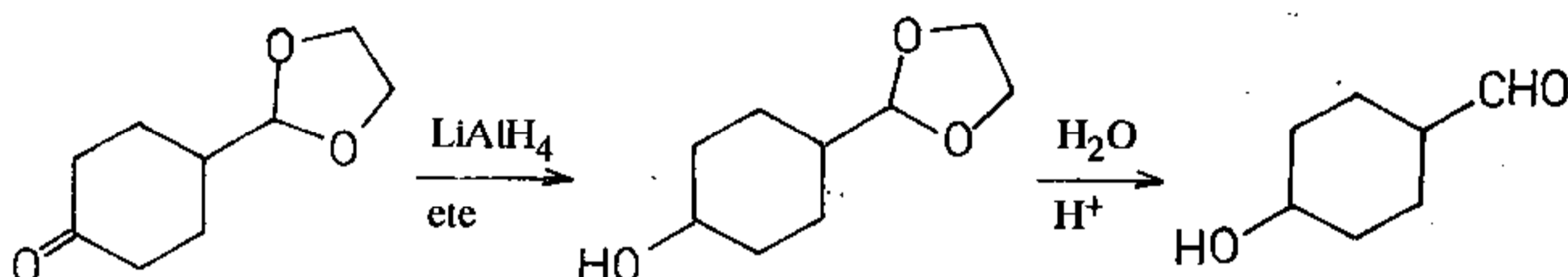
Nhóm đó gọi là nhóm bảo vệ, cần phải những nhóm vừa dễ đưa vào phân tử, vừa dễ loại bỏ ra khỏi phân tử. Chẳng hạn khử xeton có nhóm CHO thành ancol:



cần khóa nhóm bằng:

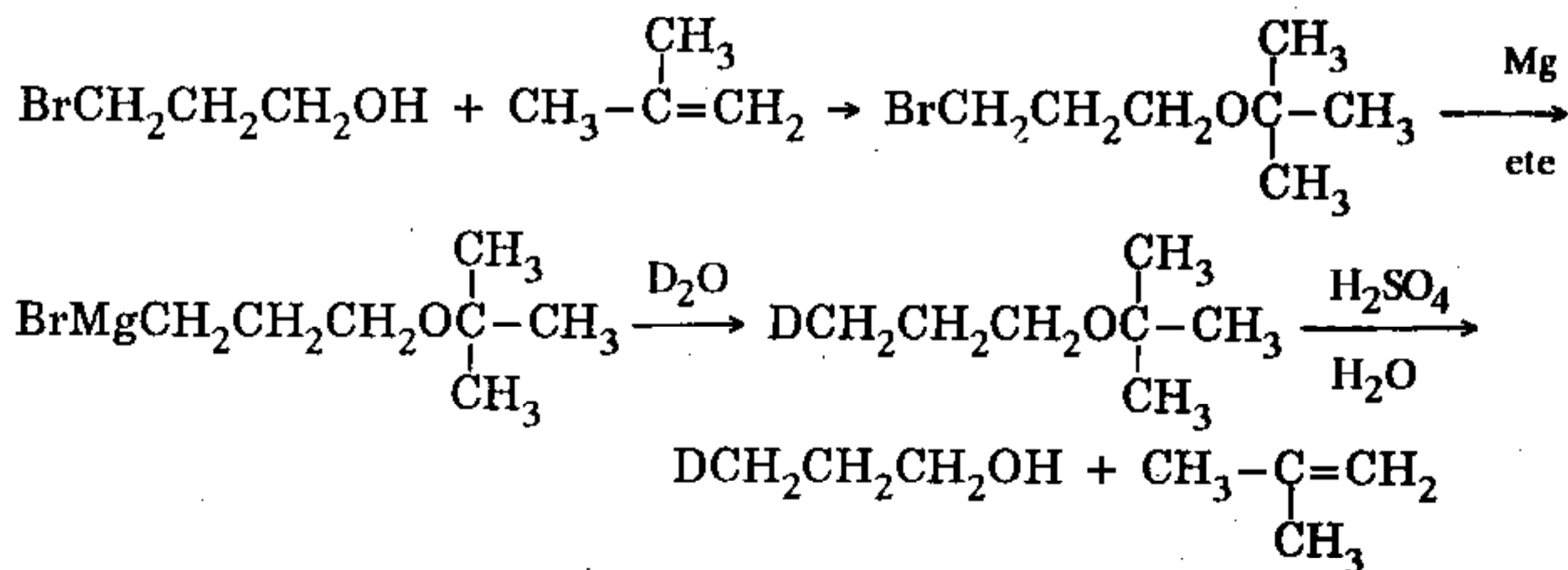


Vì nhóm CHO cũng dễ bị khử thành ancol bằng NaBH_4 hay LiAlH_4 còn nhanh và dễ hơn nhóm xeton nên phải chuyển nhóm andehit thành nhóm xetal:



Nhóm xetal này không bị khử bằng NaBH_4 hay LiAlH_4 và sau khi khử dễ thủy phân cho trở lại nhóm andehit.

Cũng như tổng hợp $\text{DCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ từ $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, cần phải bảo vệ nhóm OH bằng nhóm ete hay bằng nhóm trimetylsilyl ete như quá trình sau:



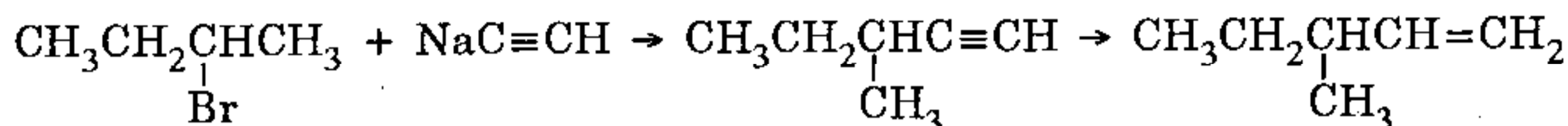
13.12.5. Lập sơ đồ tổng hợp

Sơ đồ tổng hợp được dự kiến theo nhiều hướng khác nhau trên cơ sở kiến thức hóa học của nhà hóa học, thường gọi là quá trình tổng hợp thô, trong đó cần chọn một hướng tổng hợp từ chất ban đầu sẵn có ở thị trường, phương pháp đơn giản, không lạc hậu và cho hiệu suất cao hơn và còn phải chú ý tới tính chất công nghệ của quá trình.

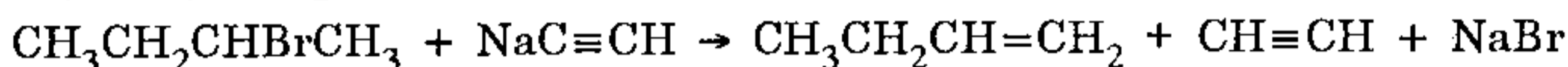
Chẳng hạn tổng hợp 3-metyl-1-penten:

Trên cơ sở kiến thức có thể hidro hóa ankyn tương ứng, loại nước từ ancol bậc hai tương ứng, loại HX từ dẫn xuất halogen tương ứng hoặc dùng phản ứng Wittig.

Nếu tổng hợp ankyn, chẳng hạn từ:

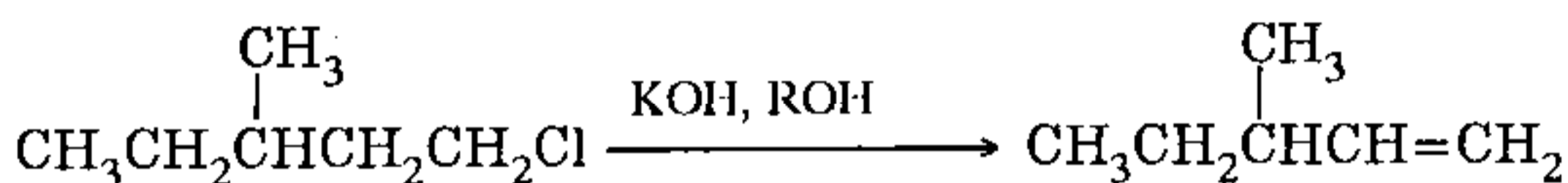
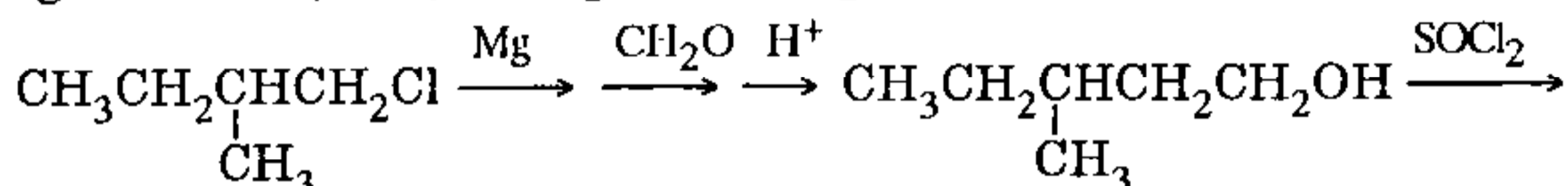


không thực hiện được do giai đoạn đầu chủ yếu tạo thành anken theo phản ứng tách:

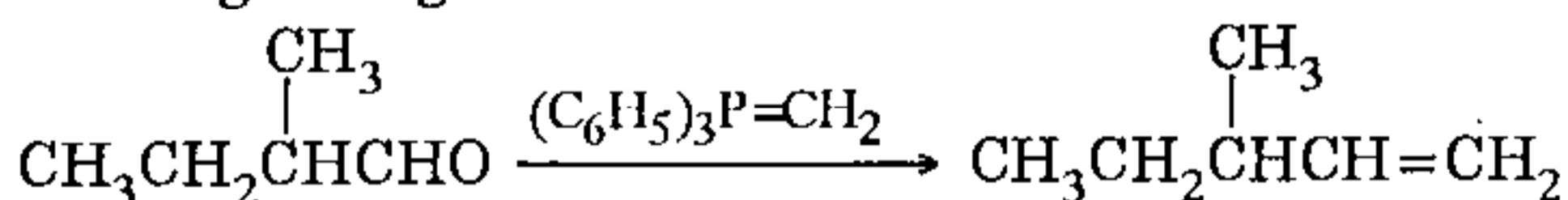


Phản ứng loại nước từ ancol bậc hai không thực hiện được vì có sự cạnh tranh của phản ứng tách theo Zaitsev và Hofmann.

Phản ứng có thể thực hiện bằng hai hướng sau:

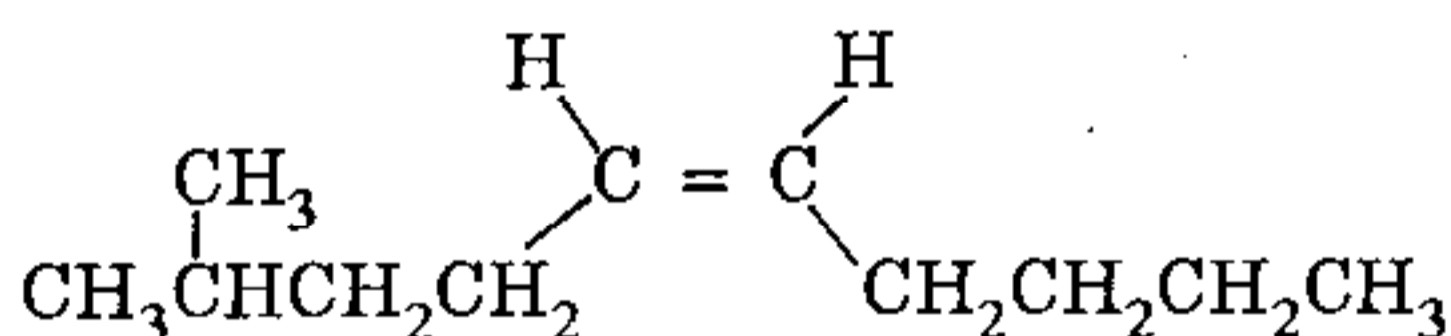


hoặc theo phản ứng Wittig:

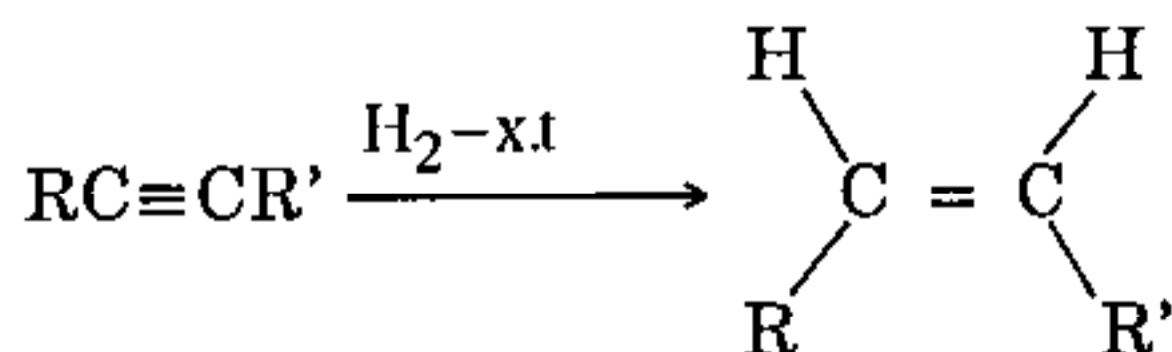


Phân tích hai hướng trên, phản ứng Wittig chỉ có một giai đoạn nhưng nếu muốn thu được 1 mol anken (82 g) thì phải cần đến 357 g muối photpho vì thế muốn có một lượng lớn sản phẩm thì không thể dùng phản ứng này mà nhà hóa học phải đi theo con đường Grignard dài hơn ở trên. Do đó, phương pháp Wittig chỉ dùng để tổng hợp một lượng nhỏ chất.

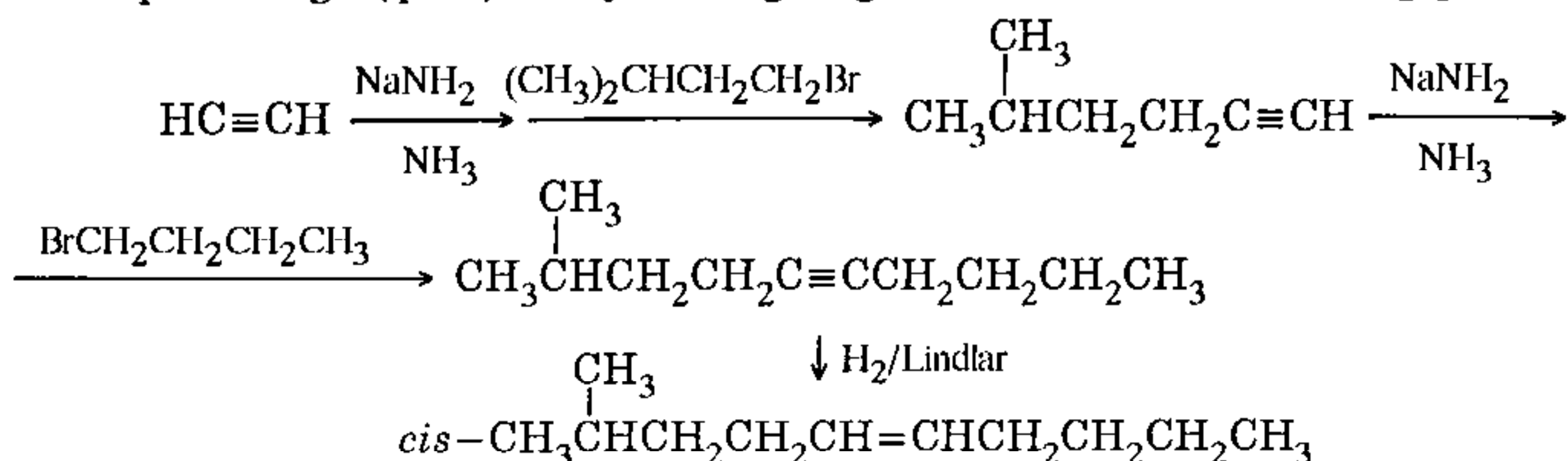
Khi tổng hợp *cis*-2-metyl-5-dexen thì tính chất lập thể rất quan trọng:



Muốn điều chế *cis*-anken, cần phải dùng phản ứng đặc thù lập thể bằng hidro hóa xúc tác ankyn:



Do đó phải tổng hợp một ankyn tương ứng để hidro hóa xúc tác bằng phản ứng sau:



... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

CHƯƠNG 14

HỢP CHẤT DỊ VÒNG

Hợp chất dị vòng là những hợp chất có vòng kín chứa dị tố ngoài nguyên tử cacbon. Các dị tố trong cấu trúc dị vòng là N, O, S, B, Al, Si, P, Au, Cu,... nhưng phổ biến và quan trọng hơn là các dị tố: N, O, S.

Người ta phân chia ra làm hai loại dị vòng:

- dị vòng không thơm bao gồm dị vòng no và không no;
- dị vòng thơm.

14.1. HỢP CHẤT DỊ VÒNG KHÔNG THƠM

14.1.1. Danh pháp

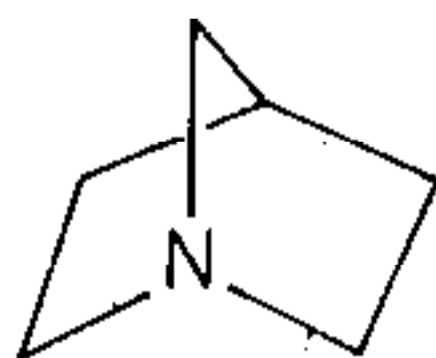
Danh pháp chung cho các hợp chất dị vòng là dựa trên danh pháp của hidrocacbon khi thế bởi dị tố trong vòng. Danh pháp chung là thêm tiếp đầu ngữ tương ứng của dị tố:

Dị tố N thêm aza

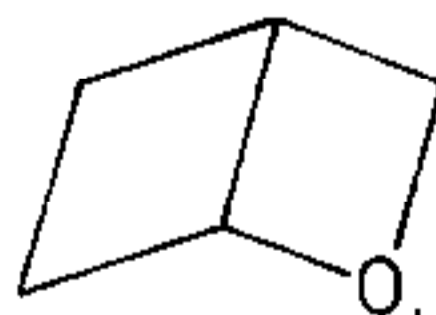
Dị tố O thêm oxa

Dị tố S thêm thia

Chẳng hạn:



1-azabicyclo[2.2.1] heptan



2-oxabicyclo[2.2.0] hexan

song danh pháp chung này còn ít dùng.

Danh pháp của dị vòng không thơm, không chứa N thường dùng các tiếp vĩ ngữ sau:

- iran đối với vòng ba cạnh;
- etan đối với vòng bốn cạnh;
- olan đối với vòng năm cạnh;

– an đối với vòng sáu cạnh.

Các dị tố vẫn dùng:

oxa đối với oxi;

aza đối với nitơ;

thia đối với lưu huỳnh.

còn chứa N dùng tiếp vĩ ngữ như trong bảng 14.1.

Bảng 14.1.

Kích thước vòng	Gốc	Gốc + tiếp vĩ ngữ			
		vòng chứa N		vòng không chứa N	
		no	không no	no	không no
3 cạnh	ir	iridin	irin	iran	iren
4 cạnh	et	etidin	et	etan	et
5 cạnh	ol	olidin	ol	olan	ol
6 cạnh	in	pehidro	in	an	in
7 cạnh	en	pehidro	enin	enan	enin
8 cạnh	ox	pehidro	oxin	oxan	oxin
9 cạnh	on	pehidro	onin	onan	onin
10 cạnh	ox	pehidro	exin	exan	exin

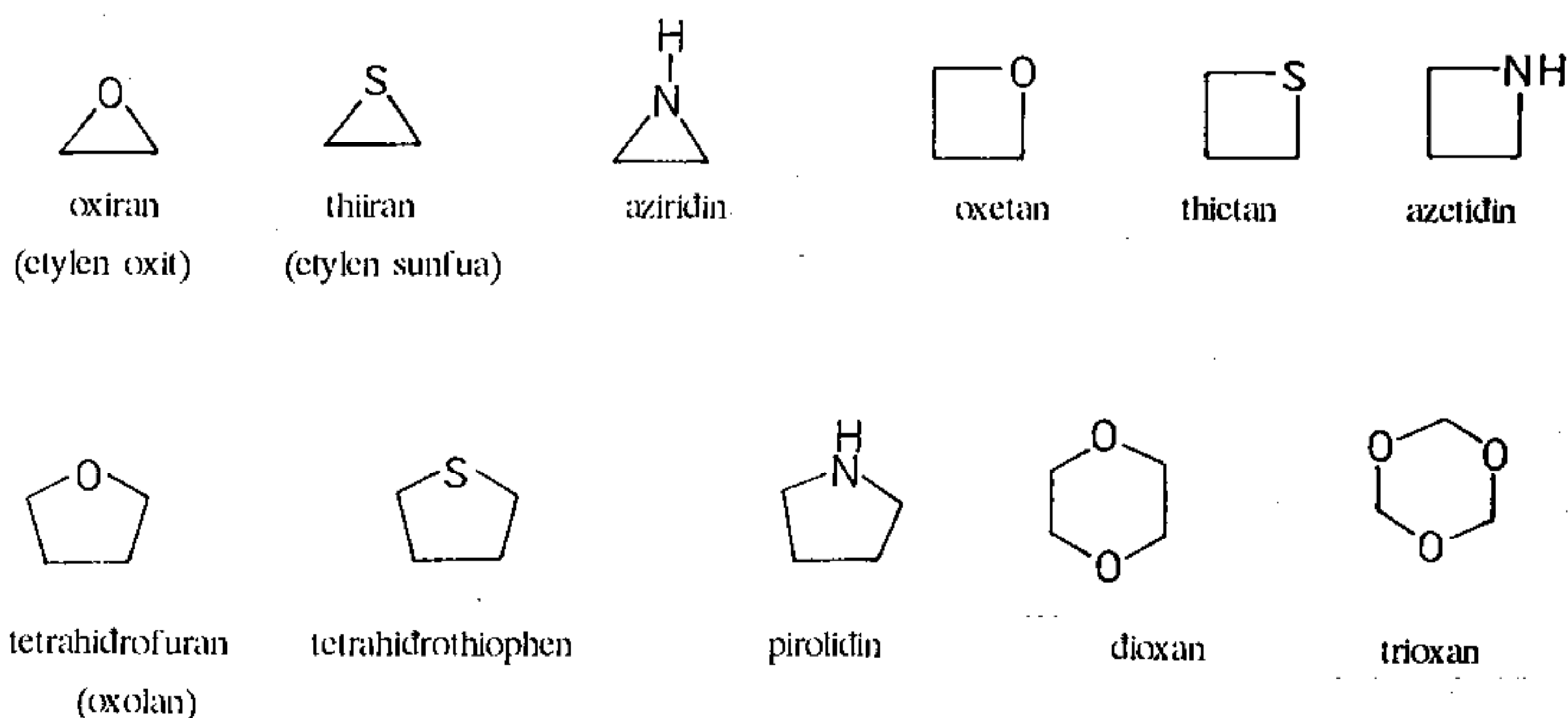
Nếu có hai dị tố gọi là: dioxa (hai O), dithia (hai S), diaza (hai N)

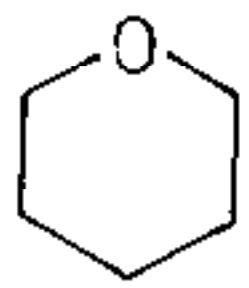
Nếu có một oxi và một nitơ gọi là oxaza, một lưu huỳnh và một nitơ gọi là thiaza

Nếu có nhiều dị tố khác nhau, đánh số theo tính hơn cấp:

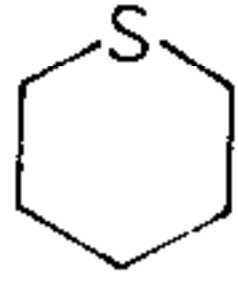


Đánh số vòng bắt đầu từ dị tố sao cho tổng số vị trí trong danh pháp nhỏ nhất:

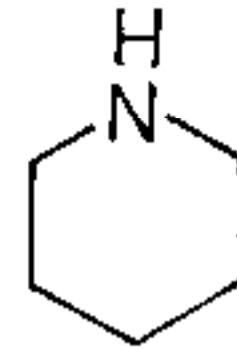




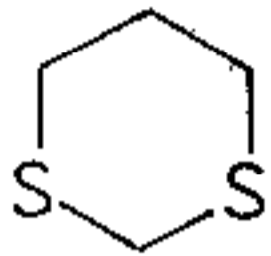
tetrahydropyran



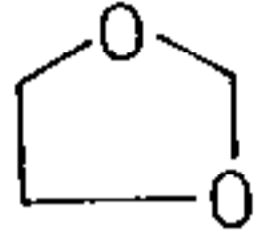
tetrahydrothiopyran



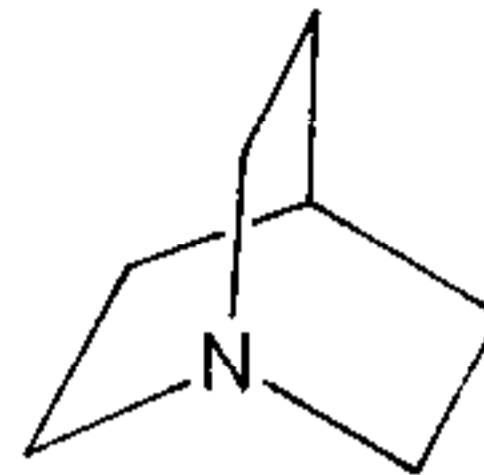
piperidin



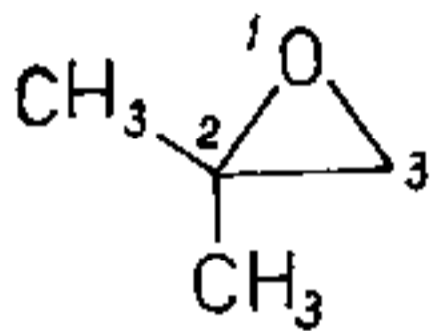
1,3-dithian



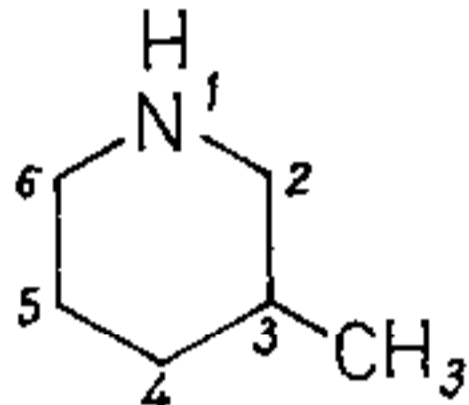
1,3-dioxolan



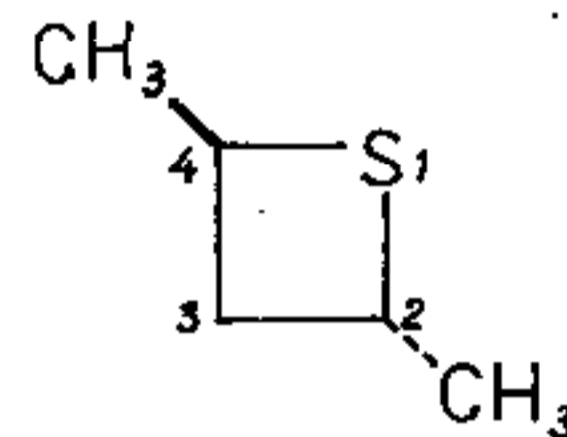
quinuclidin



2,2-dimetyloxiran



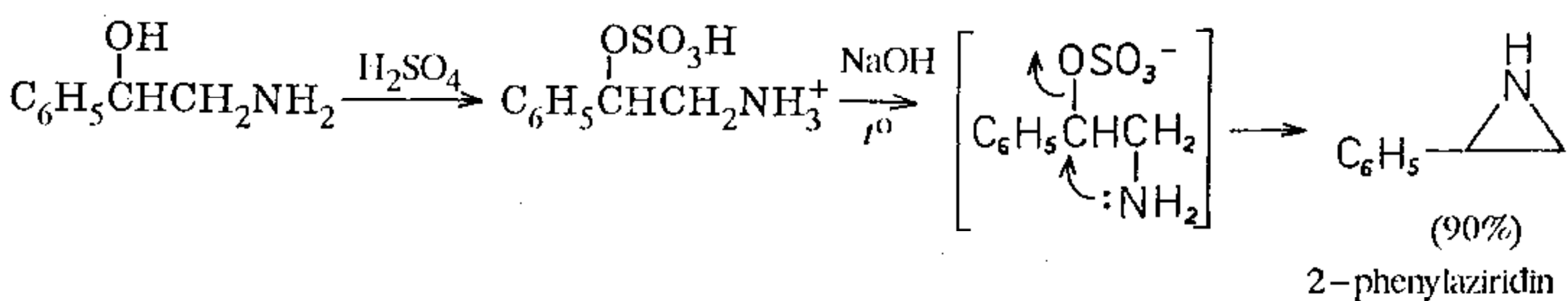
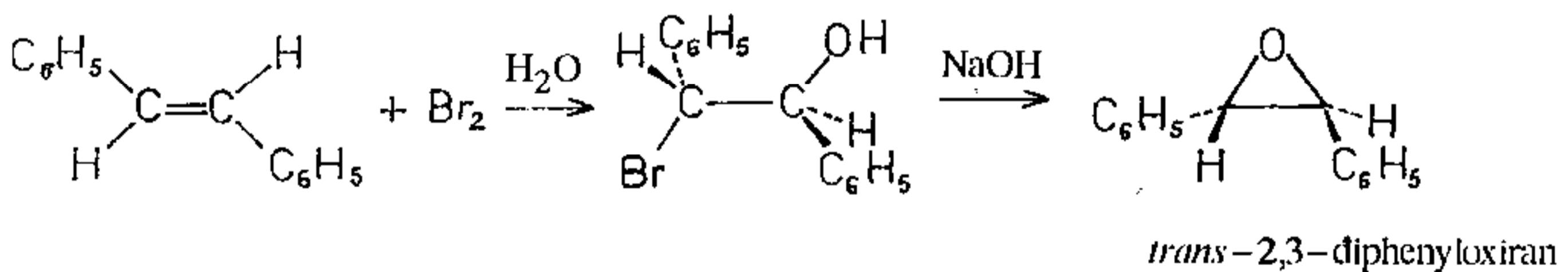
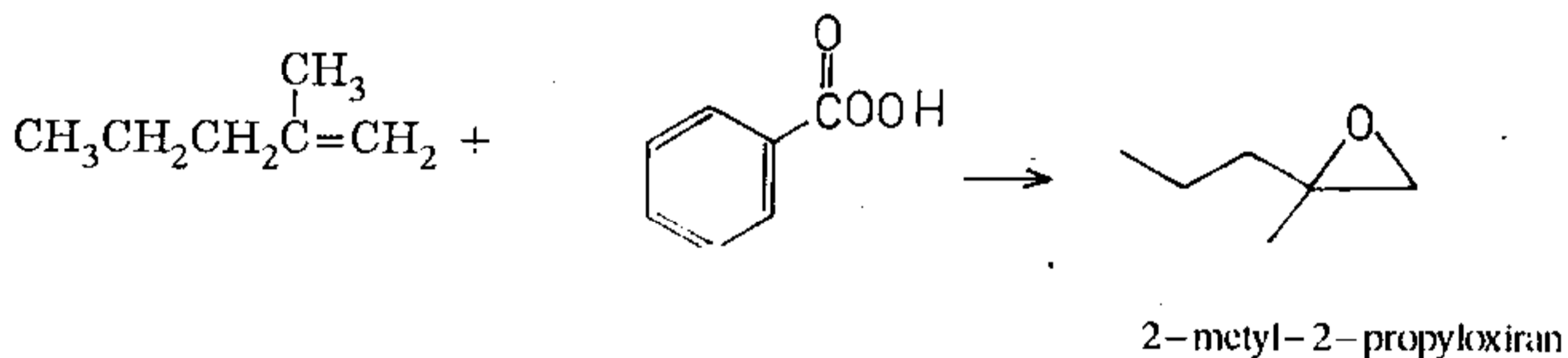
3-metylpiperidin

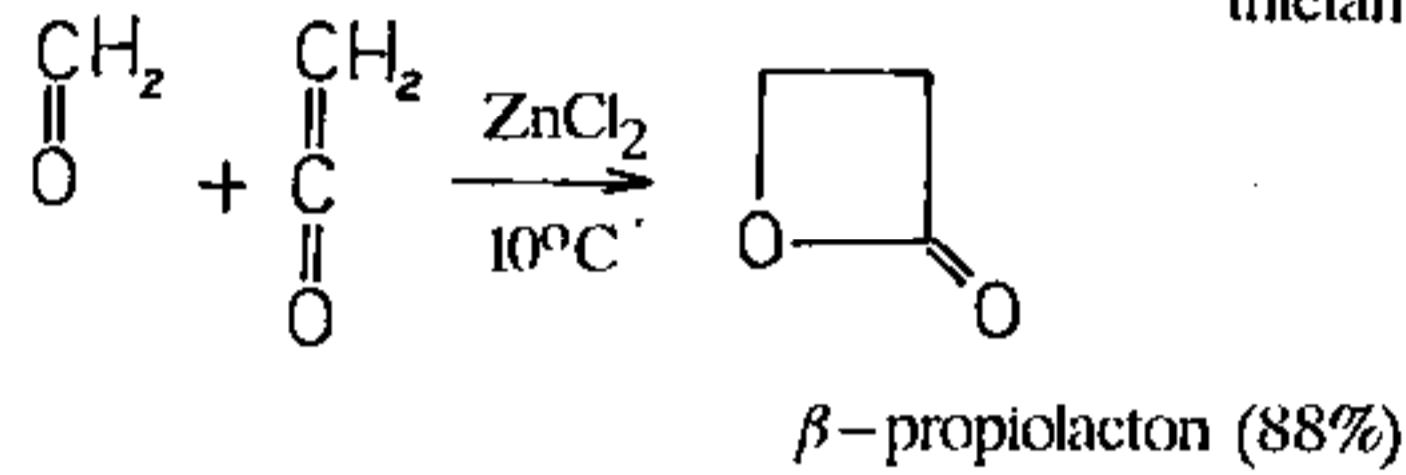
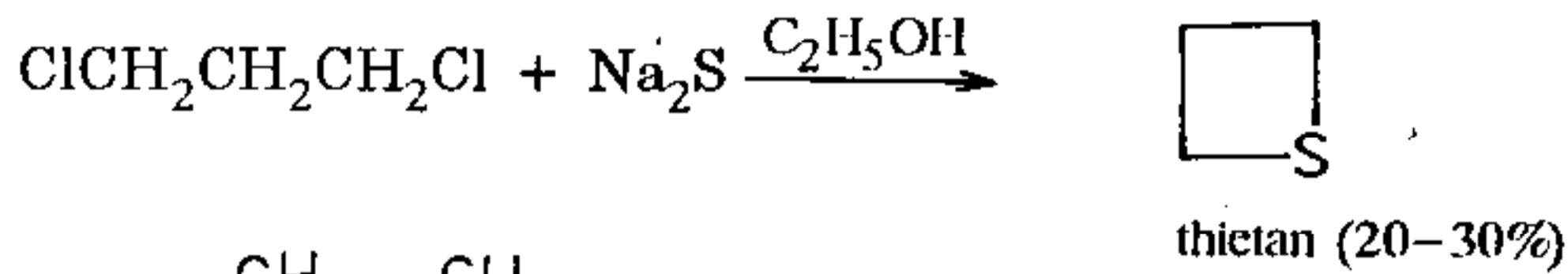
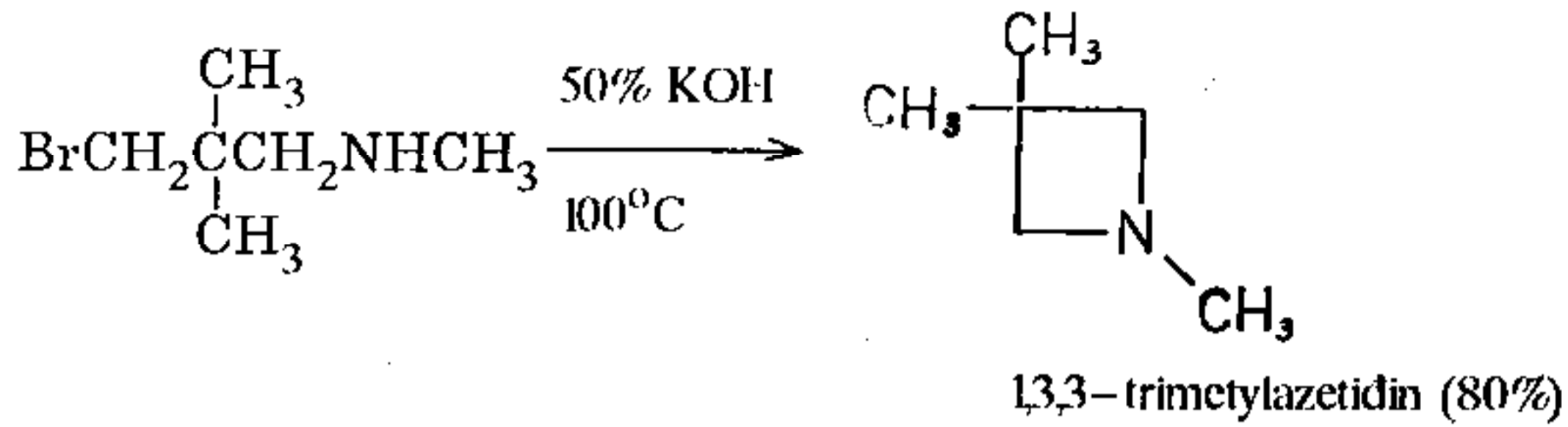


trans-2,4-dimetyllhietan

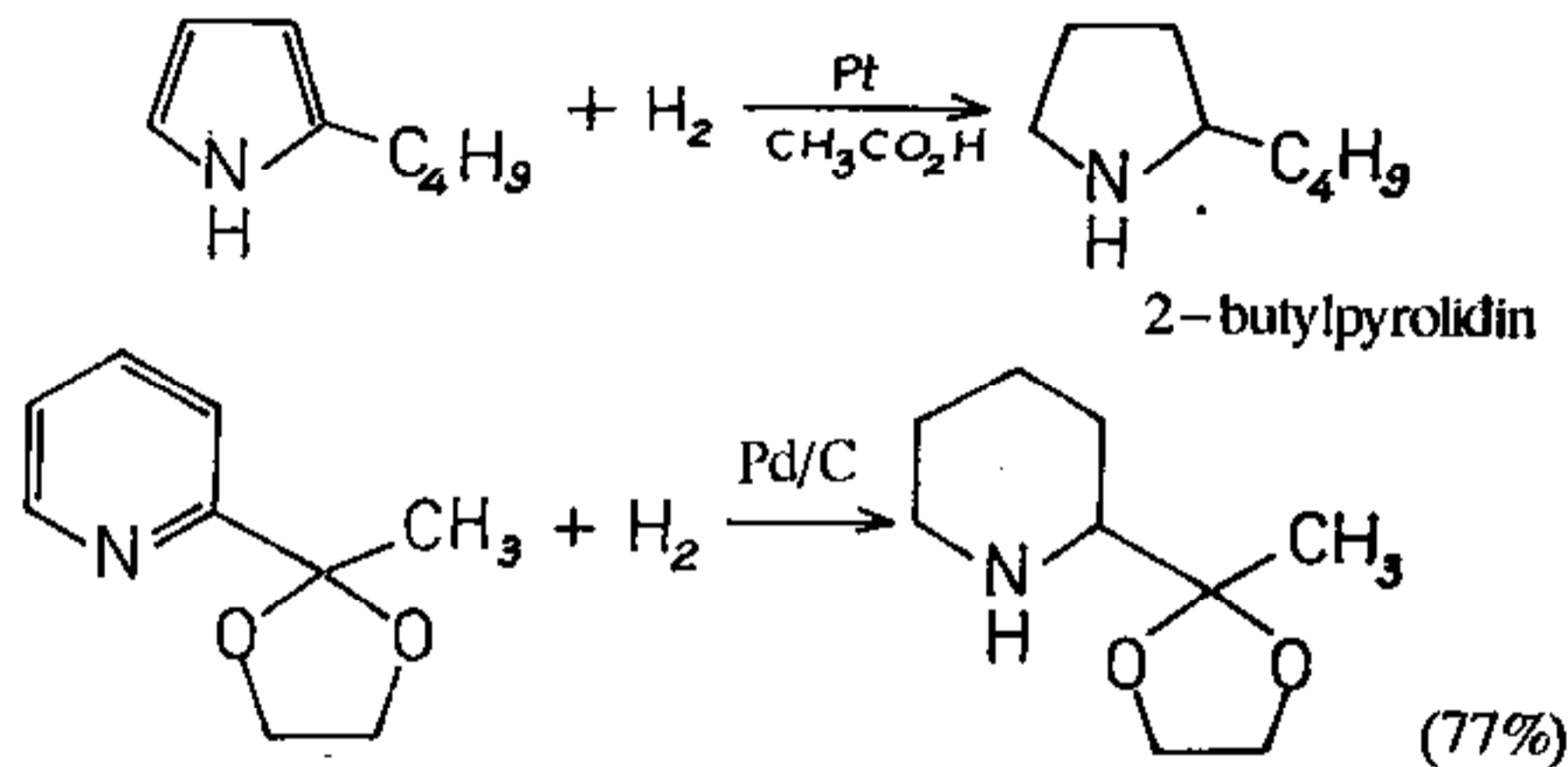
14.1.2. Phương pháp tổng hợp

Các dị vòng 3,4 cạnh thường được tổng hợp bằng phương pháp vòng hóa các dẫn xuất mạch hở như halohidrin, β -aminoanol,... hoặc bằng phương pháp cộng hợp vào nối đôi.

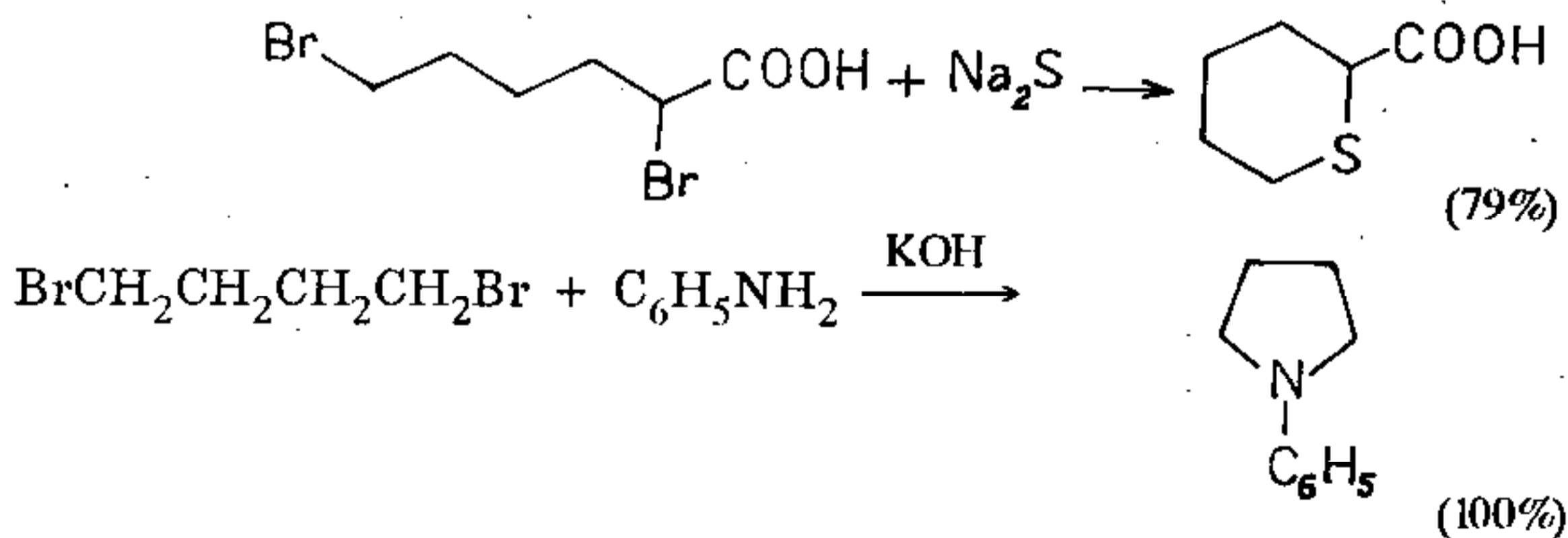




Các dị vòng 5 và 6 cạnh thường được tổng hợp bằng phương pháp khử các dị vòng thơm tương ứng:



song cũng có thể tổng hợp từ hợp chất mạch hở, chẳng hạn:

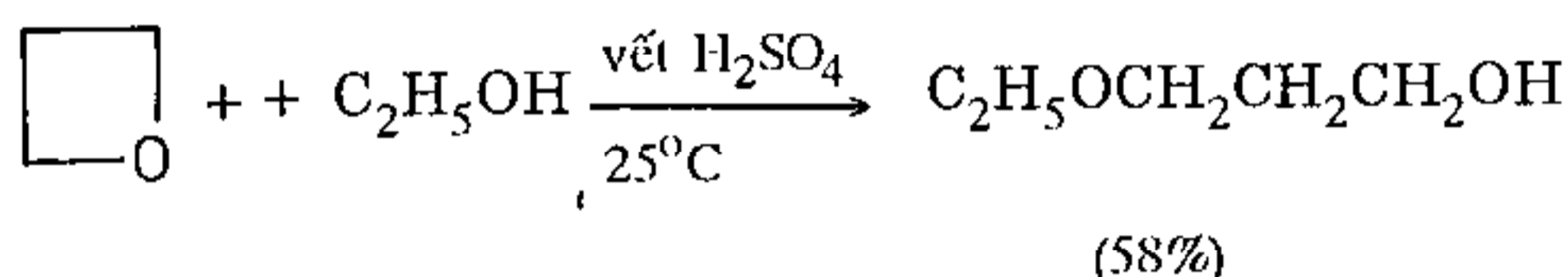
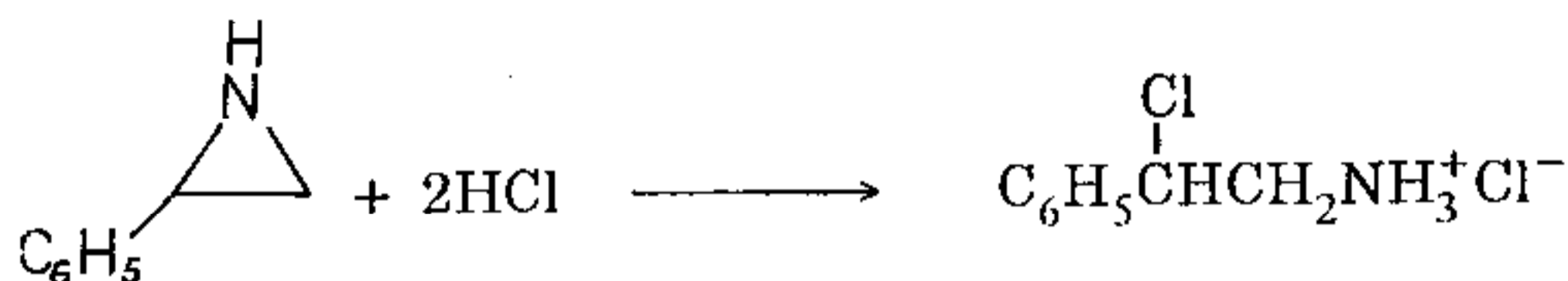
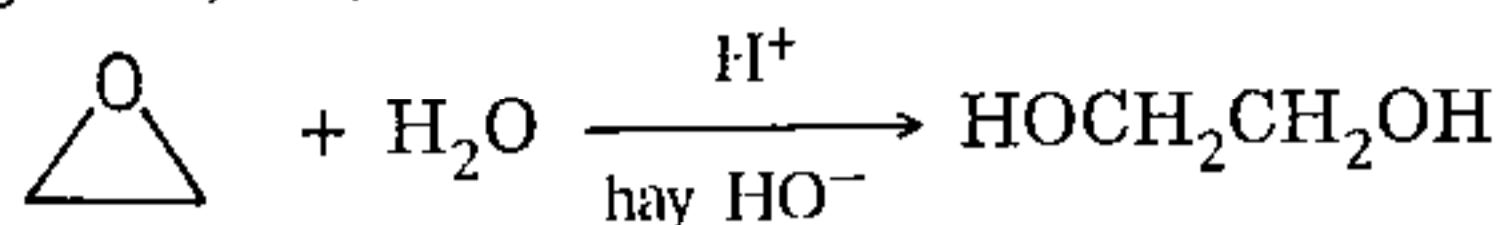


14.1.3. Tính chất của dị vòng không thơm

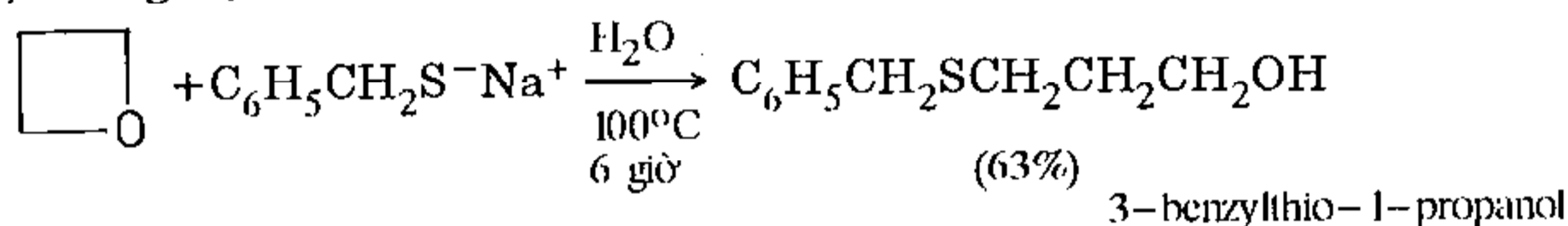
Các dị vòng không thơm cũng có những tính chất của nhóm chức tương tự như nhóm chức của hidrocarbon mạch hở. Chẳng hạn, 1,3-dioxan là thuộc loại ete, 1,3,5-trioxan

thuộc loại axetal, piperidin thuộc loại amin bậc hai, thiophen thuộc loại thioete. Tính chất quan trọng của các hợp chất dị vòng không thơm là khả năng mở vòng phụ thuộc vào tính bền của vòng hay sức căng của vòng, nhất là vòng 3,4 cạnh.

Các dị vòng no 3,4 cạnh rất dễ thủy phân trong môi trường axit hay bazơ.

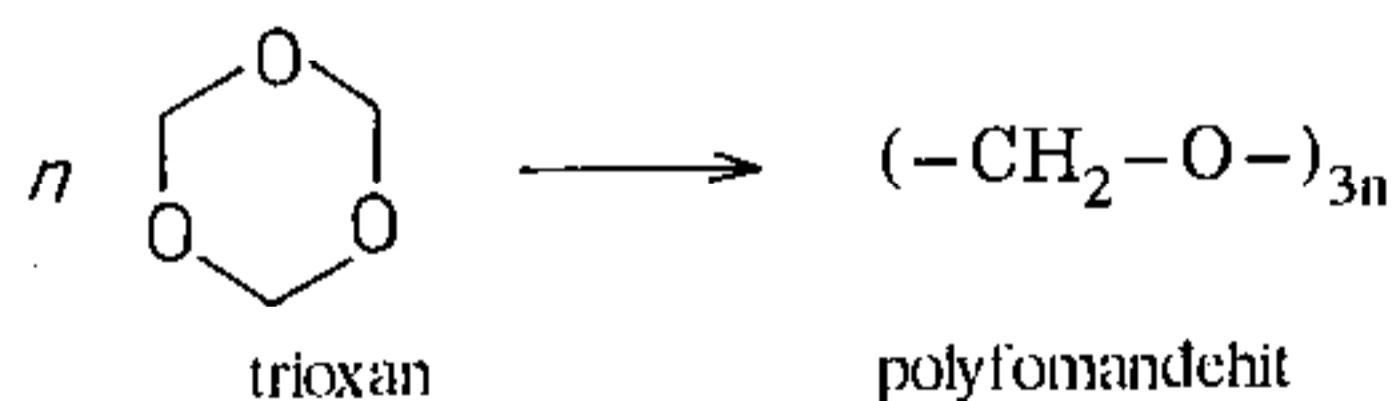


Nói chung, các dị tố chứa O, N, S đều có khả năng mở vòng với vòng 3 hay 4 cạnh, khi có tác nhân axit hay bazơ, cũng như phản ứng nucleophin mở vòng khi có tác nhân nucleophin, chẳng hạn:



Các dị vòng ba cạnh mở vòng dễ dàng do có sức căng lớn, còn những vòng lớn hơn khó mở vòng hơn.

Các vòng chưa no có thể mở vòng bằng phản ứng trùng hợp để tạo thành polyme mạch thẳng có chứa oxi khi có xúc tác. Dị vòng như trioxan sẽ trùng hợp thành polyfomandehit khi có xúc tác như BF_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, SnCl_4 , FeCl_3 , AlCl_3 :



Phản ứng cũng xảy ra khi có chiếu sáng của tia γ , chùm electron để tạo polyfomandehit như trên.

14.2. HỢP CHẤT DỊ VÒNG THƠM

Các hợp chất dị vòng thơm đều có cấu trúc vòng phẳng, có số electron tuân theo quy tắc Hückel bao gồm số electron π của các liên kết nối đôi và cặp electron của dị tố. Các hợp chất dị vòng có thể là đơn vòng hay đa vòng, đa vòng ngưng tụ mà mỗi loại đều có những đặc tính riêng.

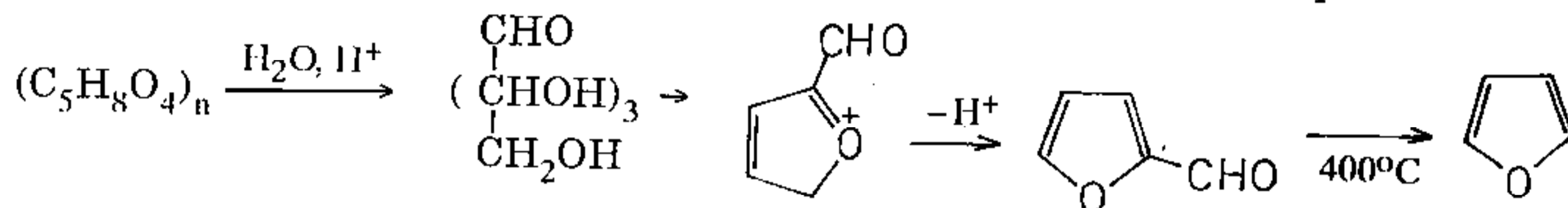
14.2.1. Dị vòng năm cạnh

Hợp chất dị vòng quan trọng và phổ biến trong tự nhiên là furan, thiophen và pyrol.

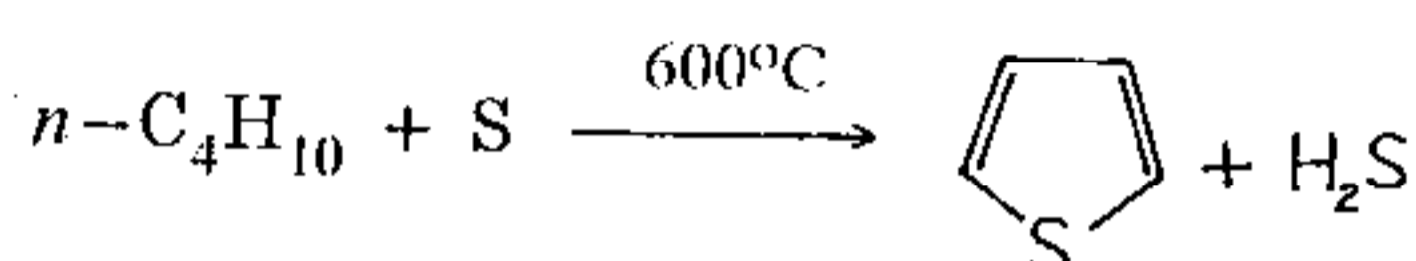
1. Phương pháp tổng hợp

Pyrol và thiophen thu được chủ yếu từ nhựa than đá bằng cách chưng cất, trong đó thiophen được cất ra với benzen chứa 0,5% thiophen.

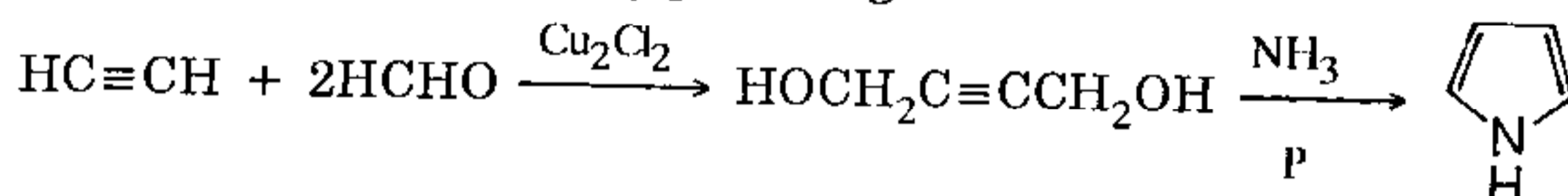
Furan thu được bằng phương pháp decarboxyl hóa furfural tách từ pentozan:



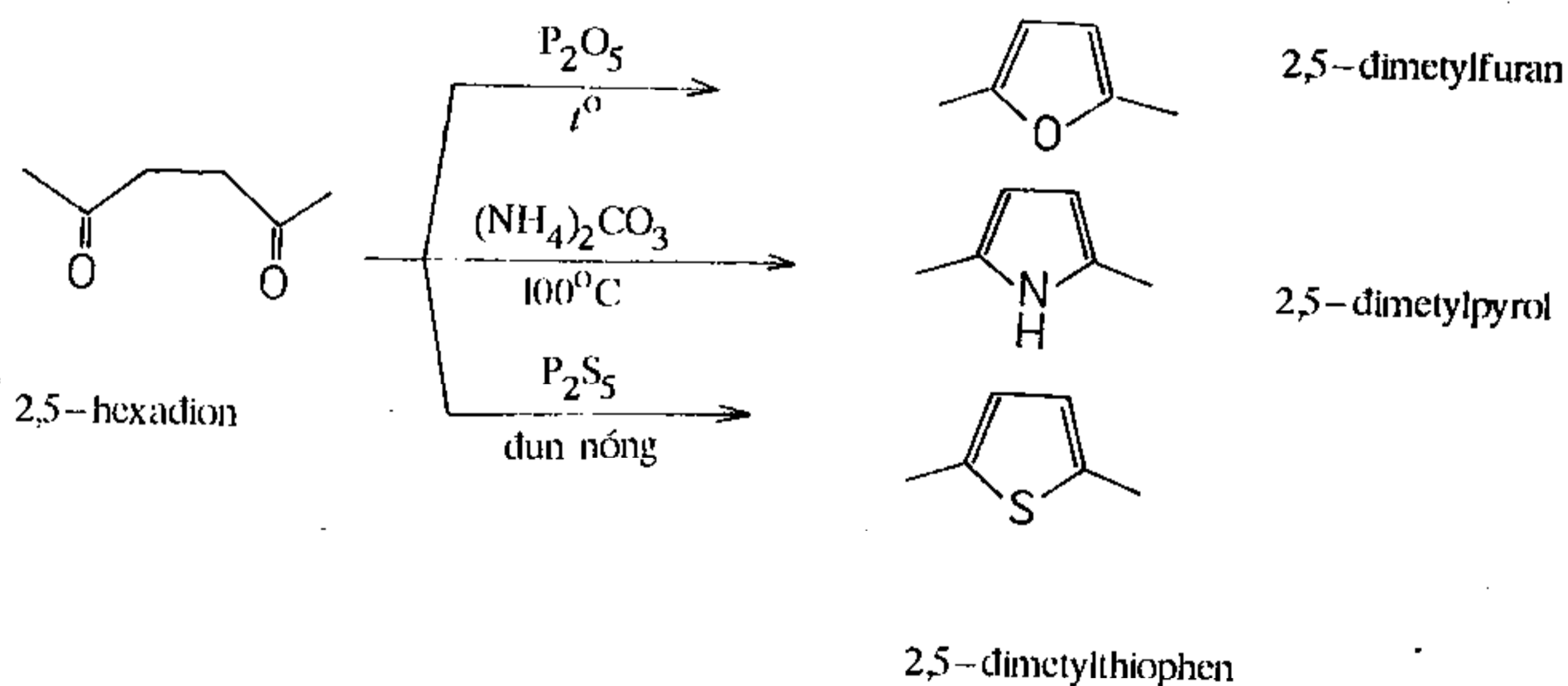
Thiophen thường tổng hợp theo phản ứng:



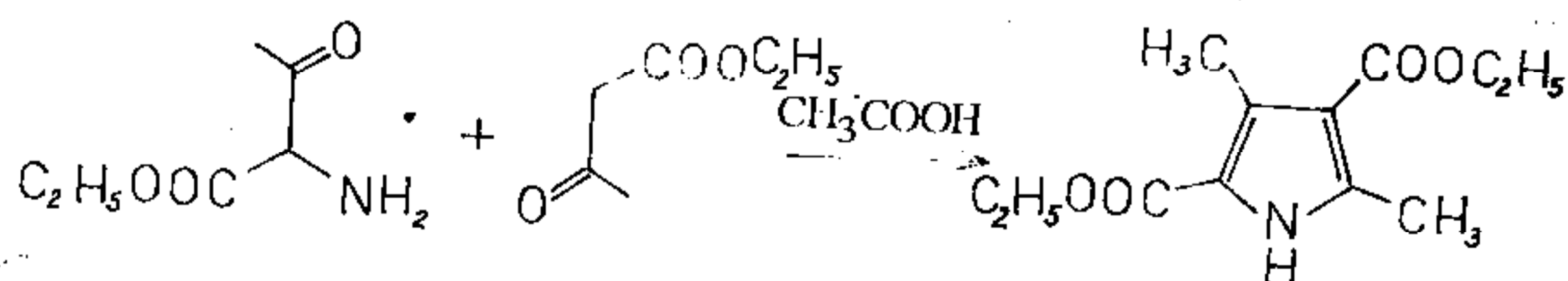
Pyrol có thể tổng hợp bằng phản ứng sau:



Các dẫn xuất của furan, pyrol và thiophen được tổng hợp theo phương pháp của Paal Knorr, là phản ứng vòng hóa của 1,4-dicarbonyl khi đun nóng với tác nhân loại nước như P_2O_5 , $(NH_4)_2CO_3$ hay P_2S_5 để cho furan, pyrol và thiophen tương ứng:

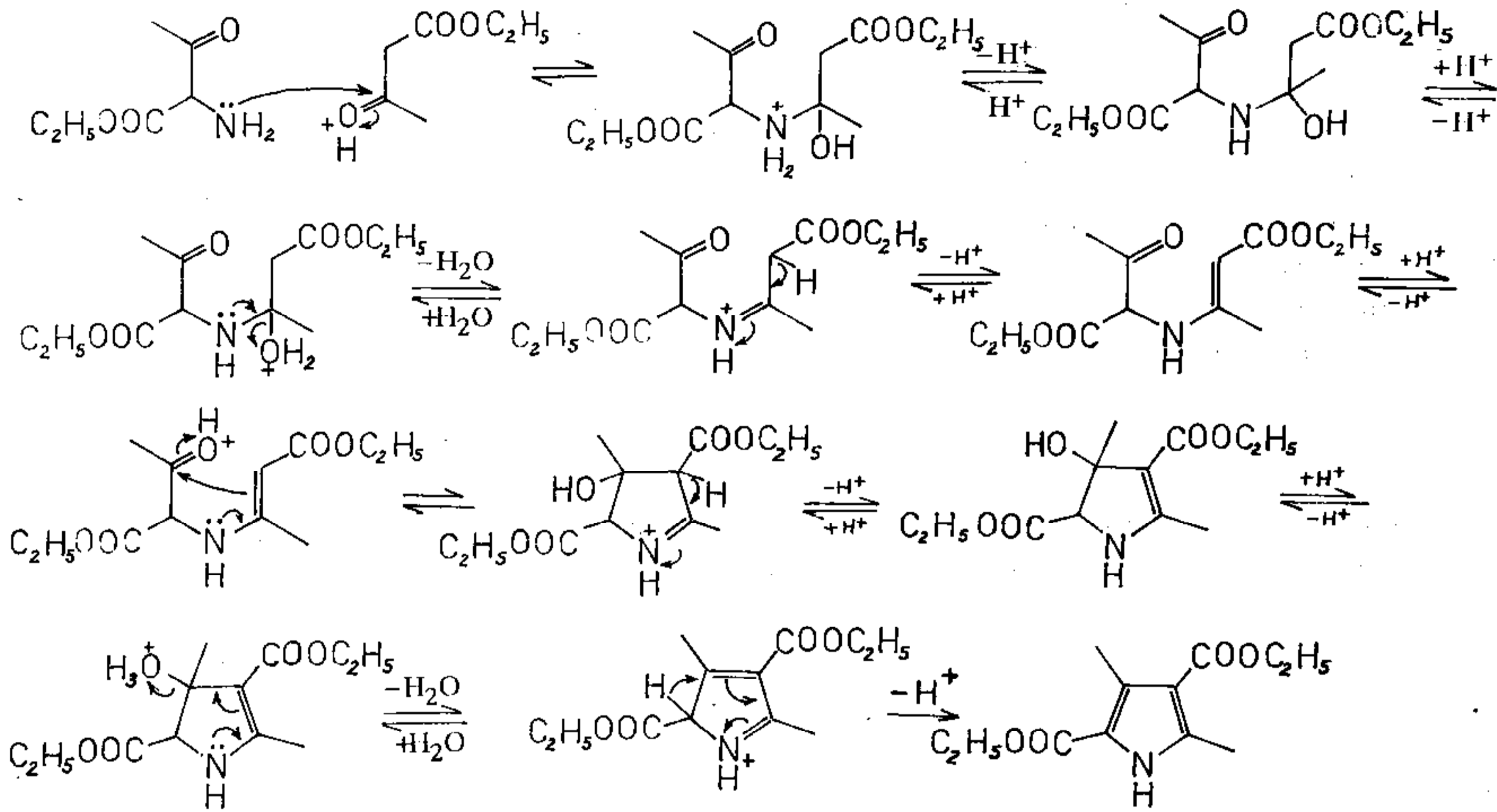


Riêng pyrol thì có thể tổng hợp bằng phản ứng ngưng tụ của α -aminoxeton với β -xetoeste gọi là phản ứng tổng hợp Knorr :



(57-64%)

Phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn trung gian:



2. Tính chất vật lý

Các dị vòng furan, pyrol và thiophen và dẫn xuất đều là chất lỏng.

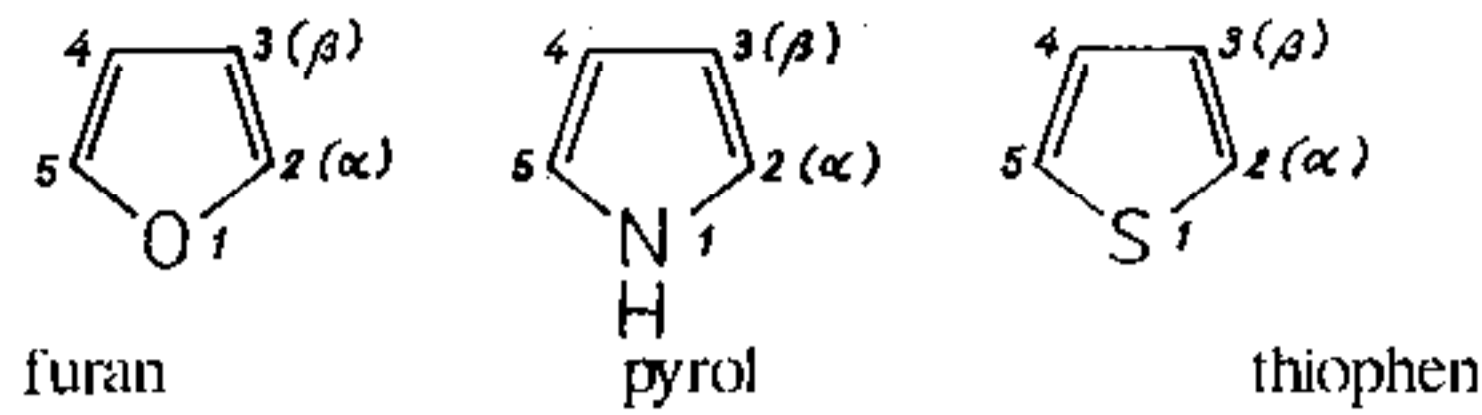
Bảng 14.2. Tính chất vật lý của dị vòng

Dị vòng	$t_s, ^\circ\text{C}$	$t_{nc}, ^\circ\text{C}$
Furan	32	-30
Pyrol	130	-
Thiophen	84	-40
Tetrahidrofuran	66	-108
Furfural	-36	162
Axit furoic	-	134

Các dị vòng cũng có các pic hấp thụ phổ đặc trưng. Chẳng hạn, pyrol có phổ UV của chuyển dịch $\pi \rightarrow \pi^*$ ở 210 nm và $n \rightarrow \pi^*$ ở 240 nm, trong phổ IR có pic dao động của N-H là 3400 cm^{-1} và dao động hóa trị vòng là 1350, 1467, 1418, 1384 cm^{-1} , trong phổ NMR có tín hiệu 9-11 ppm.

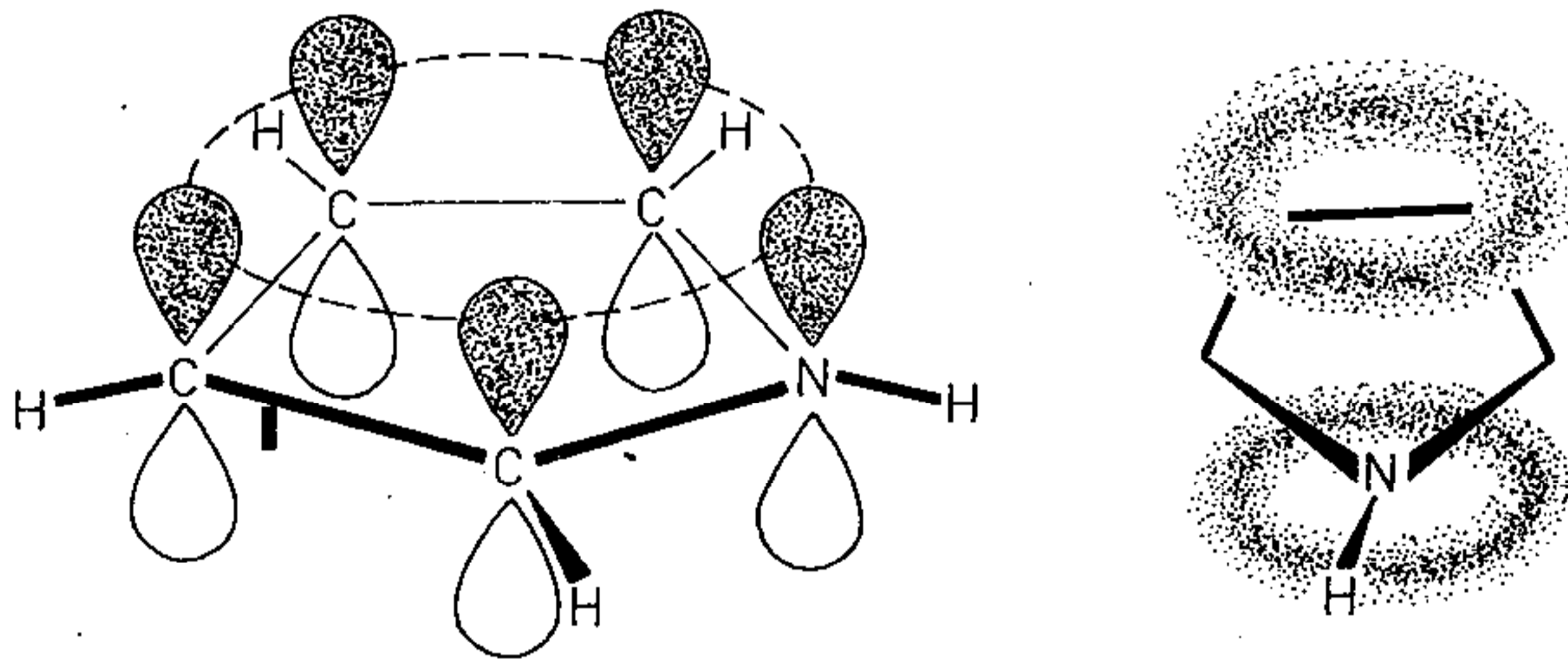
3. Cấu trúc của furan, pyrol và thiophen

Furan, thiophen và pyrol có cấu trúc như sau:



Dựa theo công thức trên, furan, thiophen và pyrol có tính chất của ete, sunfua và amin bậc hai, đồng thời có tính chất của dien liên hợp. Song các hợp chất này có những tính chất khác, chẳng hạn, thiophen không chịu oxi hóa như sunfua, pyrol không có tính bazơ như amin, tất cả có hiệu ứng dòng từ vòng trong NMR, cho phản ứng thế dễ dàng hơn phản ứng cộng. Những hợp chất này có đặc tính của hợp chất thơm.

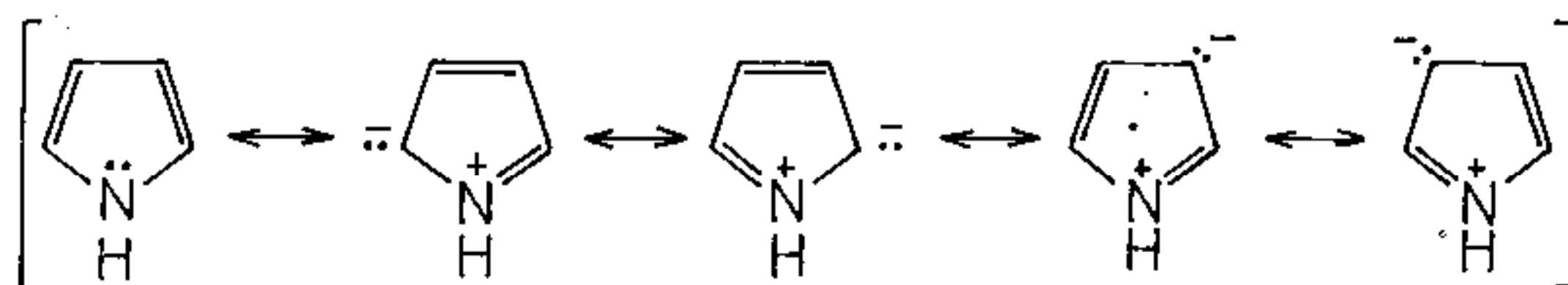
Pyrol có cấu trúc vòng năm cạnh phẳng với cacbon và nitơ lai hóa sp^2 . Mỗi nguyên tử của vòng có một liên kết sp^2-s với hidro và hai liên kết sp^2-sp^2 với hai nguyên tử khác. Mỗi cacbon còn có một electron trên obitan p và nitơ còn có hai electron trên obitan p . Sự xen phủ của năm obitan này tạo nên vòng electron π nằm trên và dưới mặt phẳng vòng. Vòng electron π này gồm sáu electron, tương ứng với vòng lục tử thơm của Hückel:



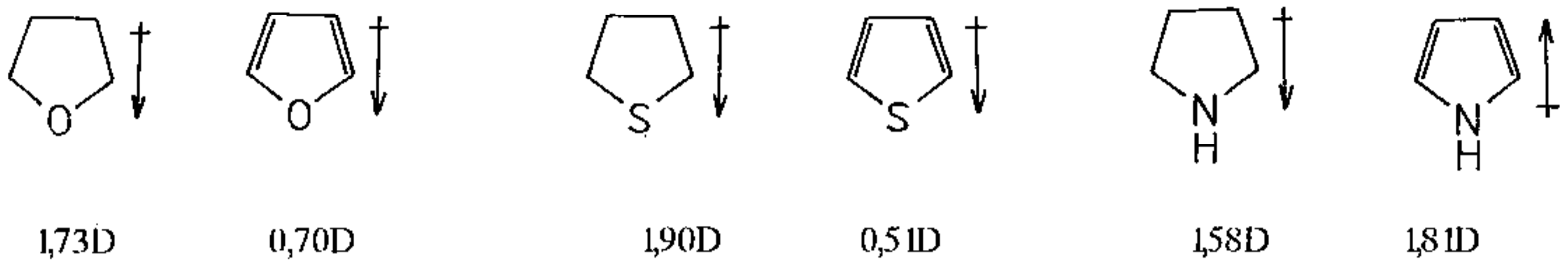
Hình 14.1. Cấu trúc obitan của pyrol.

Pyrol là hợp chất đẳng electron với anion xyclopentadienyl bền do có vòng liên hợp của sáu electron.

Sự giải tỏa của electron π làm ổn định vòng. Sự giải tỏa hay tính thơm được biểu thị bằng cấu trúc cộng hưởng, trong đó, cặp electron của dị tố được giải tỏa với các nguyên tử cacbon trong vòng:



Sự giải tỏa này được thể hiện ở sự thay đổi tính phân cực hay momen lưỡng cực so với hợp chất không thơm:

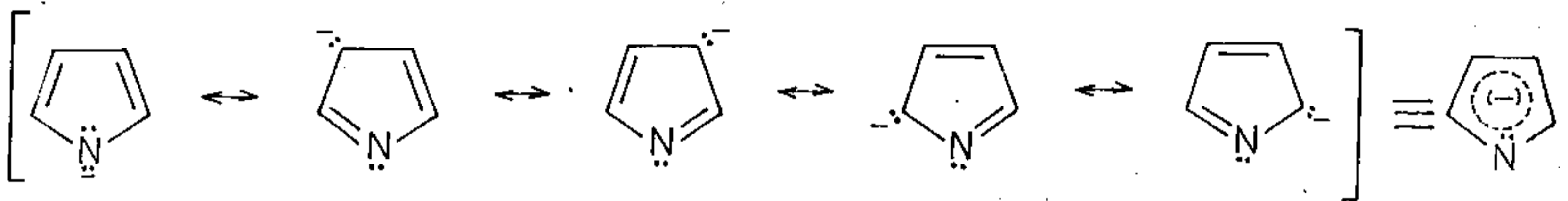


Trong vòng no, đầu dương của lưỡng cực ở dị tố, còn ở dị vòng thì momen bị khử bởi momen của hệ π theo hướng ngược lại.

Ở furan và thiophen, momen σ lớn hơn momen hệ π , còn ở pyrrol momen hệ π lớn hơn momen σ , nên hướng momen lưỡng cực của pyrrol ngược với hướng của hợp chất dị vòng no.

Trong dị vòng, độ âm điện của các nguyên tử không giống nhau, độ âm điện còn tăng lên khi có giải tỏa electron, vì thế, các dị vòng này, theo nguyên tắc là kém bền hơn, cho nên pyrrol, cũng như furan có khả năng tham gia vào phản ứng tổng hợp dien như dien mạch hở.

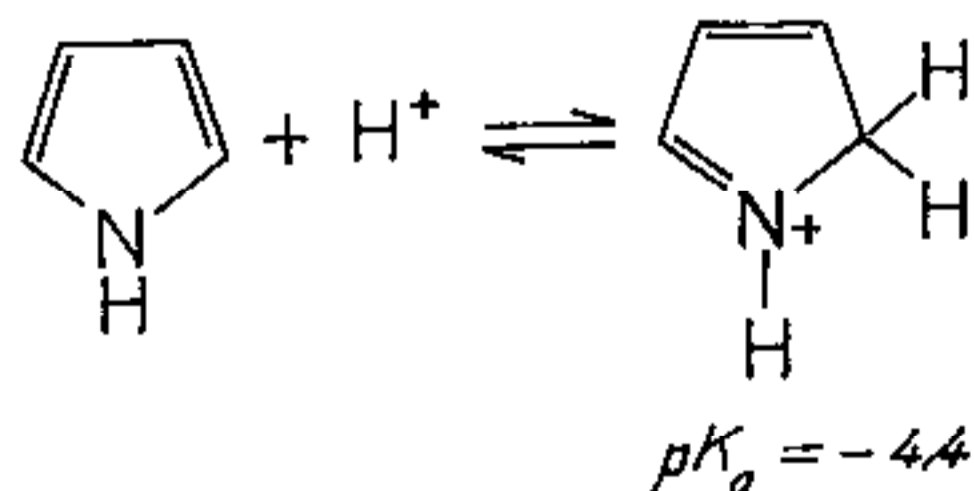
Tính bền tăng nếu tăng sự giải tỏa electron, nên nếu pyrrol mất đi một proton ở N và giải tỏa điện tích thì sẽ có ion bền do giải tỏa electron lớn hơn:



Điều đó chứng tỏ tính axit của pyrrol.

Mặt khác, pyrrol cũng không có tính chất của amin, thực tế là không có tính bazơ vì N đã đưa cặp electron vào hệ liên hợp.

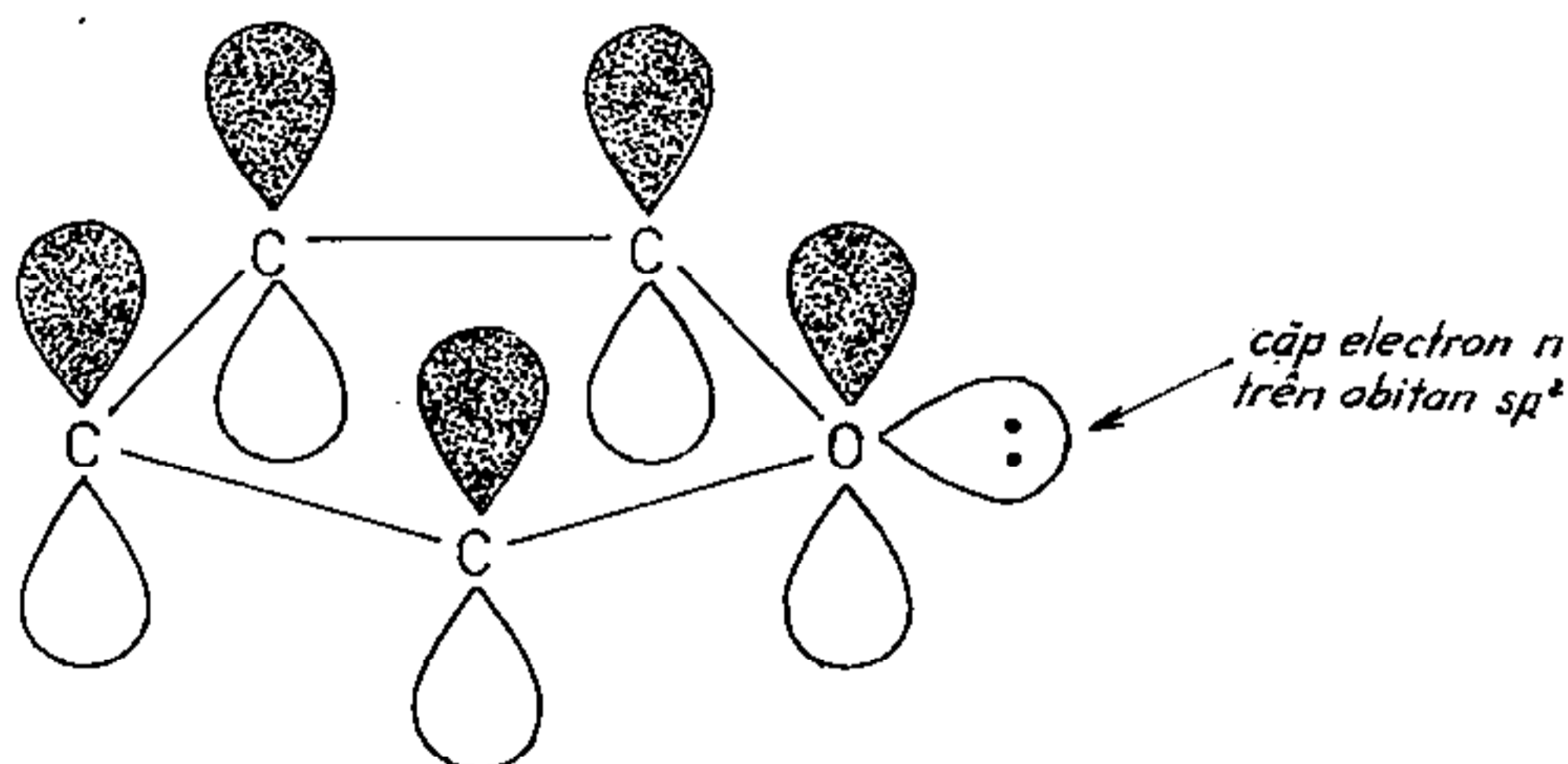
Pyrrol là bazơ rất yếu với $K_b = 2,5 \cdot 10^{-14}$ hay pK_a của axit liên hợp là $-4,4$, mà giá trị pK_a này lại tương ứng với sự proton hóa ở cacbon. Sự proton hóa ở cacbon lớn hơn ở nitơ nhiều:



Năng lượng ổn định của pyrrol cũng như của furan và thiophen hay năng lượng cộng hưởng tính từ nhiệt đốt cháy khoảng 13–18 kcal/mol, thấp hơn benzen (36 kcal/mol), nhưng lại lớn hơn năng lượng cộng hưởng của dien liên hợp mạch hở nhiều (3 kcal/mol). Pyrrol được biểu diễn tốt hơn bằng công thức:



Cấu trúc của furan và thiophen cũng tương tự, nhưng ở furan và thiophen O và S còn có một cặp electron nằm trên orbital sp^2 (khác với pyrrol là N) (xem hình 14.2) và công thức cũng biểu diễn là:



Hình 14.2. Cấu trúc orbital của furan.

So sánh với benzen, các dị vòng có O, N, S đã thay thế một nhóm $-\text{CH}=\text{CH}-$ trong benzen không phá hủy tính thơm vì các nhóm này đều là đẳng electron, mặt khác góc hóa trị giữa các liên kết ít khác với góc hóa trị của cacbon ở trạng thái lai hóa sp^2 và sp^3 :



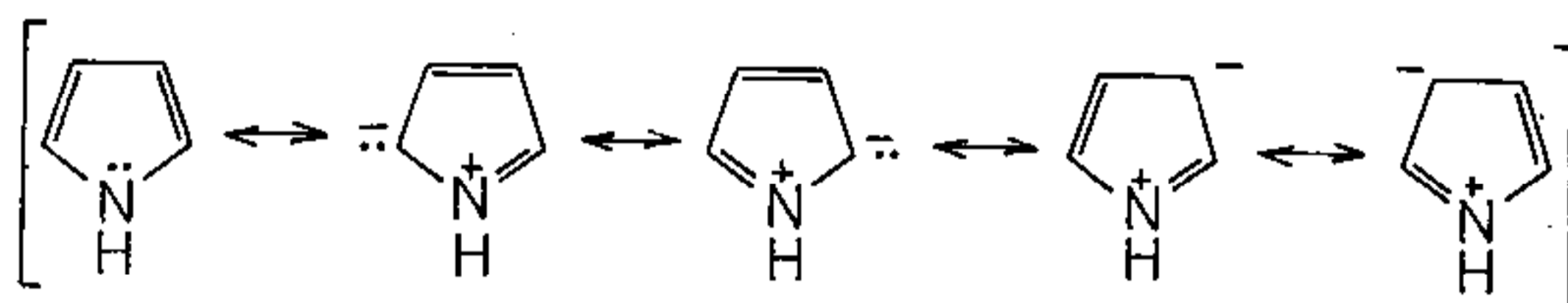
Còn chiều dài liên kết nằm trung gian giữa $\text{C}-\text{C}$ và $\text{C}=\text{C}$, giữa $\text{C}-\text{N}$ và $\text{C}=\text{N}$, giữa $\text{C}-\text{O}$ và $\text{C}=\text{O}$. Năng lượng ổn định của pyrrol, furan và thiophen khoảng 13–18 kcal/mol, thấp hơn năng lượng cộng hưởng của benzen khoảng gần một nửa. Khác với benzen, các cấu trúc cộng hưởng không có phân chia điện tích của furan, pyrrol và thiophen, chỉ có

một cấu trúc và do độ âm điện của O, N, S nên giá trị cấu trúc phân chia điện tích giảm theo dãy thiophen \rightarrow pyrol \rightarrow furan, do đó tính thơm của furan nhỏ nhất trong 3 dị vòng đã thấy trong thực tế.

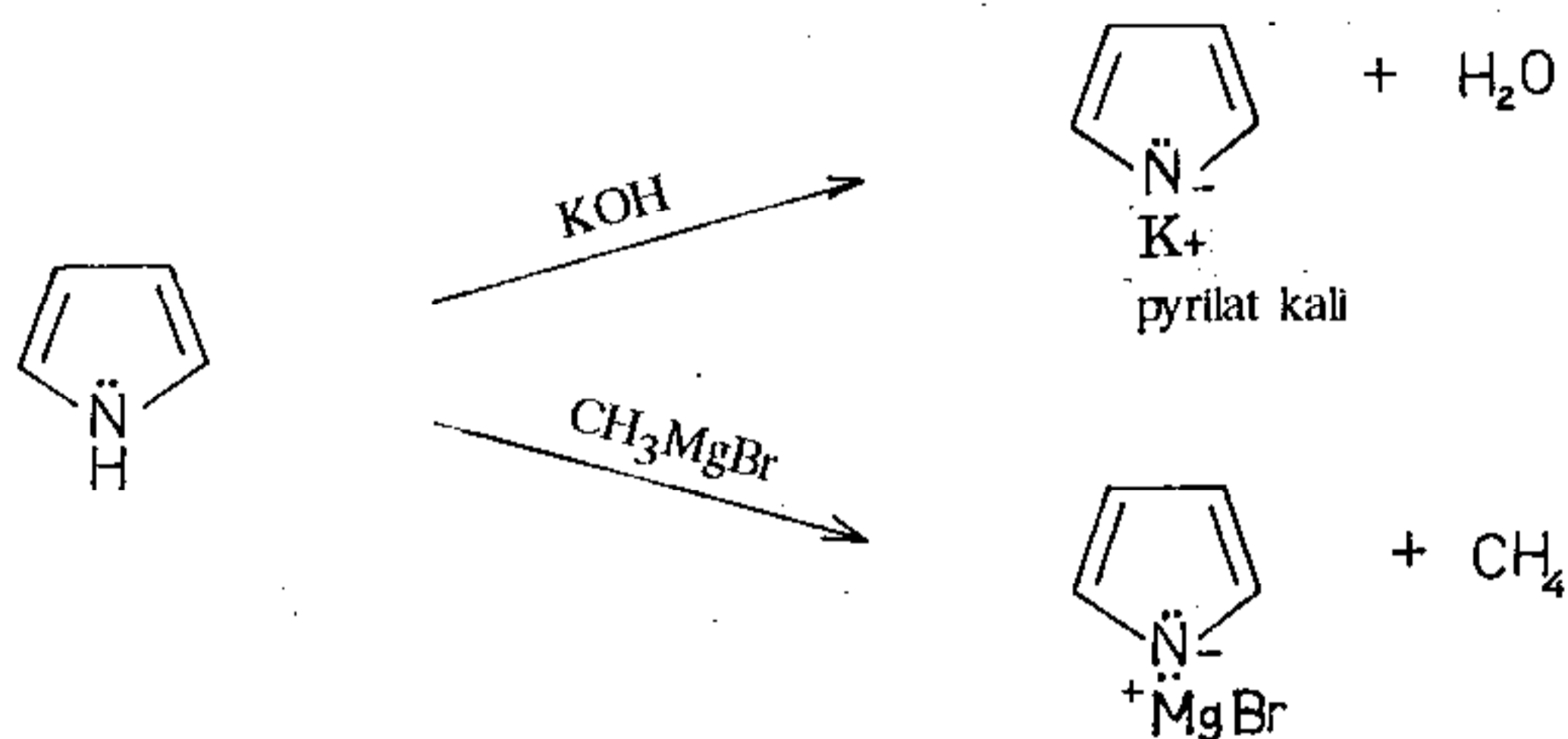
4. Tính chất hóa học

a) Tính axit

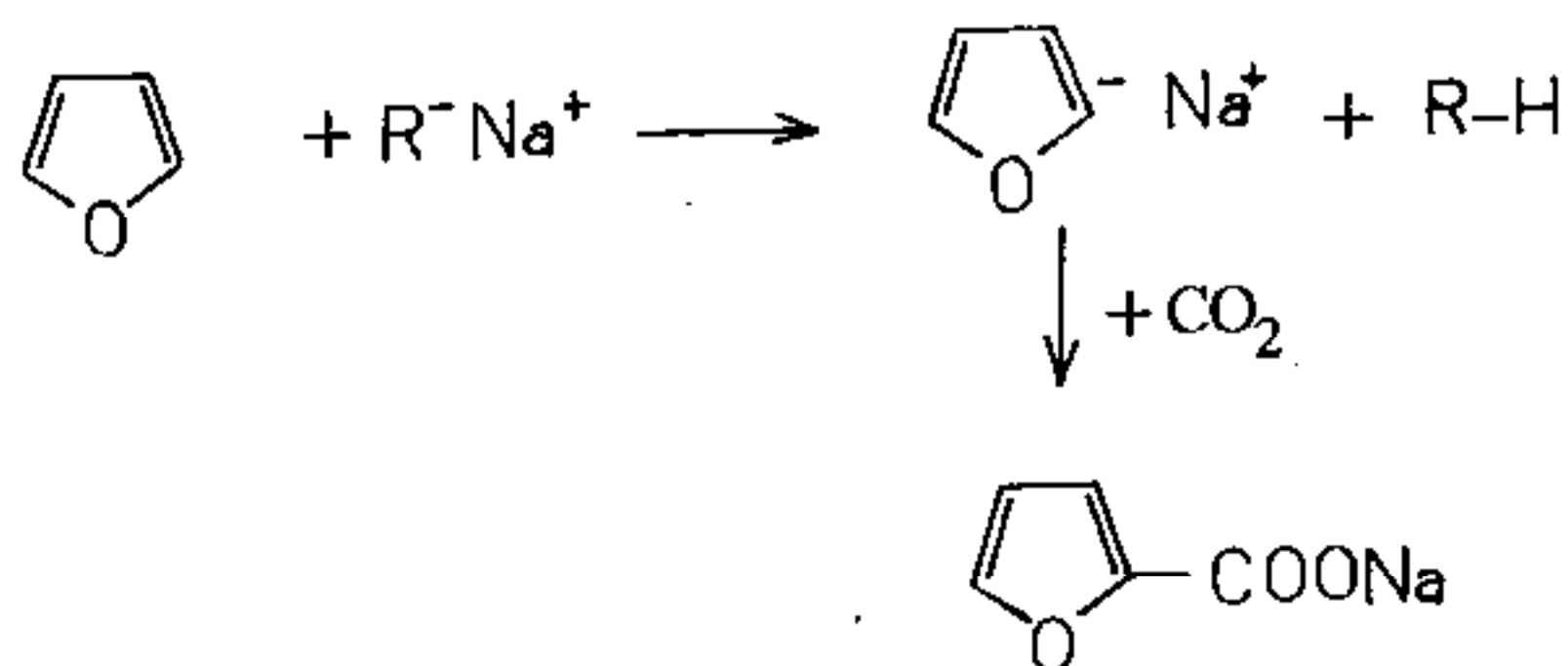
Pyrol có tính axit yếu với $K_a = 10^{-15}$, là axit mạnh hơn NH_3 và amin khoảng 10^8 lần. Nguyên nhân là N trong pyrol có bản chất s lớn hơn N trong NH_3 và amin, mặt khác pyrol tạo thành anion ổn định với hệ π không có phân chia điện tích (khác với amin) giống phtalimit:



Do đó, pyrol có khả năng tạo muối với kim loại kiềm:

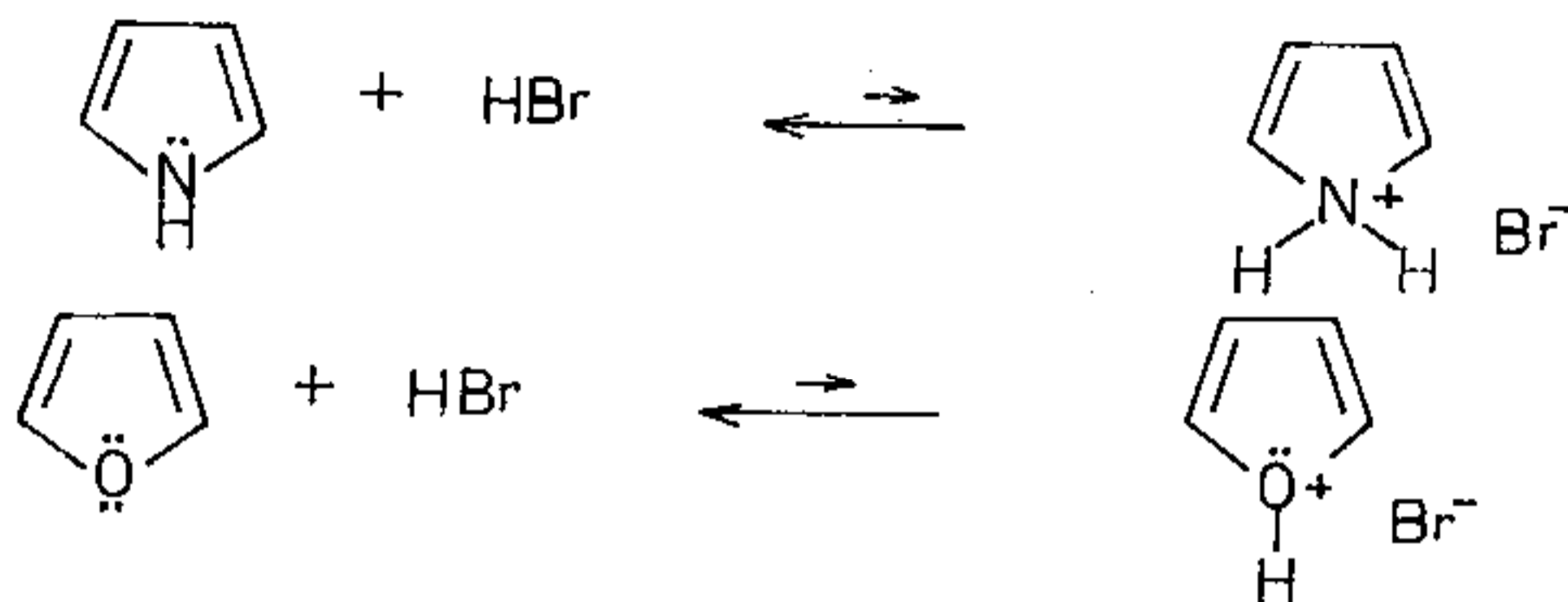


Furan và thiophen khi tác dụng với kiềm mạnh, các H_α thể hiện tính axit có khả năng tạo muối:



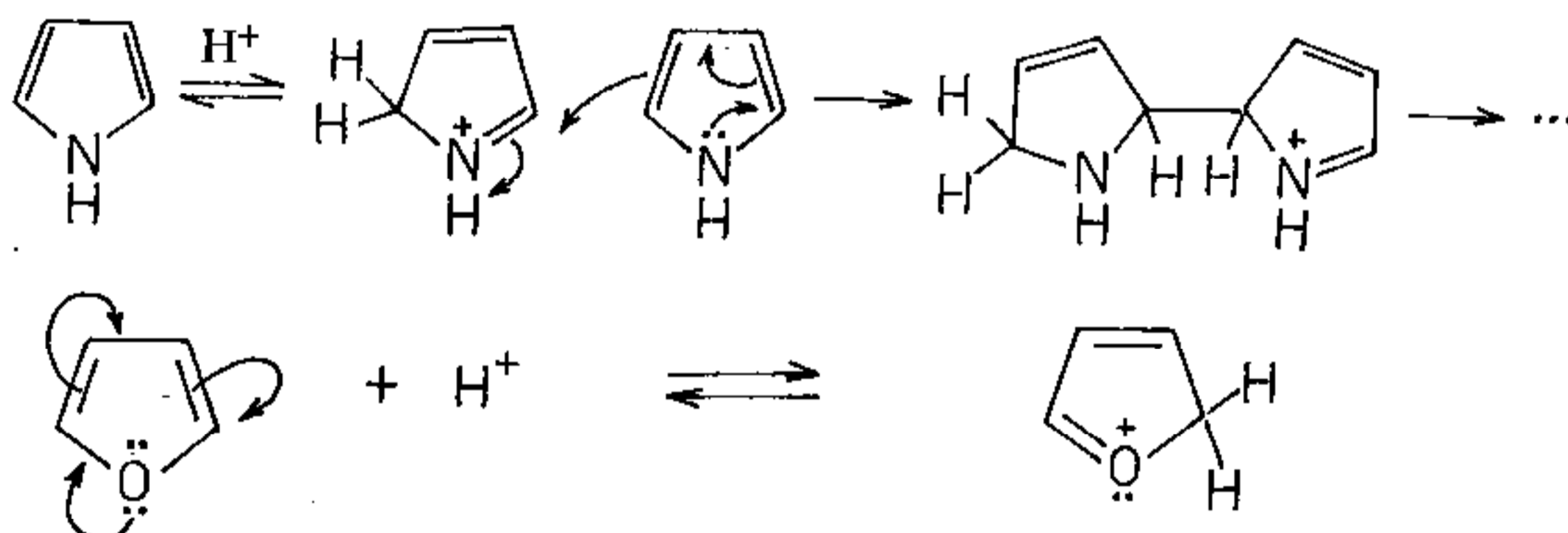
b) Tính bazơ

Các dị vòng năm cạnh, nói chung, không có tính bazơ. Thiophen không có tính bazơ và không có khả năng tạo muối, còn furan và pyrol không xác định được tính bazơ vì trong môi trường axit tạo muối:



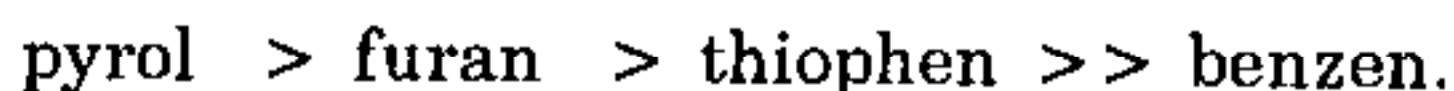
Pyrol và furan proton hóa có năng lượng ổn định thấp hơn pyrol và furan ban đầu vì không còn hệ liên hợp π và không có cấu trúc cộng hưởng nào nên là hợp chất không bền và có tính chất của một điện.

Khi proton hóa furan và pyrol sẽ xảy ra sự proton hóa ở cacbon và trùng hợp:

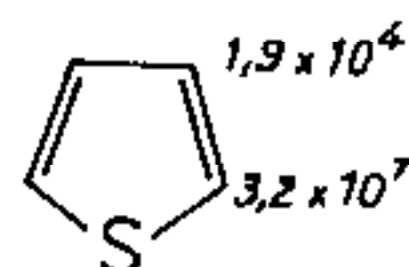


c) Phản ứng thế electrophin S_E

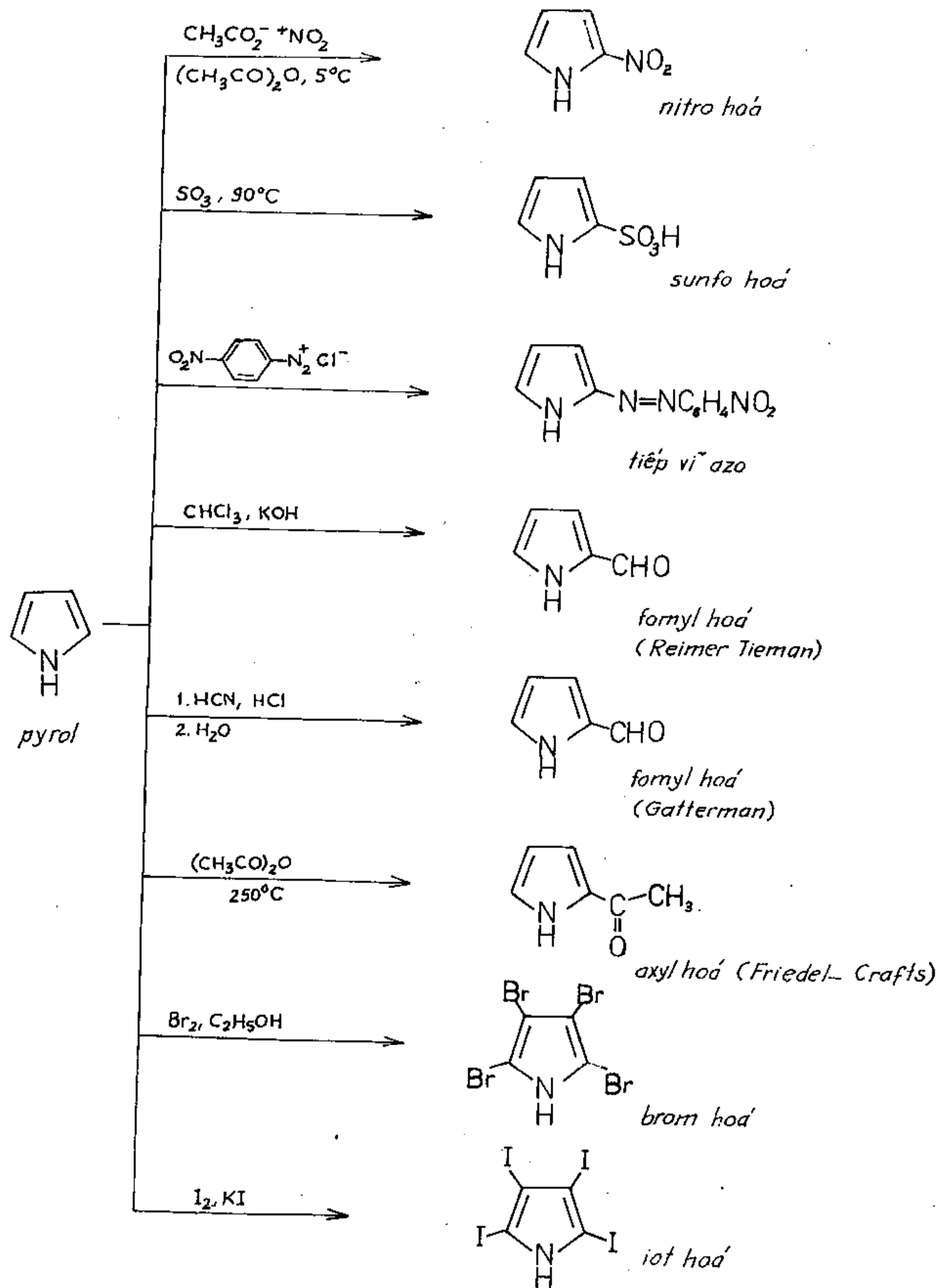
Phản ứng đặc trưng của dị vòng năm cạnh thơm cũng là thế S_E . Khả năng thế S_E của các dị vòng này đều mạnh hơn benzen nhiều. Khả năng thế thay đổi theo trình tự:



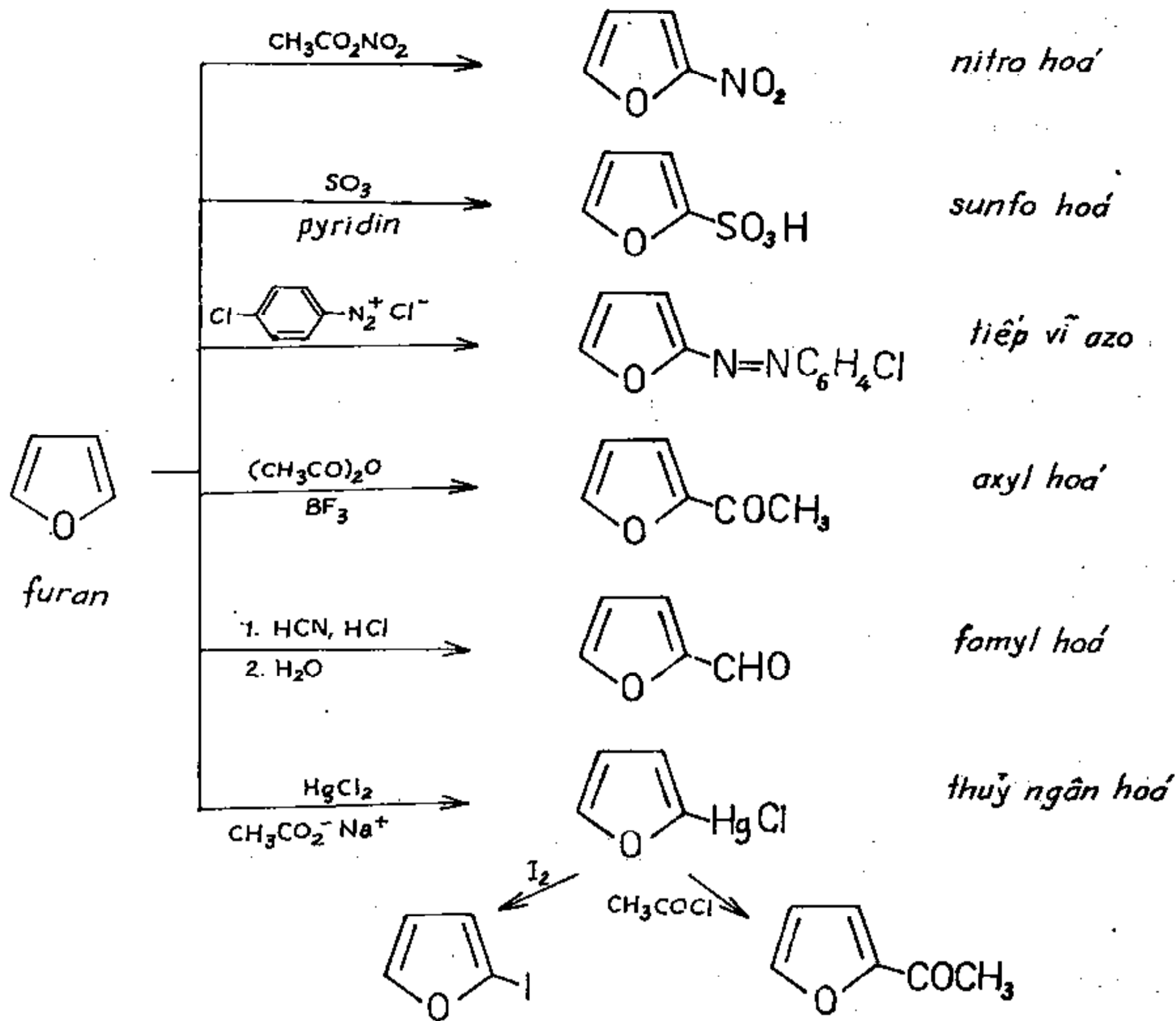
Điều này có thể thấy rõ khi so sánh nhân tố tốc độ phần khi trao đổi triti của thiophen lớn hơn tốc độ triti hóa của benzen rất nhiều:



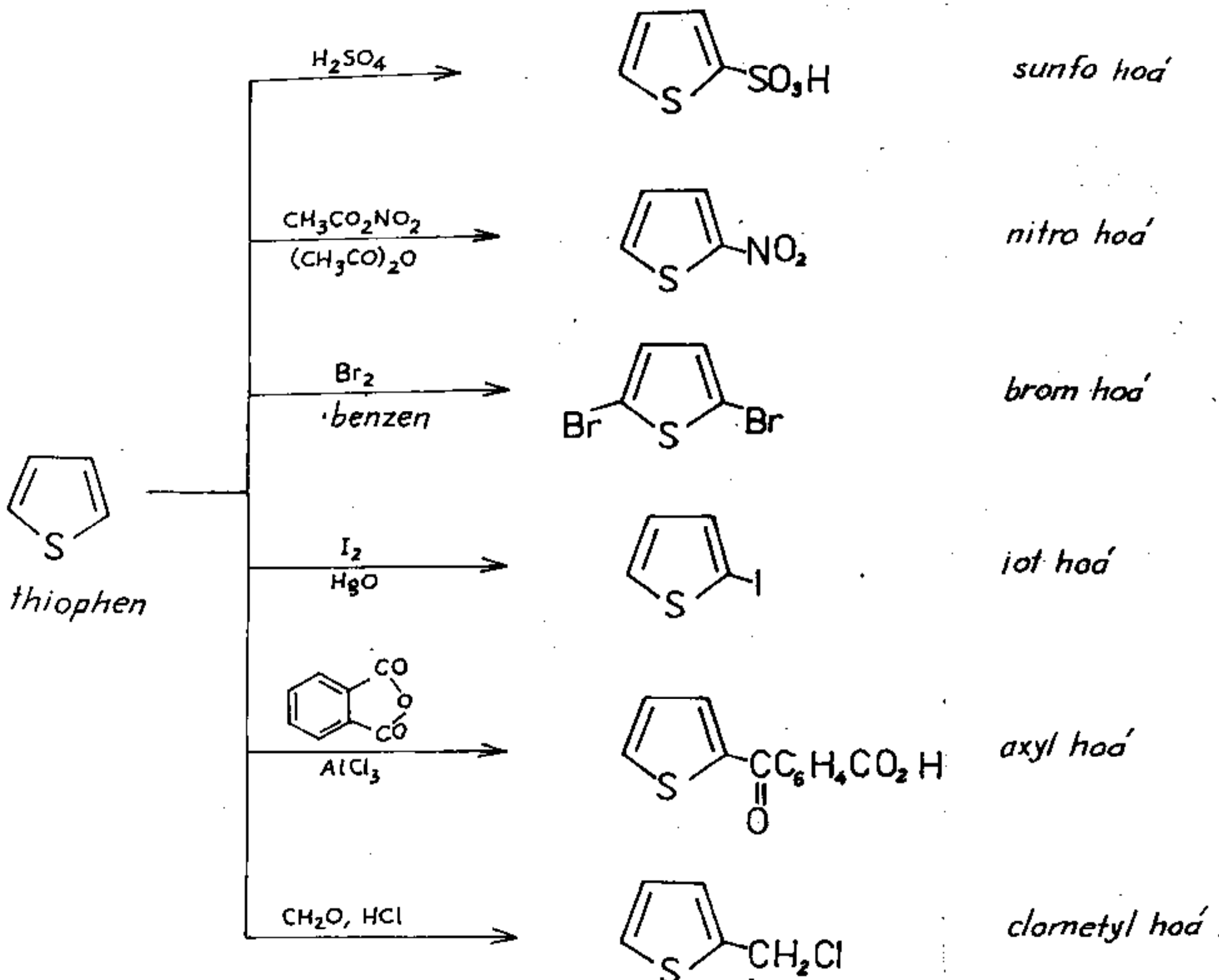
Do đó, các dị vòng này dễ dàng tham gia phản ứng thế như nitro hóa, halogen hóa, axyl hóa, ankyl hóa,... và cũng có thể phản ứng với các tác nhân yếu như $C_6H_5N_2^+$, nitroso hóa, phản ứng Reimer-Tiemann:



Phản ứng thế electrophin của pyrrol



Phản ứng thế electrophin của furan

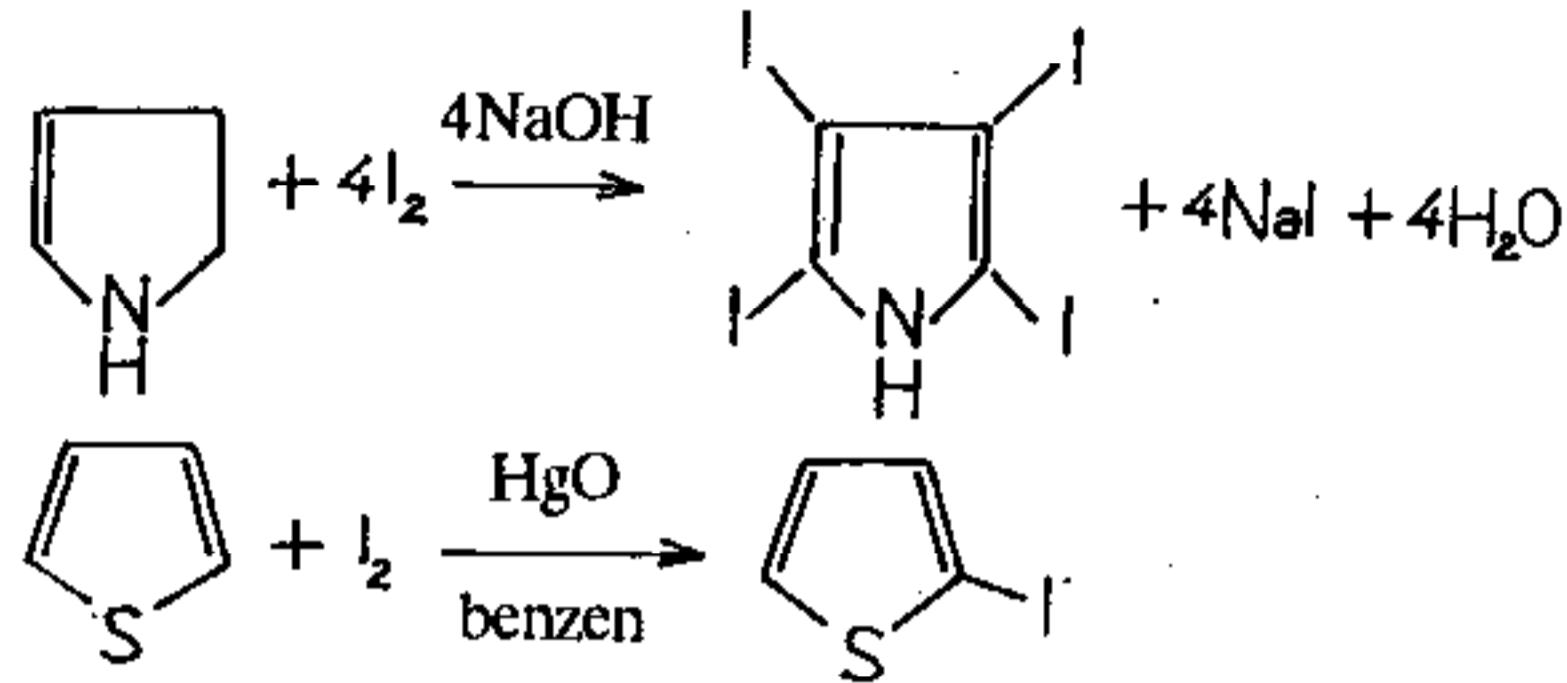


Phản ứng thế electrophin của thiophen

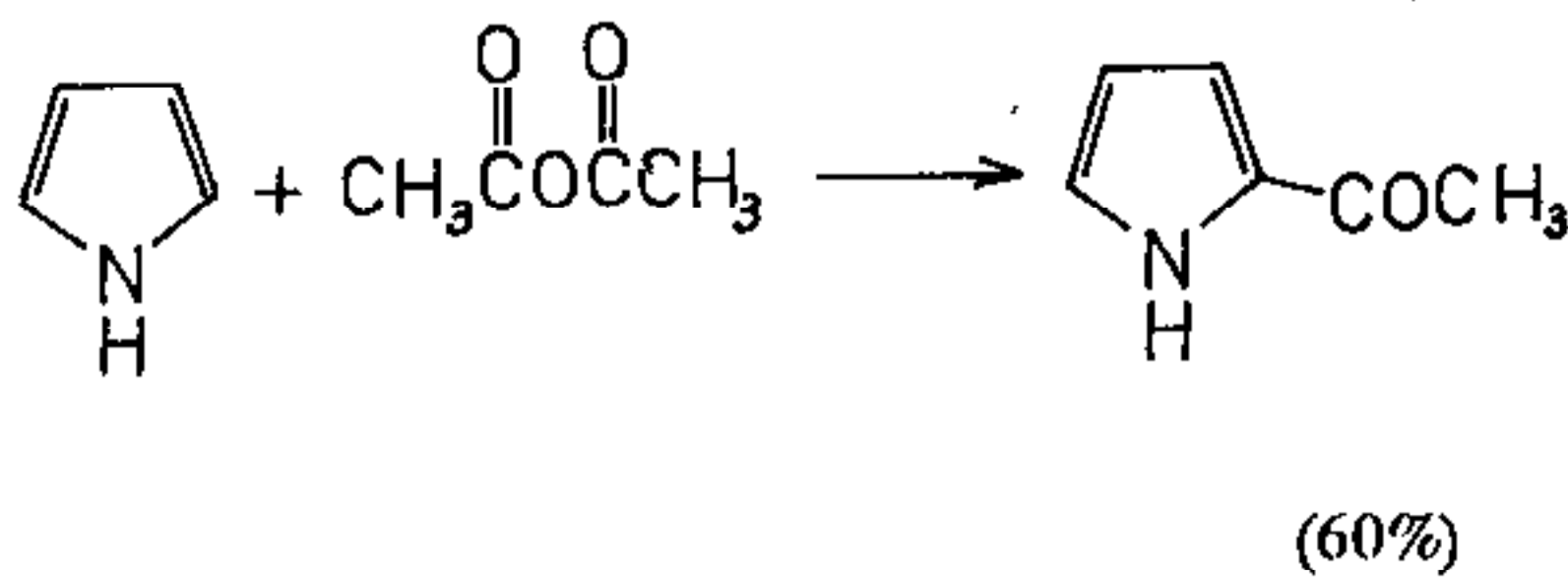
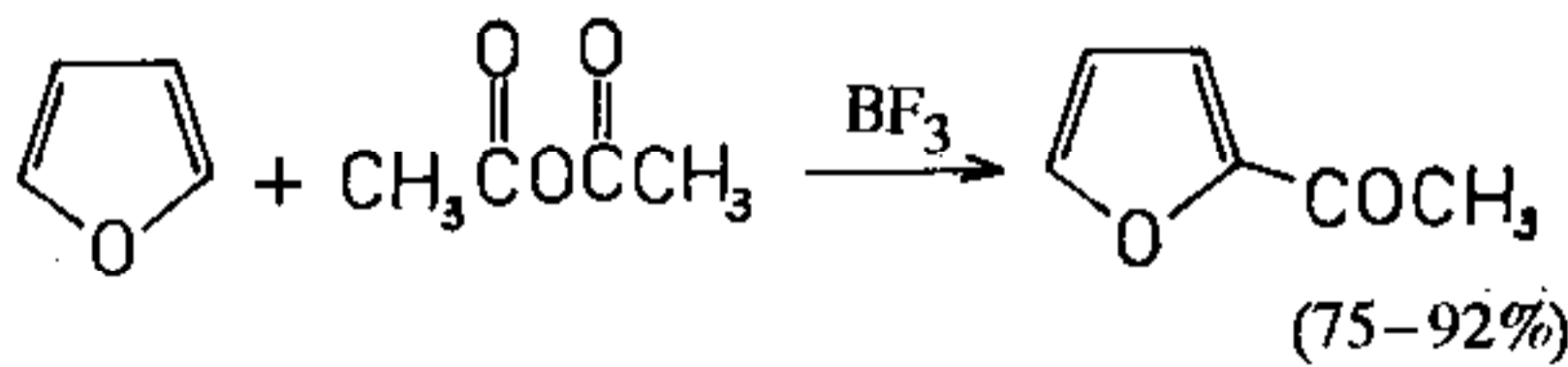
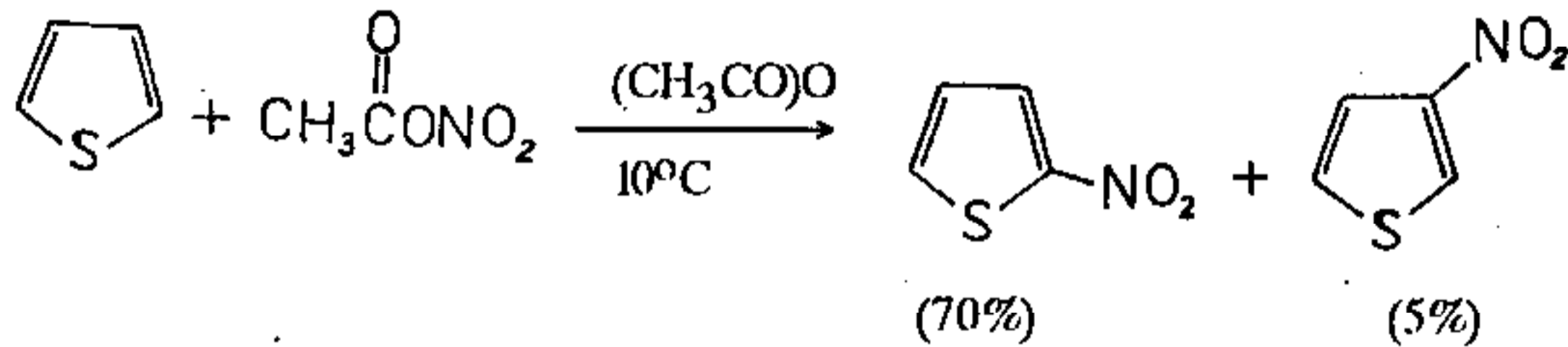
Các phản ứng trên xảy ra theo cơ chế S_E như cơ chế S_E của benzen, tốc độ phản ứng được quyết định bởi giai đoạn hình thành phức σ , song cần chú ý những vấn đề sau.

Phản ứng thế S_E không dùng môi trường axit mạnh vì khả năng trùng hợp, thường dùng phức của axit mạnh, chẳng hạn khi sunfo hóa dùng phức với pyridin, riêng thiophen bền với axit hơn nên có thể dùng H_2SO_4 .

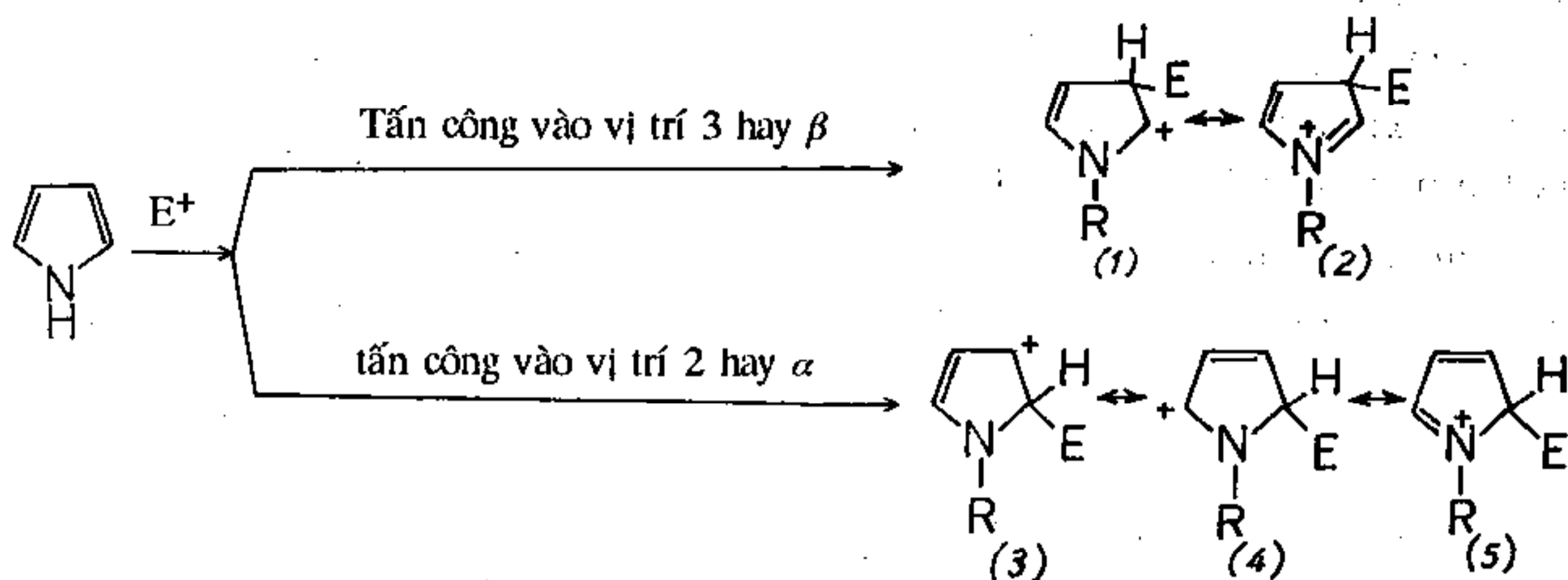
Với các tác nhân mạnh như khi clo hóa, thường thu được sản phẩm nhiều lần thế như tetraclo, nên thường dùng iot để khống chế sản phẩm thế, đặc biệt với thiophen, chẳng hạn:



Phản ứng cho hai sản phẩm thế, nhưng ưu tiên là sản phẩm thế vào vị trí 2 hay α :



Tỷ lệ α/β phụ thuộc vào năng lượng tương đối của trạng thái chuyển hình thành ra hai đồng phân. Chẳng hạn phản ứng của pyrol:



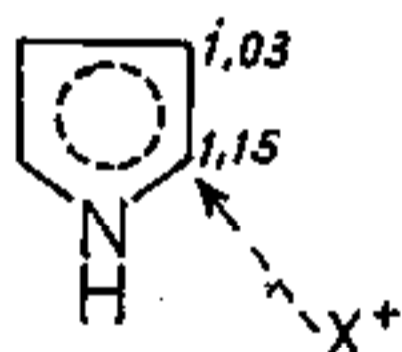
Sự tấn công vào vị trí 3 hay β cho hai cấu trúc lai hóa (1) và (2), còn vào vị trí 2 hay α cho hai cấu trúc (4) và (5) tương tự như (1) và (2) và thêm một cấu trúc (3) là cấu trúc ion ổn định nhất.

Trong tất cả các cấu trúc cộng hưởng trên, hai cấu trúc có điện tích dương ở N là bền hơn do tất cả các nguyên tử trong vòng đó đều có cấu trúc electron bát tử. Song cấu trúc nitroni (3) có sự giải tỏa electron mạnh hơn cấu trúc (1).

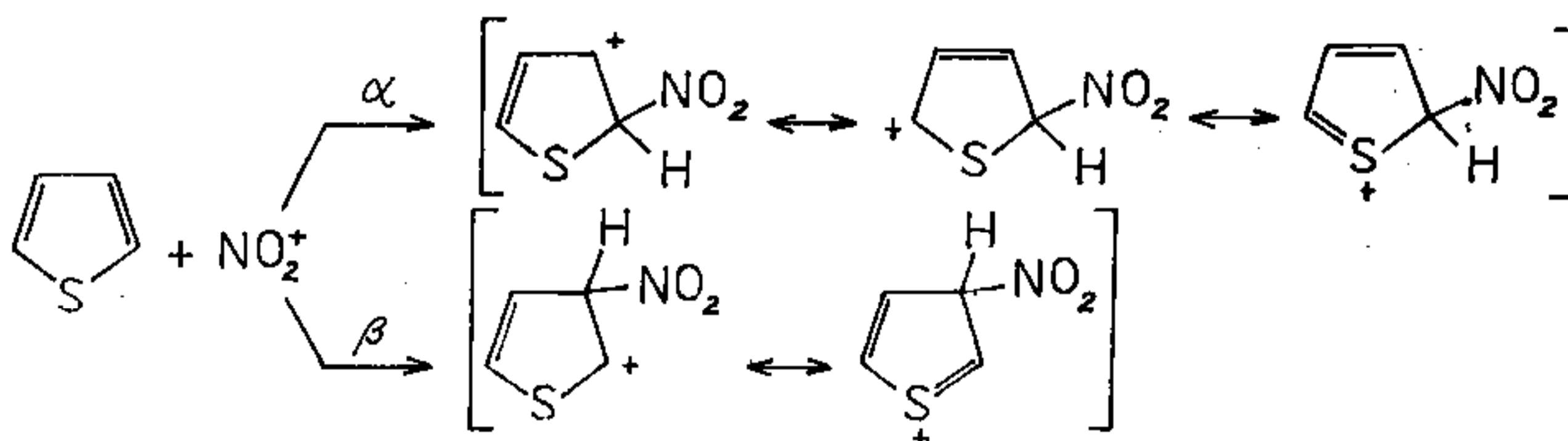
Như vậy, phản ứng thế electrophin của pyrrol và các dị vòng năm cạnh nói chung, ưu tiên thế vào vị trí 2 hay α .

Mặt khác, pyrrol có khả năng phản ứng cao hơn benzen cũng do tính bền tương đối của cấu trúc (3) có trong pyrrol.

Tốc độ thế tương đối ở hai vị trí của pyrrol như sau:



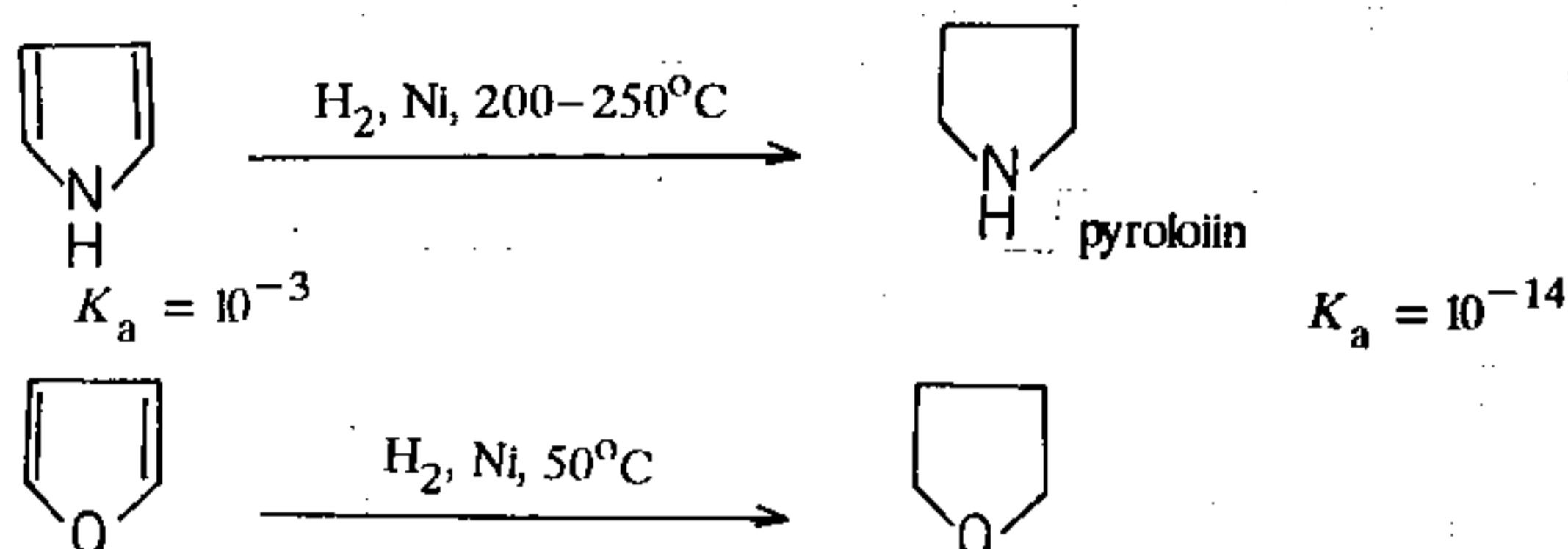
Hướng thế của thiophen và furan cũng tương tự:



d) Phản ứng khử

Vòng thơm của dị vòng được hidro hóa xúc tác để tạo thành dị vòng no, cũng là

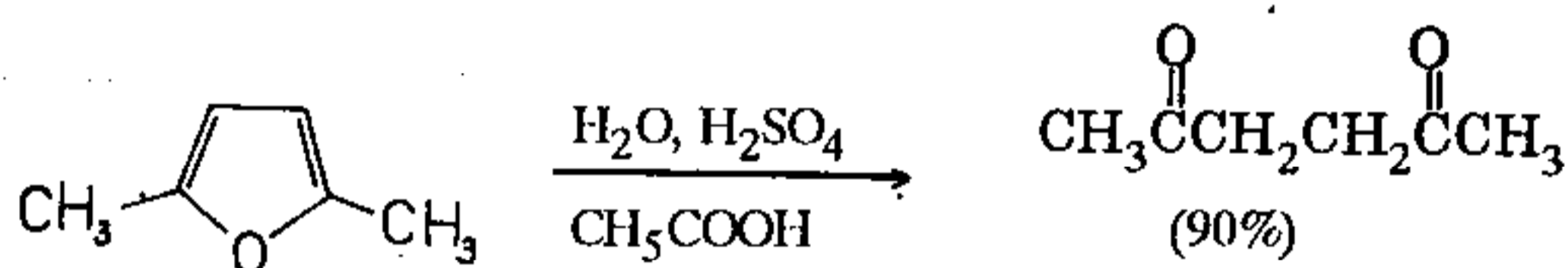
phương pháp điều chế dị vòng no:



Sự no hóa nhân thơm đã làm mất tính thơm và cấu trúc thơm của dị vòng, làm thay đổi tính chất của hợp chất. Chẳng hạn, tính bazơ của pyrrol so với tính bazơ của pyrrolidin thay đổi đến 10^{11} lần.

e) Phản ứng thủy phân

Phản ứng thủy phân mở vòng là phản ứng đặc trưng cho furan. Khi thủy phân furan tạo thành hợp chất 1,4–đicacbonyl với hiệu suất tốt:



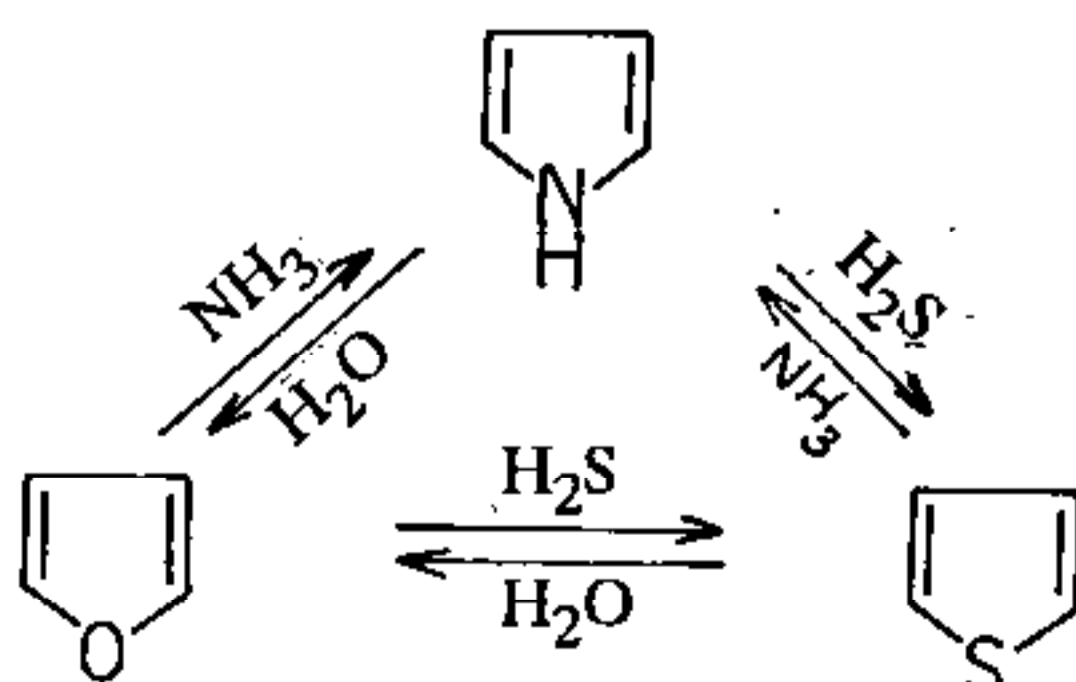
Phản ứng này là phản ứng ngược của phản ứng Paal–Knorr.

Pyrrol trong môi trường axit bị trùng hợp như đã nói trên.

Thiophen bền hơn và không bị thủy phân.

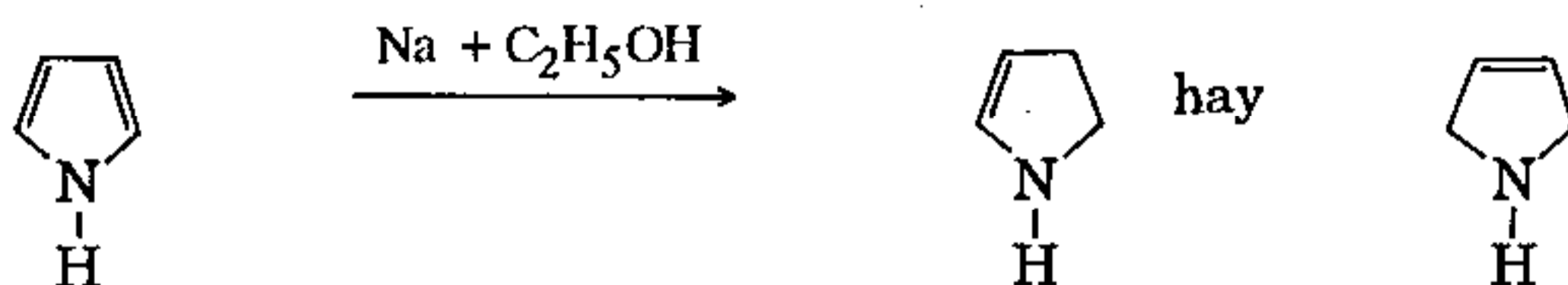
f) Phản ứng chuyển hóa giữa các dị tố.

Phản ứng chuyển hóa giữa các vòng dị tố dưới tác dụng của nhiệt gần $300^\circ C$ và xúc tác Al_2O_3

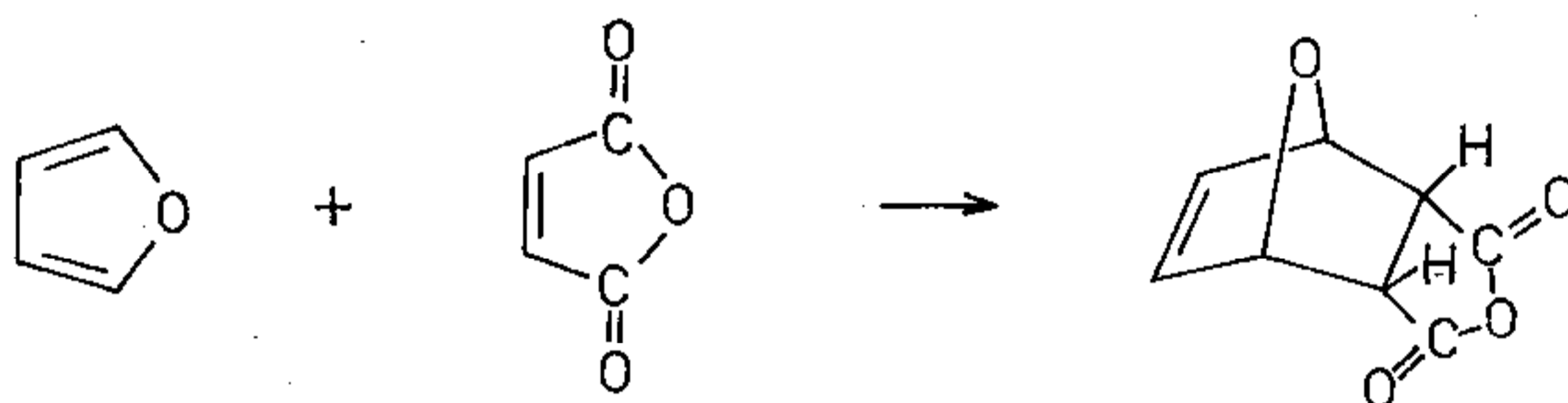


g) Phản ứng cộng

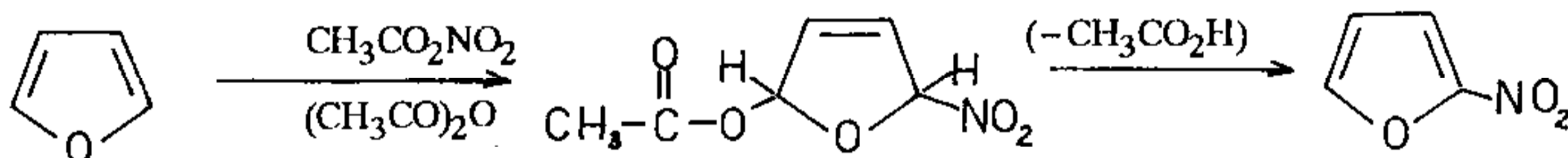
Các furan, thiophen và pyrol có thể khử đến hợp chất no bằng H_2 /xúc tác như trên, cũng có thể khử từng giai đoạn để hình thành dẫn xuất dihydro với tác nhân khử là $Na + C_2H_5OH$ hay $Zn + CH_3COOH$. Phản ứng có thể dừng lại ở giai đoạn cộng 1,2 hay 1,4:



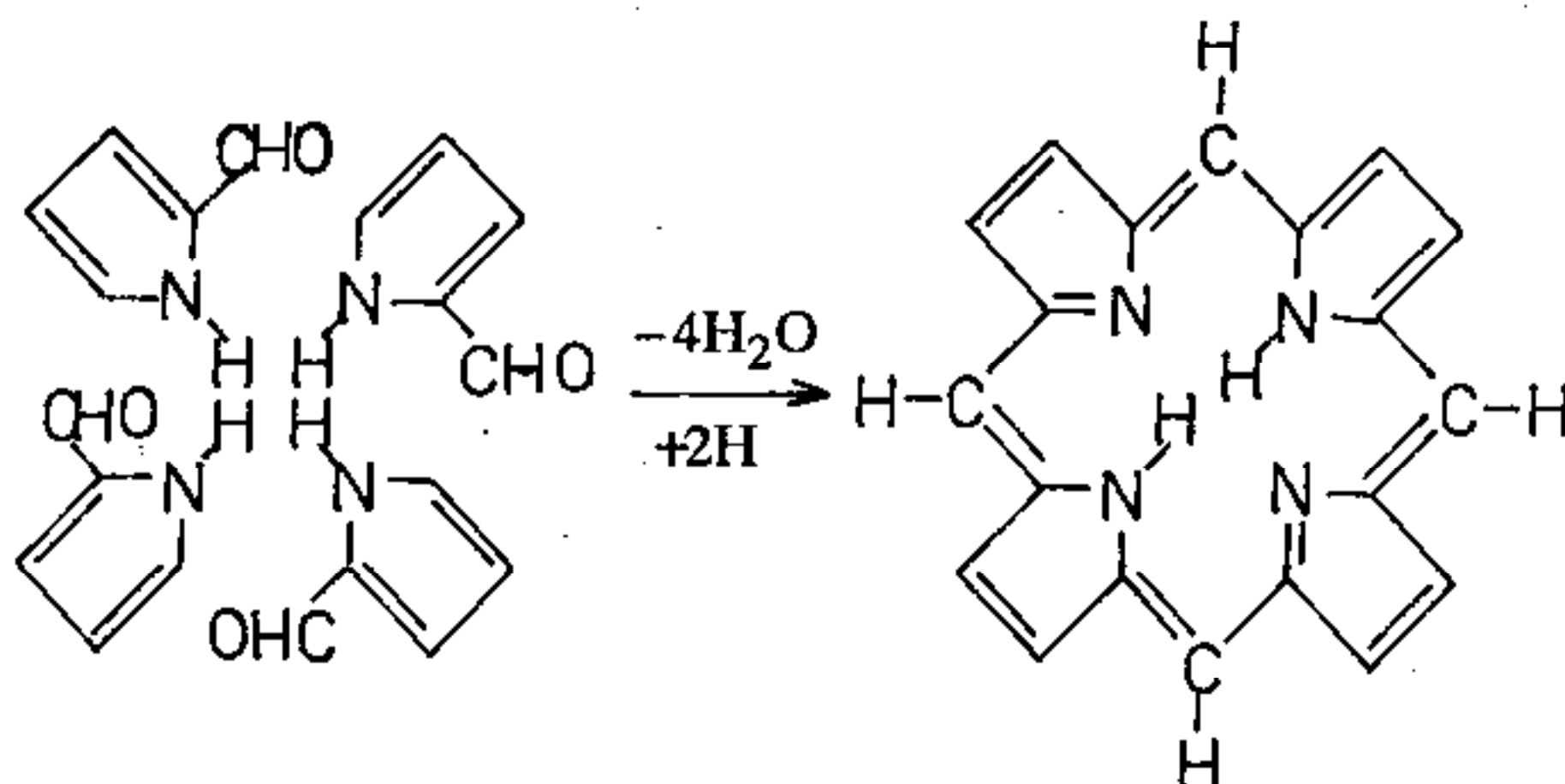
Tính chất dien thể hiện rõ nhất trong phản ứng cộng 1,4 theo phản ứng Diels–Alder:



Furan có tính chất bất thường khi nitroaxetyl hóa furan, xảy ra phản ứng cộng 1,4:



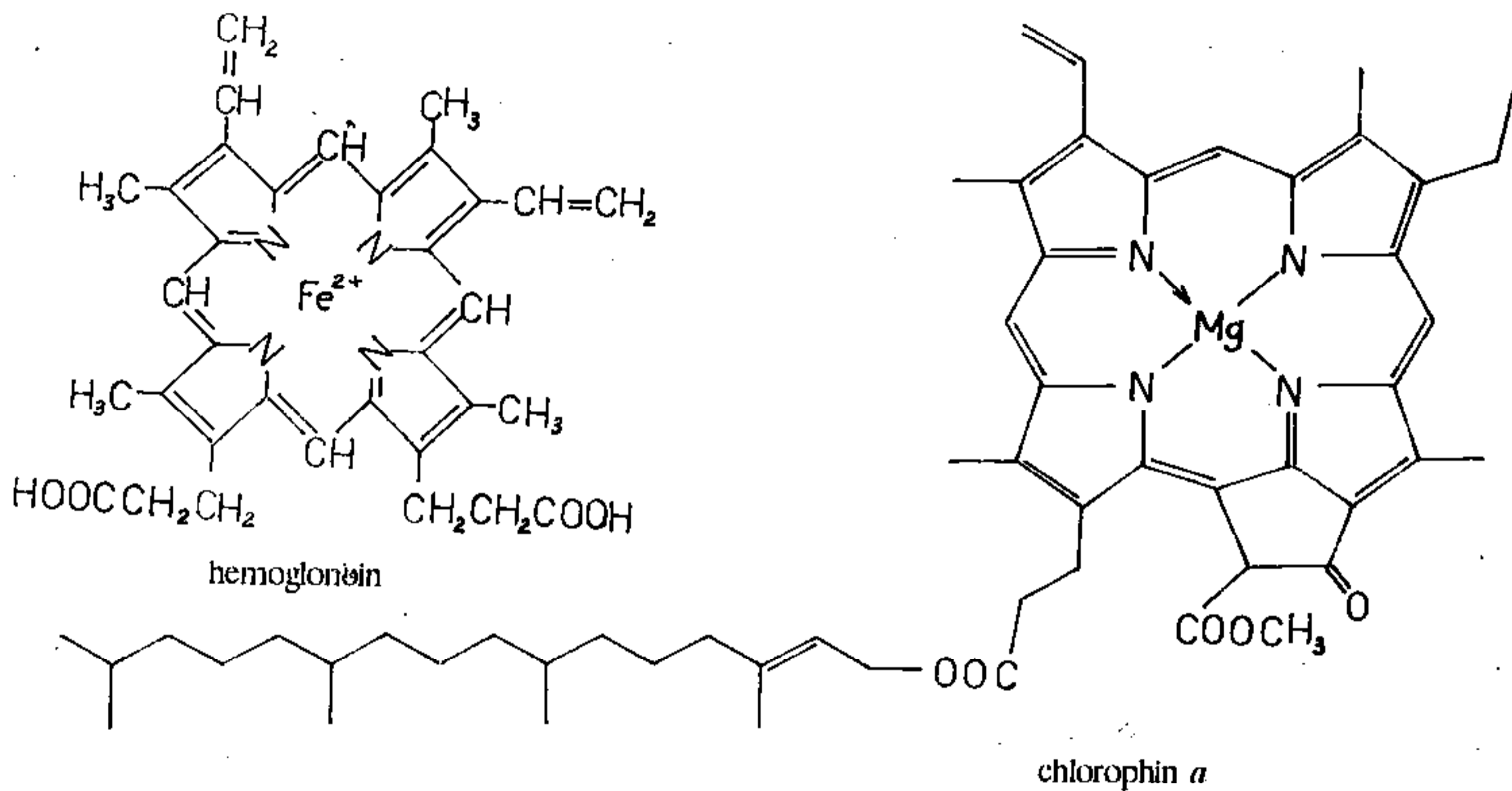
Trong số các dị vòng năm cạnh, pyrol có trong thành phần của cơ thể sống mà chất quan trọng nhất là porphin hemin, nhóm thay thế hemoglobin và myoglobin. Từ nhân porphin đã tách ra được các dẫn xuất ankyl pyrol để giải thích cấu trúc của porphin:



Porphin là hệ thơm liên hợp với 18 electron theo quy tắc Hückel, trong đó điện tích âm được giải tỏa.

Hemoglobin có chức năng chuyển oxi, 1 g hemoglobin hấp thụ được 1,35 ml oxi, tương ứng với đúng một mol O_2 cho một nguyên tử Fe. Oxi kết hợp với hemoglobin xung quanh phân tử Fe và hằng số kết hợp này phụ thuộc vào áp suất riêng phần của oxi.

Dẫn xuất của pyrol trong thực vật là chlorophin a và chlorophin b ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ và $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$):

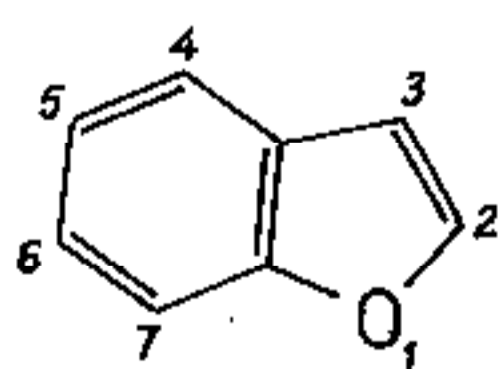


14.2.2. Hợp chất dị vòng năm cạnh ngưng tụ

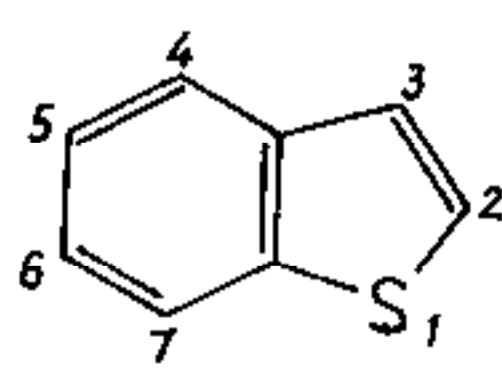
1. Danh pháp và cấu trúc

Hợp chất ngưng tụ quan trọng là các benzofuran, benzothiophen và benzopyrol là dẫn xuất của benzen cũng tương tự như naphtalen là dẫn xuất của benzen.

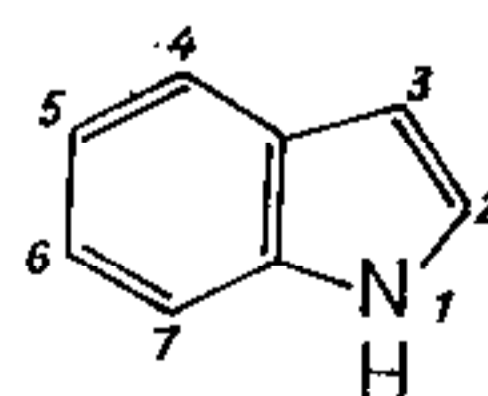
Dẫn xuất dipyrol là các cacbazol cũng tương tự như antraxen.



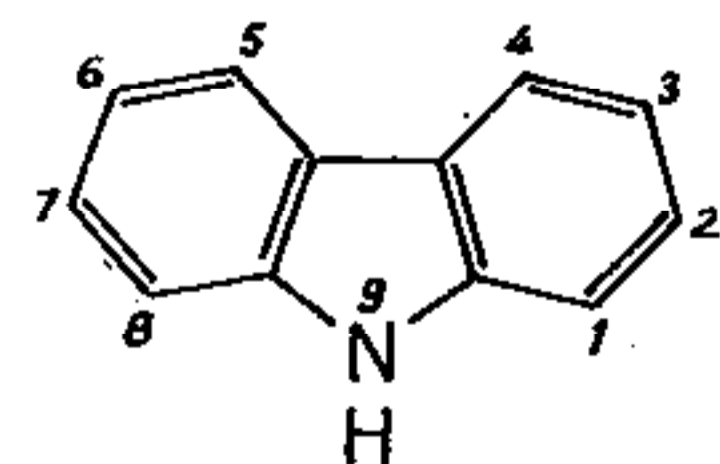
benzofuran



benzothiophen



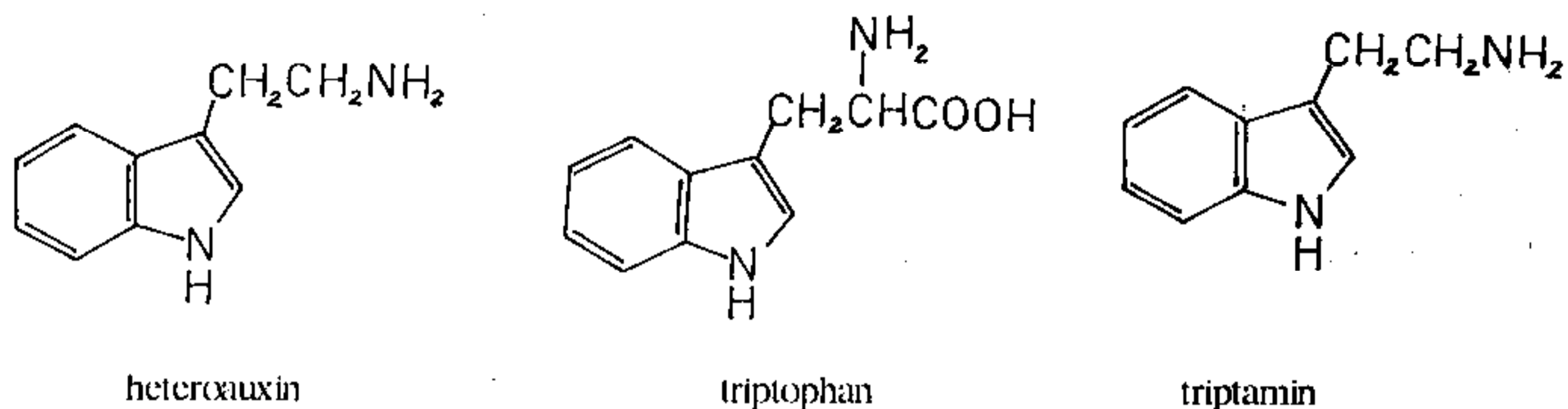
benzopyrol
(indol)



cacbazol

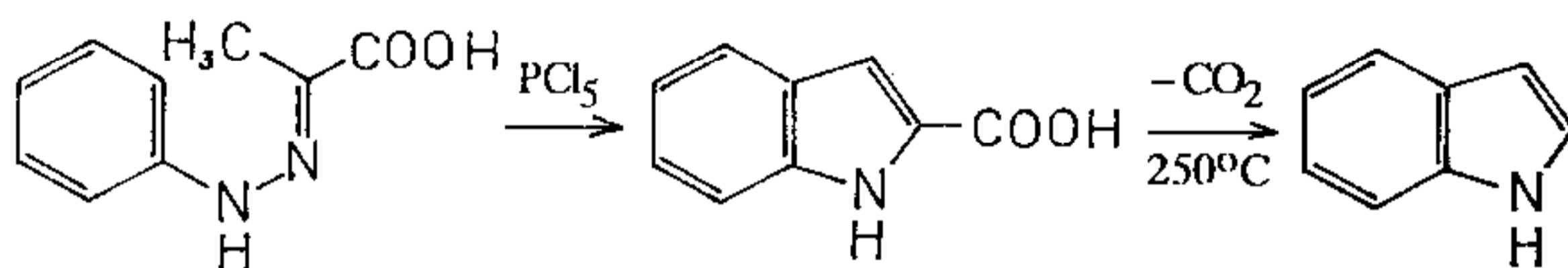
Các hợp chất trên được đánh số trong danh pháp bắt đầu từ dị tố.

Hợp chất quan trọng nhất là indol có nhiều trong hợp chất thiên nhiên:

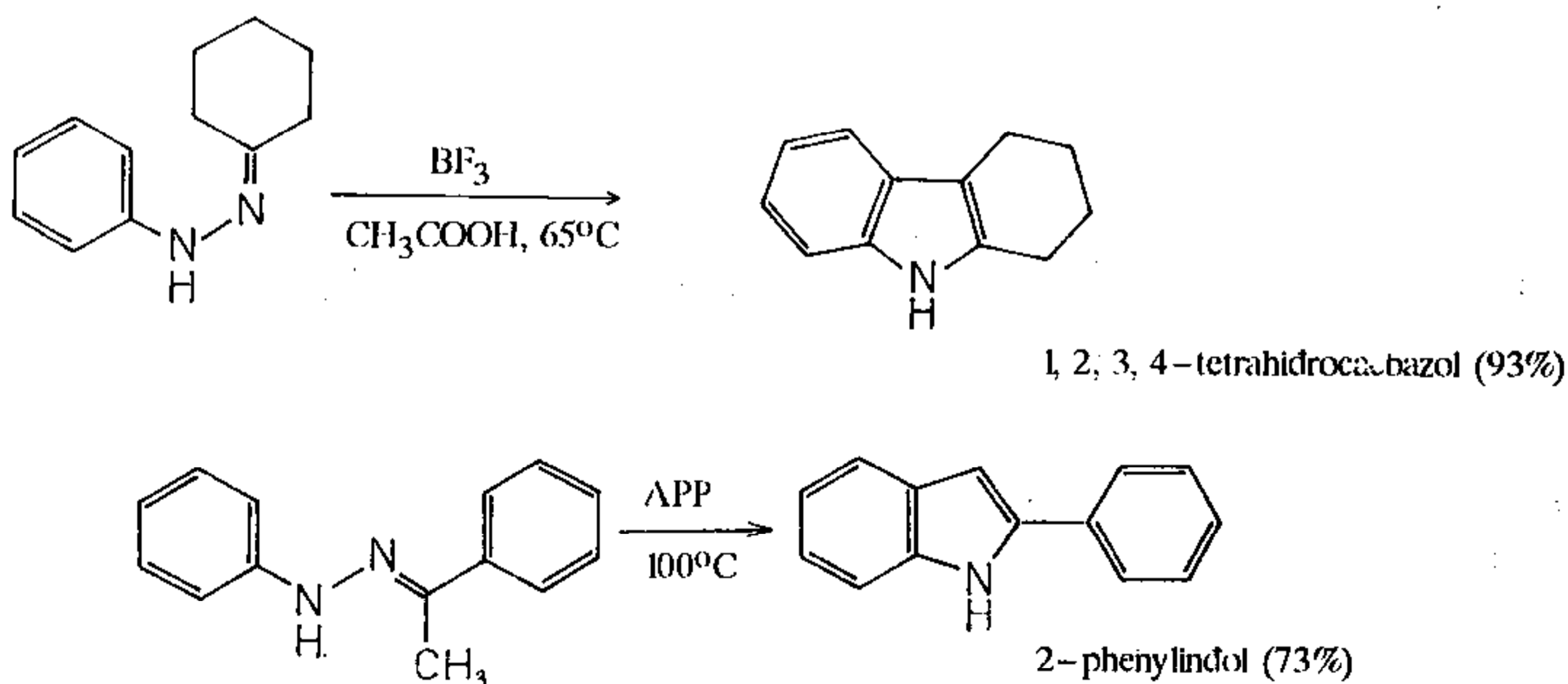


2. Phương pháp tổng hợp

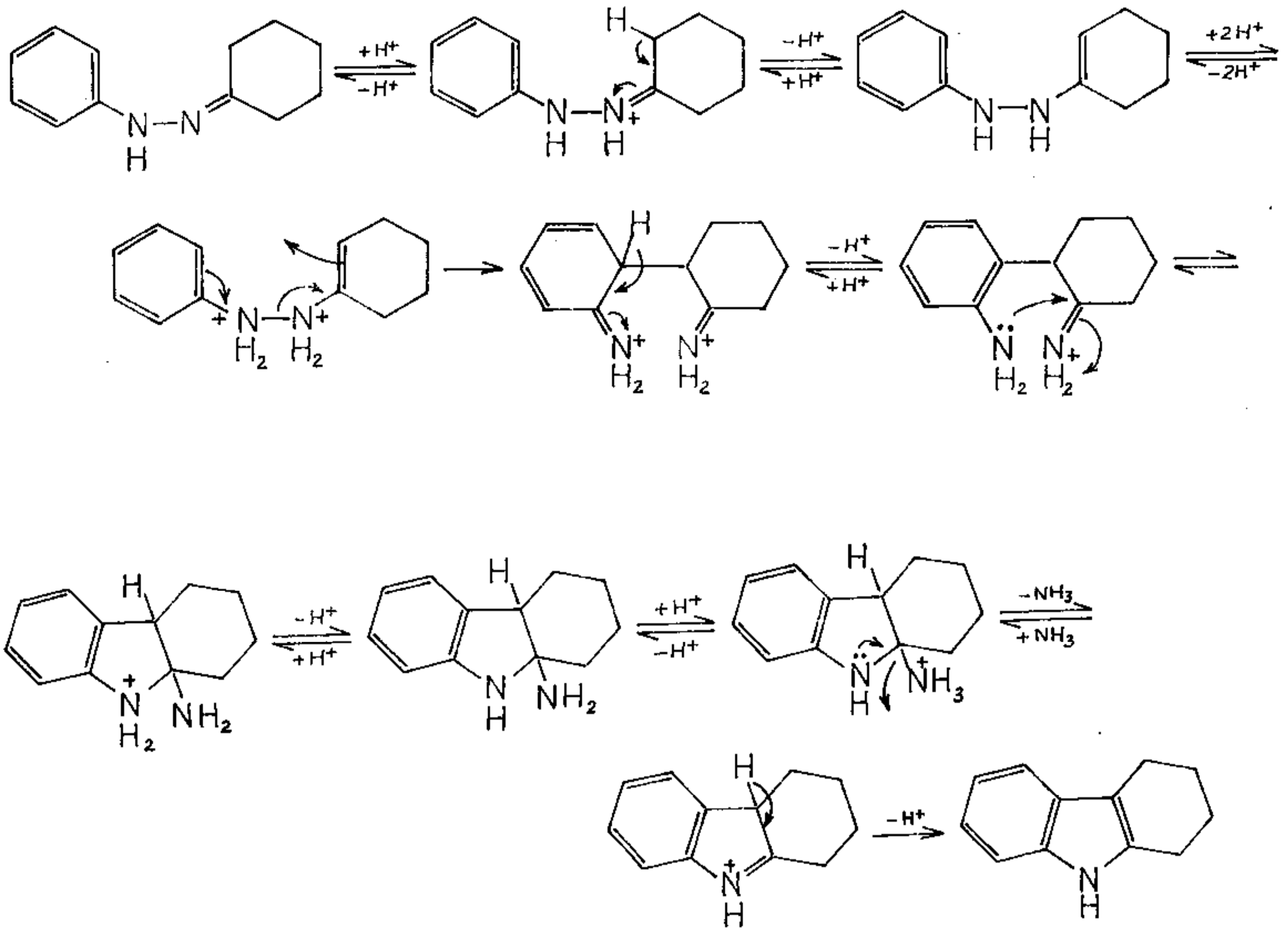
Phương pháp dùng để tổng hợp dẫn xuất của indol là phản ứng của phenylhidrazin của axit purivic cho dẫn xuất axit indol-2-cacboxylic:



Phản ứng được nghiên cứu kỹ nhất là phản ứng tổng hợp indol của Fischer khi dùng phenylhidrazon của andehit hay xeton đun nóng với xúc tác BF_3 hay ZnCl_2 hay axit polyphosphoric (APP):



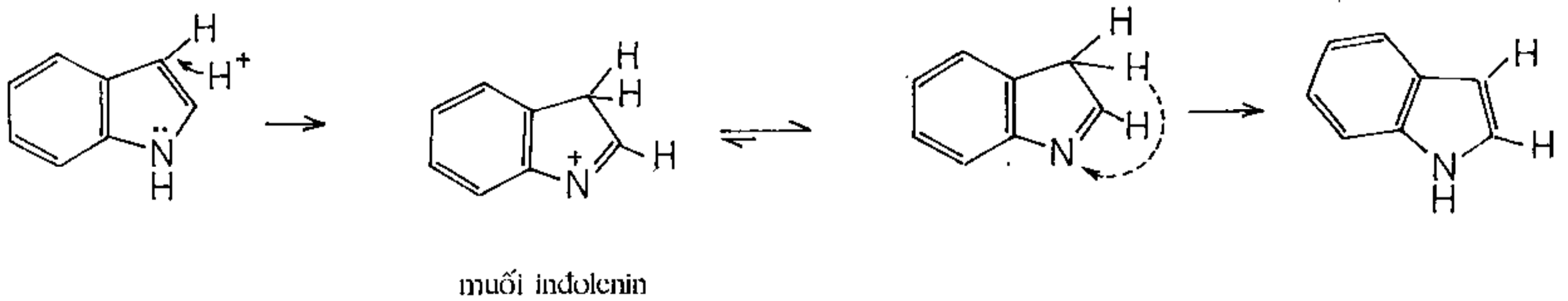
Trong cơ chế có sự chuyển vị tương tự chuyển vị benzidin:



3. Tính chất

Indol có tính thơm, nóng chảy ở 52°C, sôi ở 235°C, có mùi khó chịu, có một lượng lớn trong nhựa than đá.

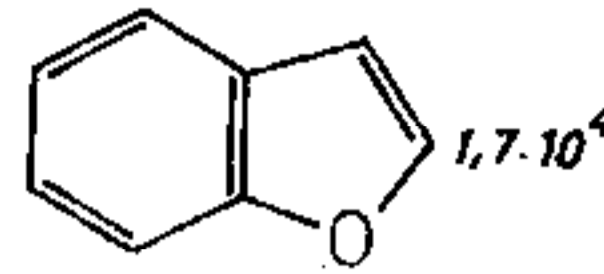
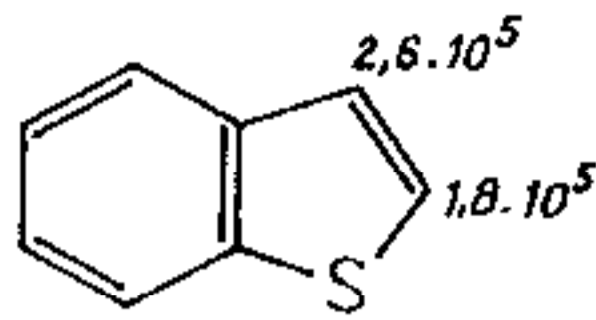
Indol không có tính bazơ, tuy rằng khi tác dụng với H⁺ tạo thành muối, nhưng muối này không bền do mất tính thơm nên chuyển hóa lại thành indol:



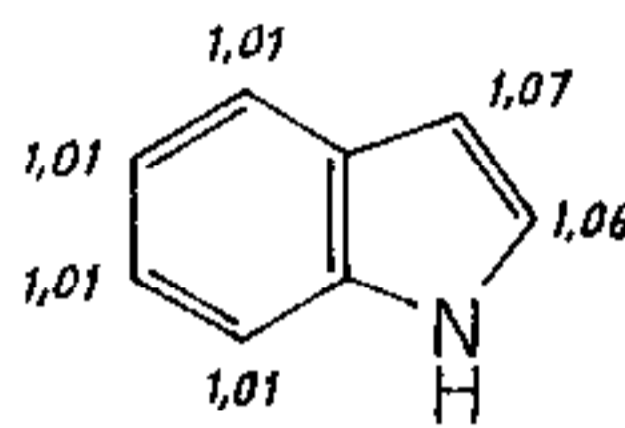
Phản ứng quan trọng của indol là phản ứng với tác nhân electrophin.

Trong cả ba hợp chất dị vòng ngưng tụ, tác nhân electrophin tấn công vào nhân dị vòng dễ hơn là nhân benzen, nhưng lại kém phản ứng hơn là hợp chất đơn vòng.

Khả năng phản ứng vào các vị trí khác nhau có thể hiểu được ở tốc độ phần khi trao đổi triti với axit trifloaxetic, chẳng hạn ở benzothiophen và benzofuran:



cũng như chỉ số phản ứng tính theo MO ở benzopyrol là:

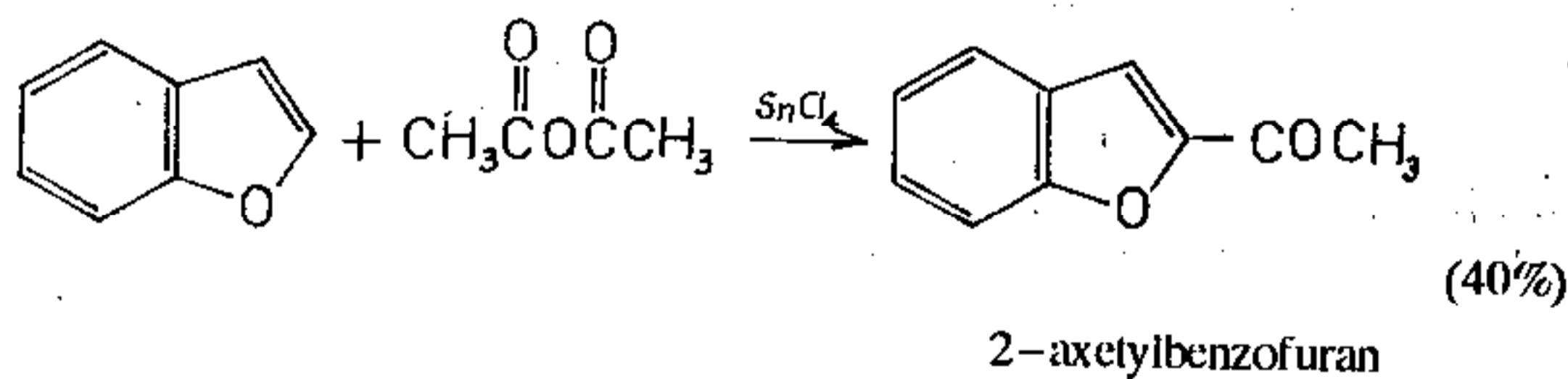


Nếu từ thiophen, cho thấy khả năng thế ở vị trí 3 trong dị vòng ngưng tụ, so với đơn vòng thiophen nhỏ hơn hai bậc, chứng tỏ phản ứng thế ở đây thấp hơn so với đơn vòng.

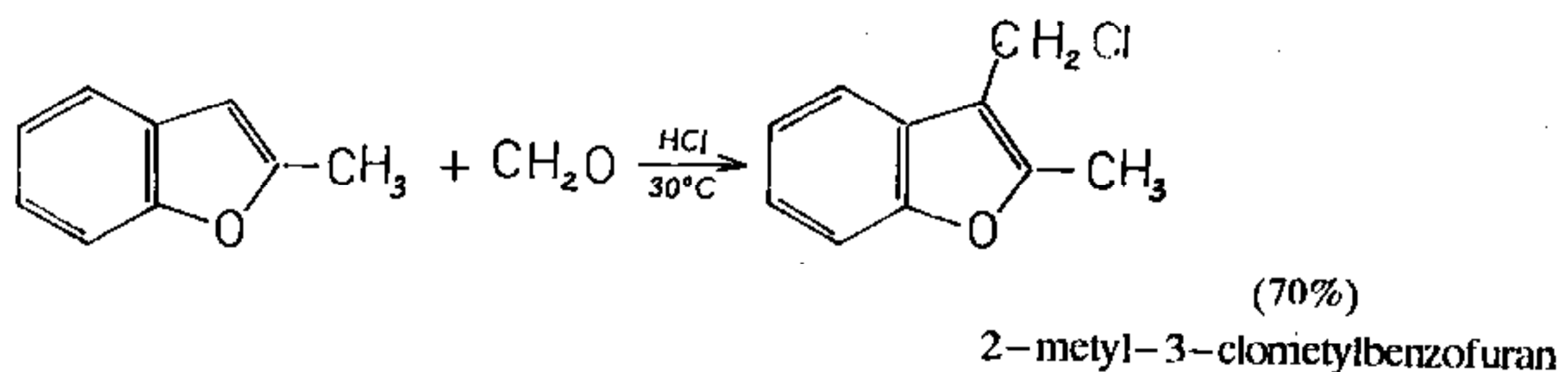
Cũng từ đó, có thể rút ra sự định hướng vị trí thế S_E như sau:

- 1- Trong benzofuran, vị trí 2 là vị trí hoạt động hơn.
- 2- Trong benzothiophen, hoạt tính ở hai vị trí 2 và 3 rất gần nhau, trong đó, vị trí 3 có hoạt tính cao hơn một ít.
- 3- Trong indol, vị trí hoạt động hơn là vị trí 3.

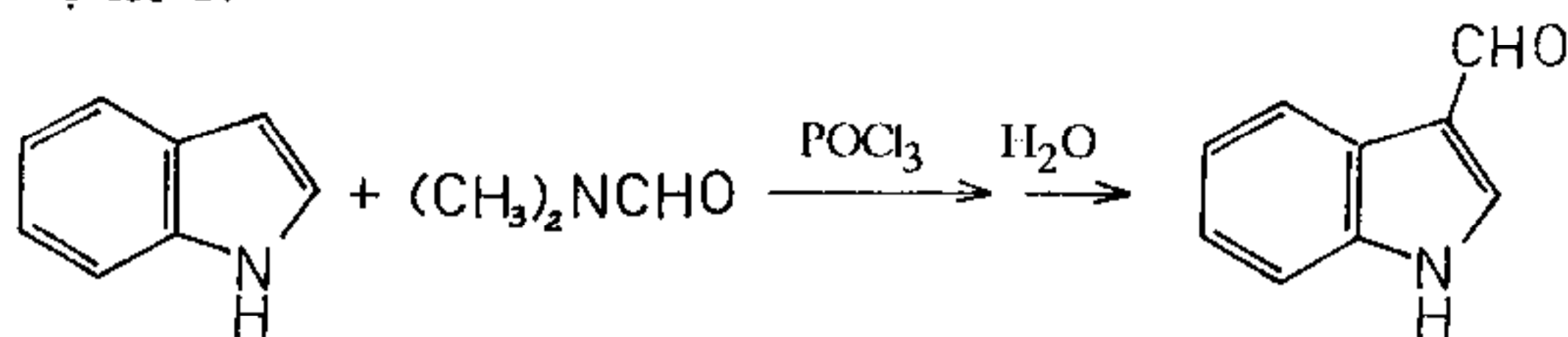
Quy tắc chung đó được áp dụng trong thực tế, chẳng hạn:



khi vị trí 2 đã bị thế, phản ứng xảy ra ở vị trí 3:



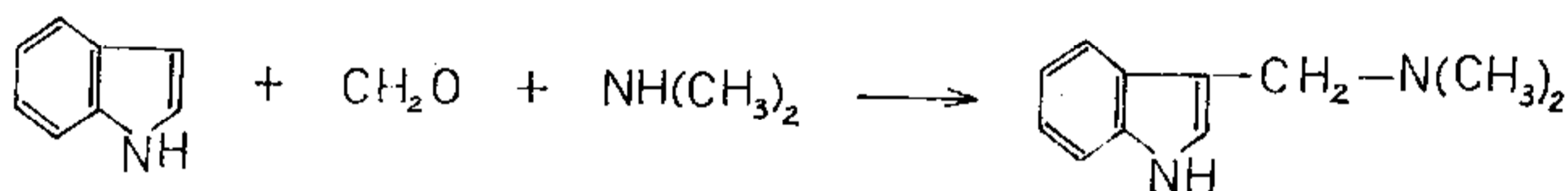
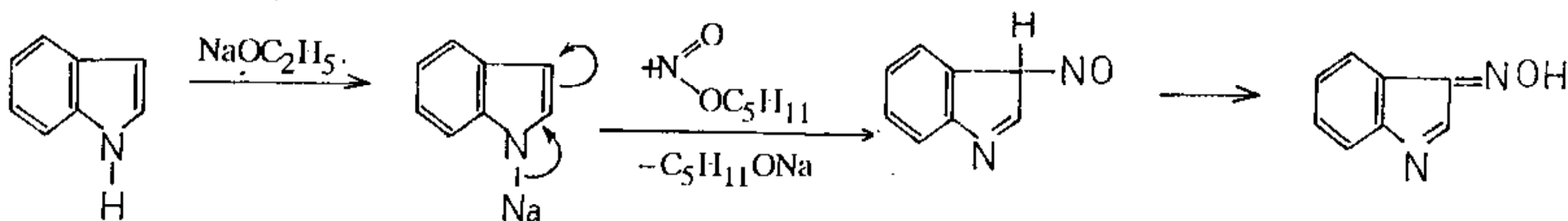
Pyrol thế ở vị trí 3:



indol-3-cacboxandehit (97%)

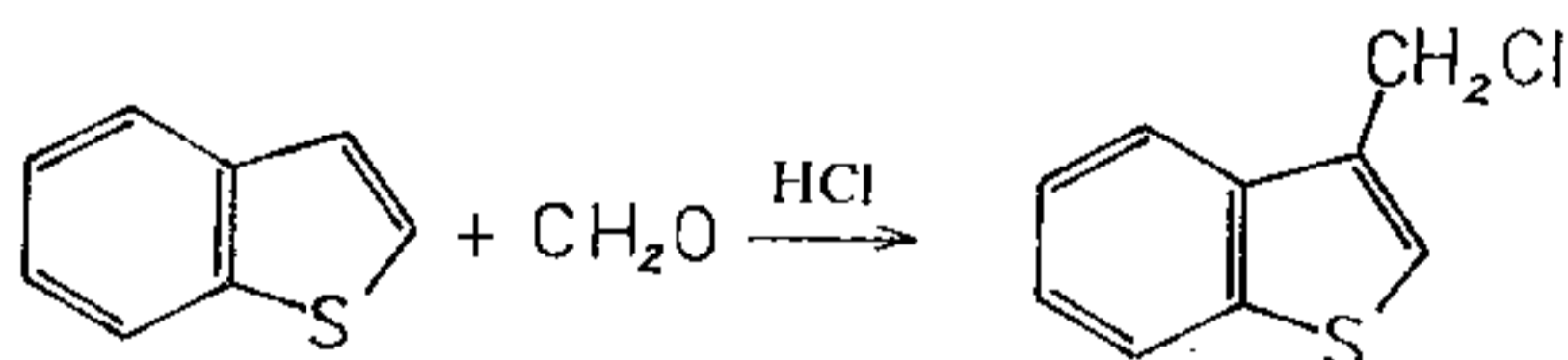
Phản ứng này gọi là phản ứng Wilsmeyer.

Indol cũng bị nitro hóa trong môi trường kiềm và thế ở vị trí β theo phản ứng Mannich:



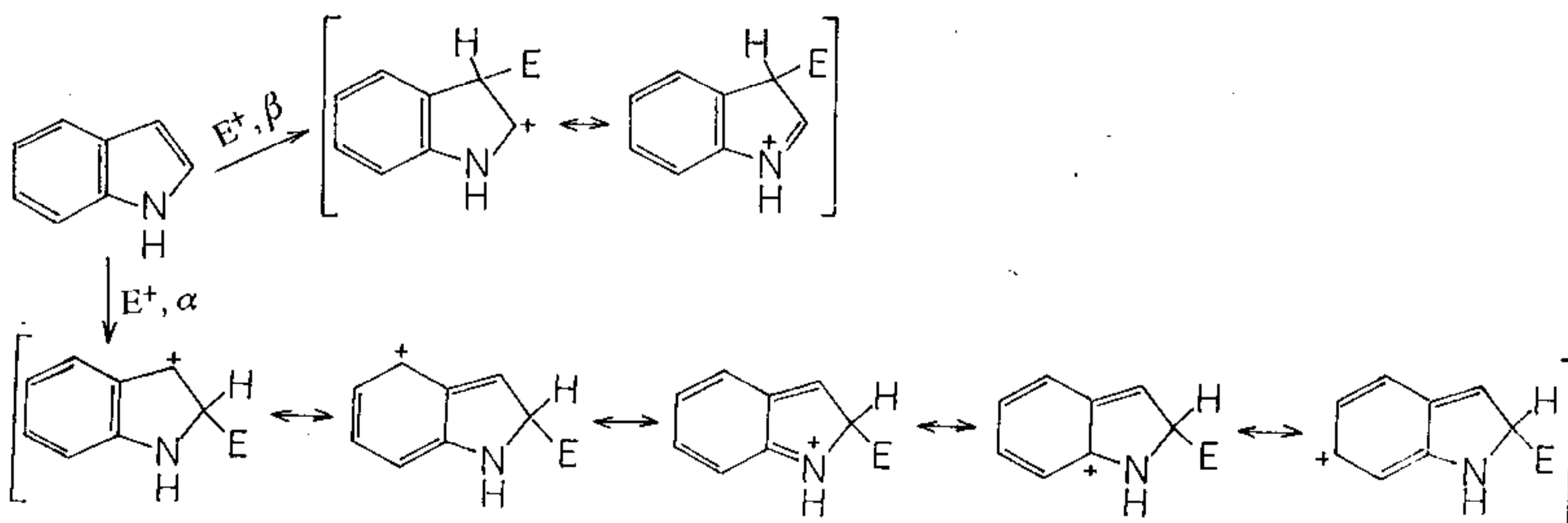
gramin

Benzothiophen cho sản phẩm chính ở vị trí 3, song cũng tạo thành sản phẩm 2 mà không có thể tách nhau ra được:



3-clometylbenzothiophen (56%)

Đặc tính định hướng dựa trên trạng thái trung gian hay ion trung gian khi tấn công vào vị trí 2 và 3:



Phản ứng vào vị trí 2 cho cacbocation có sự phân bố điện tích với nhân benzen và dị tố, trong đó cấu trúc có điện tích dương ở dị tố không xa với vòng benzen. Phản ứng vào vị trí 3 cho cacbocation không cho phép phân bố điện tích hiệu dụng với vòng benzen, nhưng cặp electron của dị tố có thể sử dụng mà không phá vỡ cộng hưởng của benzen. Như vậy ở đây có hai hiệu ứng ngược nhau. Tính hoạt động tương đối phụ thuộc vào sự tương quan của hai hiệu ứng này.

– Đối với indol, nhân tố quyết định của cặp electron của nitơ bazơ quan trọng hơn là sự liên hợp với vòng benzen nhiều.

– Đối với benzofuran, cặp electron có tính bazơ yếu nên sự liên hợp của vòng benzen quyết định hơn.

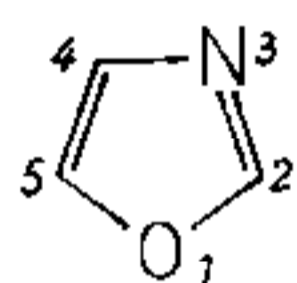
Còn đối với benzothiophen, hai hiệu ứng này gần như tương đương nhau.

14.2.3. Hợp chất dị vòng 5 cạnh hai dị tố – azol

Hợp chất dị vòng 5 cạnh hai dị tố, gọi là azol, gồm hai nitơ, hoặc một nitơ với một oxi hay lưu huỳnh.

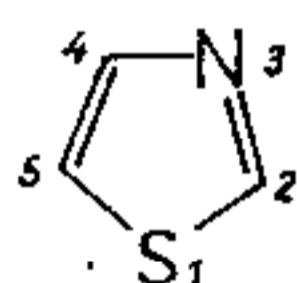
Azol được xem như là hợp chất aza của furan, pyrol và thiophen.

Danh pháp được đánh số bắt đầu từ dị tố của furan, thiophen và pyrol:

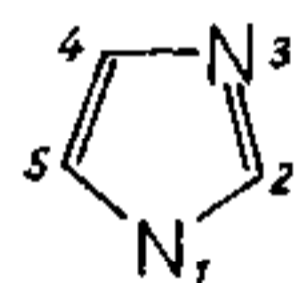


oxazol

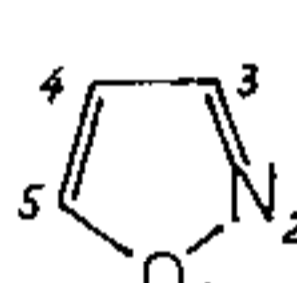
(3-azafuran)



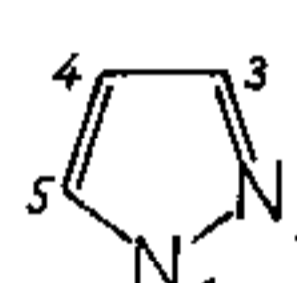
thiazol



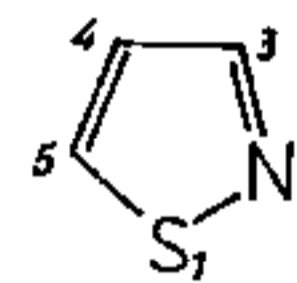
imidazol



isoxazol



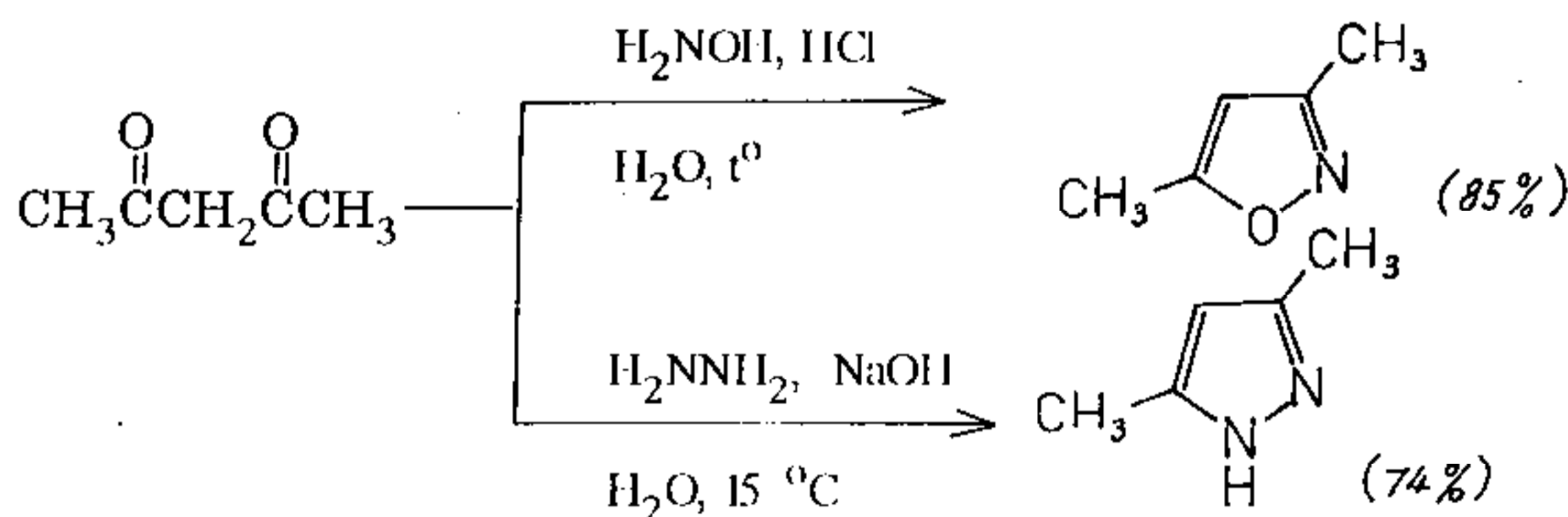
pyrazol



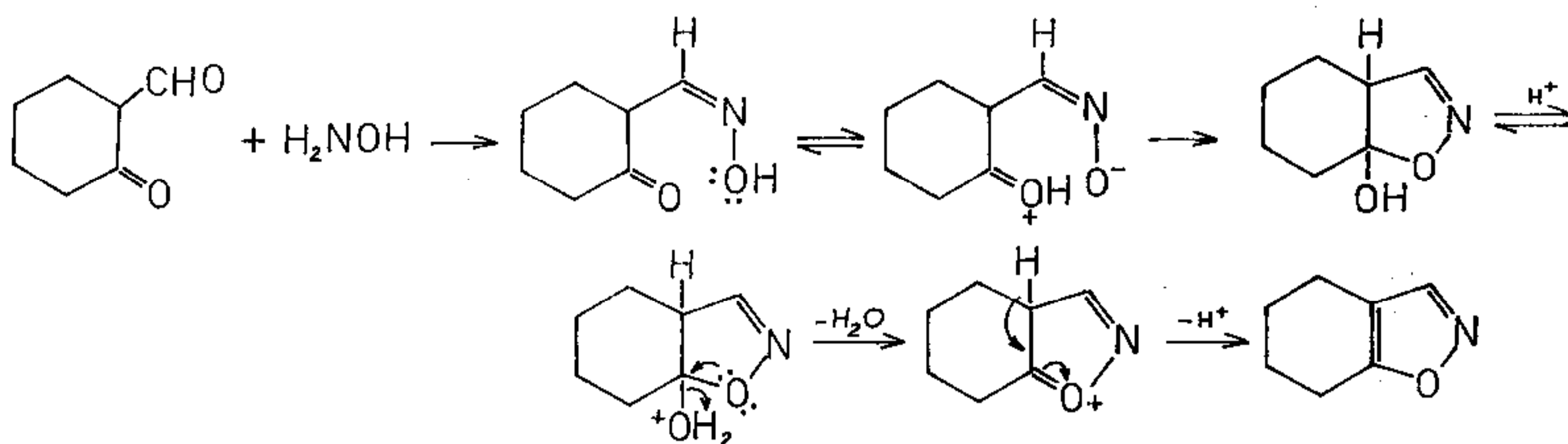
isothiazol

1. Phương pháp tổng hợp

a) Hợp chất 1,2-oxazol được điều chế từ phản ứng của hidrazin hay hydroxylamin với 1,3-dicarbonyl hay hợp chất tương đương:

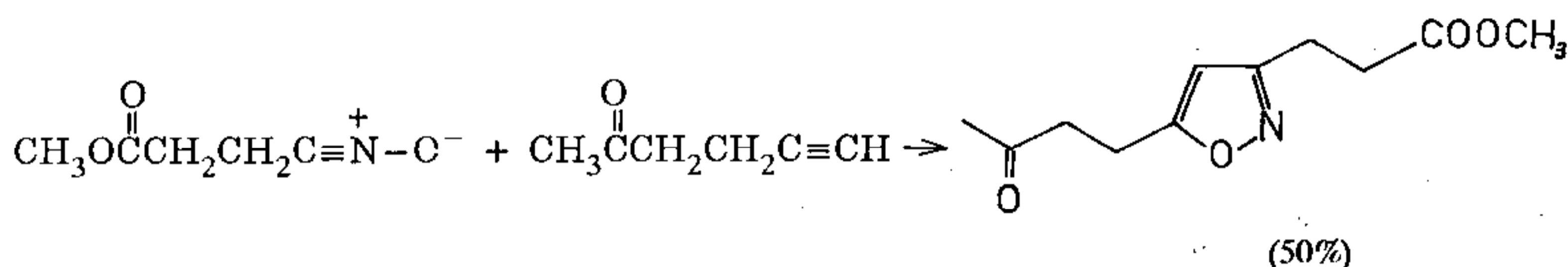


Phản ứng xảy ra qua hợp chất oxim hay hidrazon để đóng vòng. Nếu dùng hợp chất dicarbonyl đối xứng với hai nhóm CO phản ứng như nhau thì thu được một sản phẩm, nếu không đối xứng có thể cho hỗn hợp trừ phi có một nhóm carbonyl hoạt động với tác nhân nucleophin hơn nhóm khác:

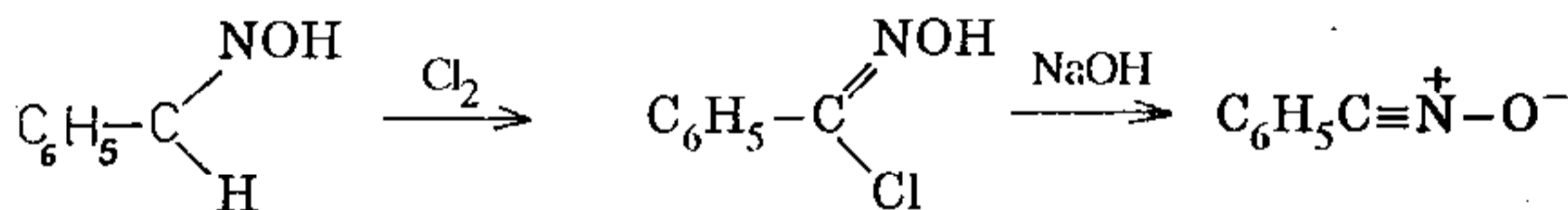


Nếu dùng hidrazin thế thì sẽ thu được pyrazol thế ở vị trí 1.

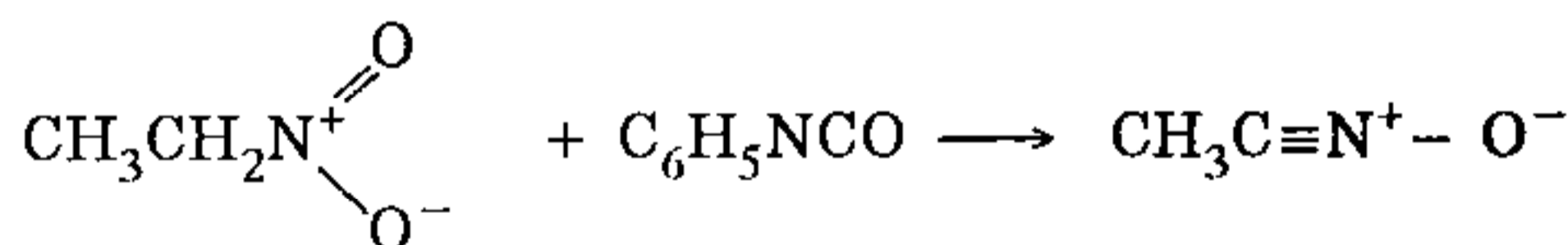
b) Hợp chất 1,2-oxazol như isoxazol cũng được điều chế từ phản ứng vòng hóa của nitrin oxit với axetylen:



Chú ý rằng, nitrin oxit là hợp chất không bền nên phải dùng ngay nitrin oxit mới sinh khi loại nước của clorua hidroxamic được điều chế khi clo hóa andoxim:

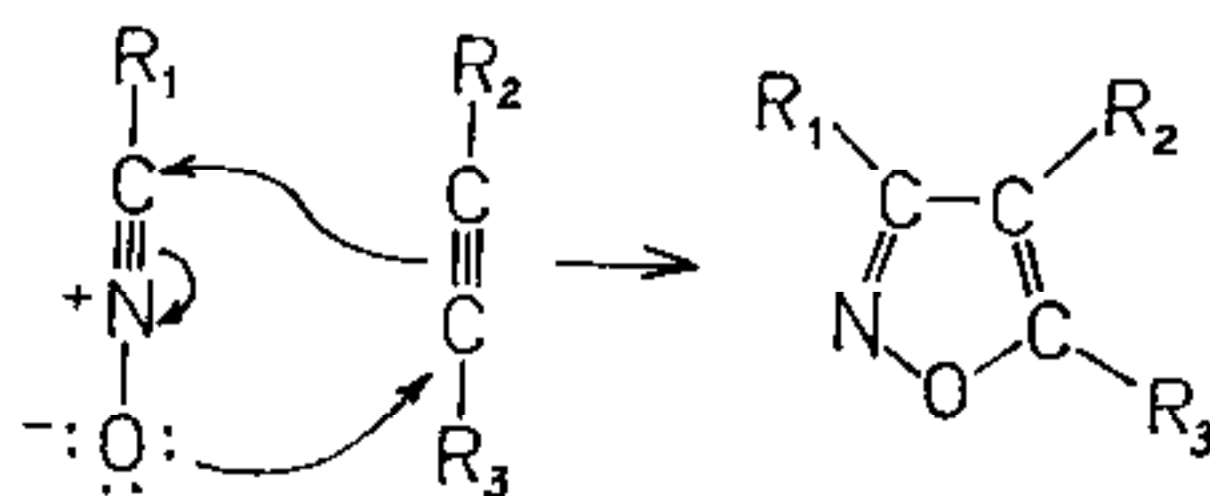


hoặc cũng có thể điều chế theo phản ứng Mukayama:

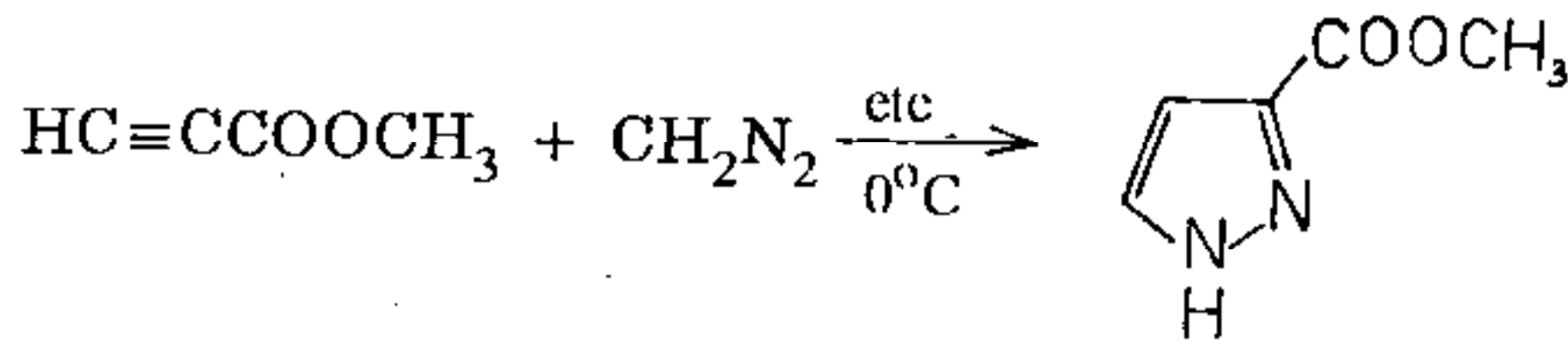


Phản ứng của nitrin oxit với ankyn gọi là phản ứng cộng vòng lưỡng cực 1,3, tương ứng với phản ứng cộng vòng 6 electron π qua trạng thái chuyển Hückel như phản ứng cộng vòng Diels-Alder.

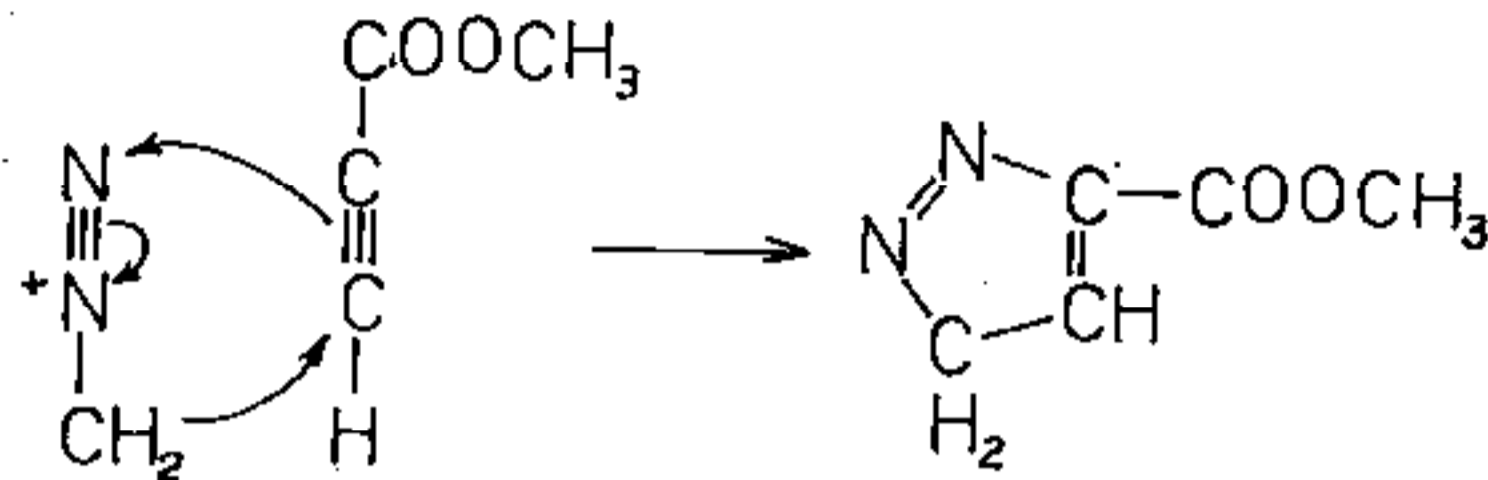
Chẳng hạn:



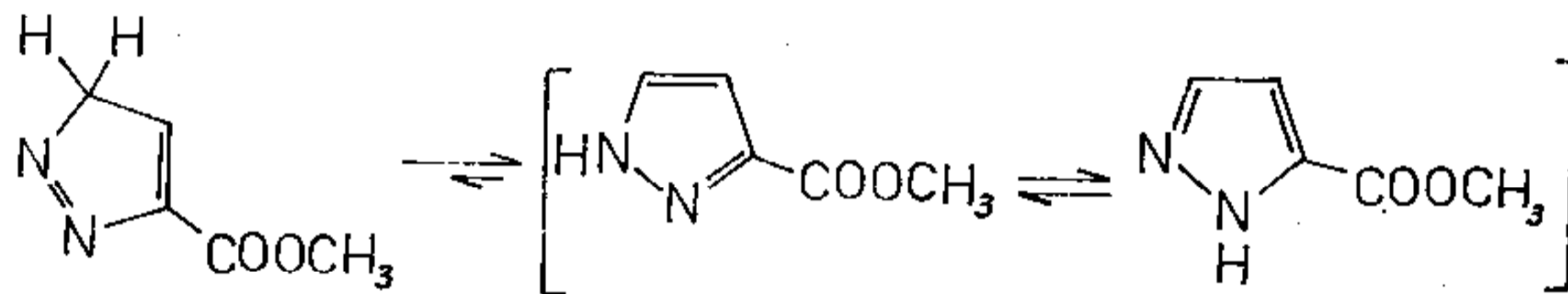
Nếu cho tác dụng diazometan với ankyn sẽ tạo thành pyrazol:



Phản ứng cũng là cộng lưỡng cực 1,3 vào nối ba:

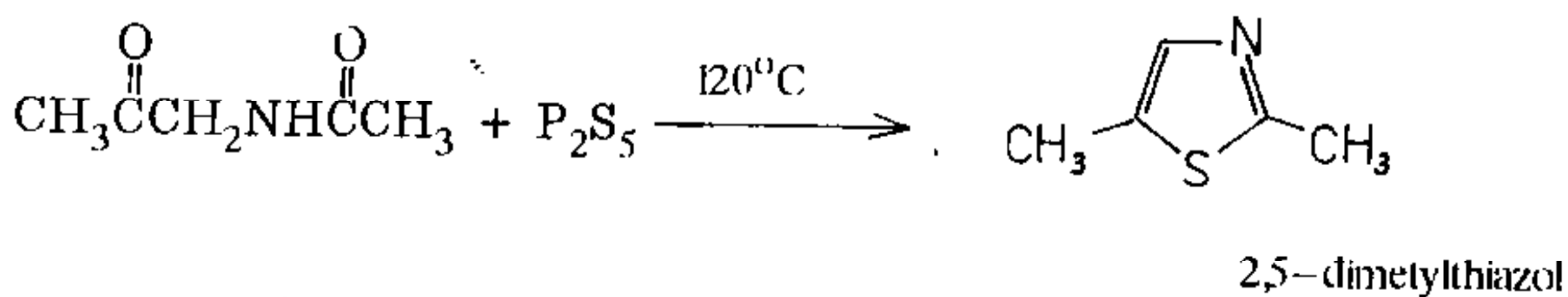
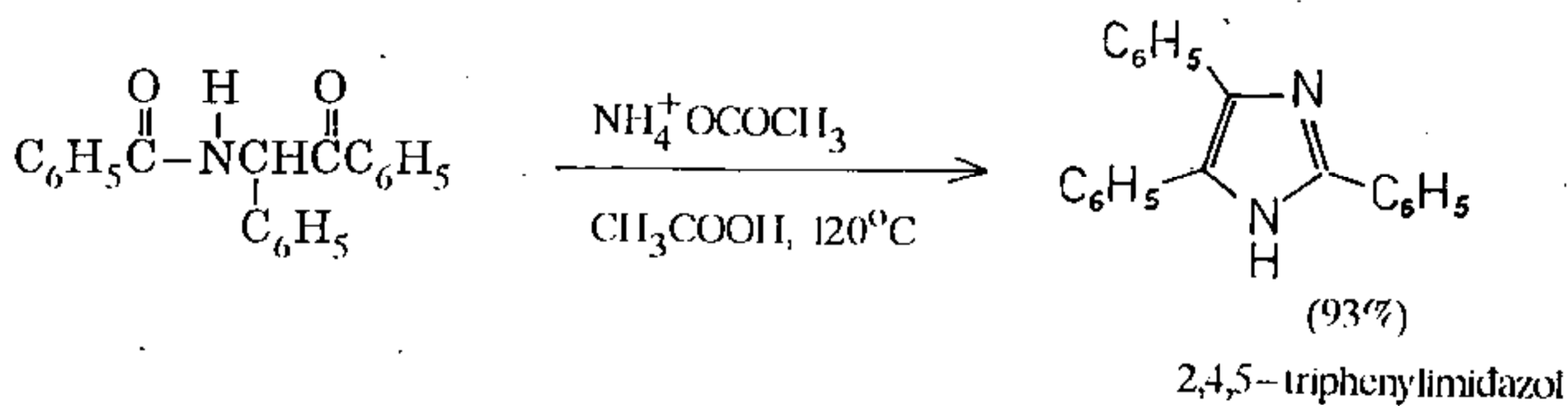


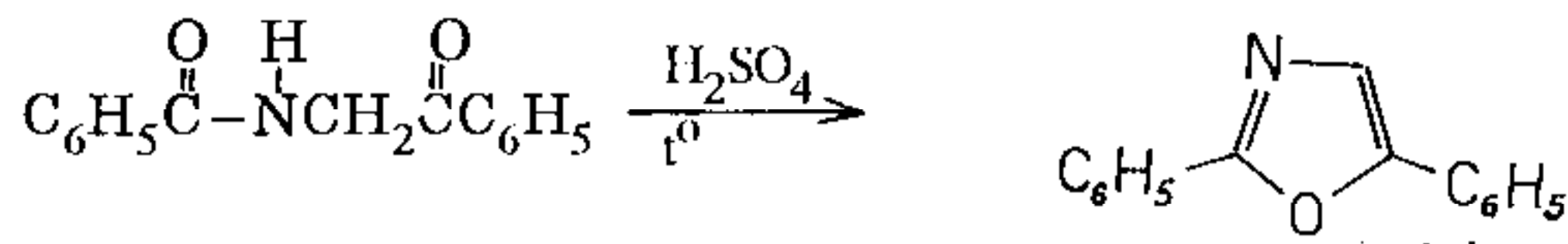
Sản phẩm cộng hợp ban đầu này sẽ đồng phân hóa thành hệ thơm bền hơn. Sự đồng phân hóa là cân bằng proton của đồng phân 3 và 5 mà đã được xác định bằng HNMR và CNMR, song thực tế không thể tách được hai đồng phân ra khỏi nhau:



Các lưỡng cực 1,3 thường dùng là ozon, các azit ($\text{R}-\text{N}^- - \text{N}=\text{N}^+$), nitrilimin ($\text{R}-\text{C}^+=\text{N}-\text{N}^- - \text{R}$), phản ứng với nối đôi cho hợp chất dị vòng dihydro chứa 2N hay 3N, với nhóm $\text{C}=\text{O}$ cho dị vòng dihydro chứa N và O, còn phản ứng với nối ba của ankyn cho dị vòng thơm. Tương tự, có thể dùng nitrin oxit $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}^+ - \text{O}^-$ hay azometyn $\text{R}_2\text{C}^+ - \text{NR} - \text{N}^- - \text{R}'$. Tất cả các phản ứng đều xảy ra như phản ứng Diels-Alder.

c) Hợp chất 1,3-azol có thể tổng hợp bằng cách loại nước của 1,4-dicarbonyl dưới dạng vòng hóa của Paal-Knorr :





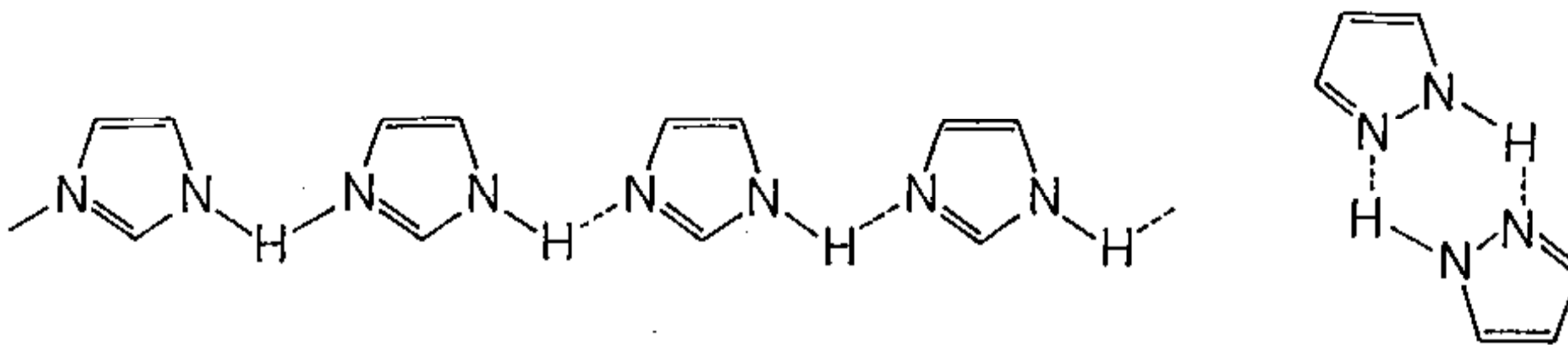
2,5-diphenyloxazol

2. Tính chất vật lý

Các azol đều là chất lỏng trừ imidazol và pyrazol là chất rắn, dễ tan trong nước, ít tan trong dung môi không phân cực:

	oxazol	thiazol	imidazol	isoxazol	pyrazol	isothiazol
$t_s, ^\circ\text{C}$:	70	117	263	95	188	113
$t_{nc}, ^\circ\text{C}$:			90		70	
m, D:	2,8		6,2			

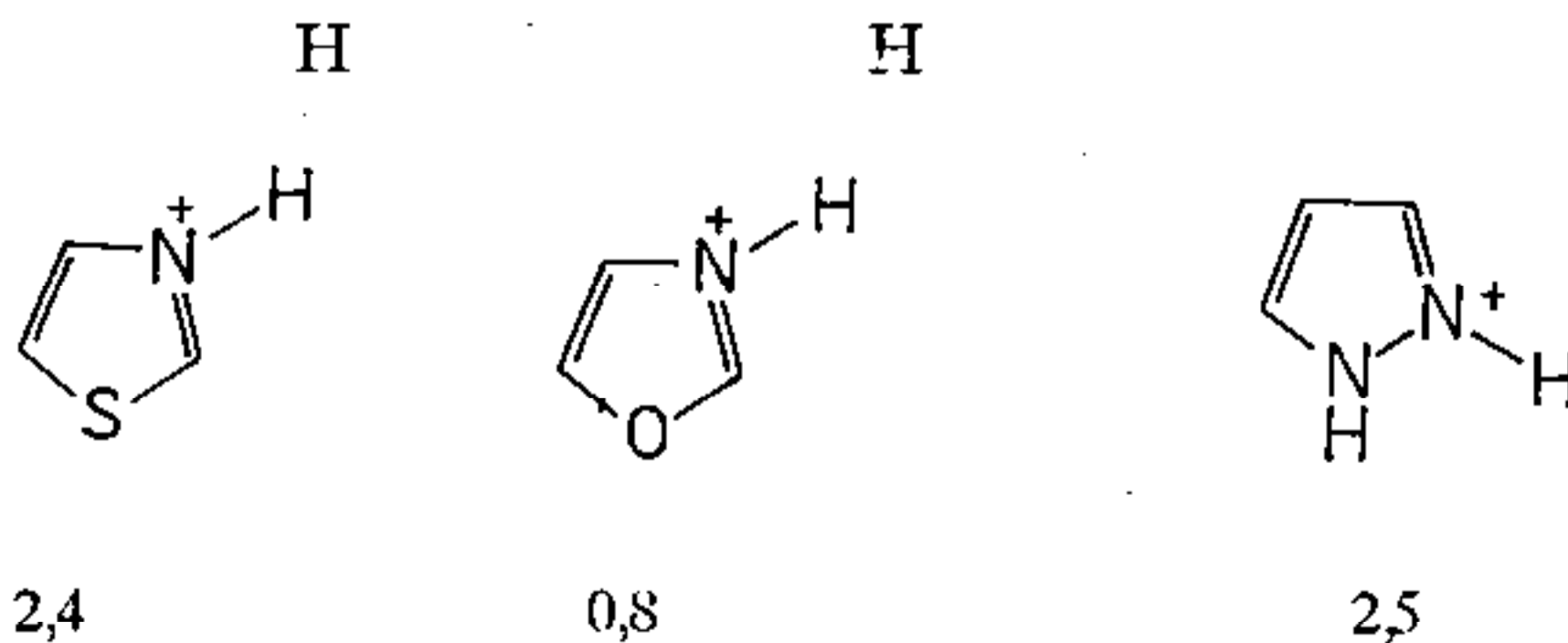
Các imidazol và pyrazol có nhiệt độ sôi bất thường so với các azol khác và ở trạng thái rắn ở nhiệt độ thường, đó là do có liên kết hidro. Imidazol có liên kết hidro giữa các phân tử mạch dài ở dạng một polyme, còn pyrazol chỉ tồn tại liên kết hidro giữa hai phân tử:



Thiazol, pyrazol và oxazol đều là những bazơ yếu:

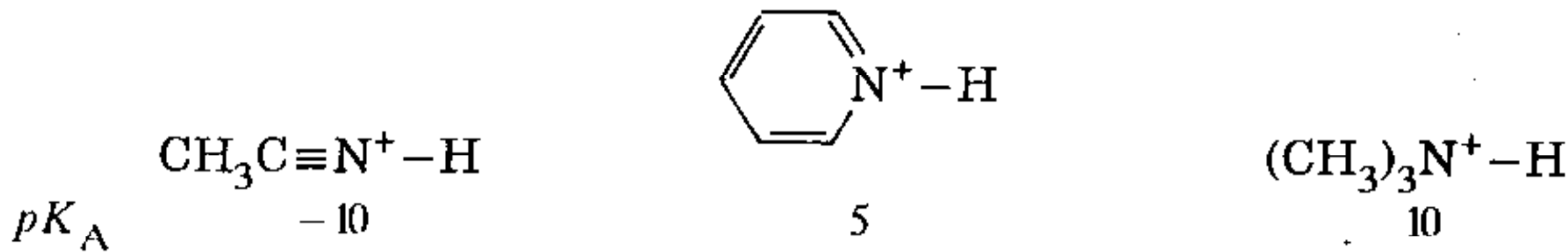
	thiazol	pyrazol	oxazol
$pK_a =$	2,4	2,5	0,8

do cặp electron n ở trên obitan lai hóa sp^2 .



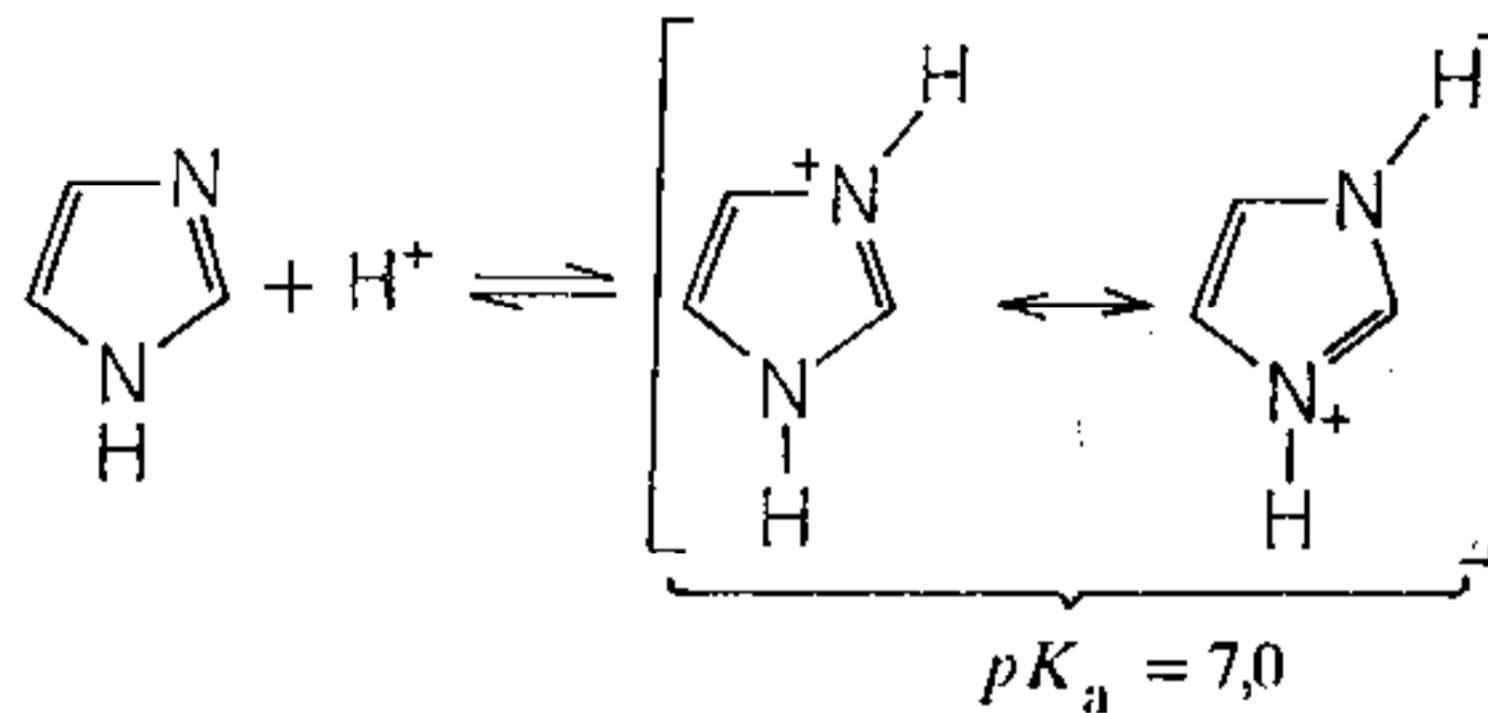
Chú ý rằng, bản chất s của cặp electron n làm tăng tính bền và làm giảm tính bazơ. Trong các hợp chất dị vòng, tính bazơ của cặp electron n lại bị khử bởi tác dụng ngược lại của các dị tố khác.

Tính axit của N thay đổi do bản chất s:



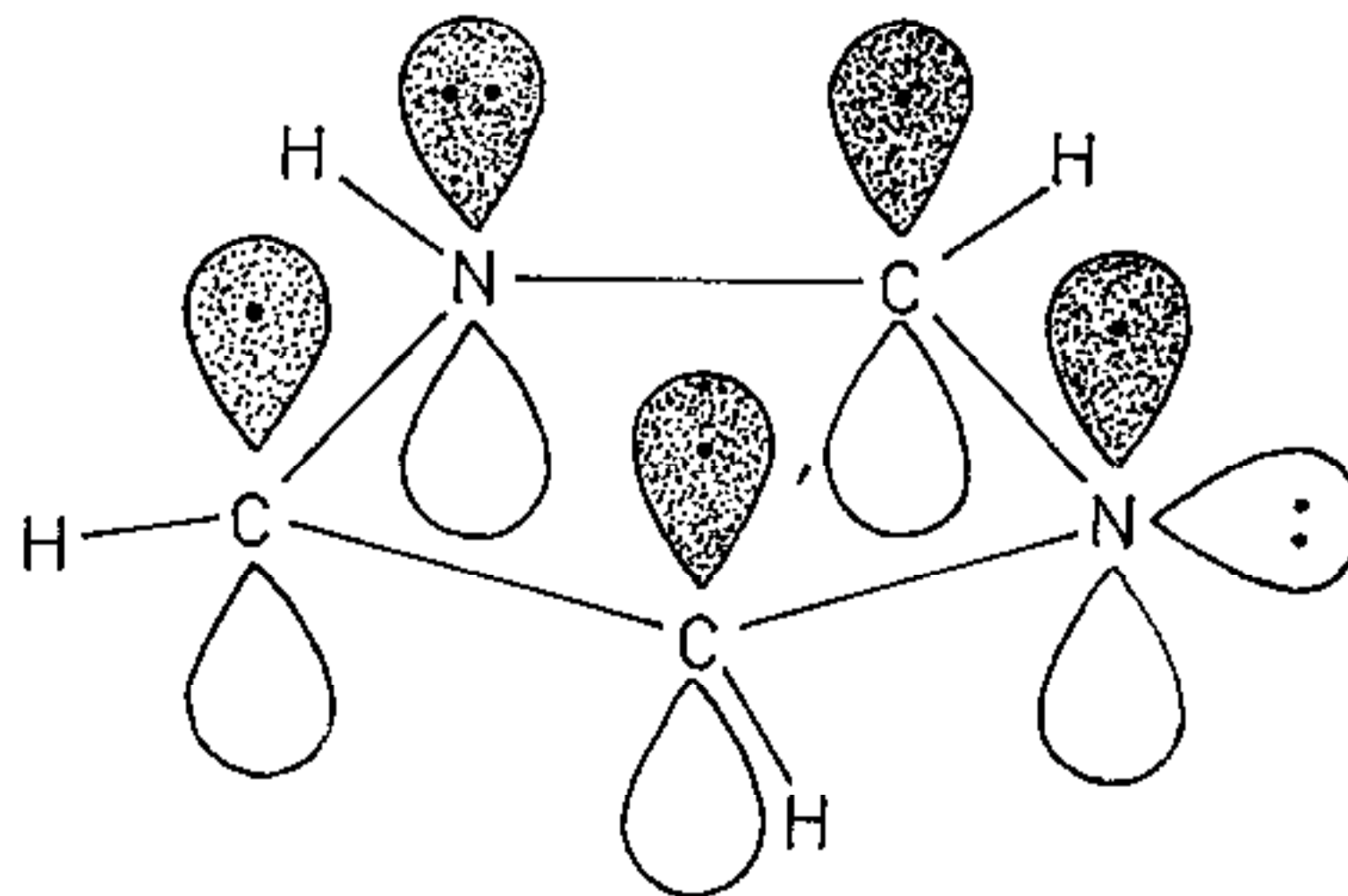
tương tự như sự thay đổi tính axit của H đính với C có mức độ lai hóa khác nhau.

Riêng trường hợp imidazol có tính bazơ khác thường, có pK_a của axit liên hợp tới $pK_a = 7,0$. Tính bazơ cao hơn của imidazol được giải thích bằng tính đối xứng của axit liên hợp này và tính ổn định cộng hưởng:



3. Cấu trúc của azol

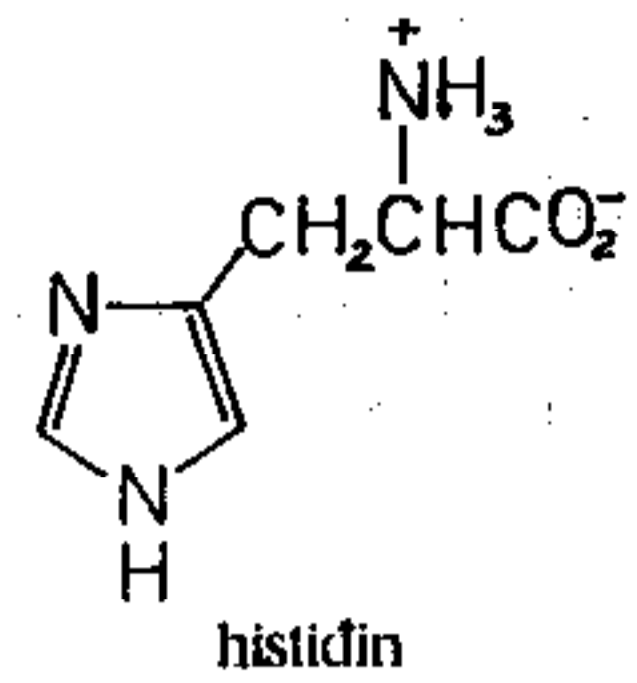
Trên cơ sở quan điểm orbital phân tử, các azol có cấu trúc giống như dị vòng thơm. Chẳng hạn, imidazol có các nguyên tử cacbon và nitơ lai hóa sp^2 . Một nitơ có hai liên kết σ sp^2-sp^2 với cacbon và một liên kết σ sp^2-s với hiđro, còn nitơ khác có cặp electron n trên orbital sp^2 thứ ba. Hệ orbital phân tử π hình thành từ orbital p_z của mỗi nguyên tử. Sáu electron π , gồm một electron cho mỗi cacbon và cho một nitơ và 2 electron cho nitơ khác, tạo nên hệ liên hợp thơm (hình 14.3).



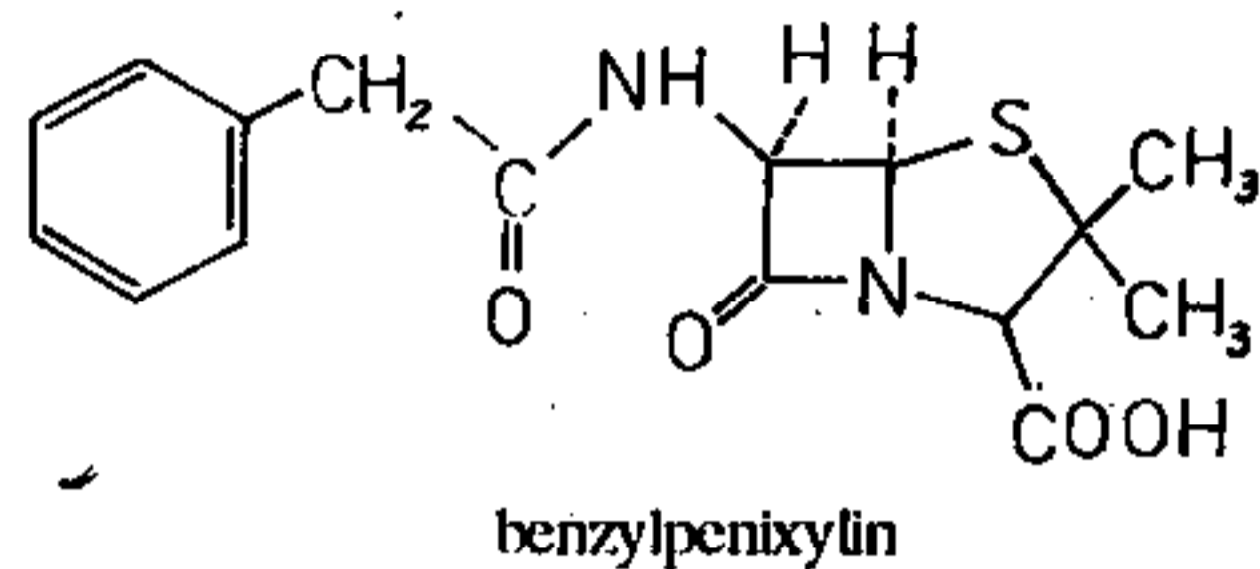
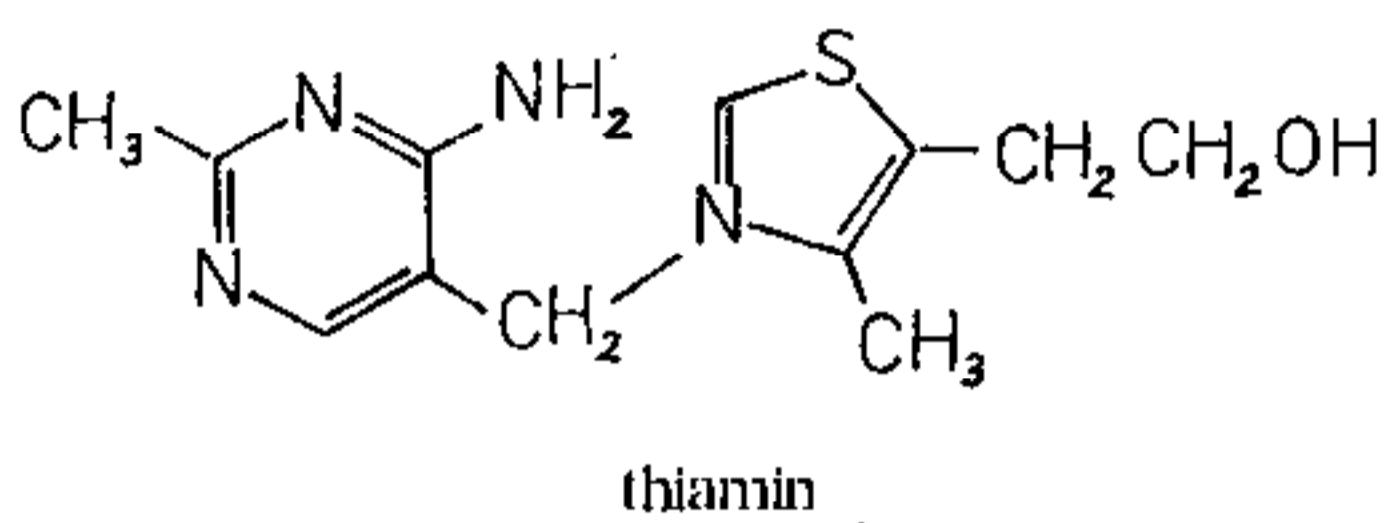
Hình 14.3. Cấu trúc orbital của imidazol

Các benzothiophen và benzofuran cũng có cấu trúc tương tự.

Do tính chất bazơ của N, các imidazol có vai trò quan trọng trong quá trình sinh học, làm chất nhận proton trong các enzym hoạt động, chẳng hạn như histidin (xem hình bên).



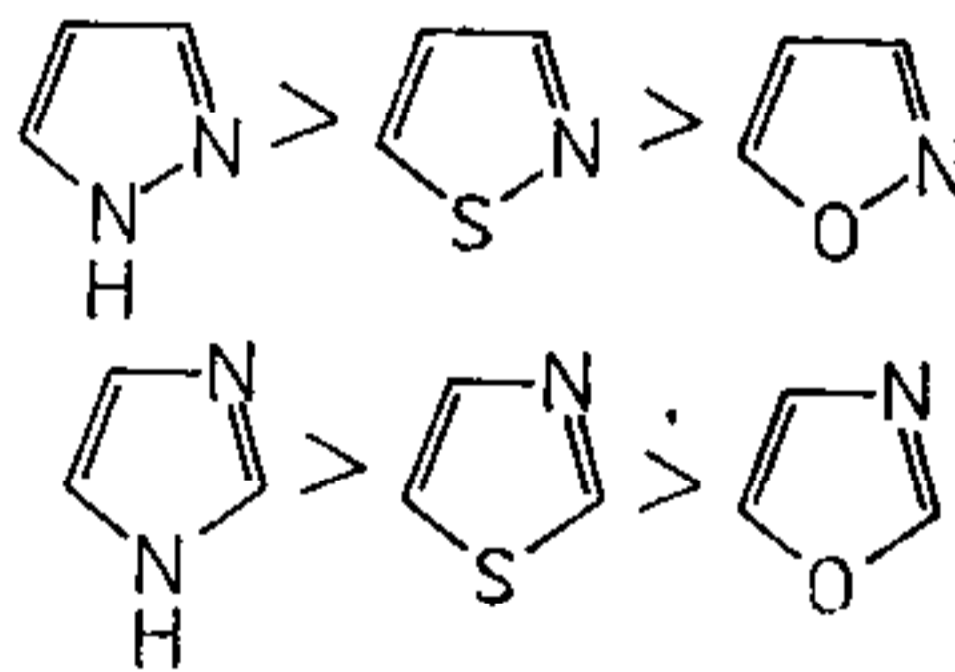
Cũng như thiazol có vai trò quan trọng trong quá trình decarboxyl hóa của α -xetoaxit cũng như có trong thành phần B₁ (thiamin) và penixylin.



4. Tính chất hóa học

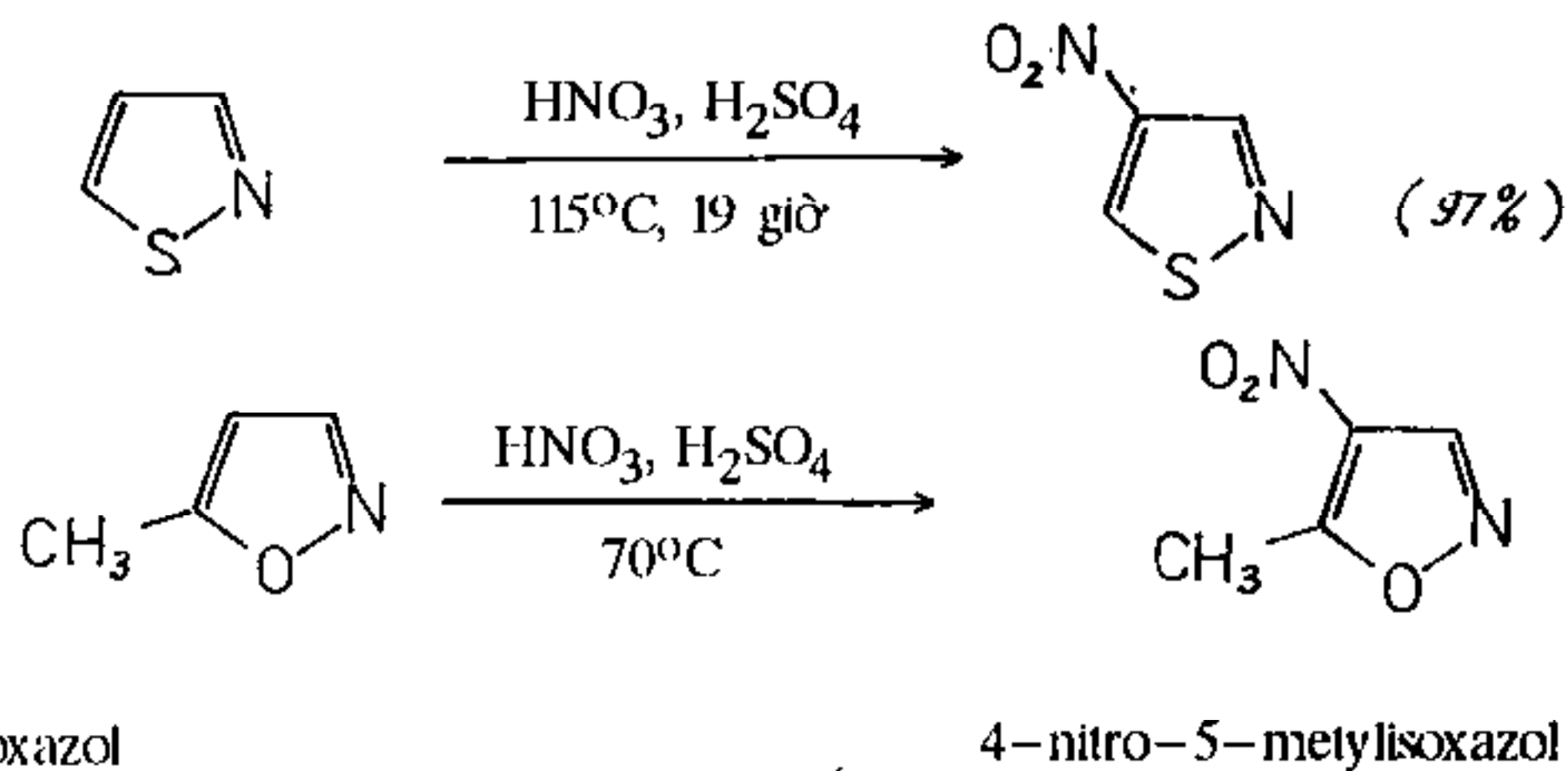
Các azol đều có hoạt tính cao nhưng thấp hơn là furan, pyrol và thiophen tương ứng do các azol bị khử hoạt tính bởi các nguyên tố âm điện cao là nitơ.

Hoạt tính của các 1,2 và 1,3-azol thay đổi theo thứ tự sau:



Phản ứng đặc trưng của các azol cũng là phản ứng thế electrophin:

Phản ứng electrophin của 1,2-azol ưu tiên xảy ra ở vị trí 4:

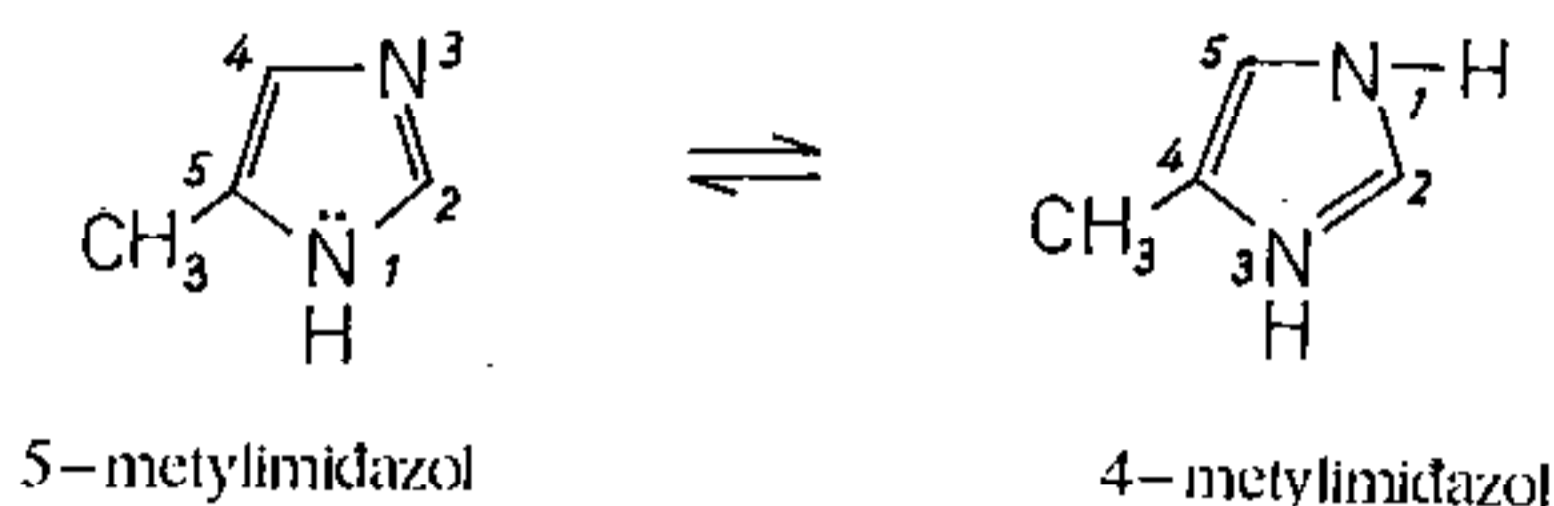


Phản ứng hầu như duy nhất cho sản phẩm thế ở vị trí 4 cho dù vị trí 3 và 5 có nhóm thế hay không.

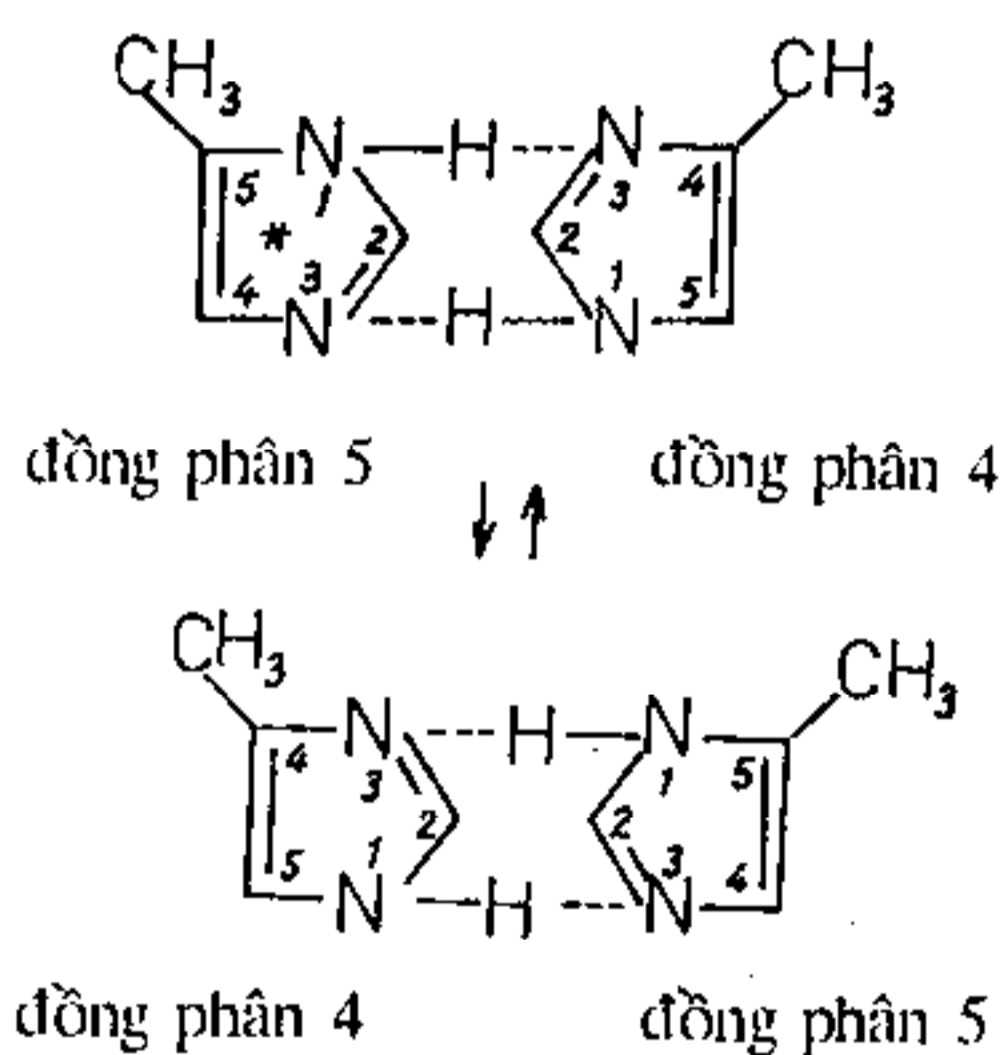
Phản ứng thế electrophin của 1,3-azol xảy ra ở vị trí 4 dễ hơn ở vị trí 2. Khi vị trí 4 bị chiếm thì thế ở vị trí 2.

Đối với imidazol, phản ứng xảy ra cho sản phẩm ở vị trí 4 và 5.

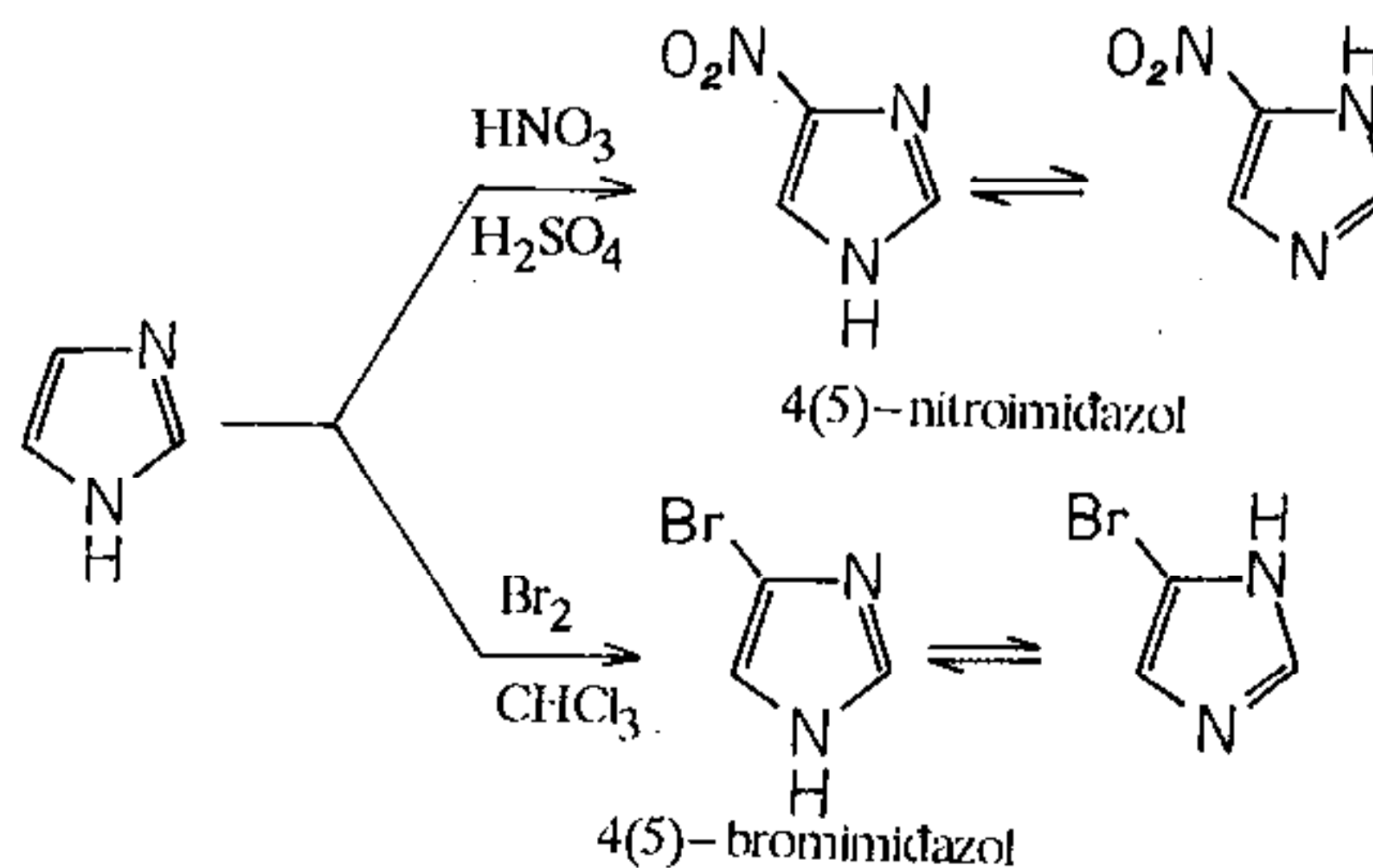
Như trên đã nói, imidazol tồn tại ở cân bằng proton:



Quá trình xảy ra khi hidro không ở cố định ở một nitơ nào và nhanh chuyển từ nguyên tử này tới nguyên tử khác (thường tốc độ tautome hóa khoảng 10^8 lần/giây). Điều này xảy ra vì có sự dàn đều liên kết σ và hidro của $-NH-$ và phân bố lại electron π trong nhân:



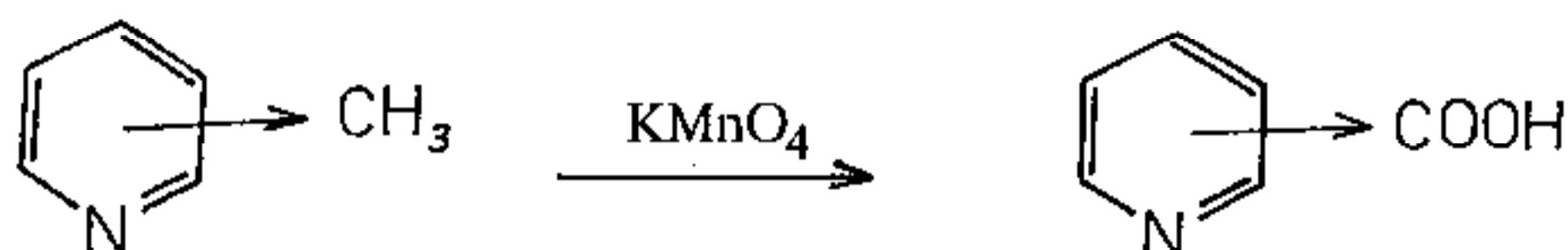
Chẳng hạn phản ứng:



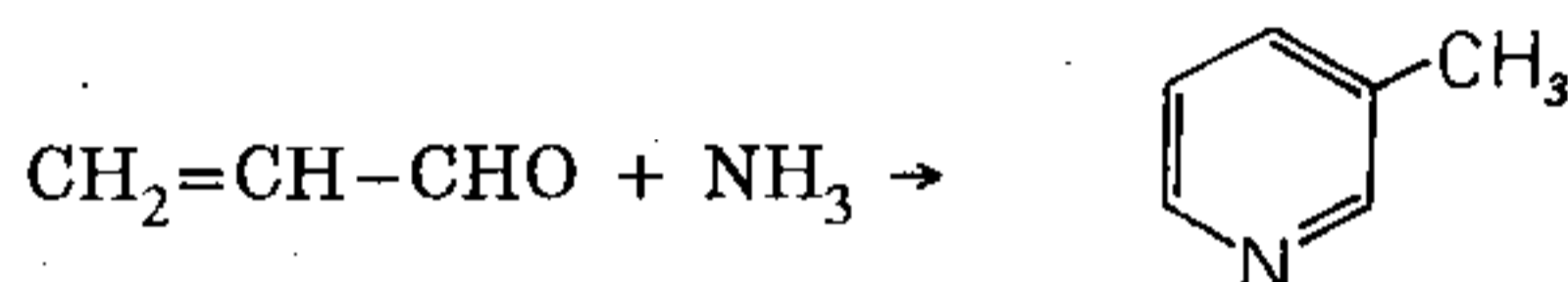
14.2.4. Hợp chất dị vòng sáu cạnh – pyridin

1. Phương pháp tổng hợp

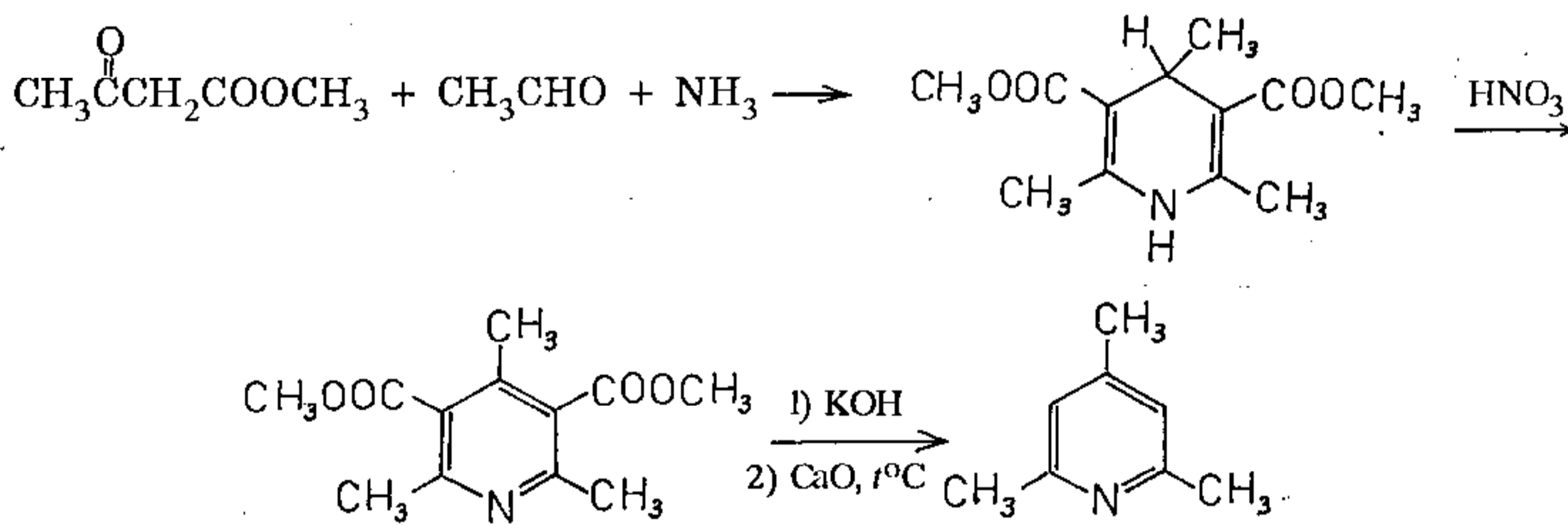
Pyridin và ankyl pyridin chủ yếu thu được từ nhựa than đá, trong đó có một lượng lớn metylpyridin, gọi là picolin. Các dẫn xuất khác thường chuyển hóa từ picolin, chẳng hạn:



Pyridin thu được bằng phản ứng đóng vòng khi phản ứng hợp chất cacbonyl không no với NH_3 :

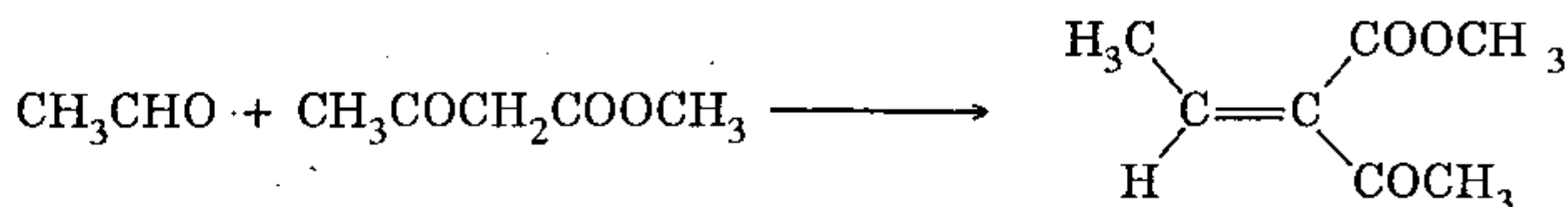


Phương pháp tổng hợp pyridin được nghiên cứu kỹ là phương pháp của Hantzsch để tổng hợp chất vòng có tính chất công nghệ. Phản ứng được thực hiện bằng phản ứng ngưng tụ của β -xetoeste với andehit và amoniac để tạo thành hợp chất 1,4-dihidropyridin, sau đó thơm hóa bằng phản ứng oxi hóa:

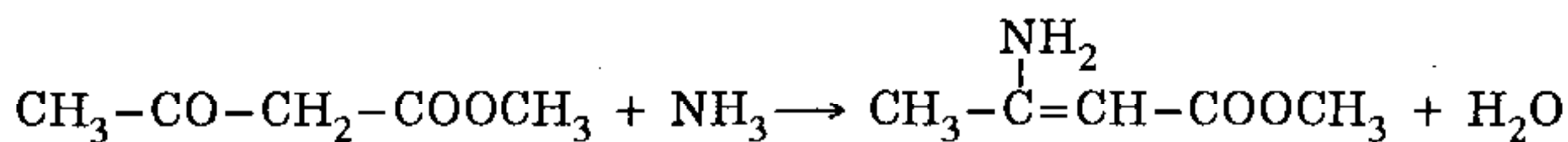


- Quá trình phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn.

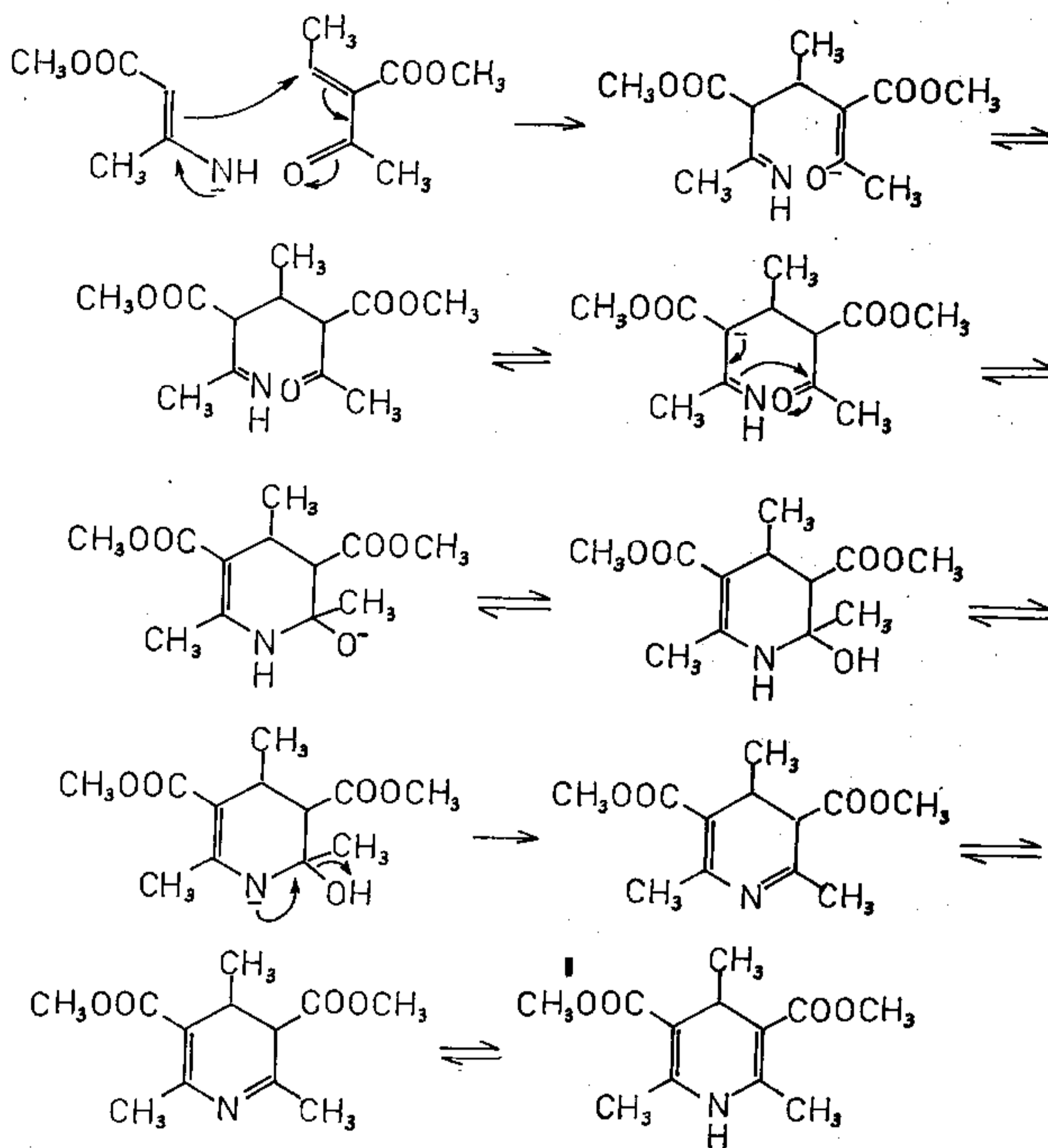
Giai đoạn 1: Phản ứng ngưng tụ giữa β -xetoeste với andehit theo phản ứng Knoevenagel:



Phản ứng ngưng tụ của β -xeto este với NH_3 tạo thành enamin:



Giai đoạn 2: Phản ứng ngưng tụ giữa xetoeste không no và enamin hình thành ở giai đoạn 1:



Sản phẩm dihydropyridin bị oxi hóa và thủy phân sẽ được ankyropyridin như đã nói trên.

2. Tính chất vật lý của pyridin

Pyridin và đa số dẫn xuất là chất lỏng, trộn lẫn với nước và đa số dung môi, có mùi khó chịu, là thành phần của nhiều ancaloit, vitamin, men và đa số chất thuốc.

Bảng 14.3. Tính chất vật lý của pyridin và dẫn xuất

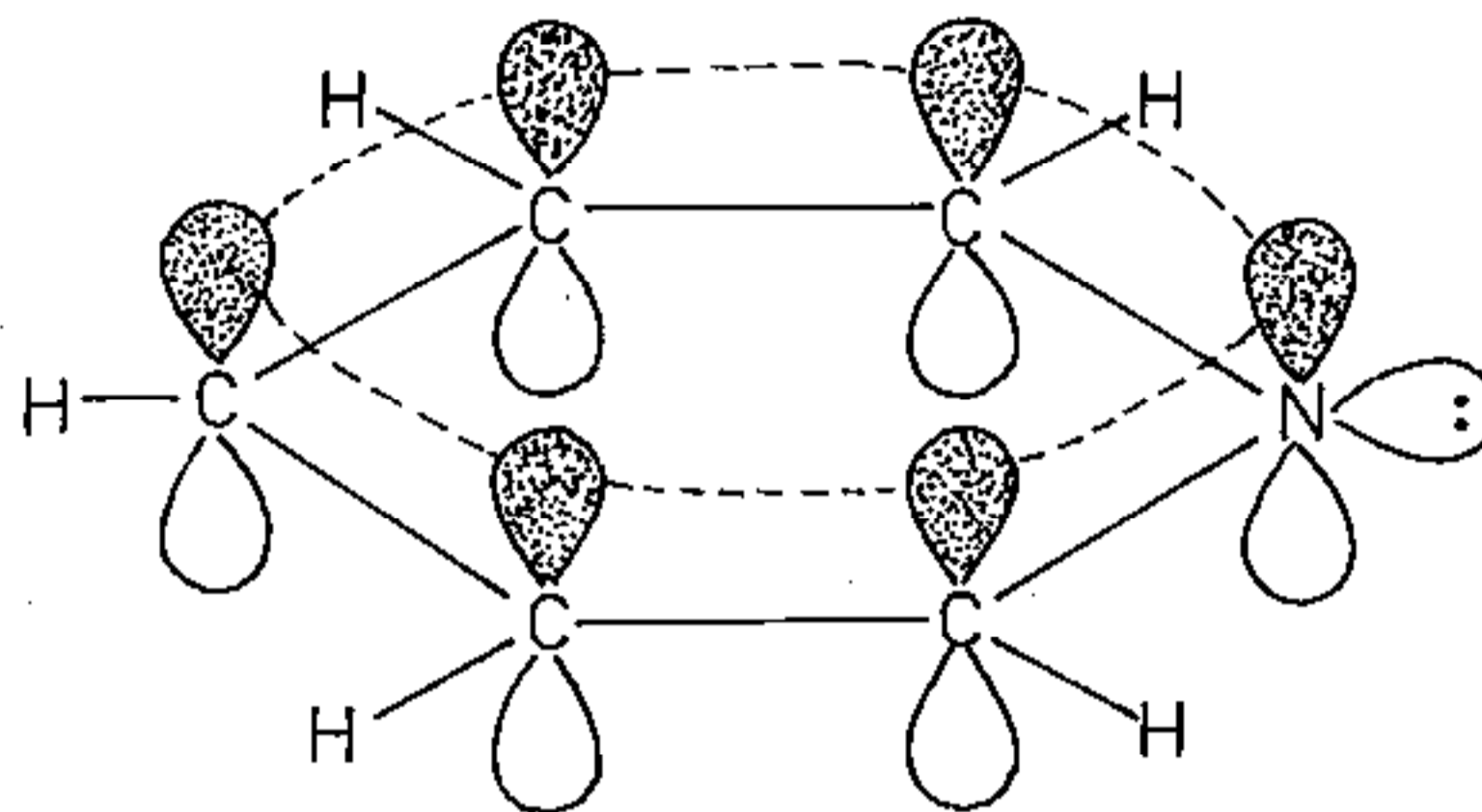
Hợp chất	$t_{nc}^{\circ C}$	$t_s^{\circ C}$	Hợp chất	$t_{nc}^{\circ C}$	$t_s^{\circ C}$
pyridin	-42	115	α -picolin	-64	128
piperidin	-9	106	β -picolin		143
axit picolic	137		γ -picolin		144
quinolin	-19	238			
isoquinolin	23'	243			

Trong UV, pyridin có pic hấp thụ ở 251 nm tương ứng với chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$, pic 270 nm, tương ứng với sự chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$.

Trong IR, có 4 pic đặc trưng cho vòng pyridin: 1590, 1572, 1482, 1439 cm^{-1} .

3. Cấu trúc của pyridin

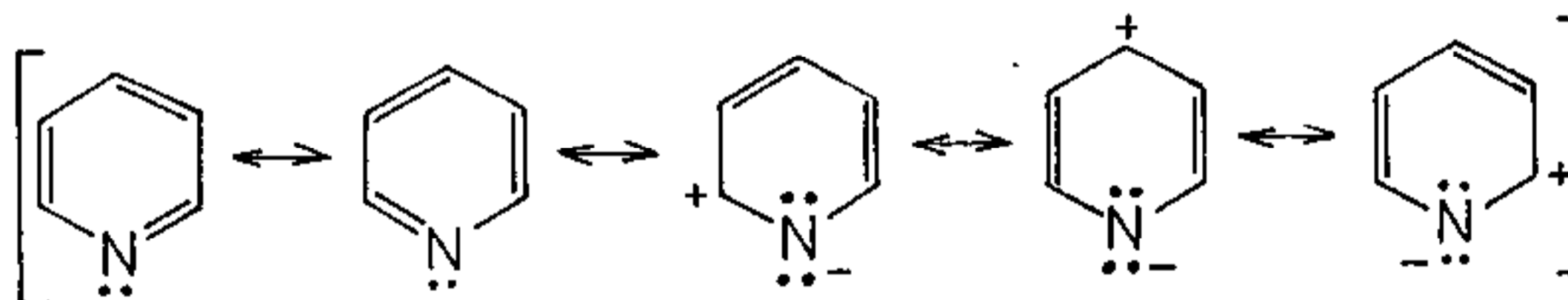
Pyridin có cấu trúc giống như benzen, trong đó nguyên tử N thay cho một nhóm CH. Nguyên tử N lai hóa sp^2 tham gia vào hai liên kết C-N và một liên kết π , còn cặp electron n nằm trên obitan sp^2 thẳng góc với hệ π của vòng. Hệ π gồm sáu electron tương ứng với quy tắc Hückel $4n+2$.



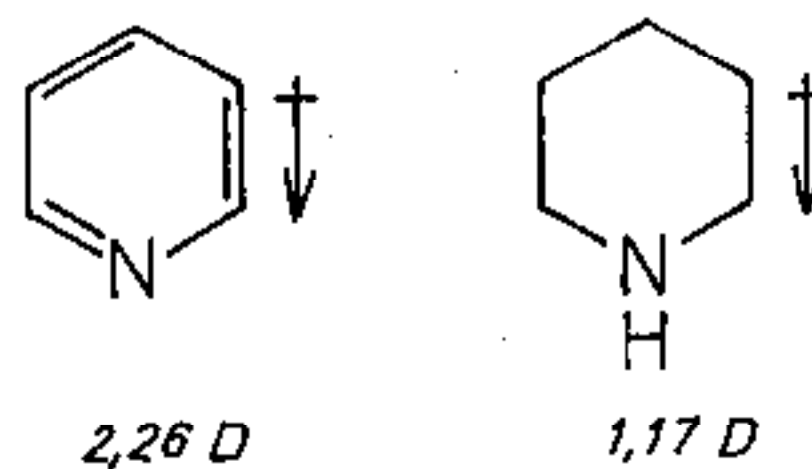
Hình 14.4. Cấu trúc obitan của pyridin.

Các liên kết C-C trong pyridin bằng nhau, có chiều dài trung gian giữa C-C (1,54 Å) và C=C (1,34 Å). Hai liên kết C-N cũng có chiều dài bằng nhau (1,37Å), ngắn hơn C-N (1,47 Å) và dài hơn C=N(1,28 Å).

Năng lượng cộng hưởng của pyridin là 23 kcal/mol. Tính ổn định của pyridin được biểu hiện ở công thức cộng hưởng, trong đó có hai dạng Kekulé và ba dạng ion với điện tích âm ở N.

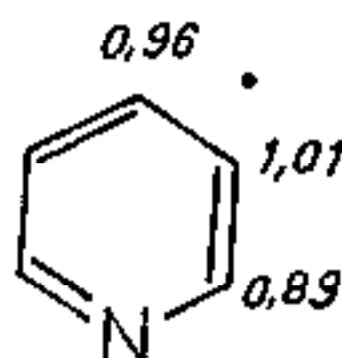


Điện tích dư ở N biểu thị ở momen lưỡng cực của pyridin. So với piperidin là hợp chất no không thơm, momen lưỡng cực của pyridin lớn hơn nhiều:



chúng tỏ momen π và momen σ có cùng hướng nên momen chung của pyridin có tính chất cộng tính.

Như vậy, nhân pyridin có tính chất thiếu electron và mật độ electron ở trong nhân pyridin là:



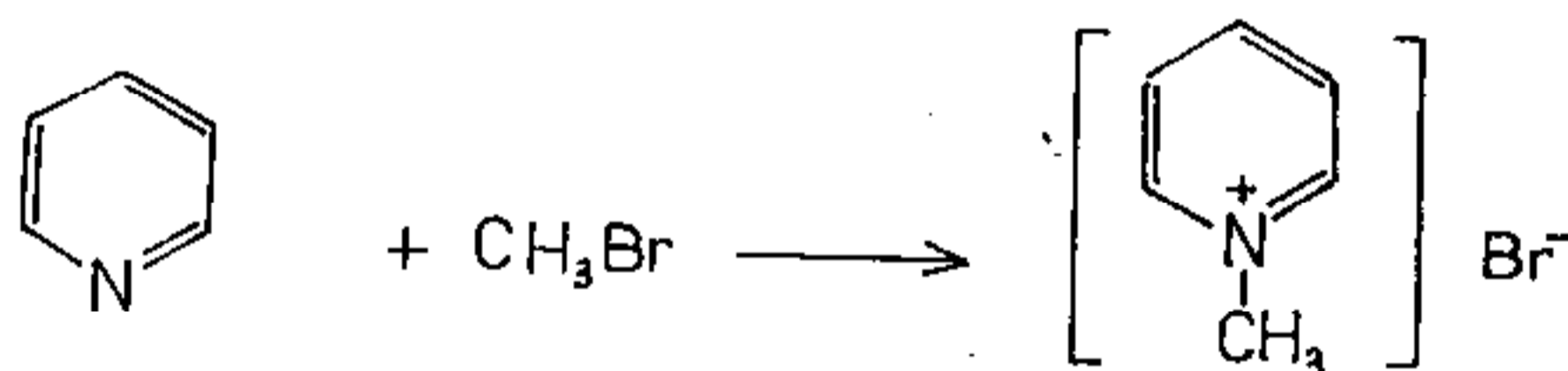
4. Tính chất hóa học

a) Tính bazơ của pyridin

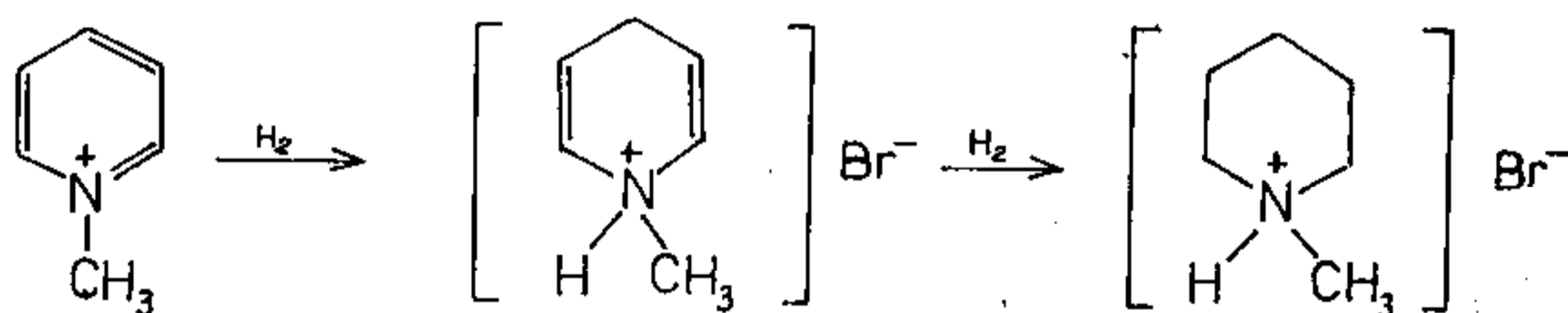
Pyridin là một bazơ yếu với $K_b = 2,3 \cdot 10^{-9}$, mạnh hơn so với pyrol với $K_b = 2,5 \cdot 10^{-14}$ và yếu hơn so với amin béo với $K_b = 10^{-4}$.

Nguyên nhân tính bazơ yếu là do cặp electron n của N ở trên obitan sp^2 có bản chất s lớn hơn so với sp^3 và nhỏ hơn sp , tương tự như amin-imin và nitrin. Bản chất s càng lớn, mức năng lượng càng thấp và giảm khả năng cộng proton.

Tuy vậy, pyridin cũng thể hiện tính nucleophin, phản ứng được với dẫn xuất ankyhalogenua để tạo thành muối bậc 4:



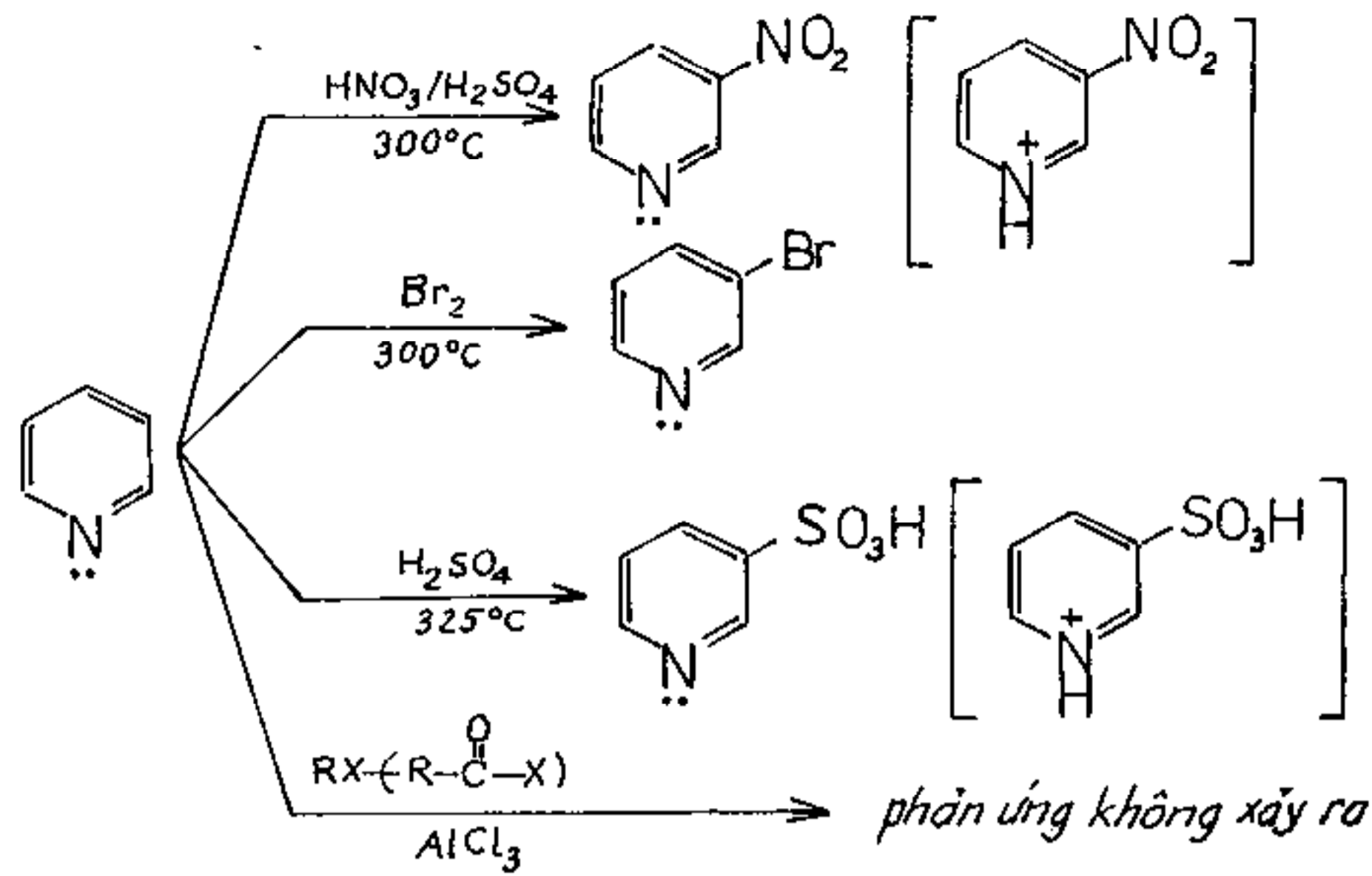
Khác với pyridin, muối amoni bậc bốn rất dễ bị khử để chuyển thành muối của amin bậc ba vòng no:



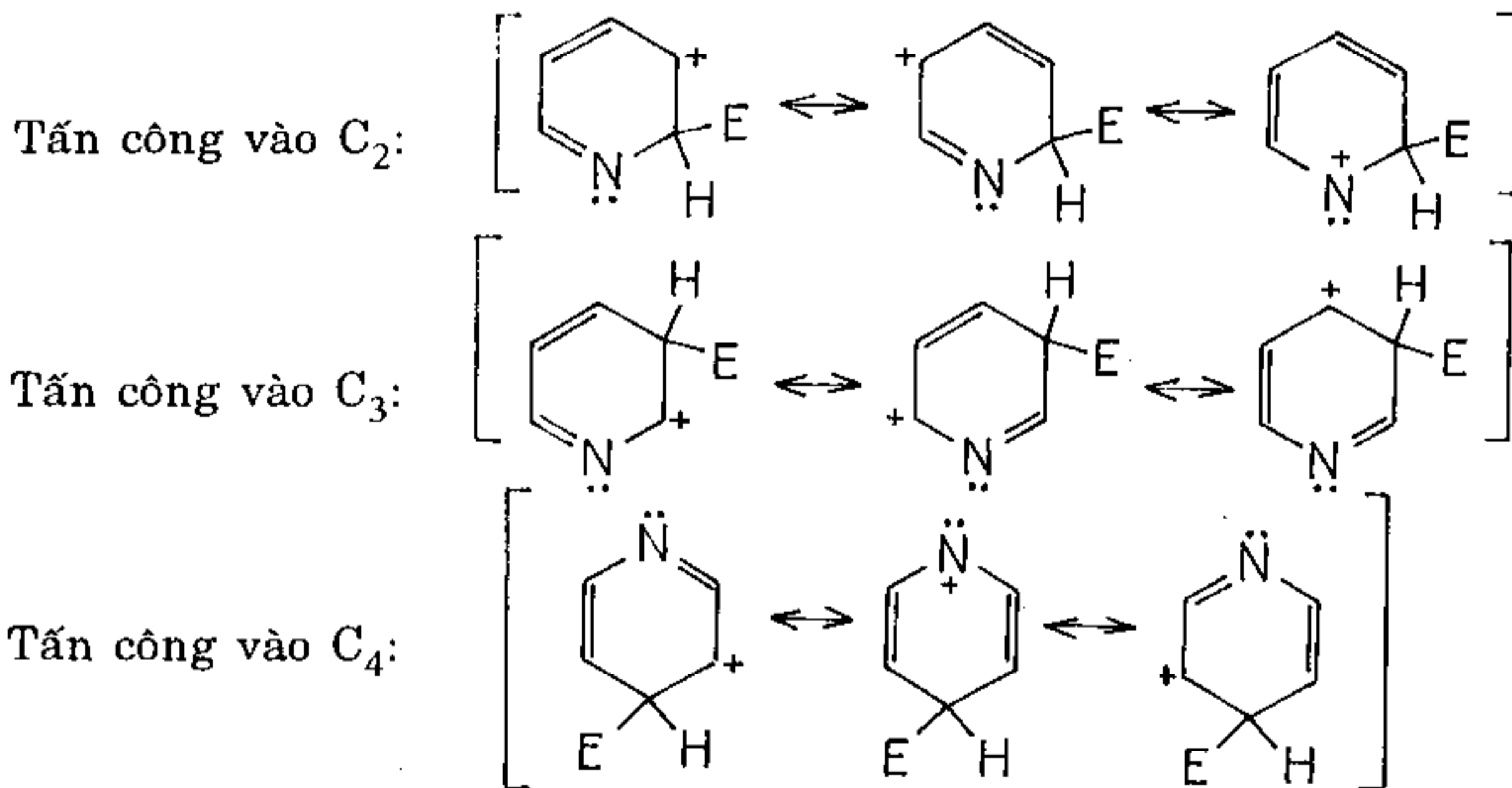
Với tính bazơ yếu, pyridin thường dùng làm chất nhận proton trong các phản ứng hữu cơ, chẳng hạn phản ứng axyl hóa của Schotten-Baumann.

b) Phản ứng thế electrophin

Phản ứng thế electrophin của pyridin tương tự như dẫn xuất bị động hóa nhân của benzen. Phản ứng thế electrophin, như nitro hóa, sunfo hóa, halogen hóa dưới điều kiện khắc nghiệt hơn, nhưng không tham gia phản ứng Friedels-Crafts:

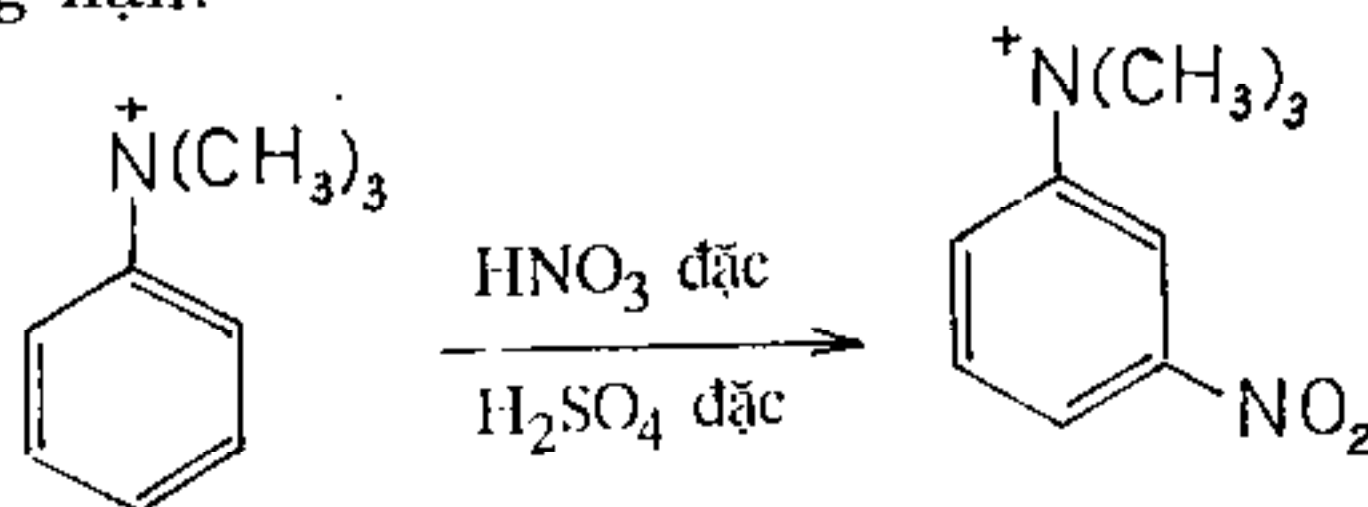


Khi thế electrophin, sản phẩm ưu tiên là sản phẩm thế ở vị trí 3. Hoạt tính và sự định hướng được giải thích dựa trên cấu trúc cộng hưởng và tính bền ion trung gian:

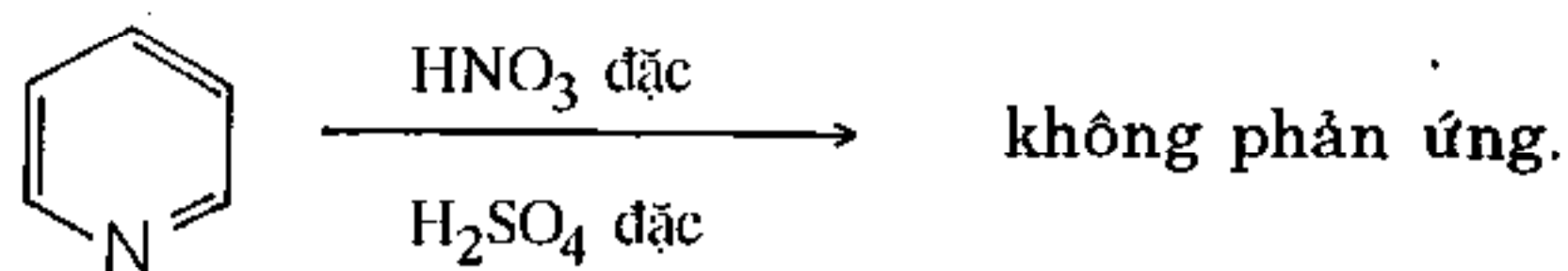


Trong các ion trung gian trên, sự tấn công vào vị trí 2 và 4 đều tạo thành ion có chứa điện tích dương ở N là ion đặc biệt kém bền vì N chỉ có 6 electron. Nói chung, tất cả 3 ion trong mỗi trường hợp đều làm bị động hóa bởi hiệu ứng cảm ứng của N, do đó, phản ứng thế đều khó hơn là thế ở benzen, tương tự như thế vào nitrobenzen. Phản ứng thế làm chậm ở tất cả các vị trí nhưng ở vị trí 2 và 4 đặc biệt chậm hơn.

Khả năng phản ứng thế electrophin của pyridin kém không chỉ do vòng pyridin thiếu electron mà còn vì pyridin có khả năng proton hóa hay tạo phức với axit Lewis trong điều kiện phản ứng axit. Ngay trong điều kiện đó, pyridin còn kém khả năng phản ứng hơn cả muối trialkylanilin, chẳng hạn:

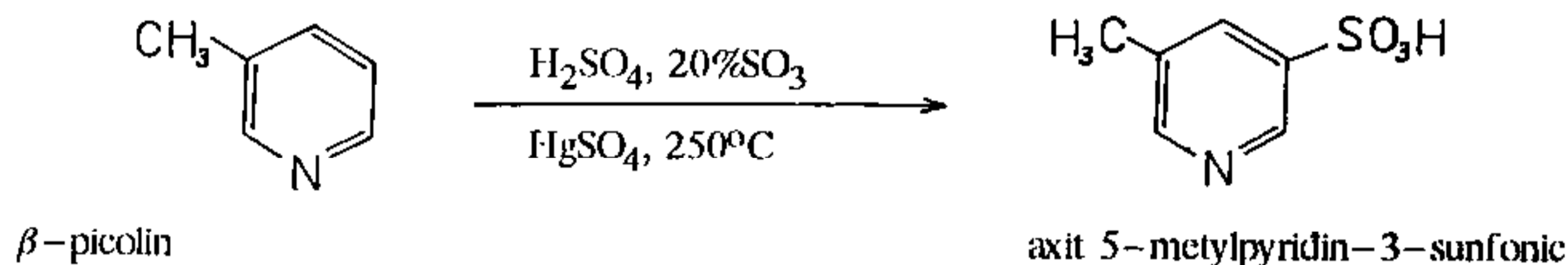


còn pyridin :

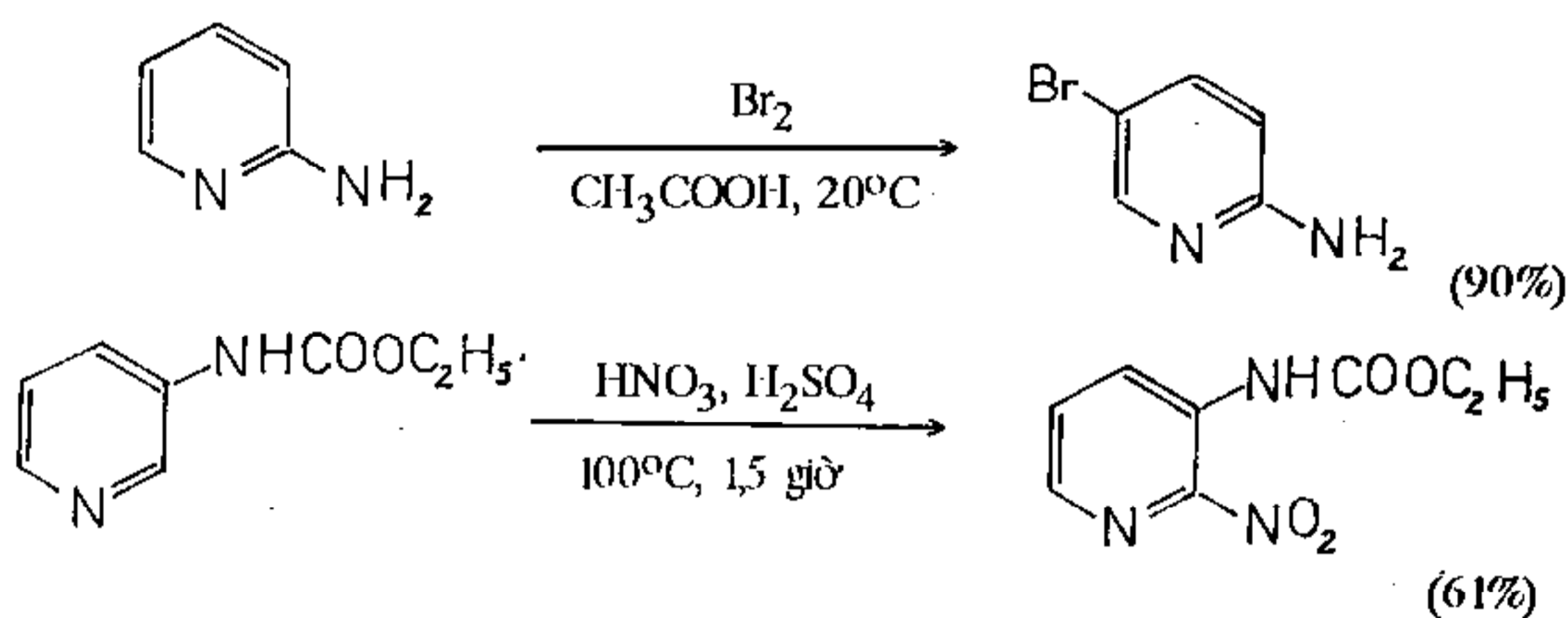


Khi có nhóm thế hoạt hóa nhân trong vòng pyridin, phản ứng S_E dễ dàng hơn.

Nhóm thế anky, trong ankyropyridin, nitơ của vòng vẫn quyết định sự định hướng (vào C_3 hay C_5) bất chấp ảnh hưởng của nhóm ankyl:

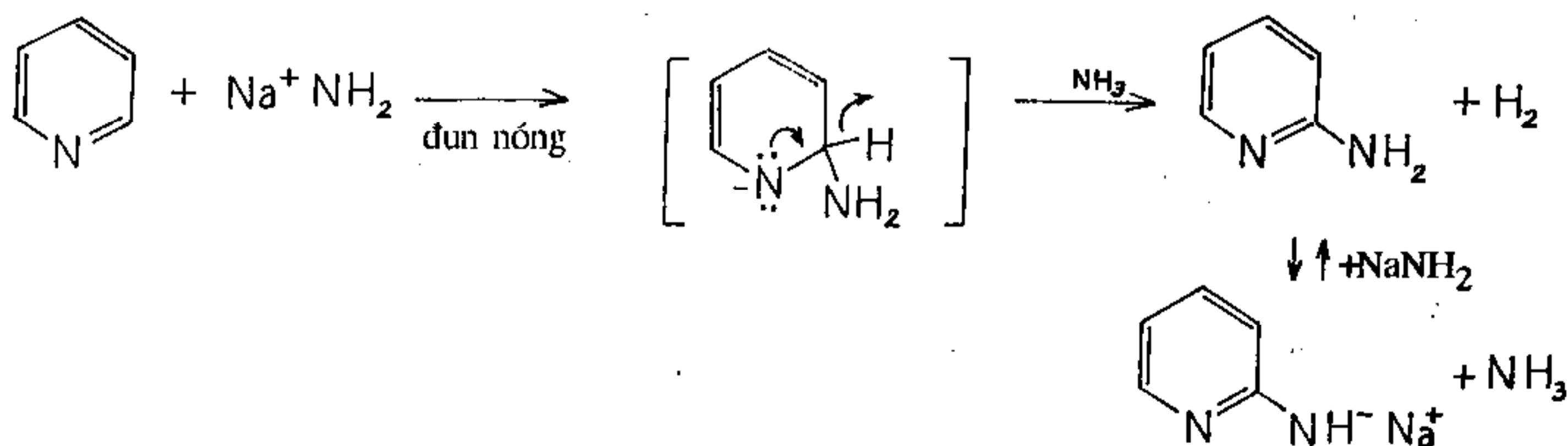


Nhóm thế amino trong aminopyridin hay nhóm axylamino đều quyết định sự định hướng nhóm thế sau vào vị trí *ortho* hay *para* đối với nhóm amino:

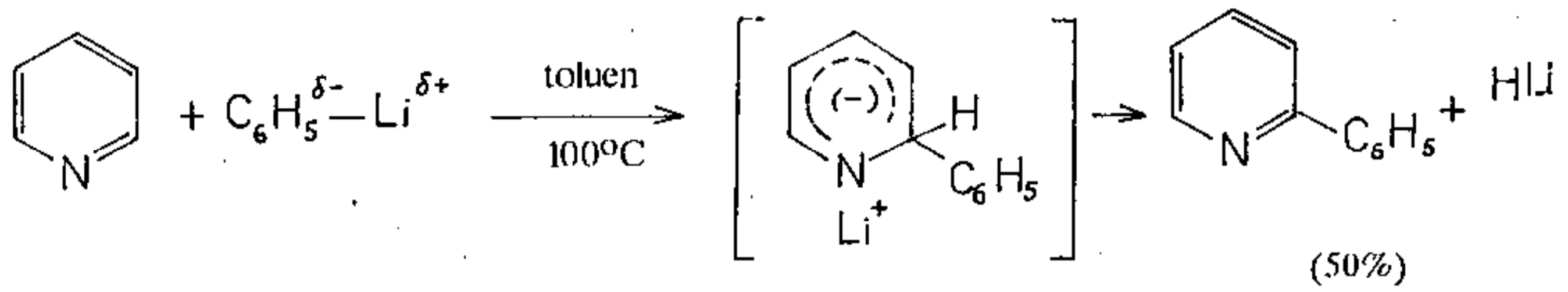


c) Phản ứng thế nucleophin

Sự thiếu electron của nhân pyridin làm dễ dàng cho phản ứng thế nucleophin. Phản ứng điển hình là phản ứng tổng hợp aminopyridin gọi là phản ứng Chichibabin:

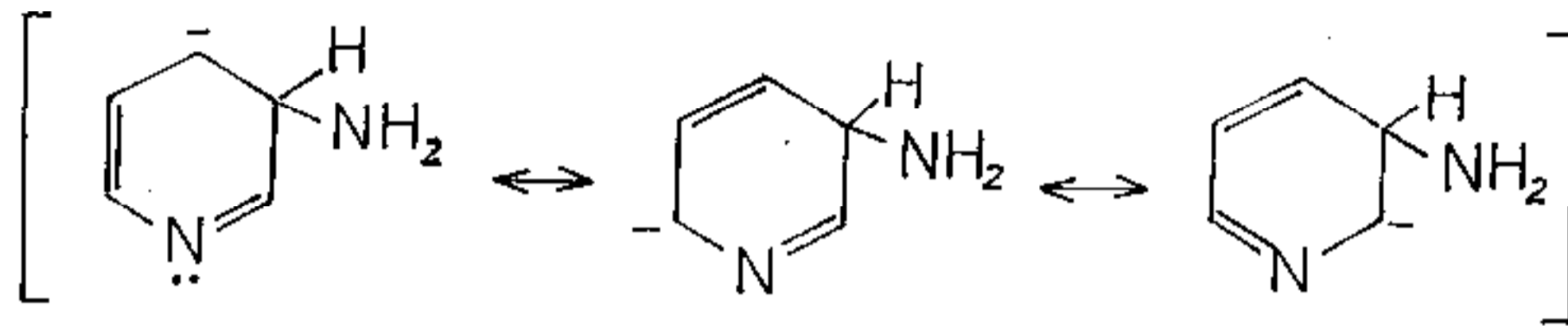


Phản ứng tương tự như:

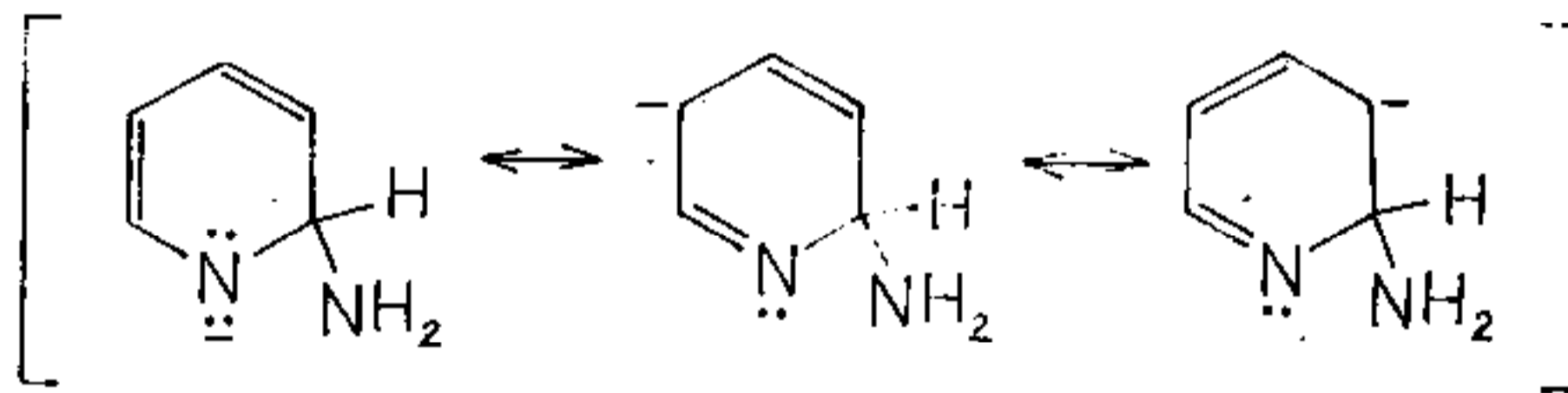


Phản ứng nucleophin của pyridin xảy ra ở vị trí 3 hay β . Sự định hướng này cũng được giải thích bằng cấu trúc cộng hưởng, tính bền của anion trung gian:

Tấn công vào vị trí 3:

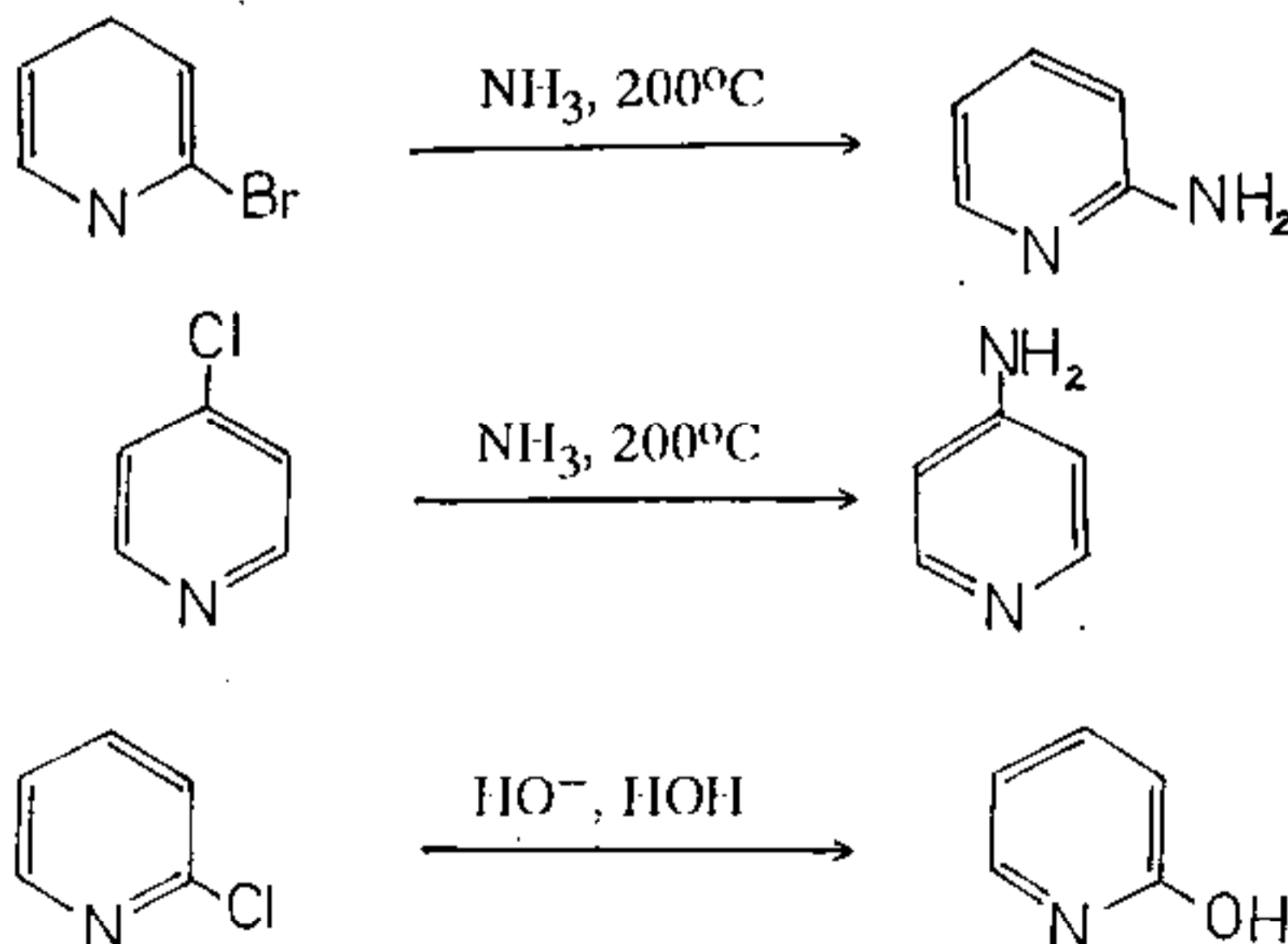


Tấn công vào vị trí 4 hay 2:

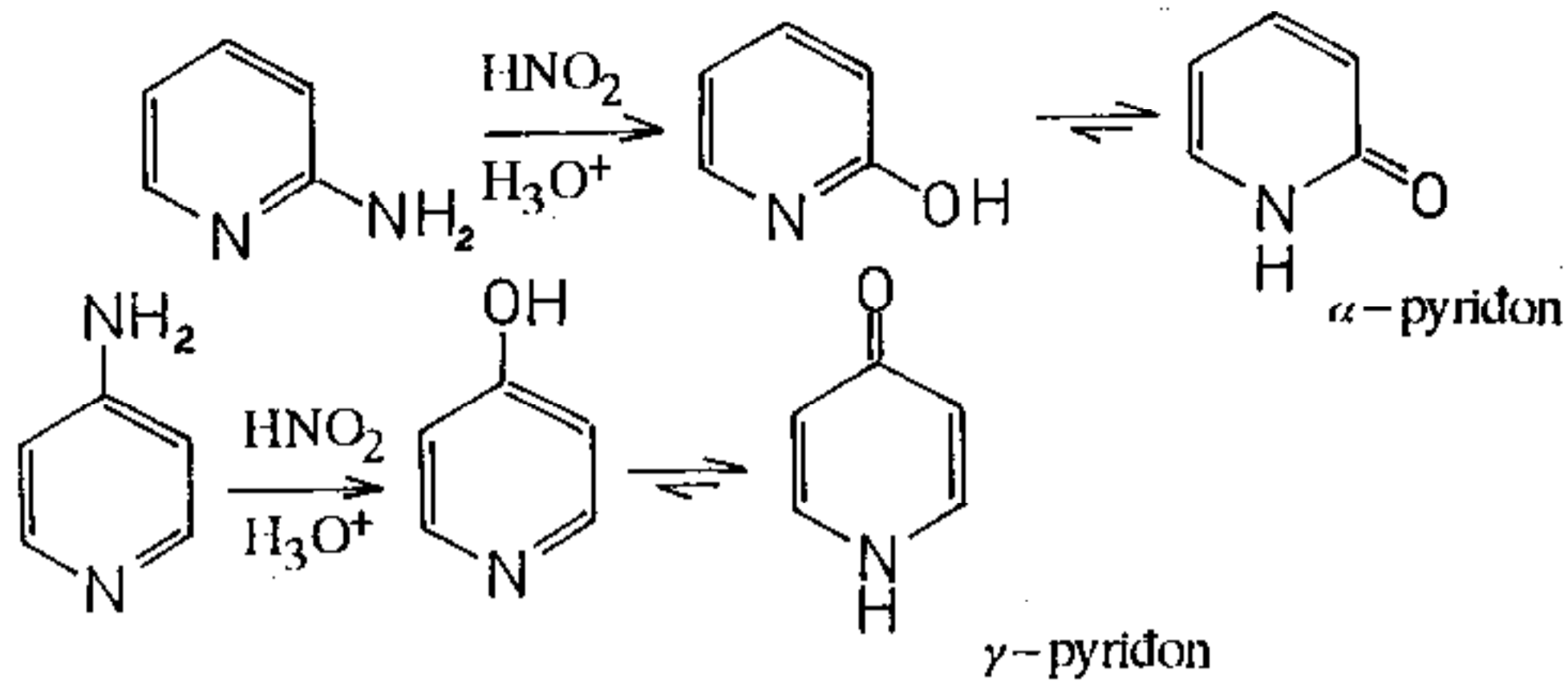


Tất cả các cấu trúc này đều bền hơn cấu trúc tương ứng khi tấn công vào dẫn xuất benzen vì electron bị hút bởi nitơ, trong đó cấu trúc có điện tích âm ở N đặc biệt bền vì tính hút electron của N. Như vậy, phản ứng thế nucleophin ở pyridin xảy ra nhanh hơn ở benzen và trong nhân pyridin thì vị trí 2 và 4 xảy ra nhanh hơn ở vị trí 3 nhiều.

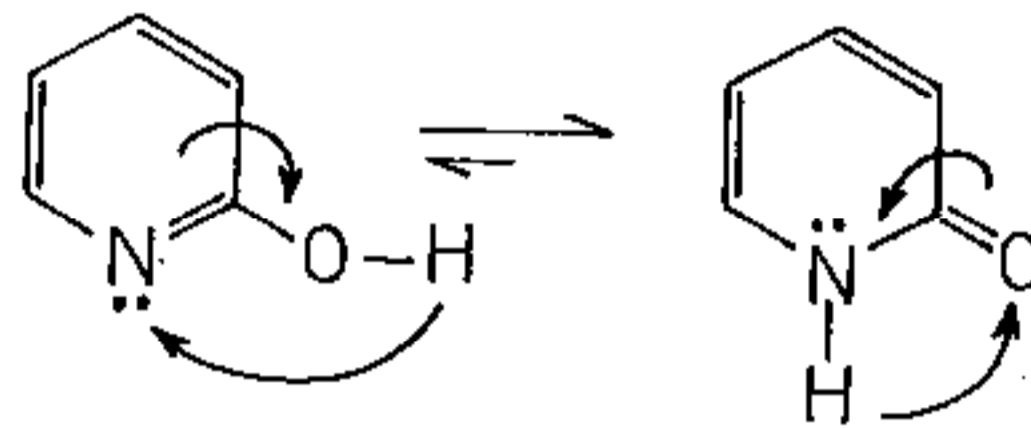
Phản ứng thế nucleophin cũng xảy ra với các nhóm thế khác hidro:



Nếu diazo hóa 2- và 4-aminopyridin sẽ thu được α - và γ -pyridon:

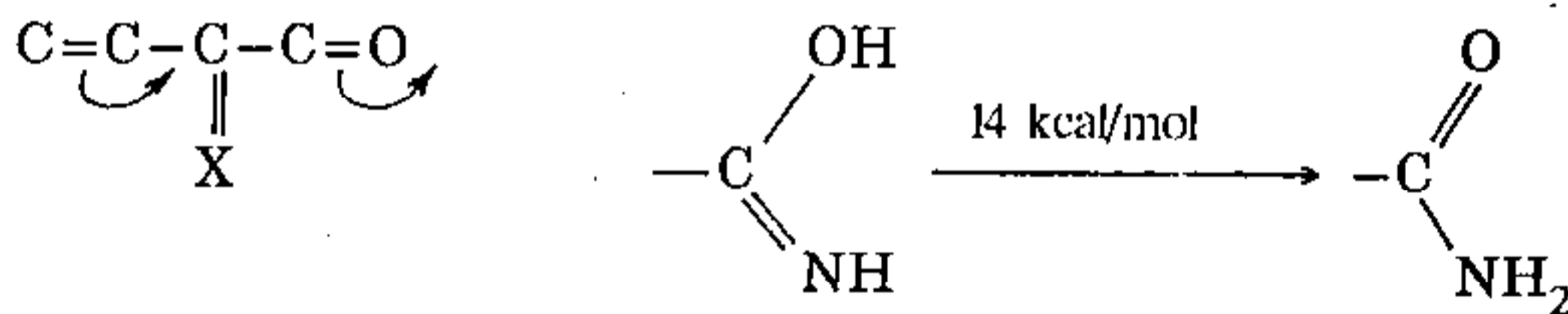


Ở đây có cân bằng đồng phân hóa giữa pyridon và dạng hydroxypyridin, tương tự như dạng tautome của lactim - lactam:



trong đó dạng lactam bền hơn do hai nhân tố sau:

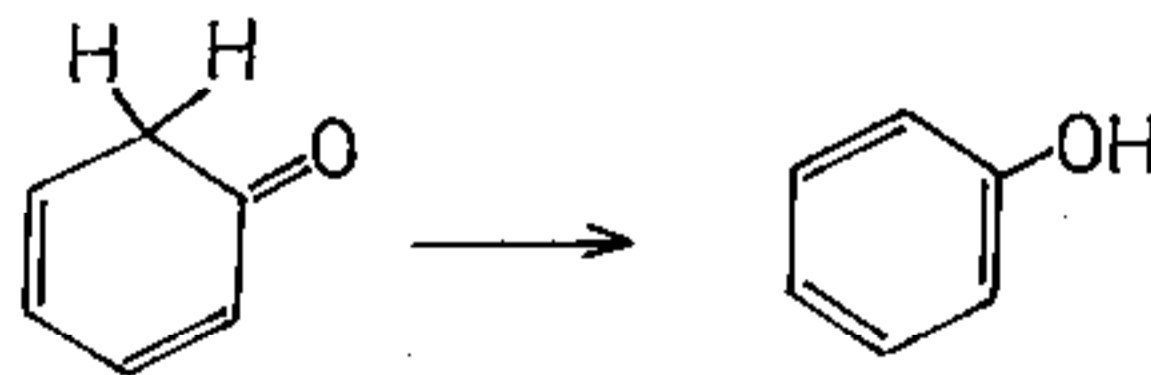
Dạng lactam cũng có sự liên hợp thơm của hệ gồm 4 electron và 2 electron của N (6 electron) dưới dạng liên hợp chữ thập (liên hợp cross):



Dạng lactam có nguyên tử N có ái lực với proton cao hơn O. Điều này thấy ở dạng amit chỉ tồn tại ở dạng amit thuận lợi năng lượng hơn đến 14 kcal/mol so với dạng imit.

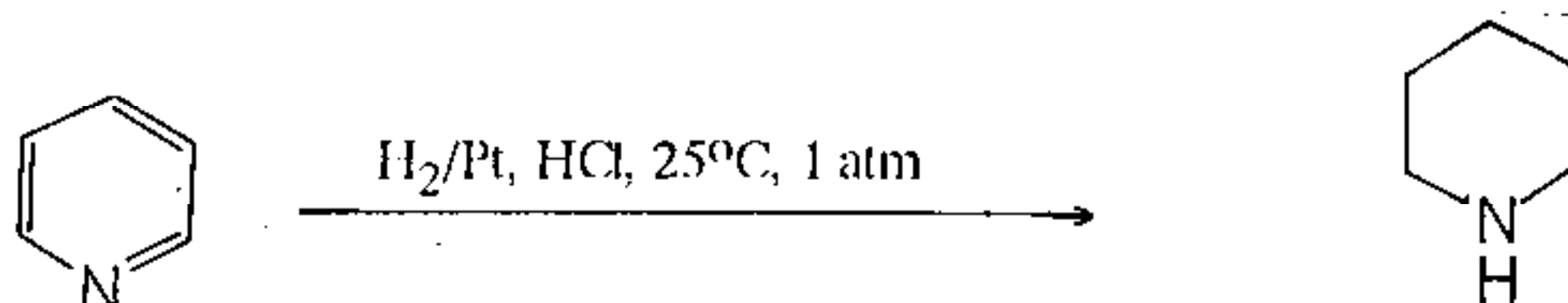
Tuy dạng lactim có tính thơm hoàn toàn, nhưng cả hai nhân tố trên của dạng lactam tác dụng mạnh hơn khuynh hướng bảo toàn tính thơm của lactim.

Như vậy, 2-hydroxypyridin tồn tại ở dạng lactam. Cũng có thể so sánh với phenol không tồn tại ở dạng carbonyl vì dạng phenol bền hơn dạng carbonyl đến 30 kcal/mol.



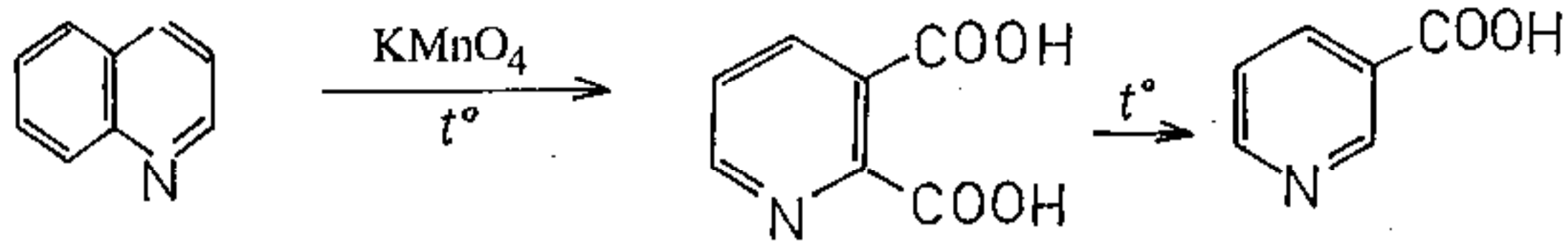
d) Phản ứng khử

Pyridin bị khử bởi hidro xúc tác cho piperidin có tính bazơ của amin bậc hai ($K_b = 2 \cdot 10^{-3}$):

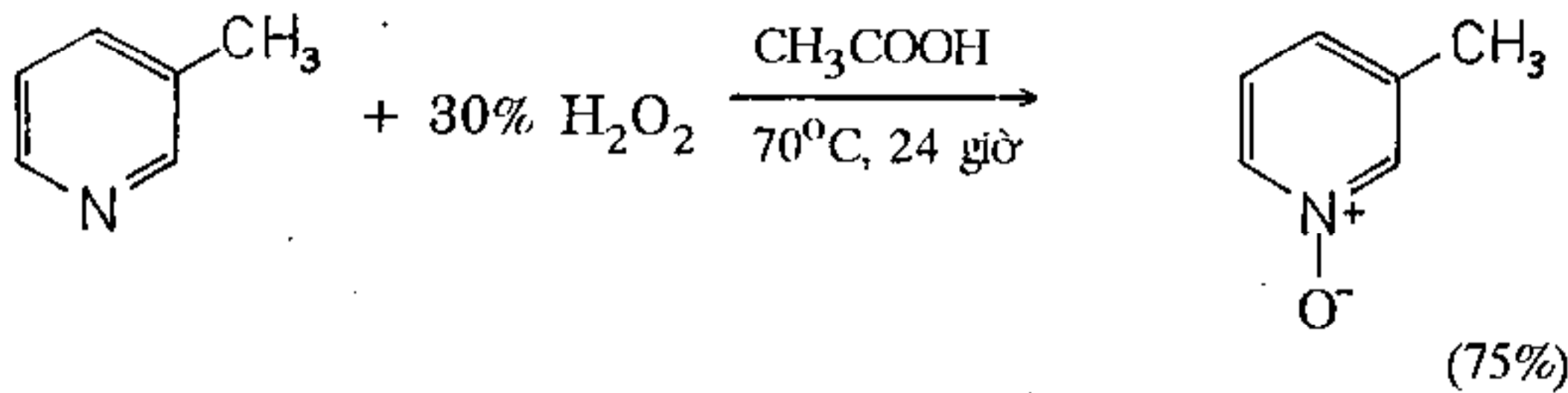


e) Phản ứng oxi hóa

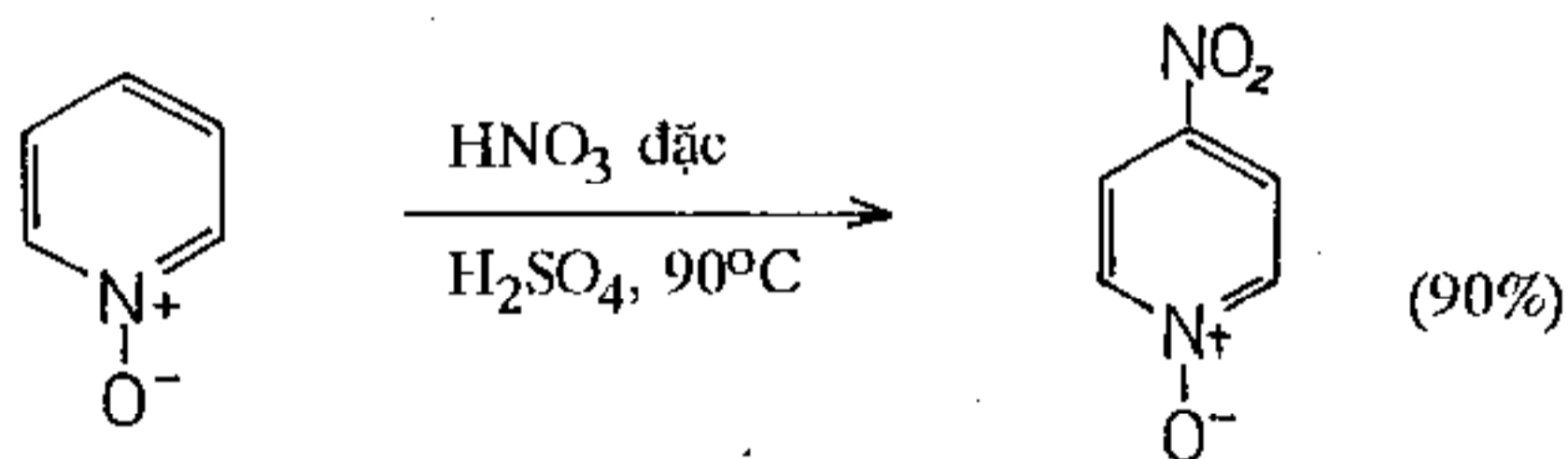
Pyridin bền với chất oxi hóa, bền hơn benzen như ở phản ứng:



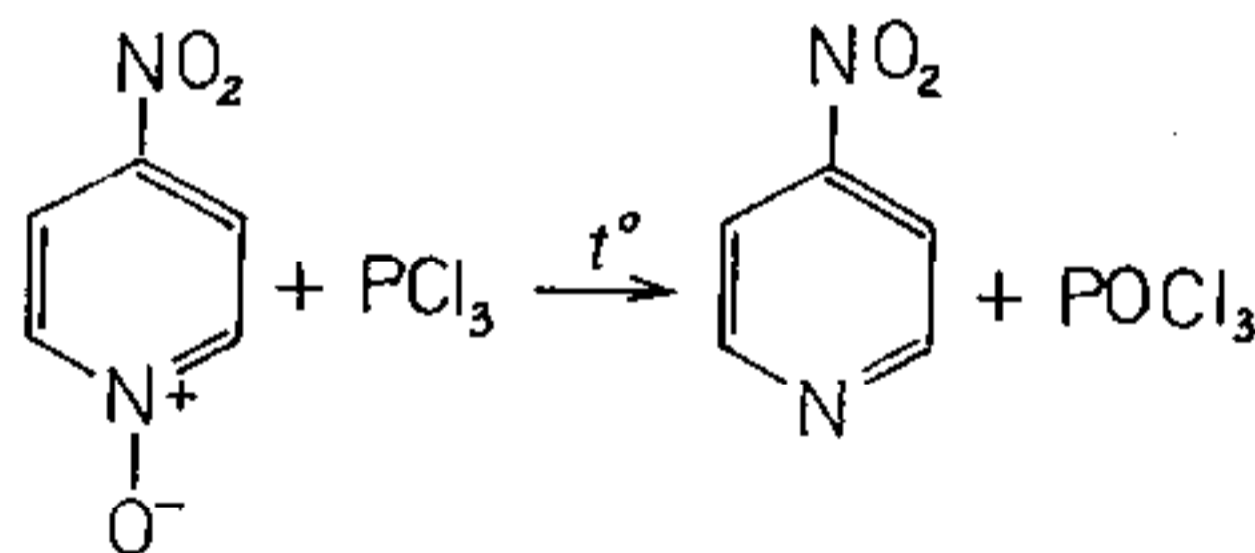
Khi dùng điều kiện thích hợp thì nitơ bị oxi hóa thành N-oxit tương tự như amin bậc ba:



N-oxit pyridin là chất hoạt động, dễ thế electrophin. Phản ứng xảy ra ưu tiên ở vị trí 4:

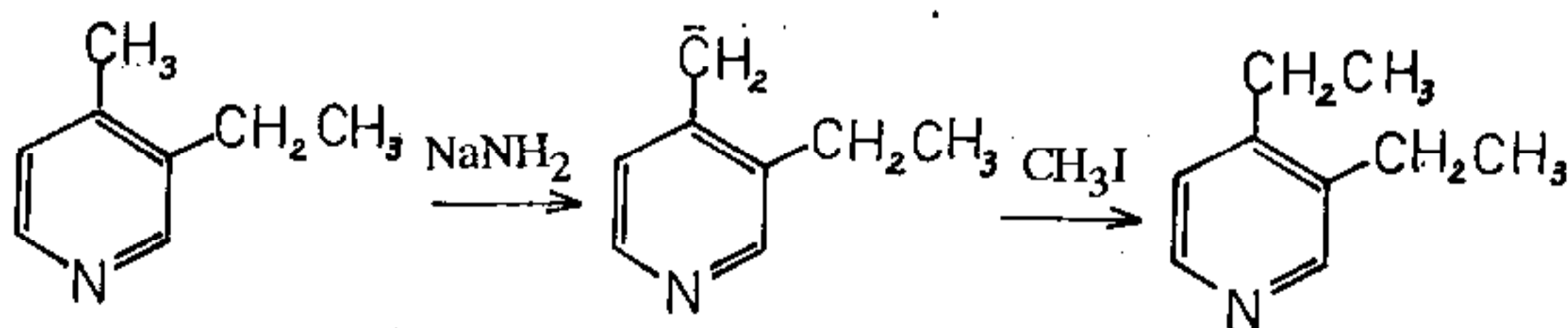


Xử lý N-oxit pyridin với PCl_3 sẽ loại oxi để hình thành dẫn xuất của pyridin:

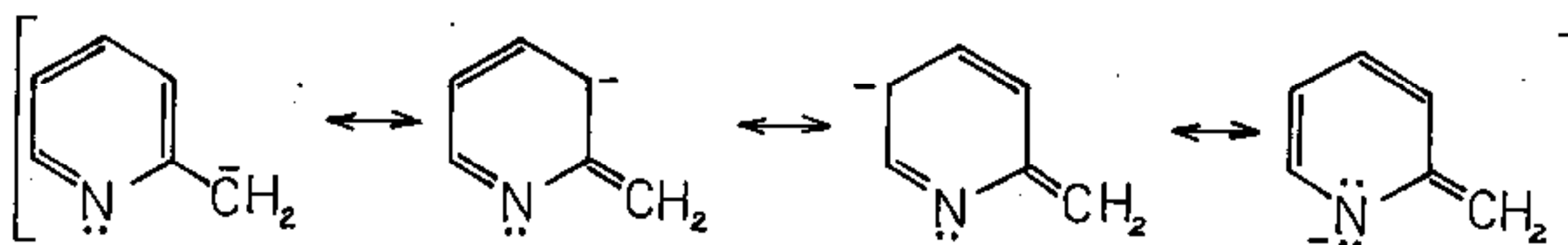


f) Phản ứng của gốc ankyl của ankylpyridin

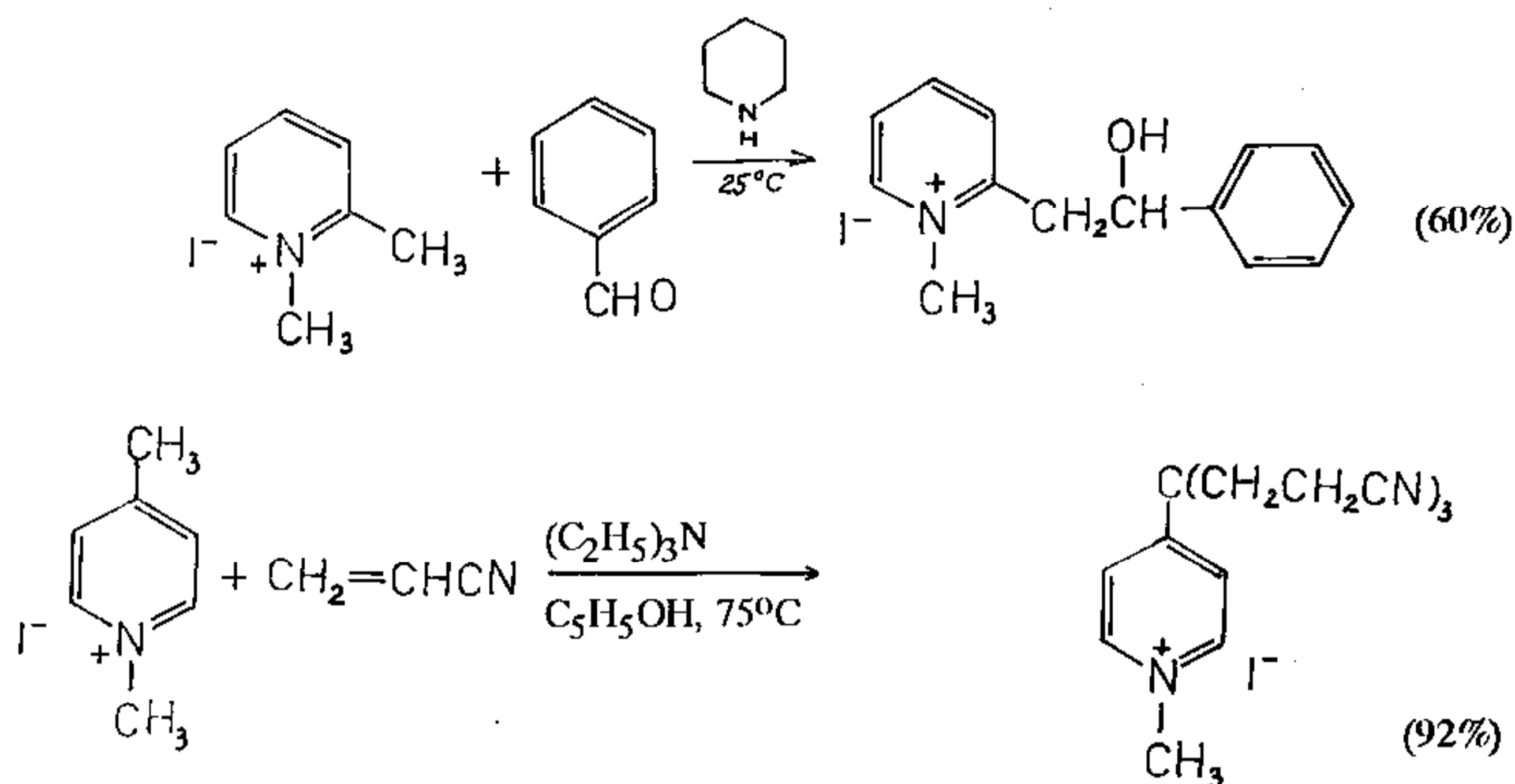
Nhóm metyl trong hợp chất α - hay γ -picolin có tính axit tương tự như metylxeton, nghĩa là có hidro linh động, do đó dễ tham gia vào các phản ứng có xúc tác bazơ:



Tính axit cao hơn ở đây là do sự giải tỏa điện tích âm trong anion chuyển tiếp hình thành do loại H bởi bazơ mạnh. Sự giải tỏa này với vòng và đặc biệt là với nguyên tử N.

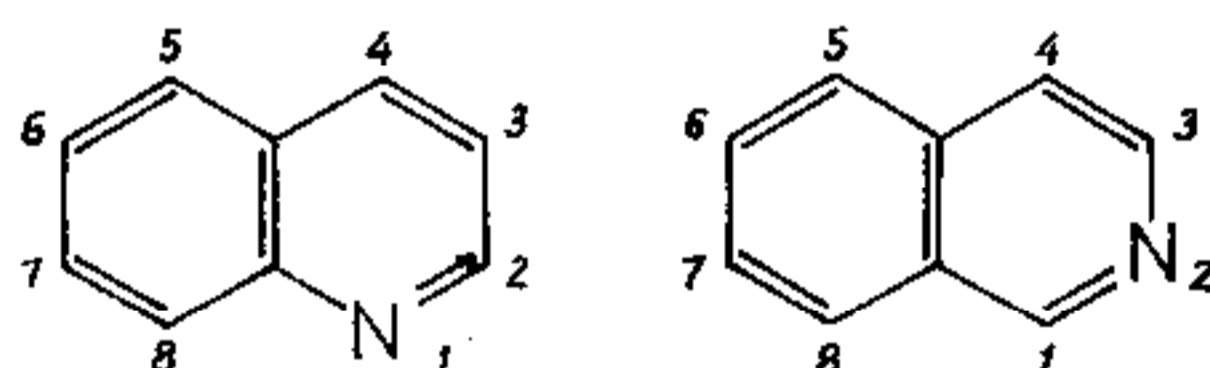


Tính axit của nhóm CH_3 tăng lên ở trong hợp chất N-alkylpyridin, dễ dàng tạo cacbanion trong các phản ứng:



14.2.5. Hợp chất dị vòng sáu cạnh ngưng tụ

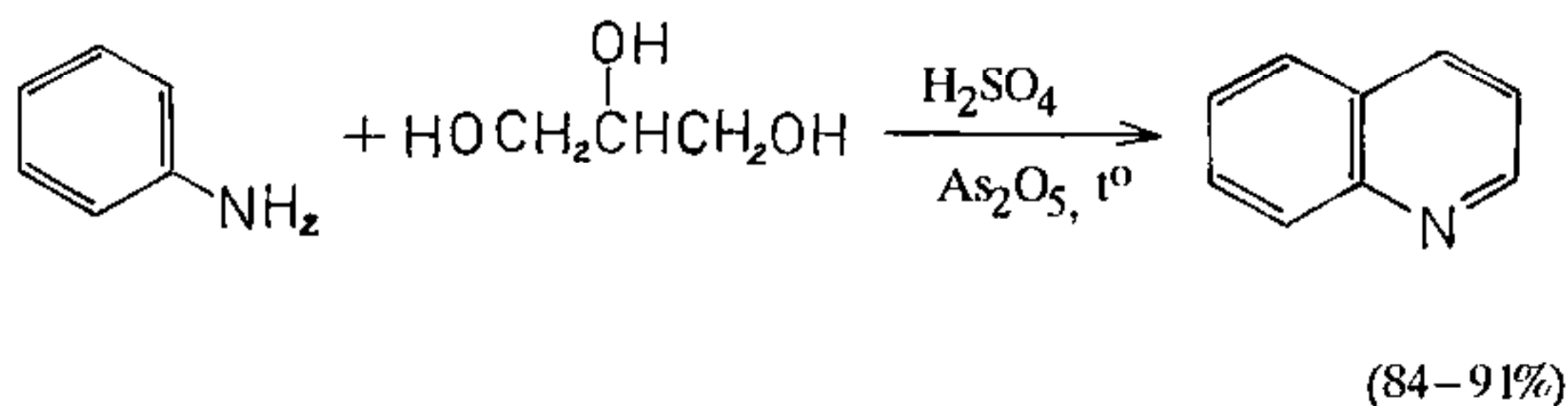
Hợp chất ngưng tụ của pyridin với benzen – benzopyridin – là quinolin và isoquinolin:



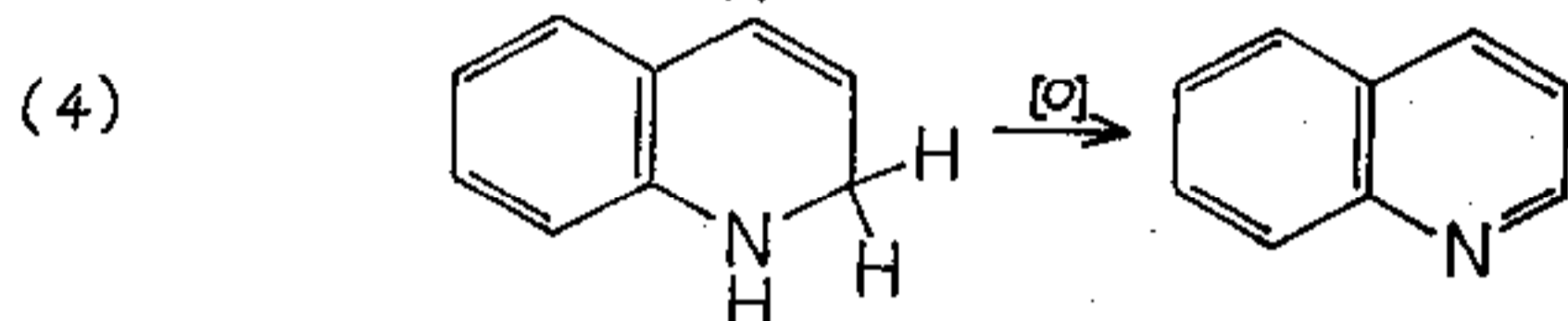
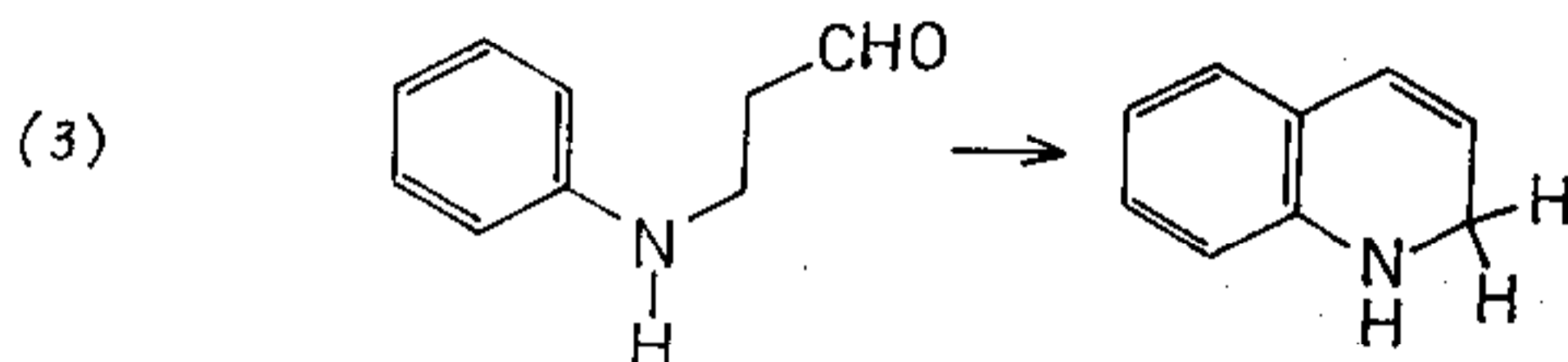
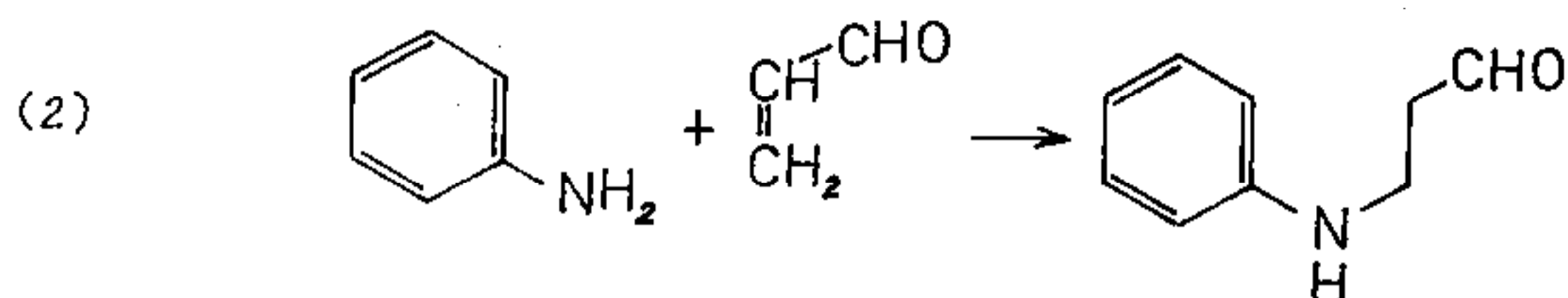
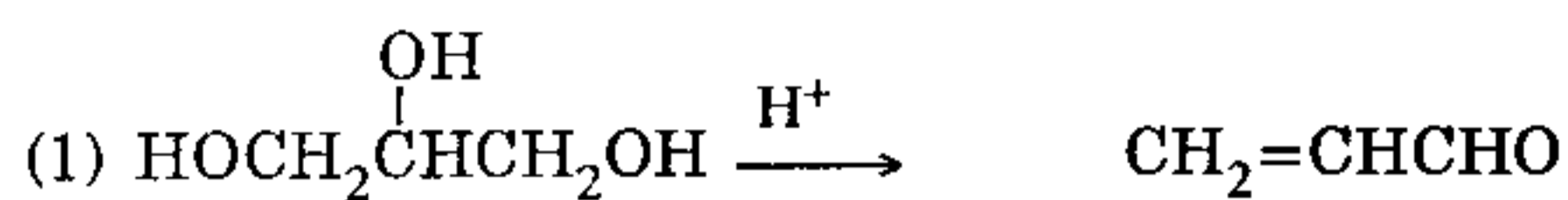
Hai hợp chất này có cấu trúc obitan tương tự như cấu trúc của pyridin và naphthalen. Quinolin và isoquinolin là chất lỏng sôi ở 238°C và 243°C , đều là axit yếu với $\text{p}K_a$ của muối tương tự như pyridin: quinolin có $\text{p}K_a$ là 4,8 và isoquinolin là 5,4.

1. Phương pháp tổng hợp

a) Phương pháp tổng hợp Skraup là phương pháp tổng hợp chung điều chế quinolin từ anilin hay anilin thế với glycerin, axit sunfuric và dùng chất oxi hóa như As_2O_3 , muối sắt hay hợp chất nitro như phản ứng amin đã dùng:

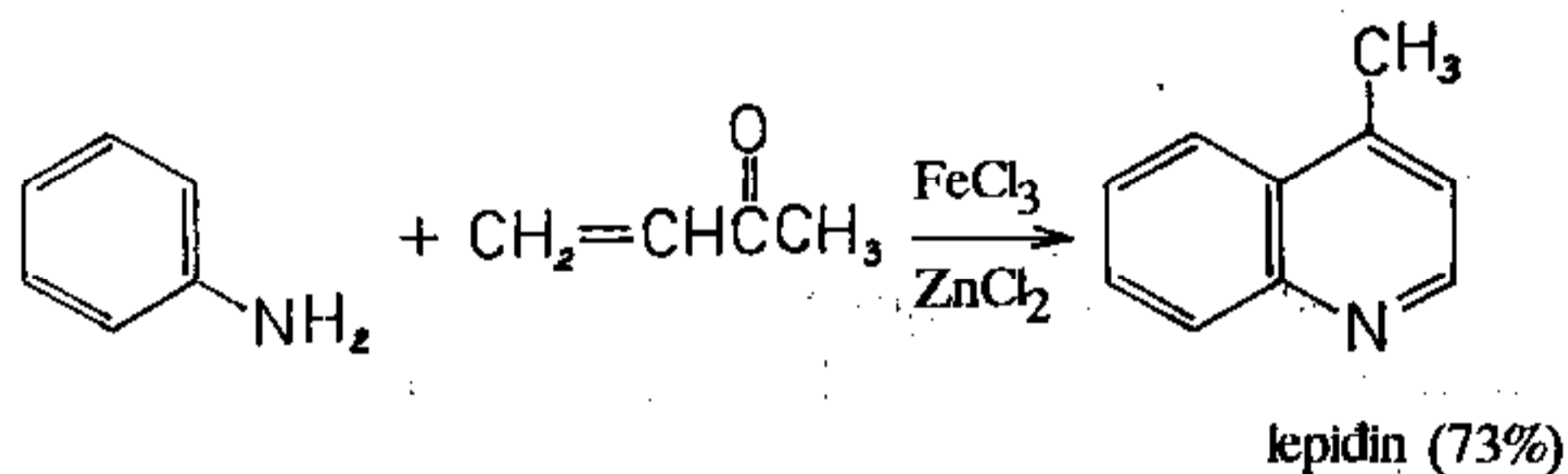


Phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn:



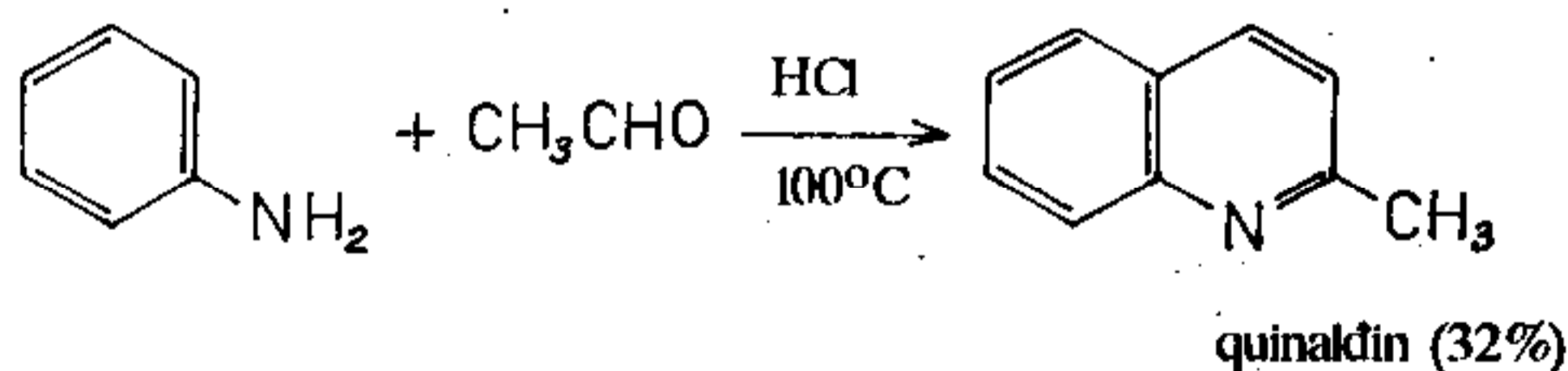
Phản ứng cho hiệu suất cao.

Nếu dùng xeton α, β -chứa no sẽ thu được quinolin thế:



b) Phản ứng Dobner–Miller

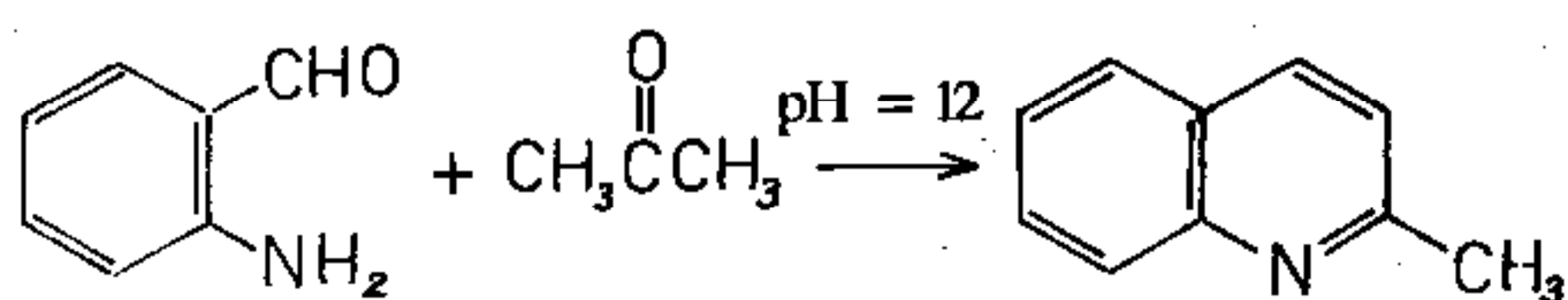
Phản ứng dùng andehit no ban đầu:



Thực tế phản ứng xảy ra qua giai đoạn ngưng tụ andol của andehit no để hình thành andehit chứa no rồi ngưng tụ với anilin.

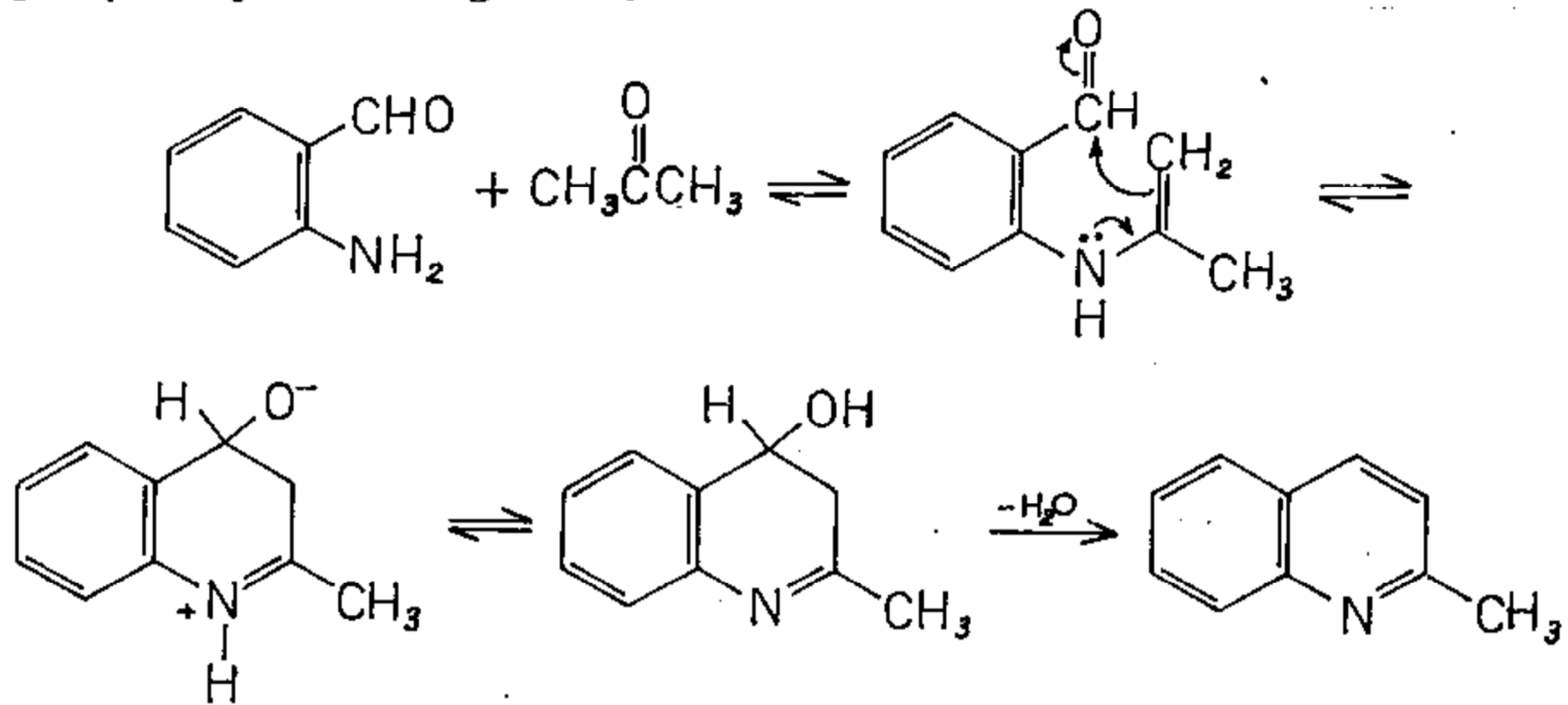
c) Phản ứng Friedlander

Phản ứng dùng *o*-aminobenzandehit với xeton:



(85%)

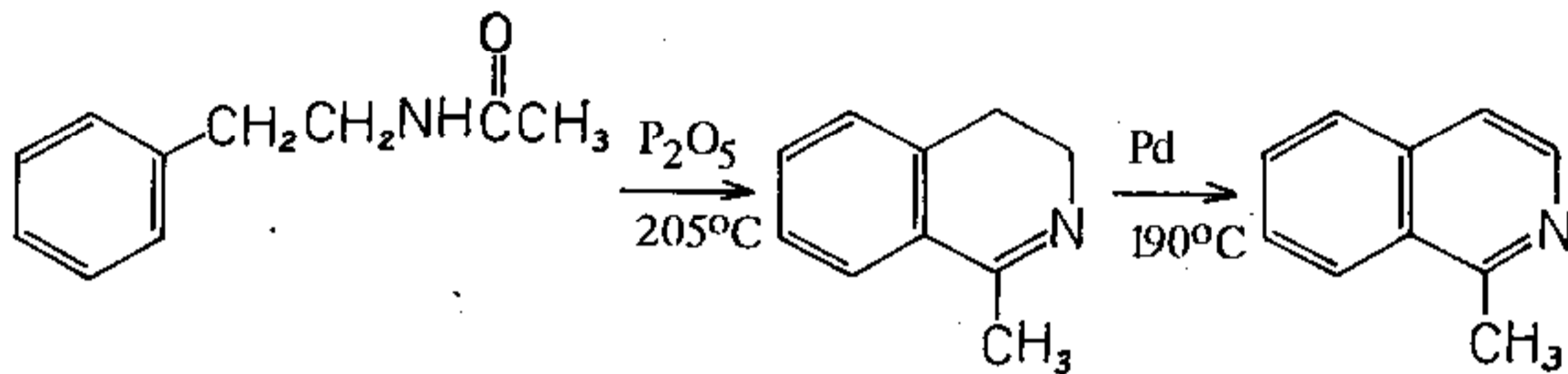
Phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn:



Phản ứng trên dùng tốt cho những dẫn xuất quinolin.

d) Phản ứng Bischler-Napieralaki

Phương pháp này dùng để điều chế isoquinolin khi đun nóng dẫn xuất axyl của β -phenyletylamin với tác nhân loại nước thành dihydroisoquinolin rồi loại hidro để thành isoquinolin:

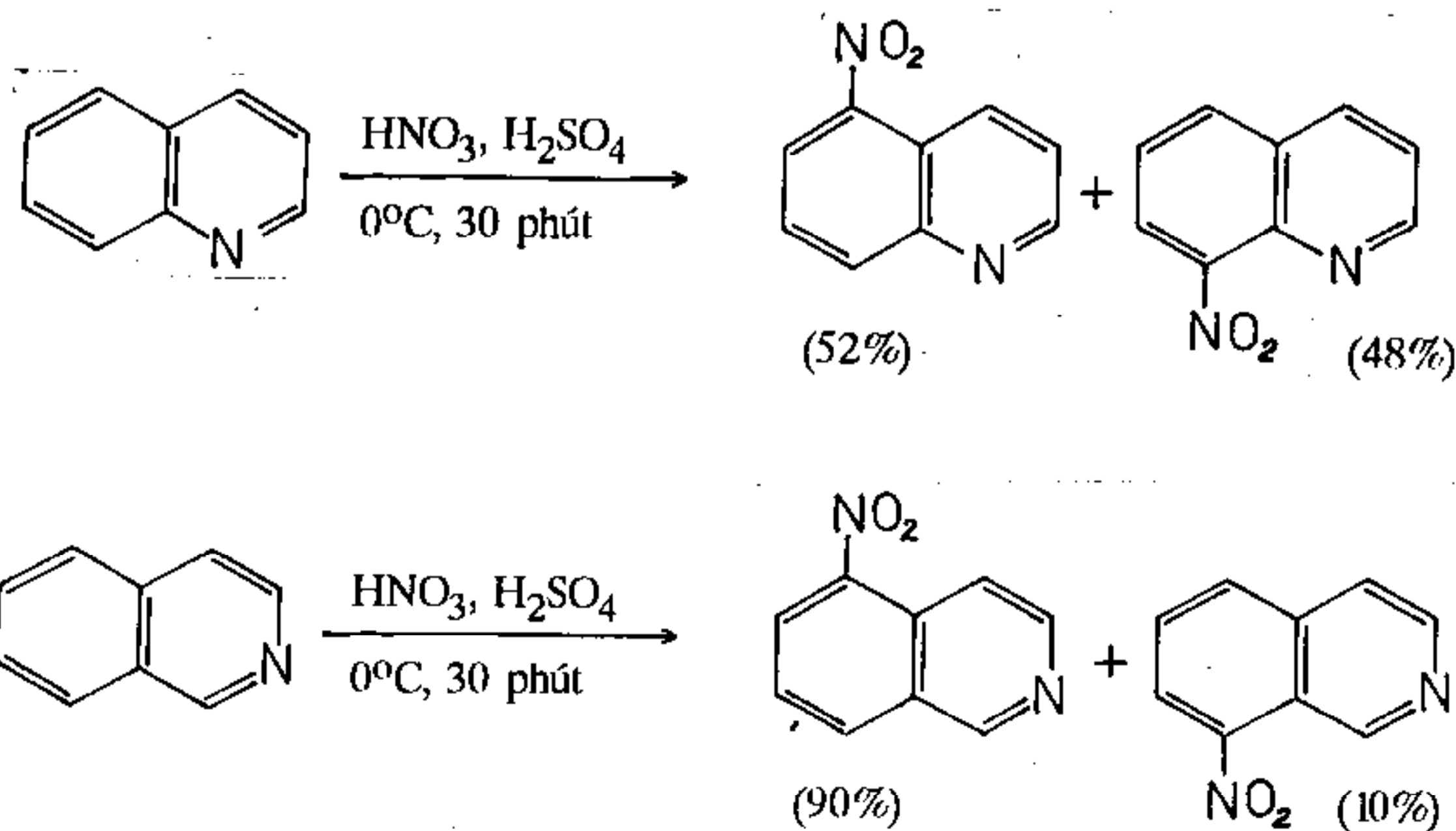


2. Tính chất hóa học

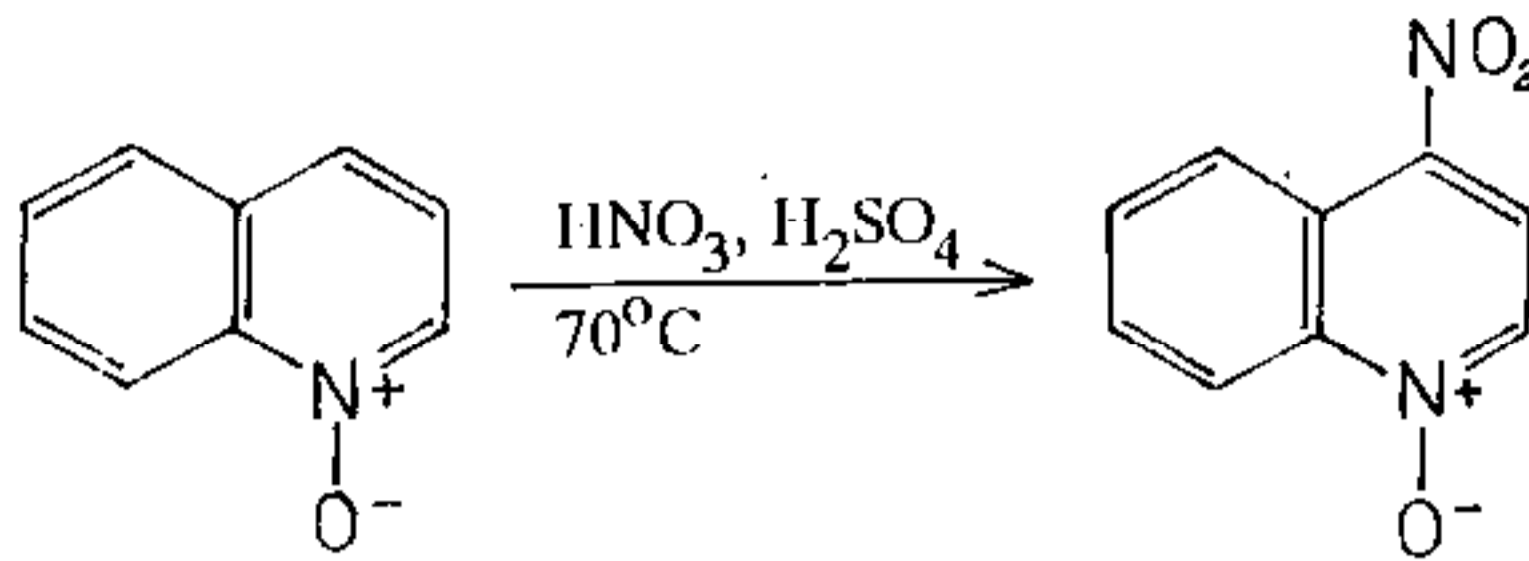
Từ cấu trúc cho thấy, quinolin và isoquinolin gồm có hai nhân: benzen có ái lực với tác nhân electrophin hơn, nhân pyridin có ái lực với tác nhân nucleophin hơn.

a) Phản ứng thế electrophin

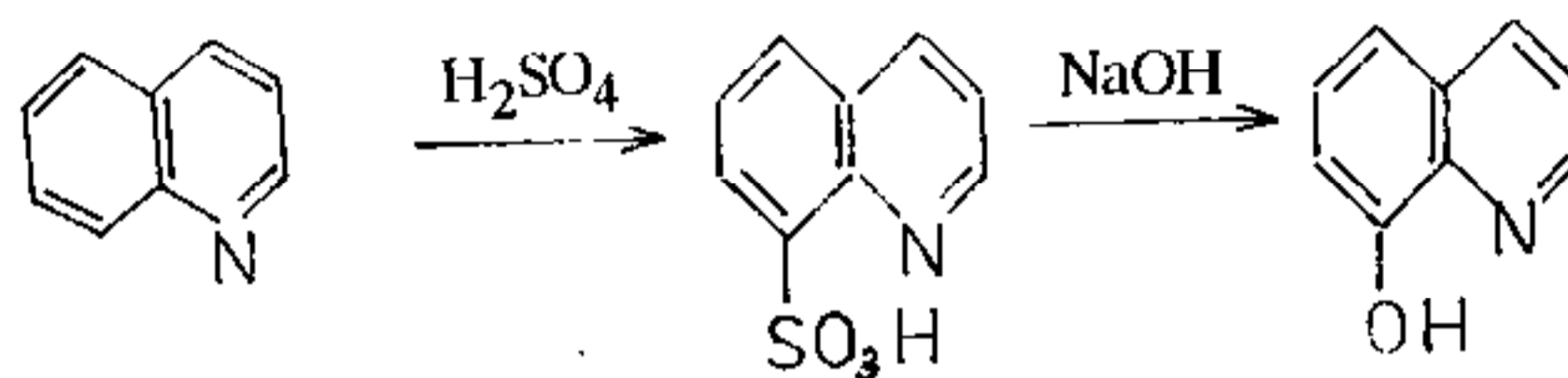
Phản ứng thế electrophin xảy ra trong điều kiện axit mạnh nên nhân pyridin ở dạng proton hóa làm dễ dàng cho electrophin tấn công vào C₅, C₈ của nhân benzen hơn:



Muốn thu được sản phẩm thế electrophin ở nhân pyridin, phải chuyển quinolin thành N-oxit quinolin và tác dụng với tác nhân thế electrophin được sản phẩm thế ở C₄:



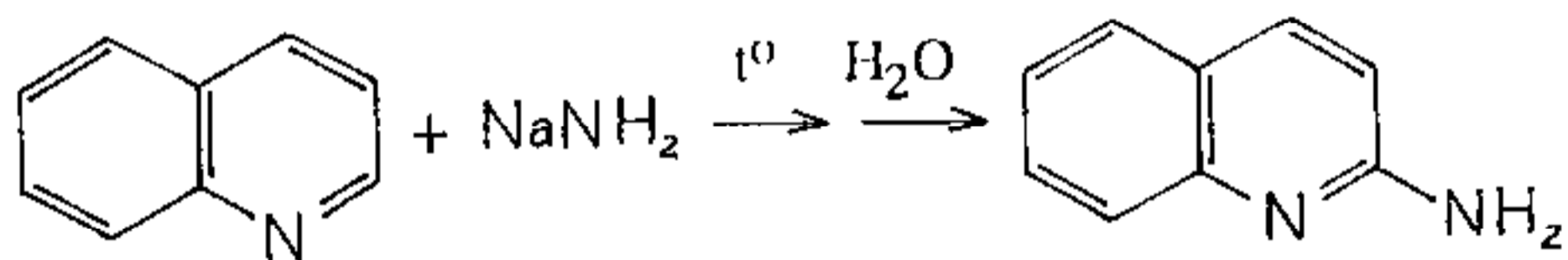
Tác dụng với axit sunfuric cho axit 8-quinolinsunfoxit mà khi thủy phân cho 8-hidroxyquinolin:



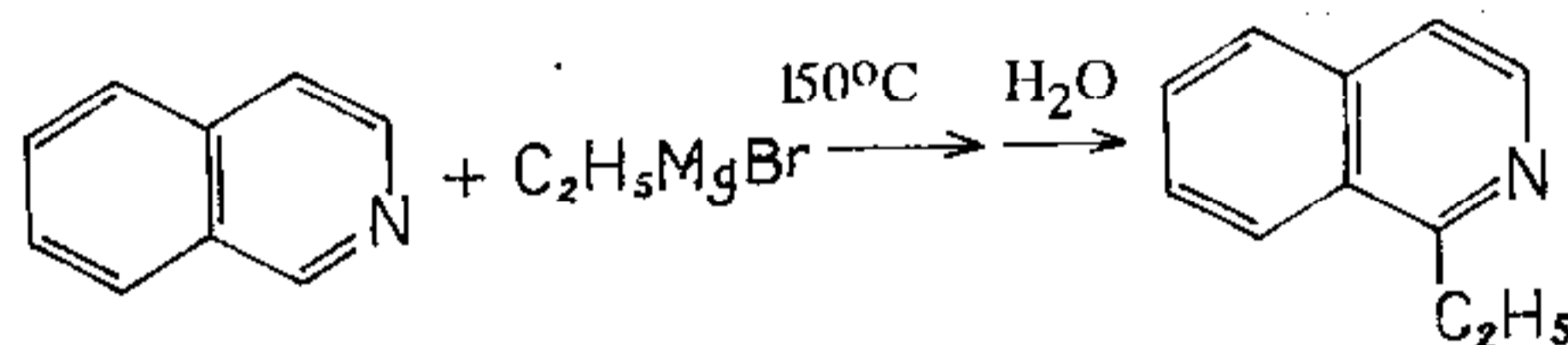
b) Phản ứng thế nucleophin

Khi tác dụng với tác nhân electrophin, phản ứng xảy ra ở vòng benzen. Còn khi có tác nhân nucleophin, phản ứng xảy ra ở nhân pyridin theo cơ chế thế nucleophin loại Chichibabin:

- Tác dụng với amidua:

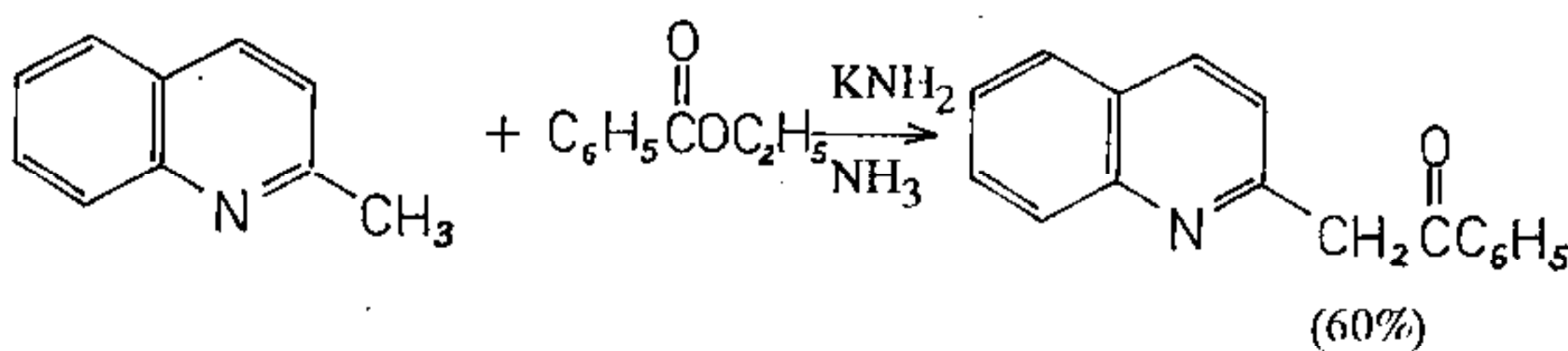


- Tác dụng với hợp chất cơ kim:

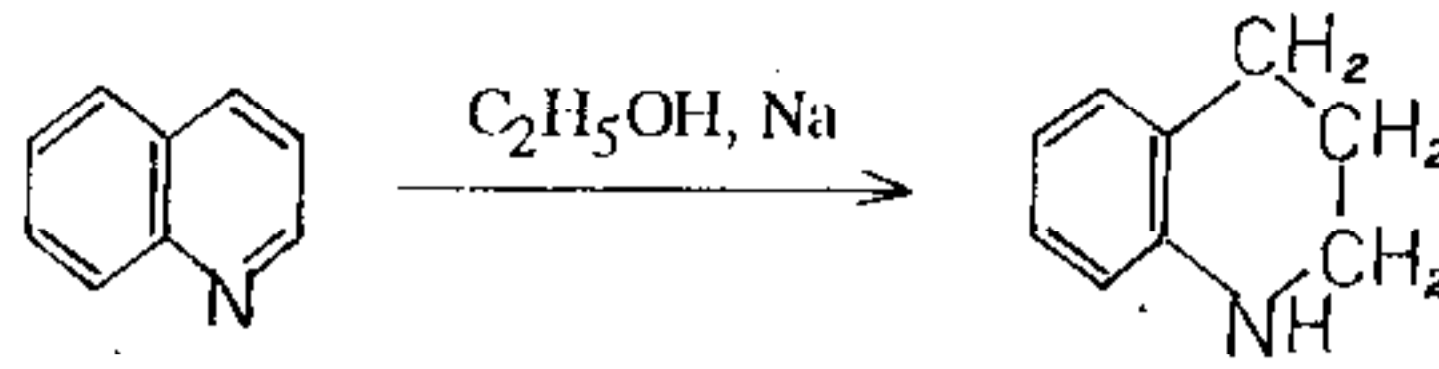


Đối với quinolin cho sản phẩm thế ở vị trí 2 và 4-pyridin, còn isoquinolic ở vị trí 1-pyridin.

Tương tự như ankyropyridin, các ankylquinolin hay ankyliquinolin có nguyên tử H_α ở mạch nhánh có tính axit:

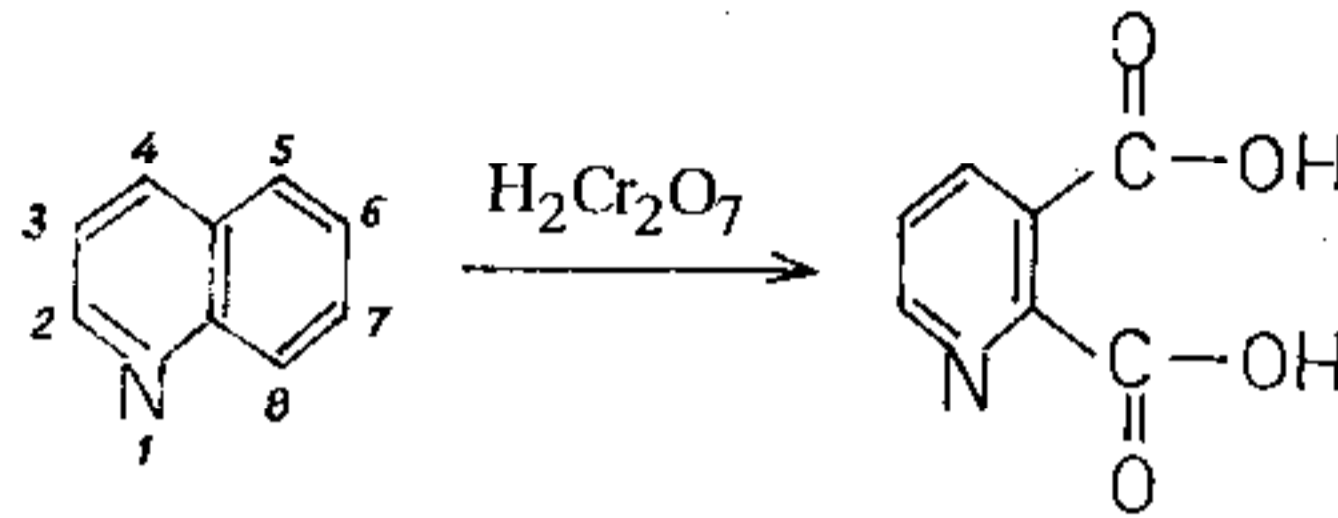


c) Phản ứng khử

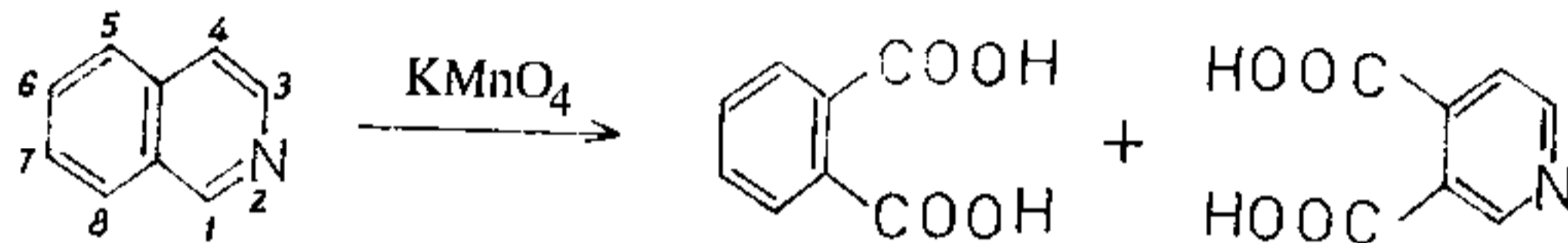


d) Phản ứng oxi hóa

Quinolin cũng là 1-azanaphtalen dễ bị oxi hóa cho axit quinolinic:

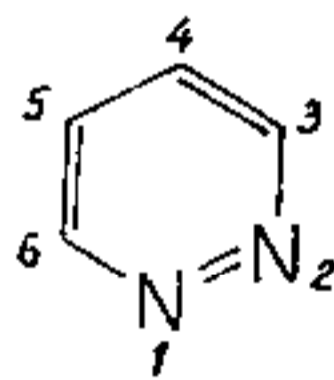


Còn isoquinolin thường cho hai sản phẩm oxi hóa:

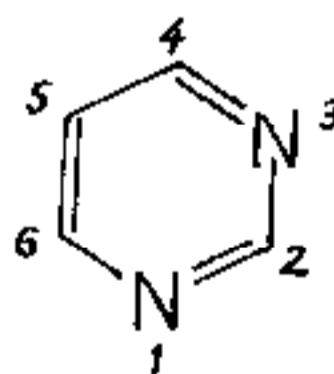


14.2.6. Hợp chất dị vòng sáu cạnh hai dị tố

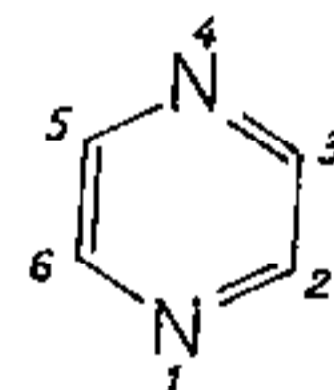
Hợp chất dị vòng 6 cạnh hai dị tố quan trọng nhất là diazin có trong thành phần của nhiều hợp chất tự nhiên, nhất là pyrimidin. Hợp chất diazabenzen này gồm có ba chất:



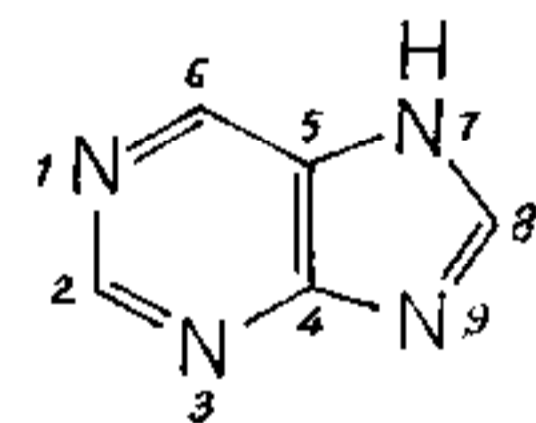
pyridazin



pyrimidin



pyrazin



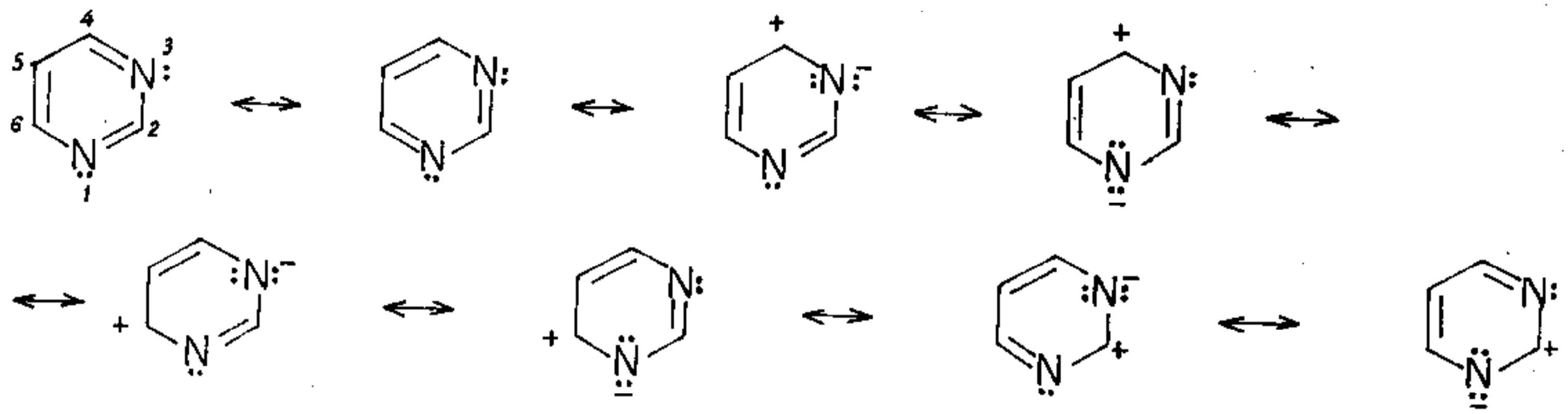
purin

Các hợp chất này dễ tan trong nước, tạo muối với một đương lượng axit. Hợp chất quan trọng là dẫn xuất hidroxy và aminopyrimidin.

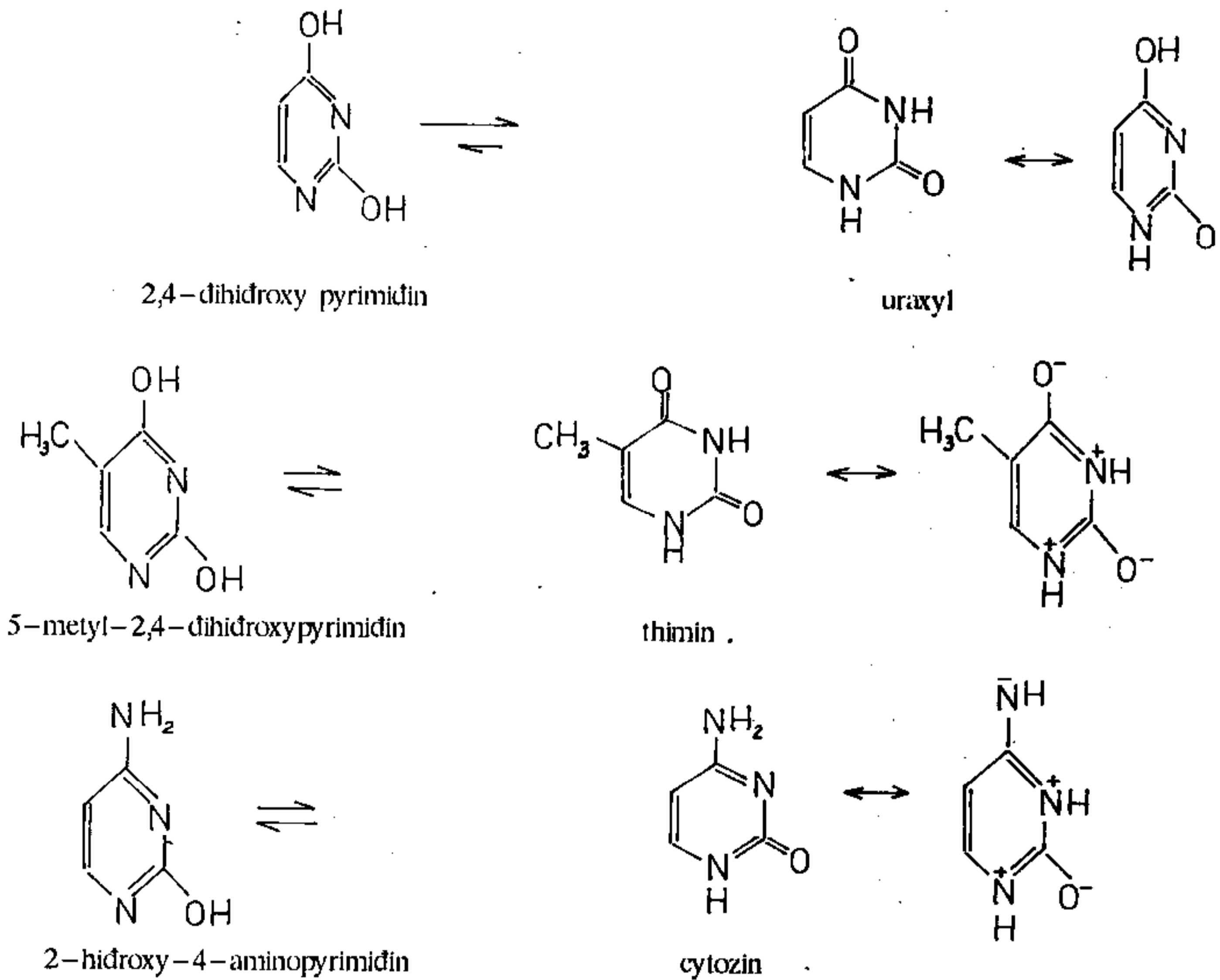
	pyridazin	pyrimidin	pyrazin	purin
$t_s, ^\circ\text{C}$	203	134	113	
$t_{nc}, ^\circ\text{C}$		22		217
pK_a	2,3	1,3	0,7	2,3

Pyrimidin có pic hấp thụ trong UV ở 243 nm cho sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ và pic thấp 298 nm cho sự chuyển $n \rightarrow \pi^*$ ở nitơ. Pic đặc trưng cho vòng pyrimidin trong IR là 1570, 1467, 1402 cm^{-1} .

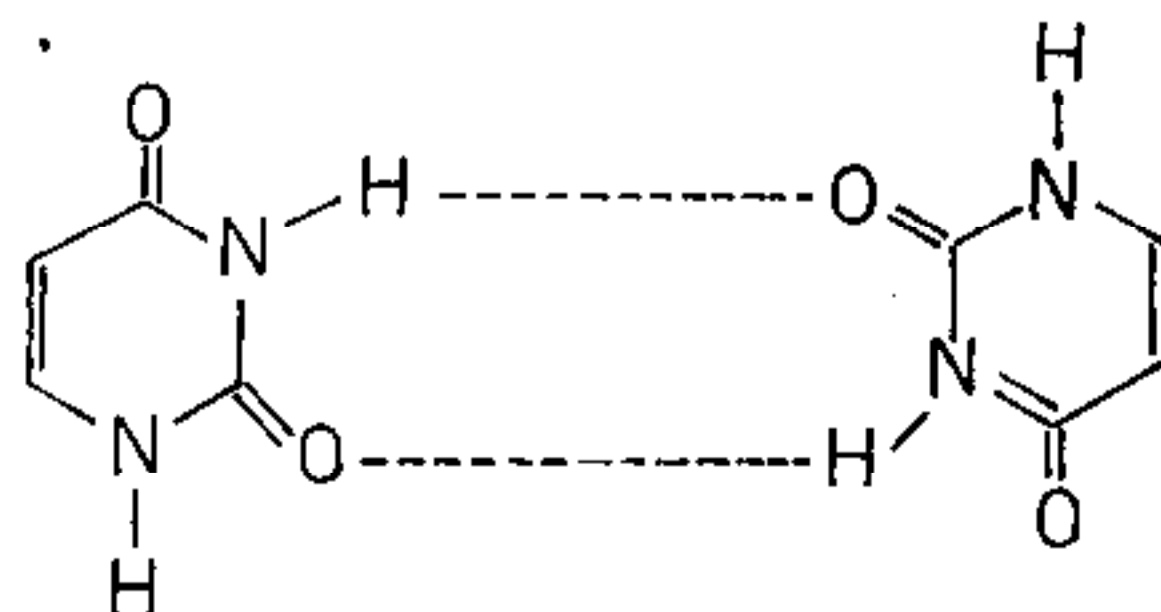
Về mặt cấu trúc, pyrimidin giống pyridin nên có nhiều tính chất giống pyridin nhưng có tính chất đặc trưng của sự hiện diện hai dị tố âm điện nên mật độ electron ở nhân bị động hóa lớn hơn, phân tử có tính phân cực hơn pyridin. Chẳng hạn pyrimidin có $\mu = 2,42\text{D}$, có các cấu trúc cộng hưởng sau:



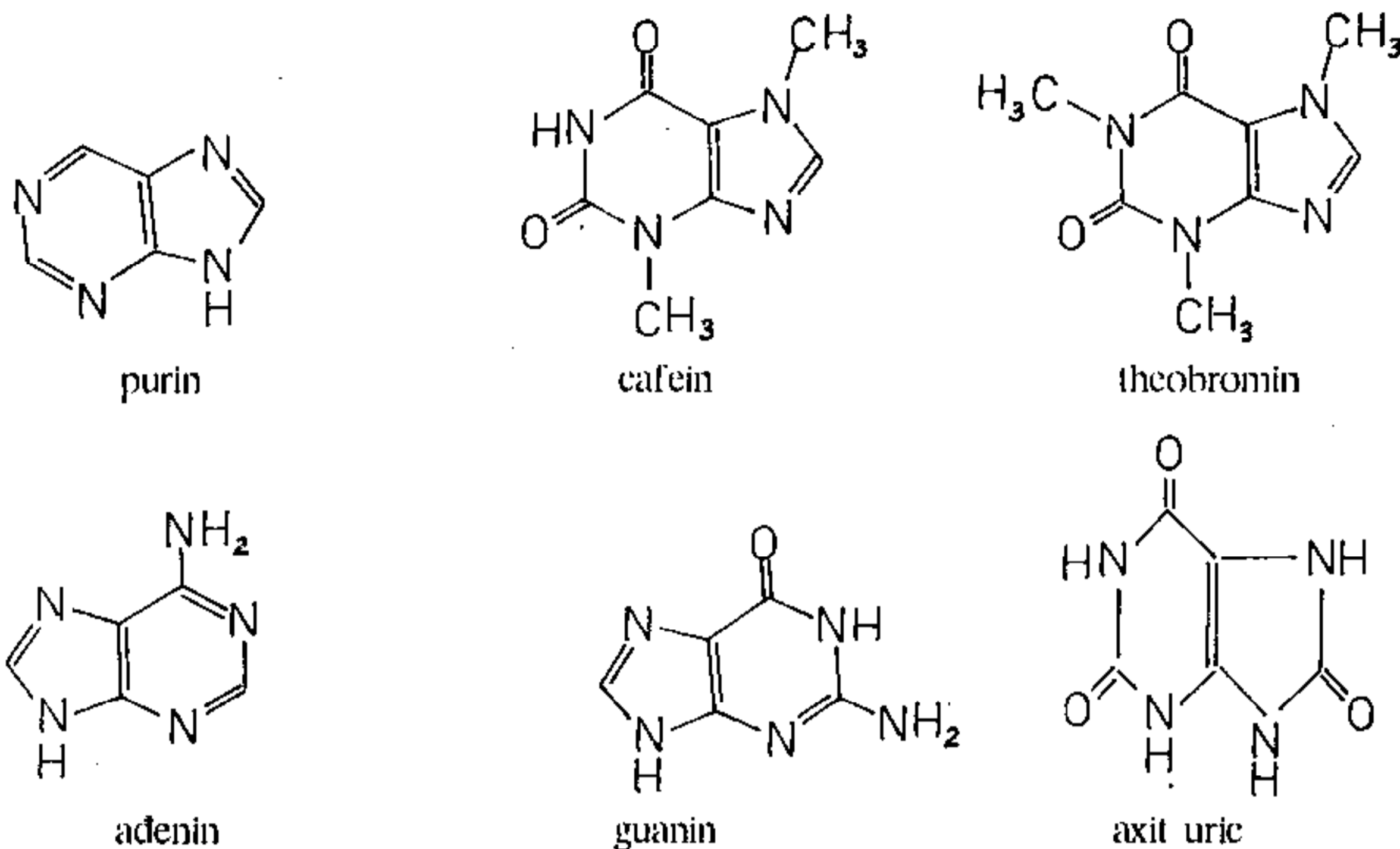
Dẫn xuất quan trọng nhất là dẫn xuất chứa oxi và amin của pyrimidin, tồn tại ở dạng lactam:



Ba hợp chất này có nhiệt độ nóng chảy cao trên 300°C, tan trong nước, không tan trong dung môi không phân cực. Nhiệt độ sôi cao là do có liên kết hiđro:

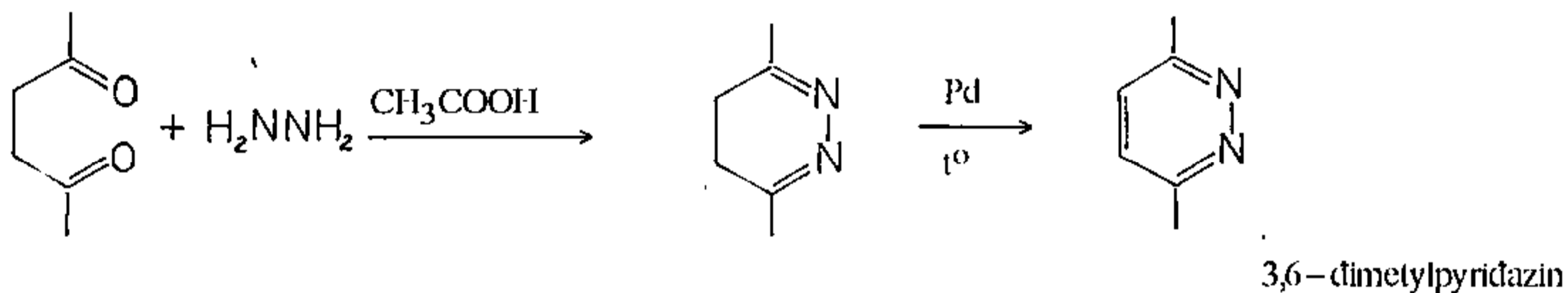


Dẫn xuất ngưng tụ quan trọng của pyrimidin là purin, thành phần chính của cafein (như trong chè có 5% cafein) và theobromin (trong cacao có 1,8% theobromin), adenin và guanin:



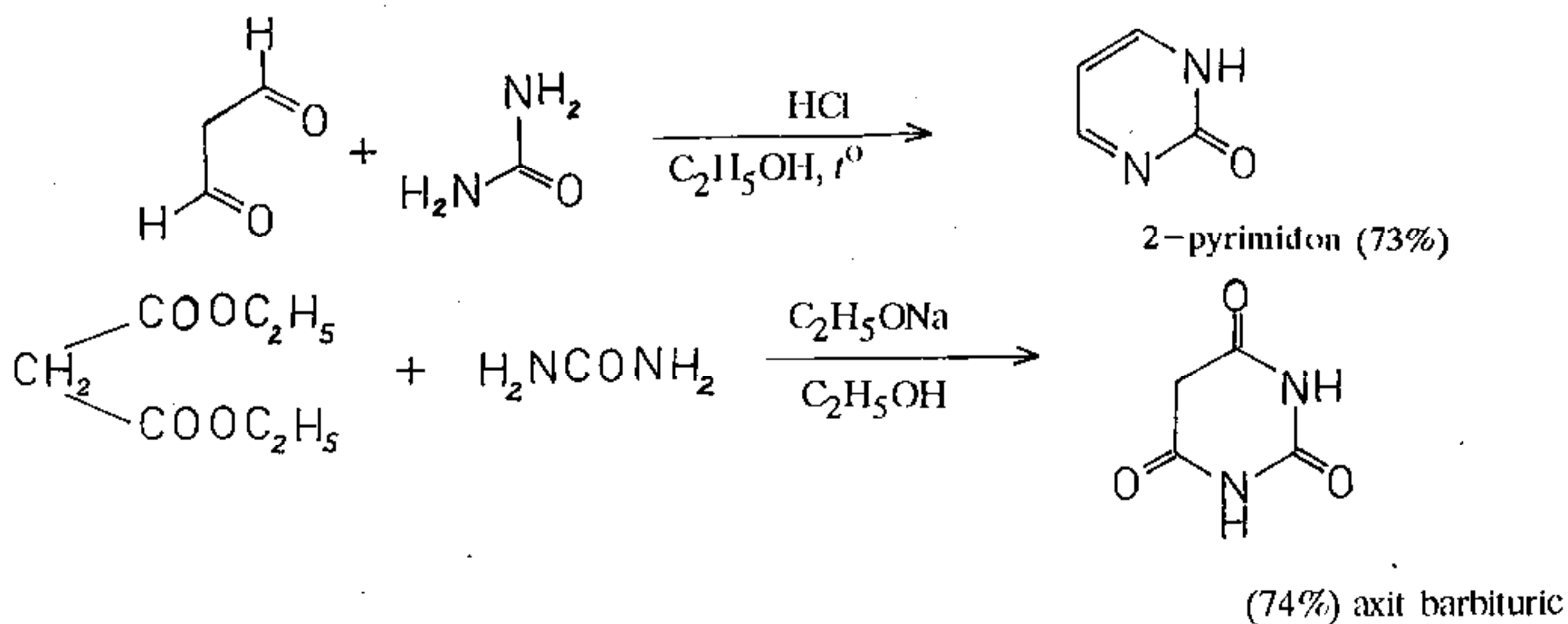
1. Phương pháp tổng hợp

- Tổng hợp dẫn xuất của pyridazin



là phản ứng ngưng tụ 1,4–dicarbonyl với hidrazin .

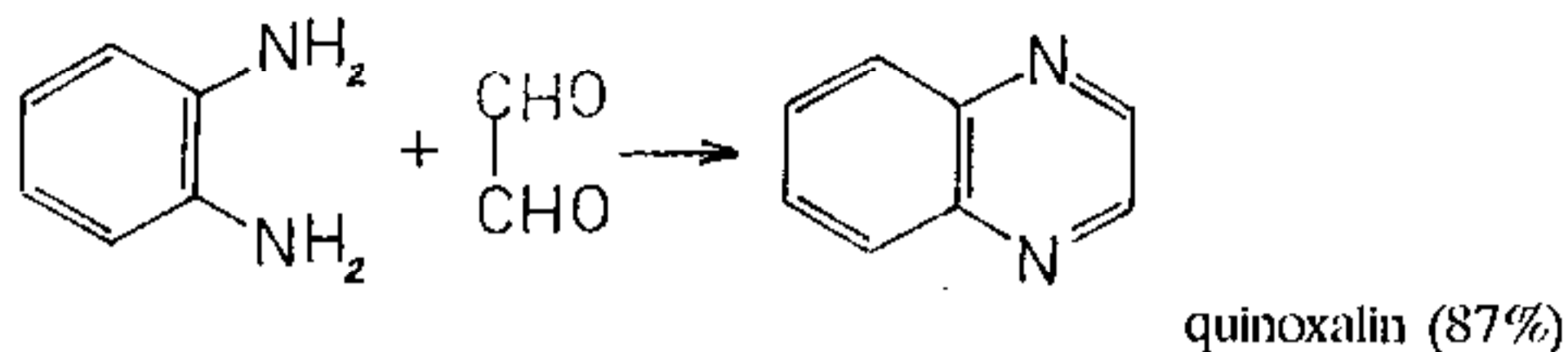
- Tổng hợp pyrimidin:



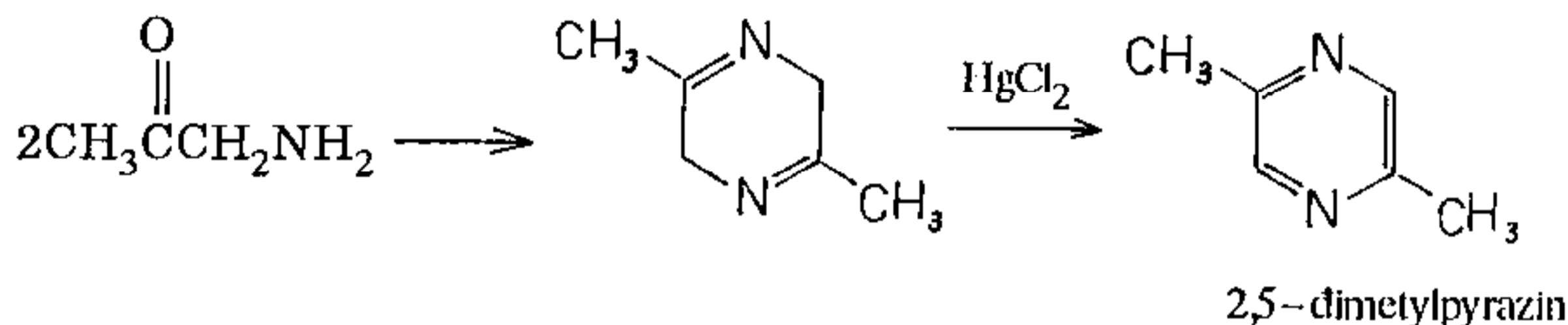
là phản ứng ngưng tụ 1,3–dicarbonyl với ure hay dẫn xuất.

• Tổng hợp pyrazin

Ngưng tụ 1,2–điamin thơm với 1,2–dicacbonyl tạo thành benzopyrazin – quinoxalin:

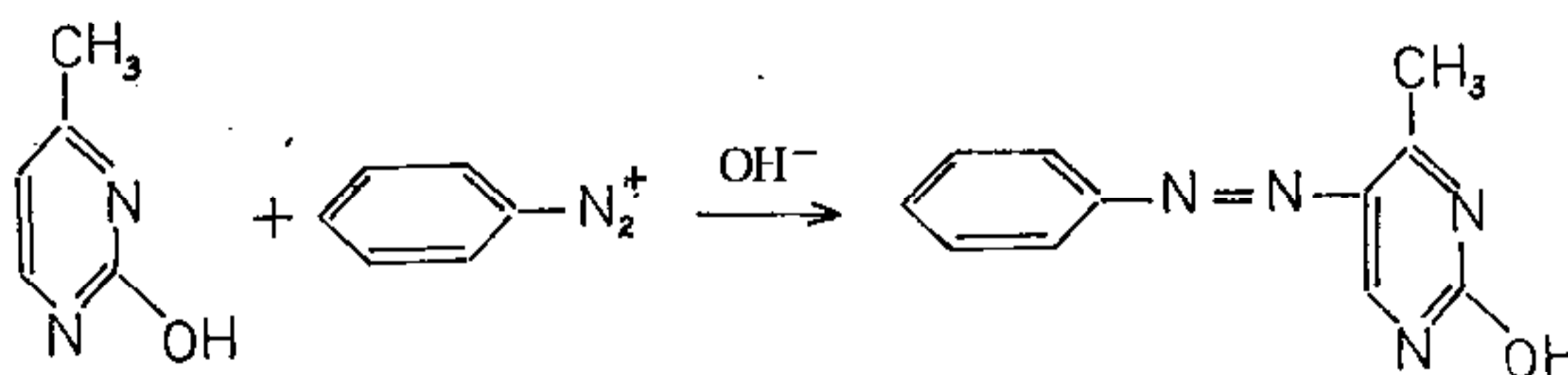
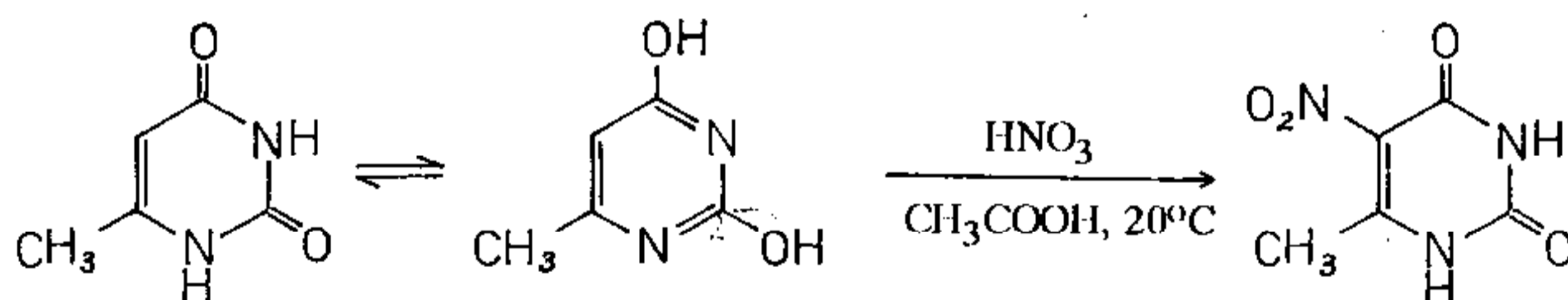


Đime hóa hợp chất α –aminocacbonyl thành dihidropyrazin rồi oxi hóa thành pyrazin:

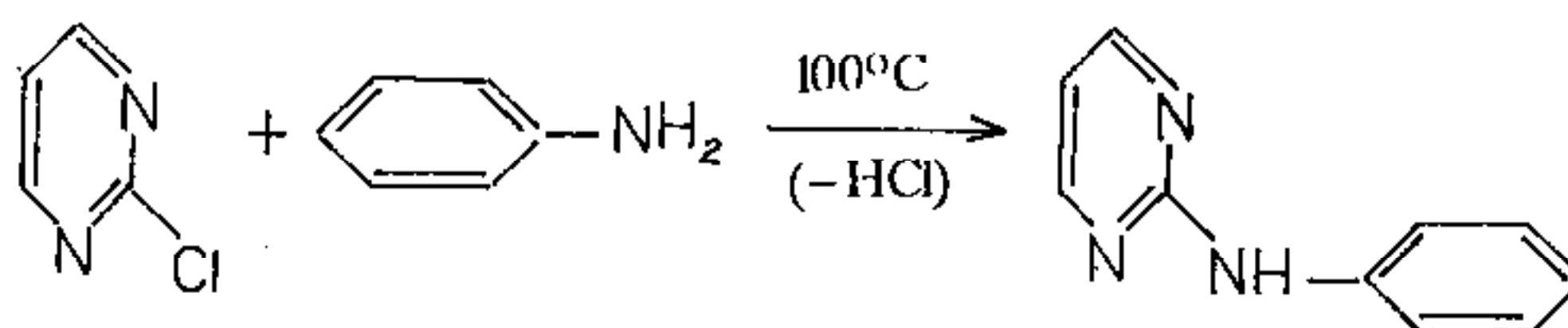


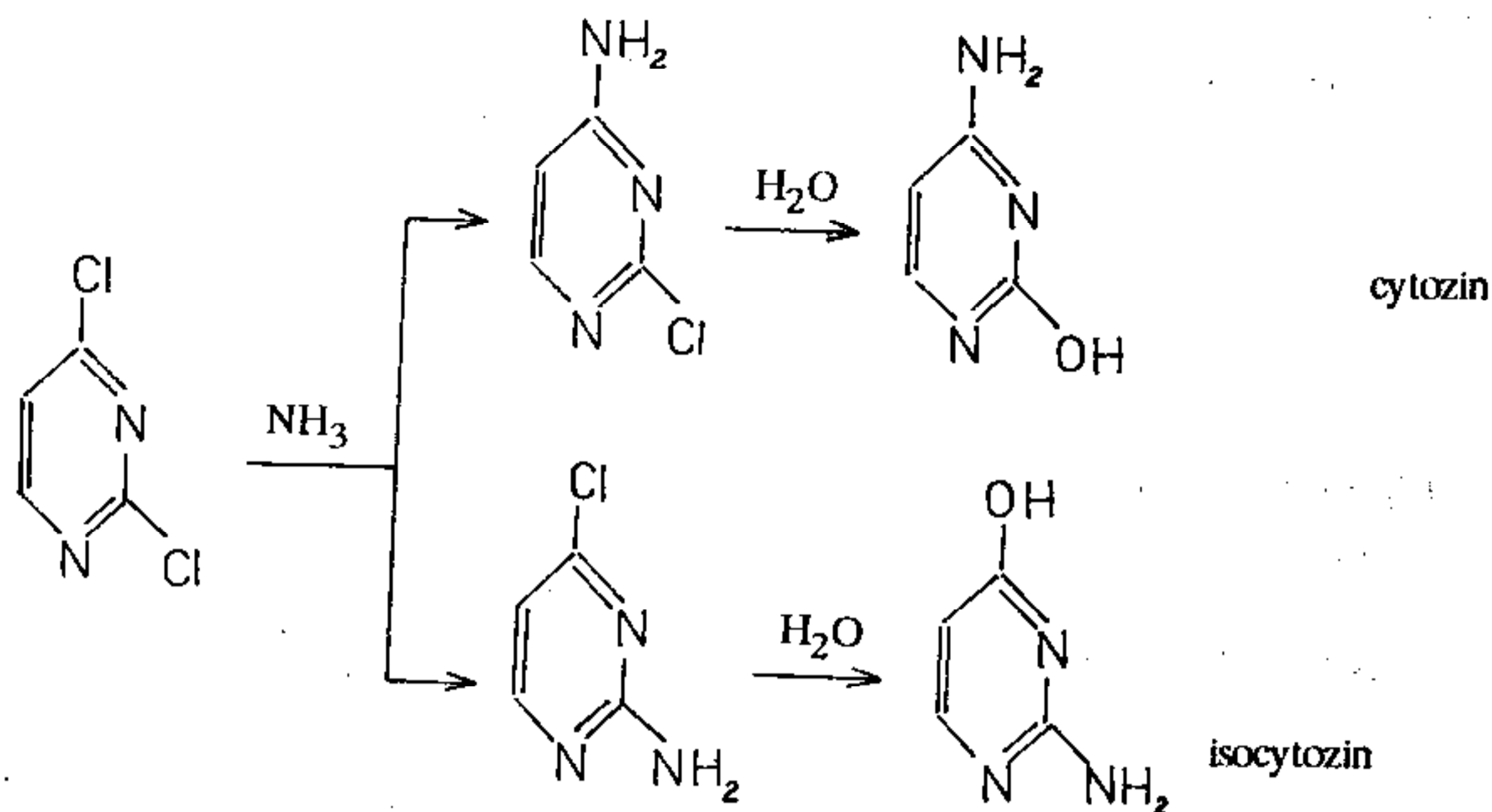
2. Tính chất hóa học

Diazin khó tham gia vào phản ứng electrophin hơn là pyridin vì đã có thêm một nitơ âm điện lớn. Phản ứng xảy ra thường vào vị trí 5 và khi có nhóm thế cho electron mạnh hoạt hóa nhân, chẳng hạn:

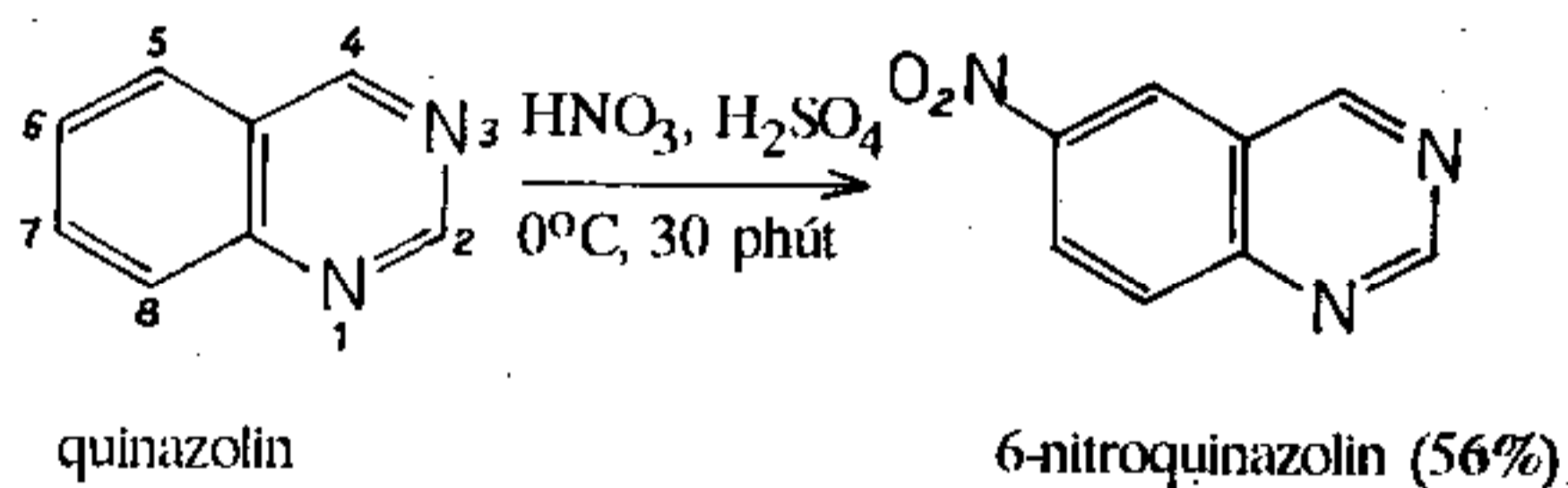
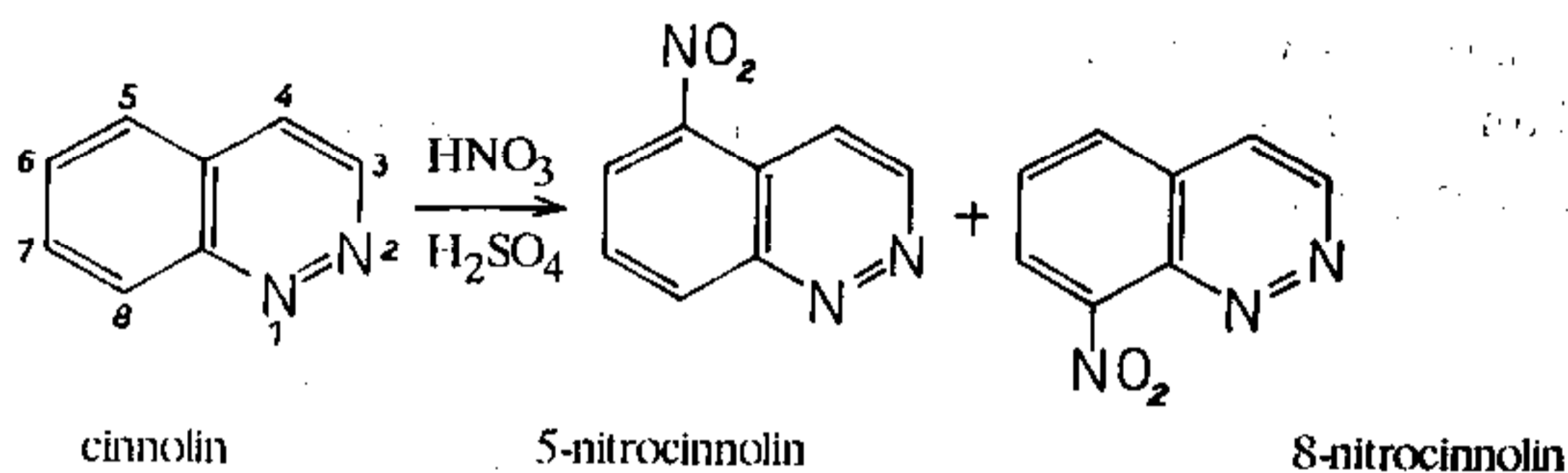


Phản ứng thế nucleophin xảy ra đáng kể mạnh hơn pyridin nhưng thường các nhóm thế ở vị trí 2,4,6 dễ bị thế hơn, chẳng hạn:

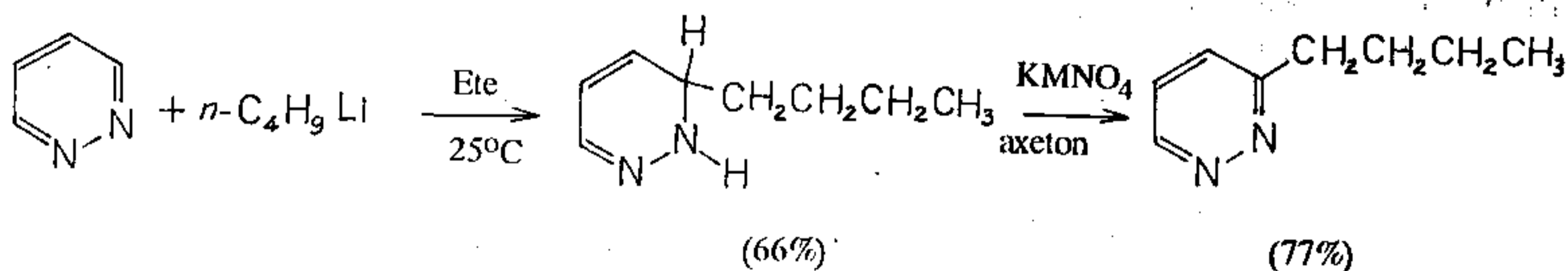




còn đối với các benzodiazin thì phản ứng electrophin xảy ra ở nhân benzen:

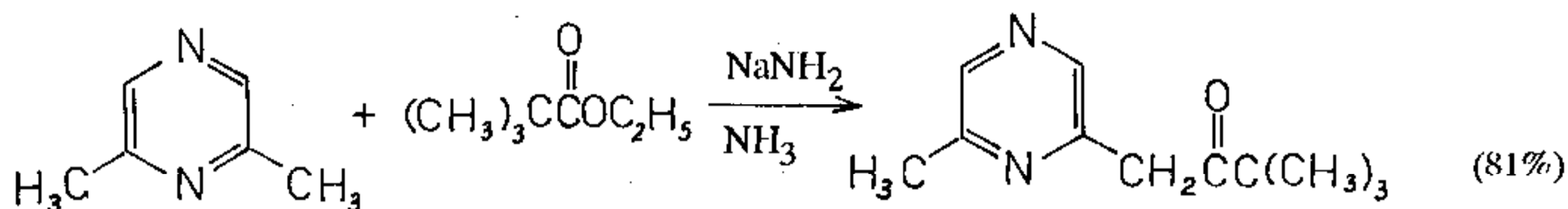


Tương tự như pyridin, quinolin và isoquinolin, các diazin và benzodiazin cũng phản ứng với tác nhân nucleophin:



Với pyrimidin, phản ứng thường xảy ra ở vị trí 4.

Các H_α của nhóm methyl có tính axit nên có thể đóng vai trò một bazơ trong các phản ứng ngưng tụ, tương tự như ở pyridin hay quinolin:



14.2.7. Tính chất đặc trưng của hợp chất dị vòng

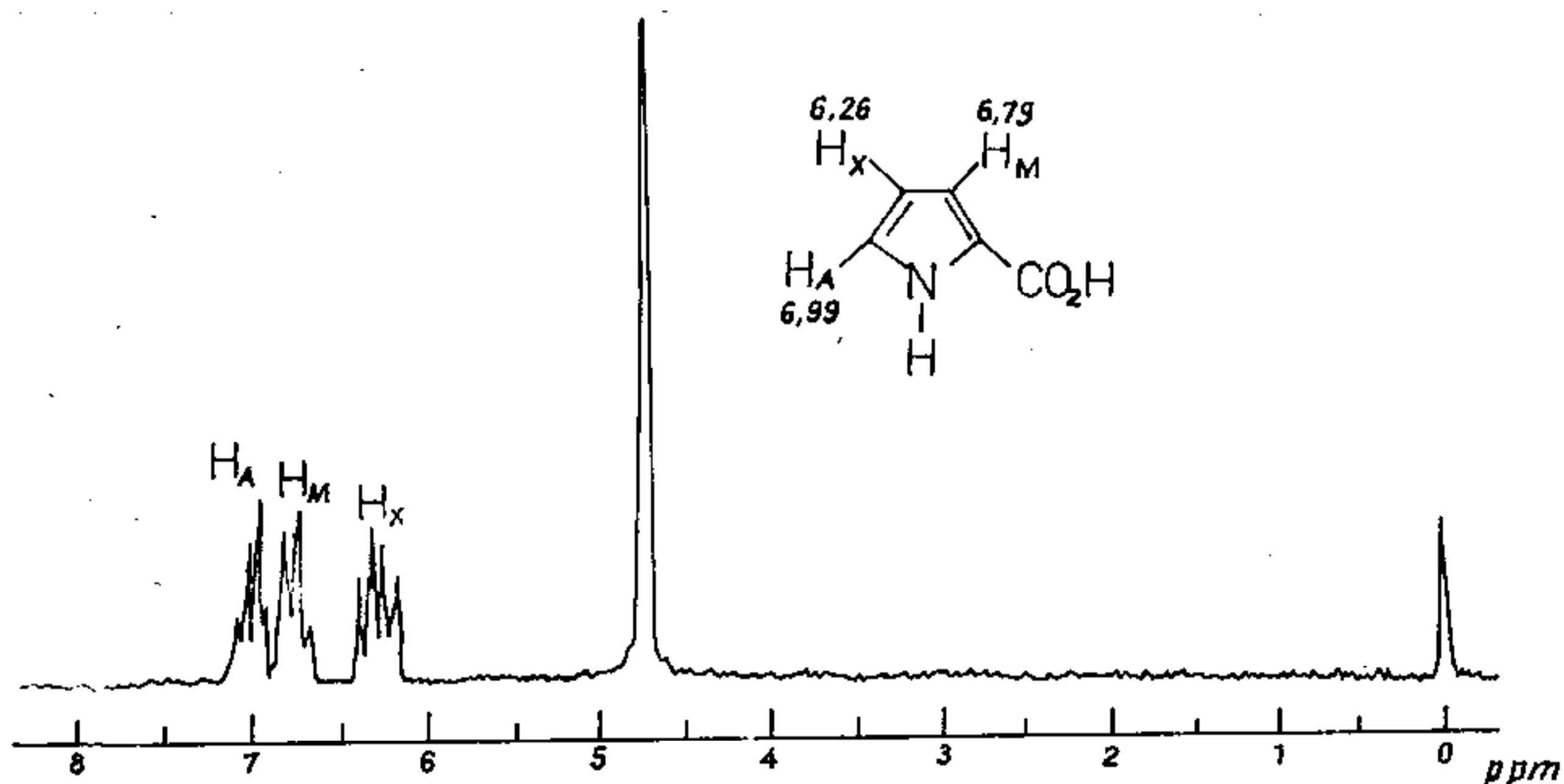
Cấu trúc hợp chất dị vòng đơn giản có thể xác định bằng các phương pháp vật lý như UV, IR và NMR.

Trong phổ UV, các dị vòng có hai pic hấp thụ đặc trưng cho sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ nằm trong vùng 210 nm và chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ nằm ở vùng 240nm.

Trong phổ IR cũng có những pic hấp thụ đặc trưng cho các dao động hóa trị của các liên kết. Chẳng hạn, phổ IR của pyrol có pic hấp thụ dao động hóa trị của N–H và các pic dao động hóa trị của vòng ở 1530, 1467, 1418, 1384 cm^{-1} .

Trong phổ NMR, các proton dị vòng thơm cũng hấp thụ ở vùng trường yếu 6–8,5 ppm. Nhân thơm cũng làm chuyển dịch các độ chuyển dịch hóa học của nhóm ankyl về phía trường yếu hơn khoảng 1–1,6 ppm.

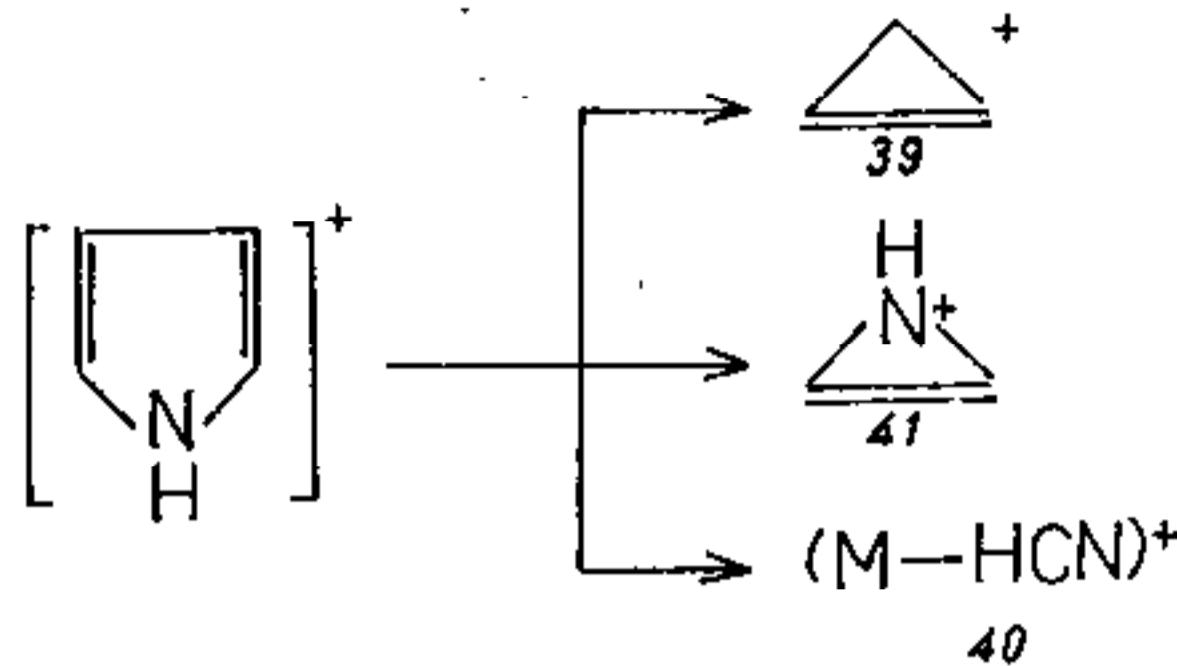
Phổ NMR của axit trên cho thấy, trong môi trường D_2O có sự trao đổi proton nên proton –N–H và –COOH hấp thụ ở vùng trùng với sự trao đổi proton ở 4,8 ppm (nếu tiến hành trong dung môi proton linh động khác thì thu được tín hiệu trong vùng rất yếu 9–11 ppm).



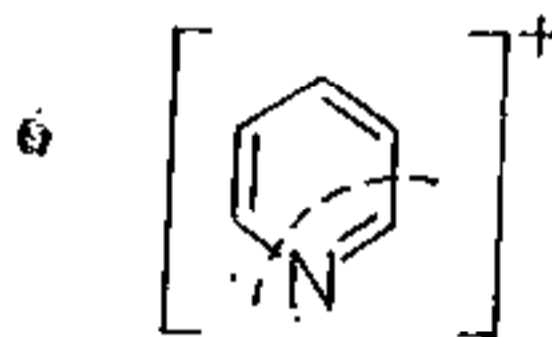
Hình 14.5 Phổ NMR của axit pyrol-2-carboxylic trong D_2O .

Proton của nhân thơm có độ chuyển dịch hóa học tương ứng là 7,05; 6,8; 6,3 ppm và tương tác spin–spin là $J_{AM} = 1,6 \text{ Hz}$, $J_{AX} = 2,6 \text{ Hz}$, $J_{MX} = 3,7 \text{ Hz}$.

Trong quá trình nghiên cứu các hợp chất dị vòng thường dùng quang phổ khối để xác định cấu trúc phân tử. Chẳng hạn, khi nghiên cứu quang phổ khối của pyrrol cho thấy pic có cường độ cực đại của ion phân tử (M^+), pic mạnh của ion với số khối 39 (ion xyclopropenyl) tạo thành khi phân tích $CH=NH$, pic với số khối 41 do phân cắt axetylen và pic với số khối 40 do phân cắt HCN.



Pyridin trong phổ khối cũng cho hai pic mạnh: pic của ion phân tử và pic của ion $[M-HCN]^+$ do phân cắt loại HCN:



Quang phổ khối được dùng rộng rãi để xác định cấu trúc của hợp chất, nhất là hợp chất mới. Trong phổ khối, phân tử không có sự hấp thụ ánh sáng như các phổ khác, mà phân tử bị bắn phá bởi chùm electron năng lượng cao, trong đó có những phân mang điện tích dương. Mỗi thành phần có một khối lượng với điện tích m/e . Đối với đại đa số ion có điện tích bằng 1 nên tỷ lệ m/e cũng bằng khối lượng của tiểu phân.

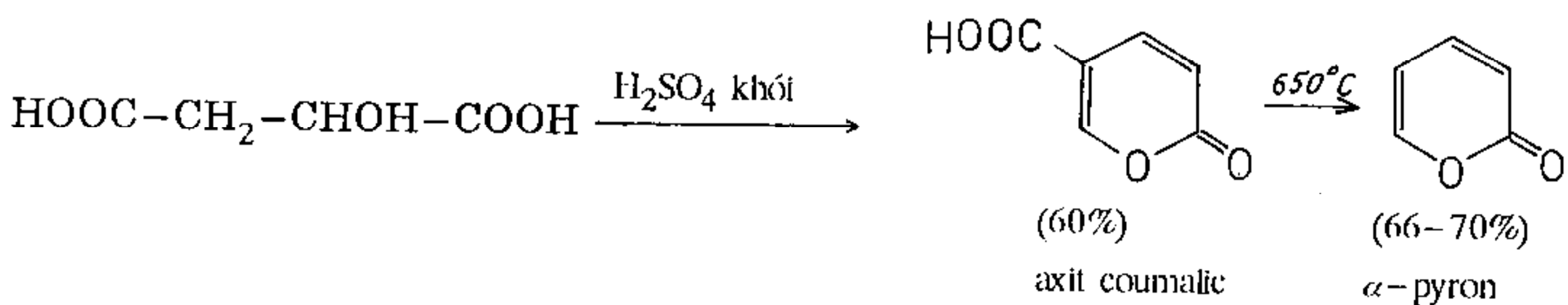
Các ion phân tích được xác định bằng các tín hiệu trong máy phổ khối - massspectrometer - tìm được giá trị m/e và cường độ mỗi tín hiệu cho biết số lượng của ion. Phổ khối cũng giống như các dạng phổ khác nên vẫn gọi là phổ - spectroscopy.

14.3. PYRON

14.3.1. Phương pháp tổng hợp

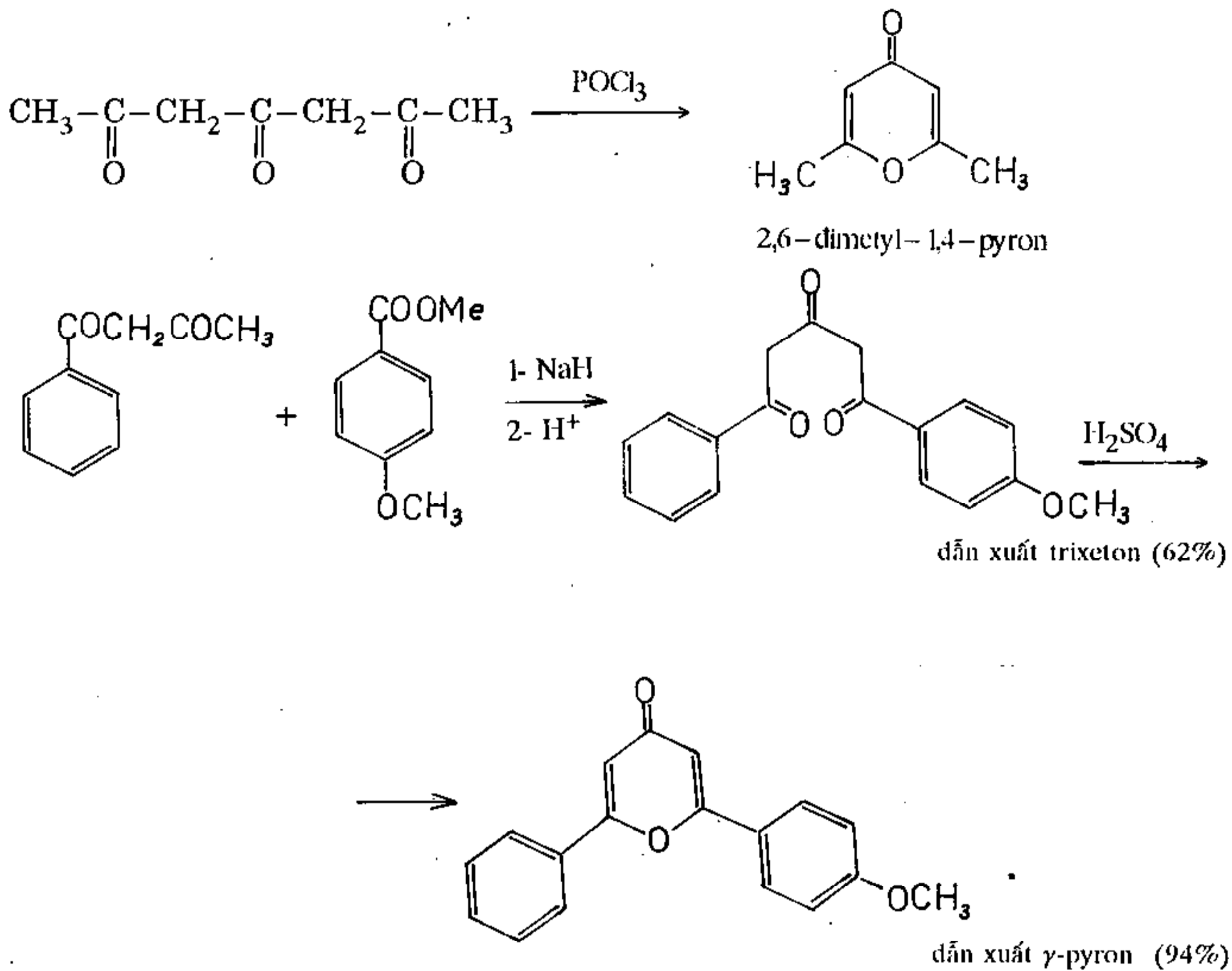
1. Tổng hợp α -pyron

Dun nóng axit malic với axit sunfuric cho sản phẩm thế của α -pyron:



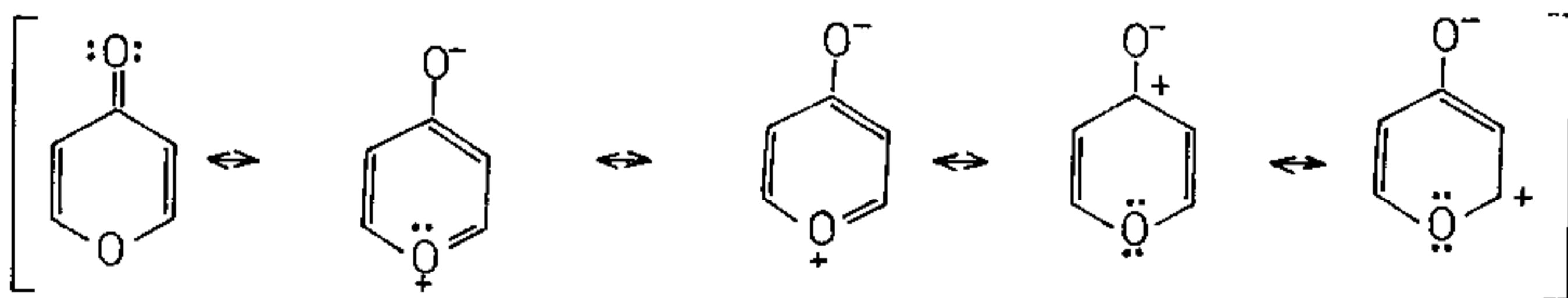
2. Tổng hợp γ -pyron

Vòng hóa nội phân tử 1,3,5-trixeton:

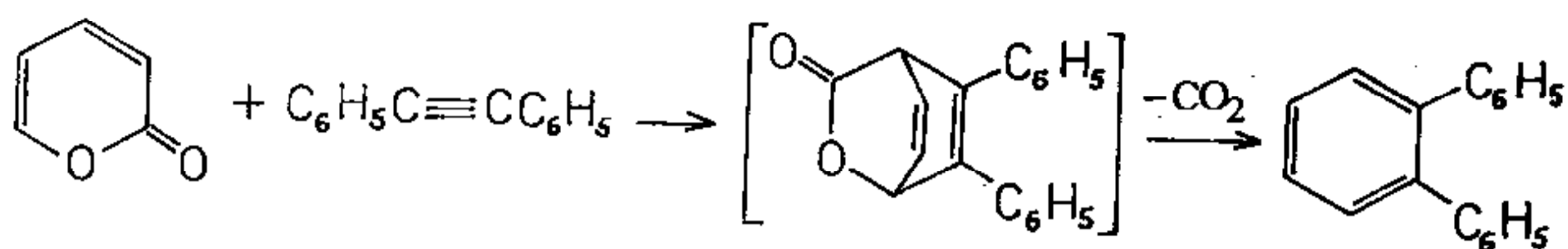


14.3.2. Tính chất của pyron

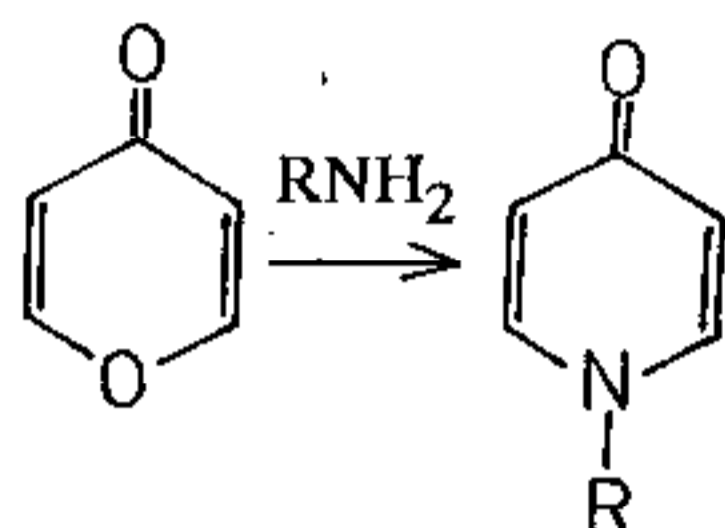
Pyron có thể xem như là dẫn xuất cacbonyl của pyran (α - và γ -pyron). Pyran không phải là hợp chất thơm nên không quan trọng, dẫn xuất pyron quan trọng hơn do có trong thành phần nhiều hợp chất thiên nhiên và mặt khác pyron cũng có sự giải tỏa electron trong vòng ở một mức độ nào đó do sự xen phủ của obitan nối đôi, oxi và nhóm cacbonyl mà người ta thường gọi là hợp chất giả thơm:



song thực tế pyron có tính chất của một dien nhiều hơn, như không có phản ứng cộng hợp đặc trưng cho xeton α, β -chưa no, dễ dàng tham gia phản ứng Diels-Alder với các dienophin:

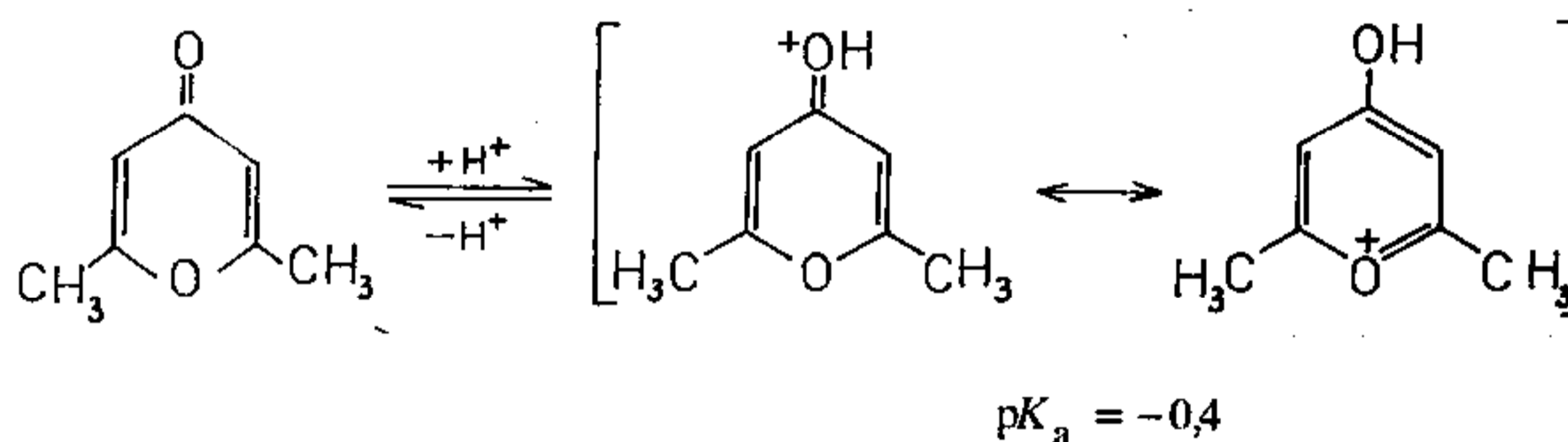


Pyron phản ứng với NH_3 hay RNH_2 trong điều kiện êm dịu cho sản phẩm pyridon tương ứng:

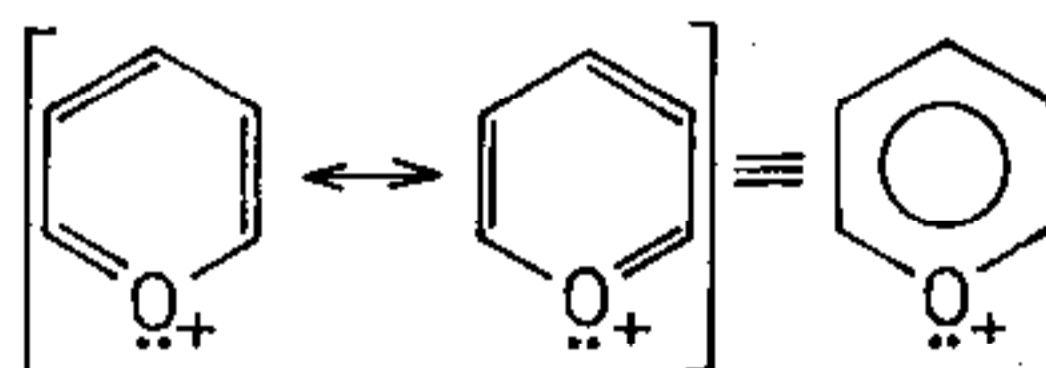


Pyron cũng có tính bazơ và có thể tách ra ở dạng muối.

Chẳng hạn, 2,6-dimetyl-4-pyron có $\text{pK}_a = 0,4$, có cân bằng với dạng muối hydroxylum:



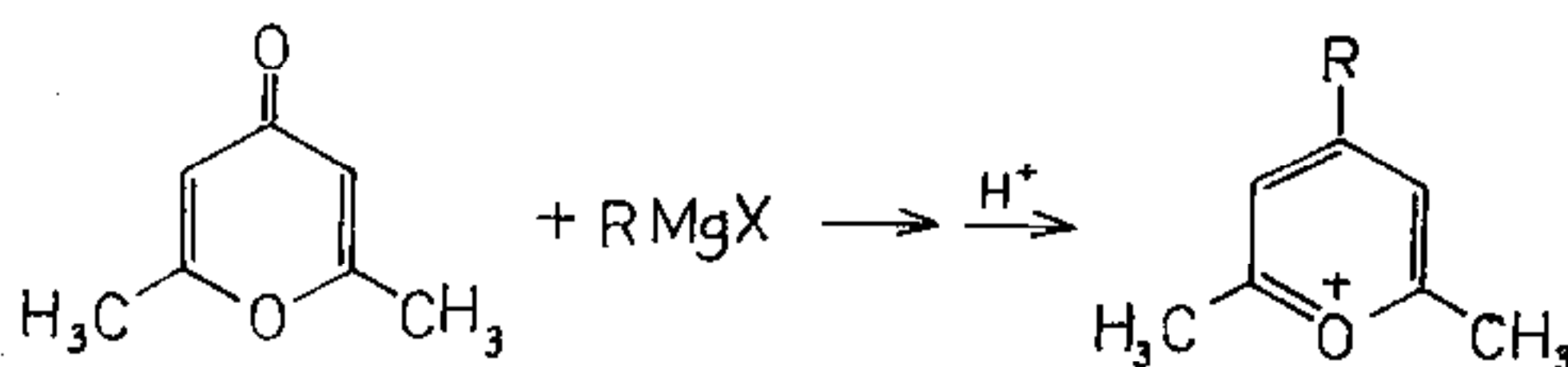
Ion pyrylium là ion bền, đẳng electron với pyridin, là muối oxoni có cấu trúc cộng hưởng benzenoit:



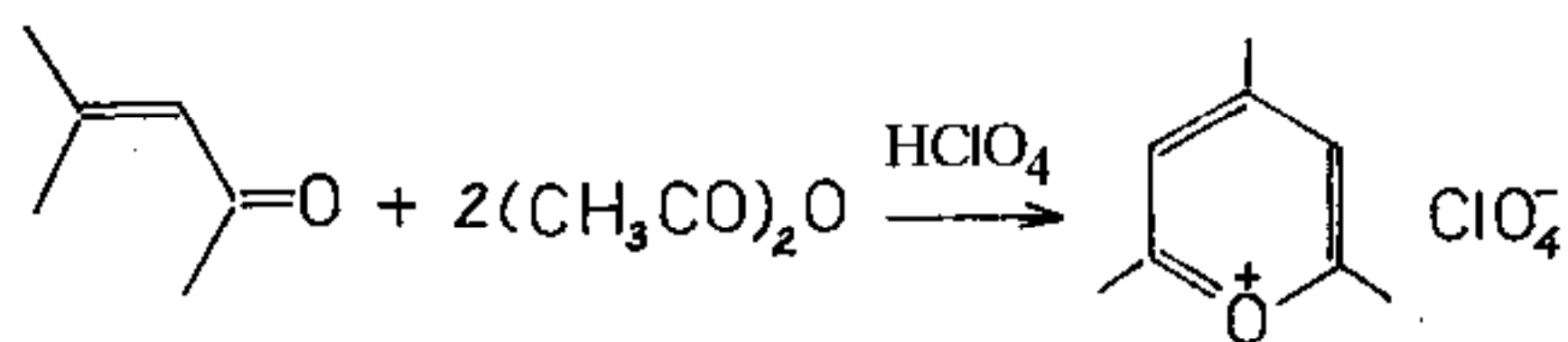
ion pyrylium

Muối pyrylium được điều chế bằng các phản ứng sau:

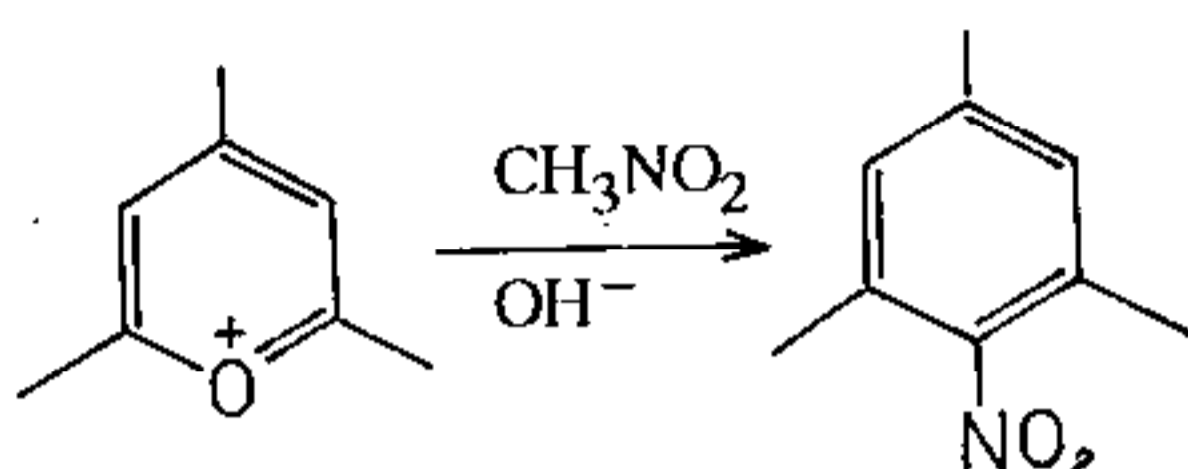
– Tác dụng pyron với R-MgX :



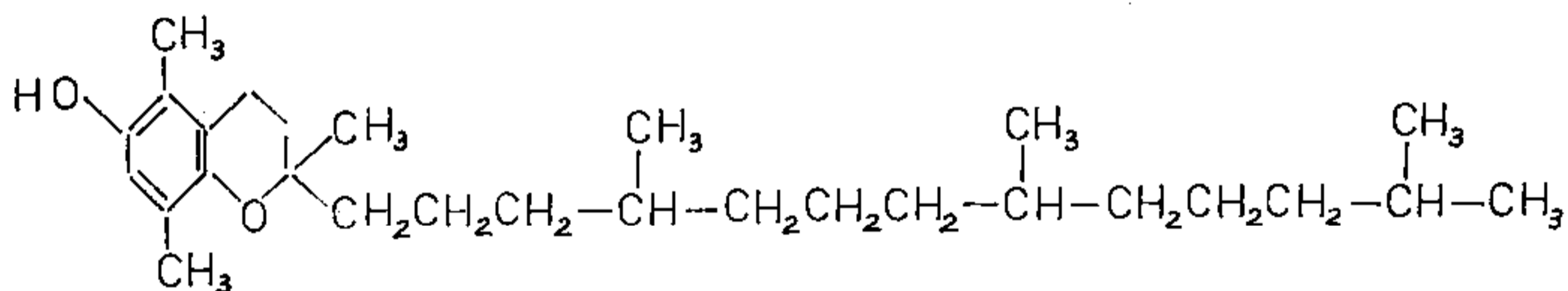
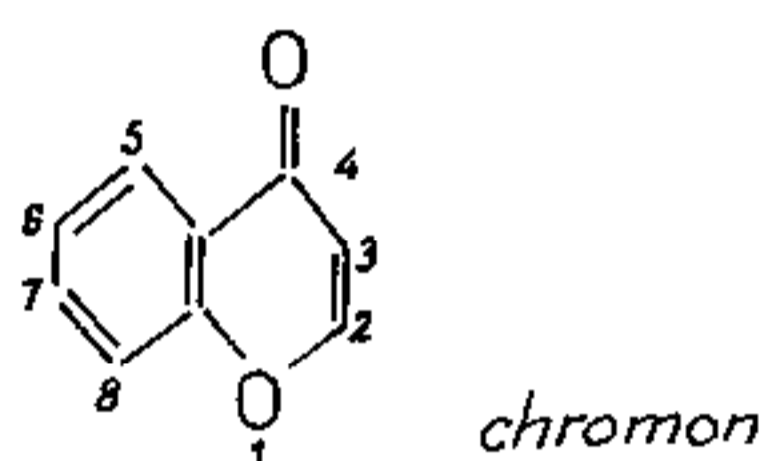
– Ngưng tụ xeton α, β -chứa no có xúc tác axit:



Pyrylium có thể dùng làm tác nhân phản ứng với tác nhân nucleophin ở vị trí α :



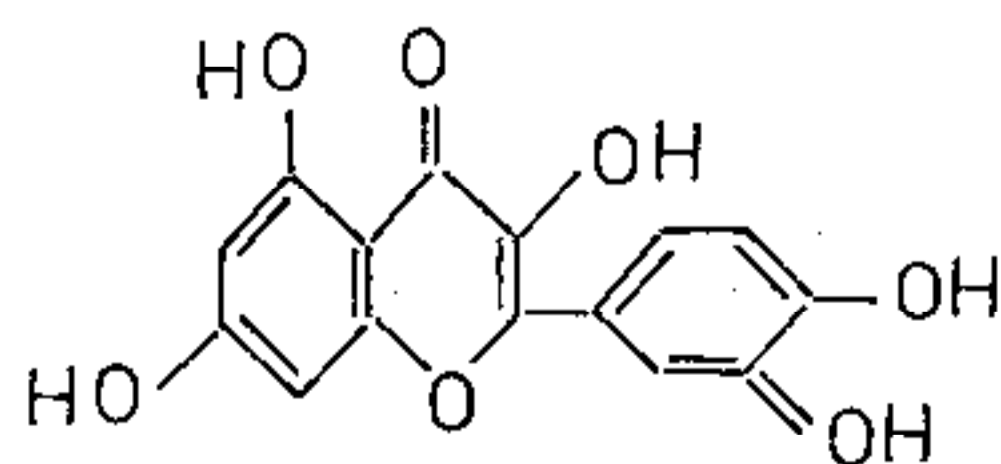
Dẫn xuất ngưng tụ quan trọng của pyron là 2,3-benz- γ -pyron gọi là chromon:



tokoferol

có bộ khung có nhiều trong các chất tự nhiên, chẳng hạn như trong nhóm vitamin E đã nói trên (tokoferol). Dẫn xuất của chromon là kellingin có trong mầm cây *Ammi Visbnaga*, được dùng làm chất dẫn mạch và làm chất tác dụng cho cơ tim.

Trong thực vật, pyron tồn tại ở dạng glucozit của quaxetin:

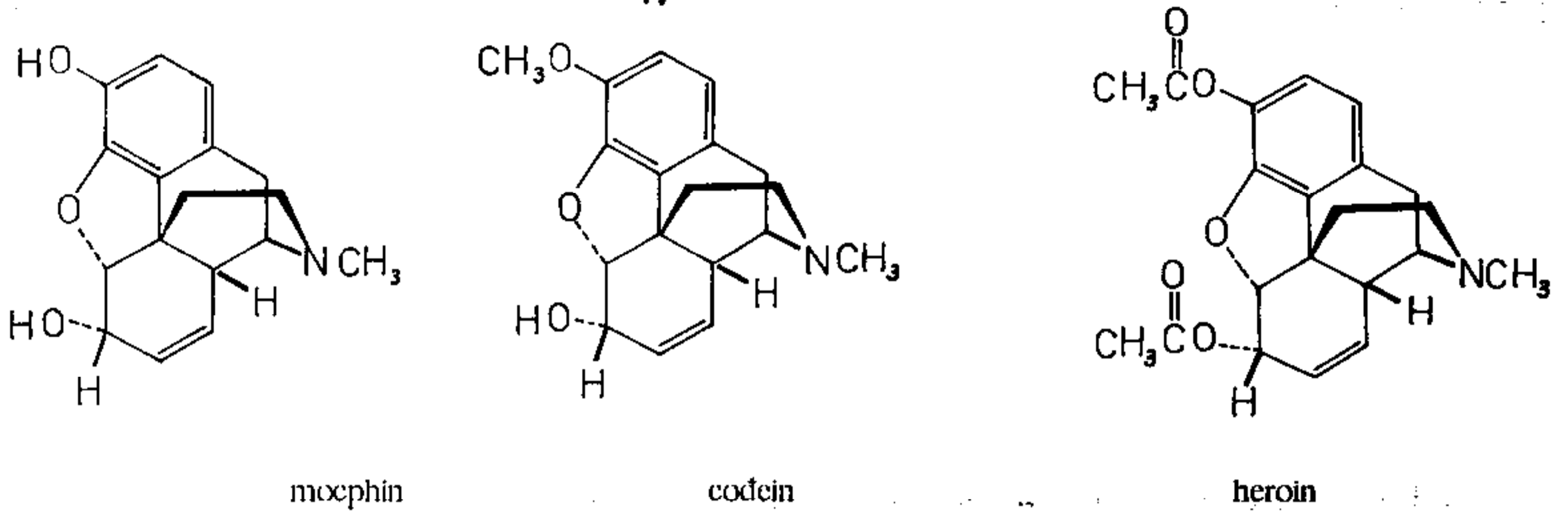


quaxetin

và disaccarit 6(-[β -L-ramnosido-D-glucozit]) gọi là rutin, là một trong những chất thuốc nhóm vitamin P.

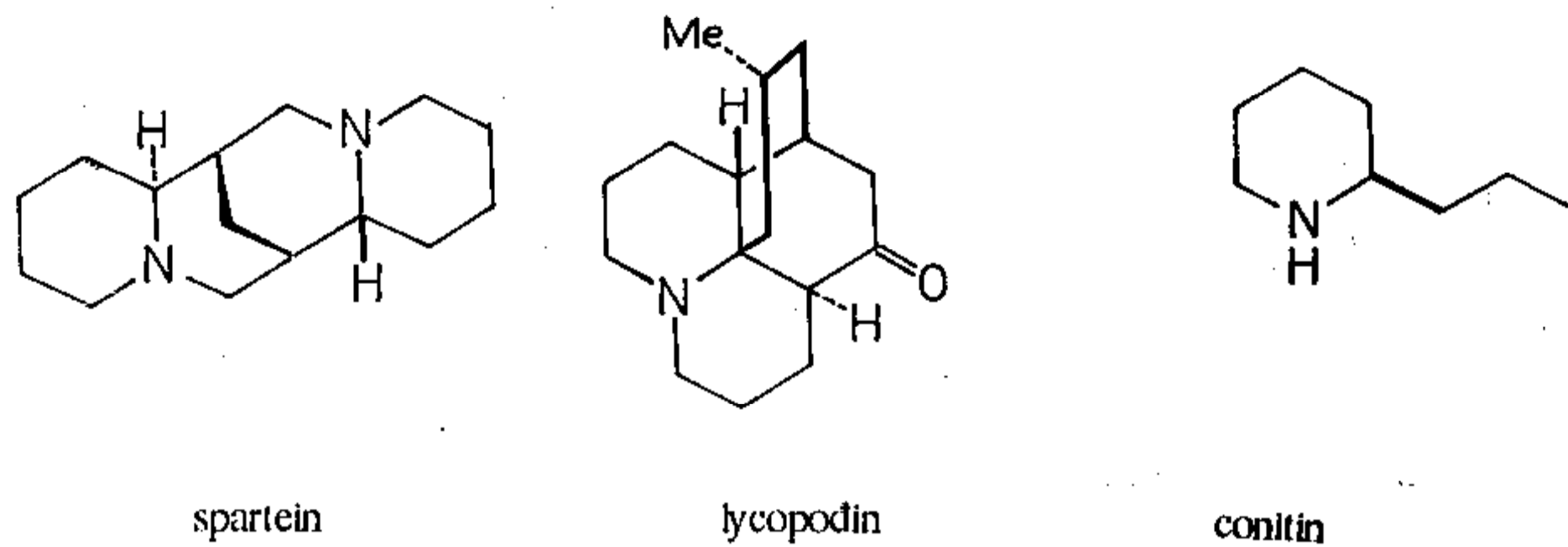
nồng độ lớn là chất độc, gây ra sự mất cảm giác ở vào trạng thái hỗn loạn.

Codein là dẫn xuất O-metyl của mocphin, có tính độc yếu hơn, dùng làm thuốc ho. Heroin cũng thuộc loại này, là dẫn xuất diaxetyl của mocphin:



14.4.4. Ancaloit dị vòng sáu cạnh ngưng tụ chung một nitơ

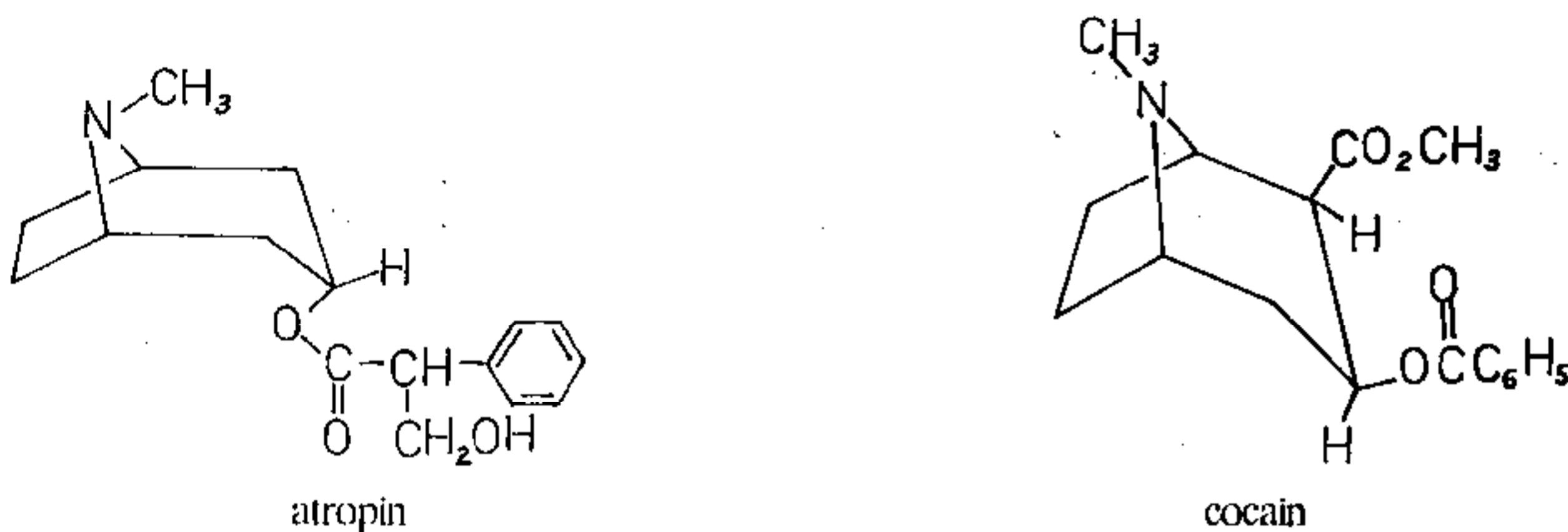
Ancaloit loại này là spartein có trong mầm đậu trắng (đậu lupin) và lycopodin có trong rêu nhà:



14.4.5. Ancaloit dị vòng năm, sáu cạnh ngưng tụ một dị tố nitơ

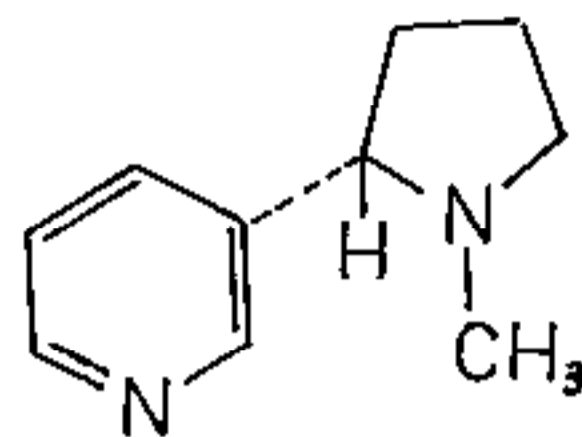
Loại này thuộc họ ropan như cocain là chất gây mê mạnh và atropin.

Atropin dùng làm chất chống đau, có tác dụng mở rộng thị giác, dùng làm chất thuốc tiết tuyến dịch dạ dày nước bọt. Tương tự cũng có novocain:



14.4.6. Ancaloit có hai dị vòng một nitơ

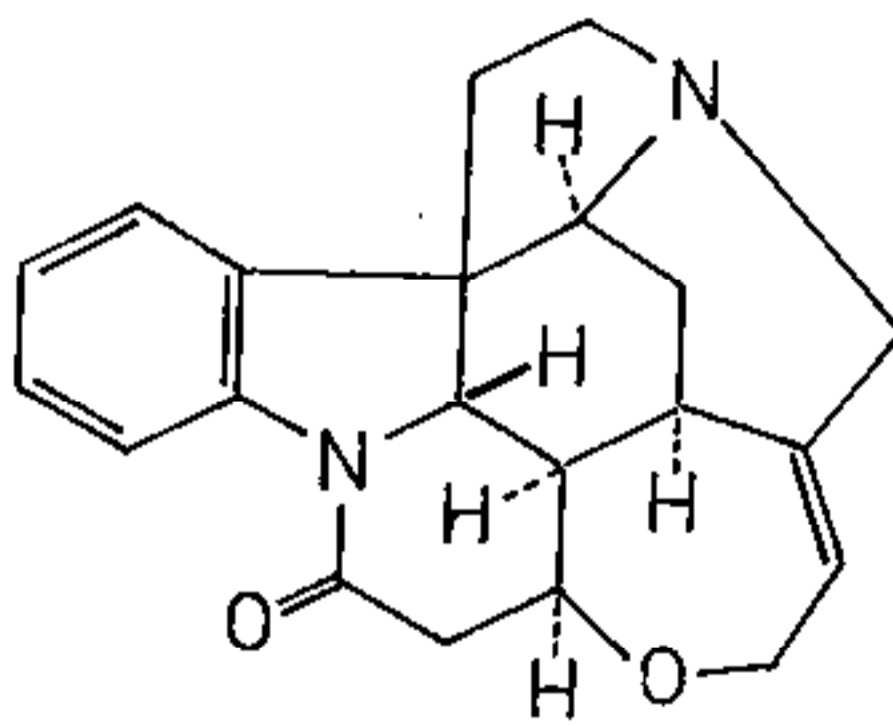
Điển hình là nicotin, là ancaloit có trong thuốc lá, ở dạng muối với axit xitric, succinic. Nicotin rất độc, độ chết người là 40 mmg, ở liều lượng nhỏ, nicotin có tác dụng kích thích cơ quan thần kinh trung ương, làm tăng áp suất máu. Nicotin cũng là chất độc mạnh với côn trùng.



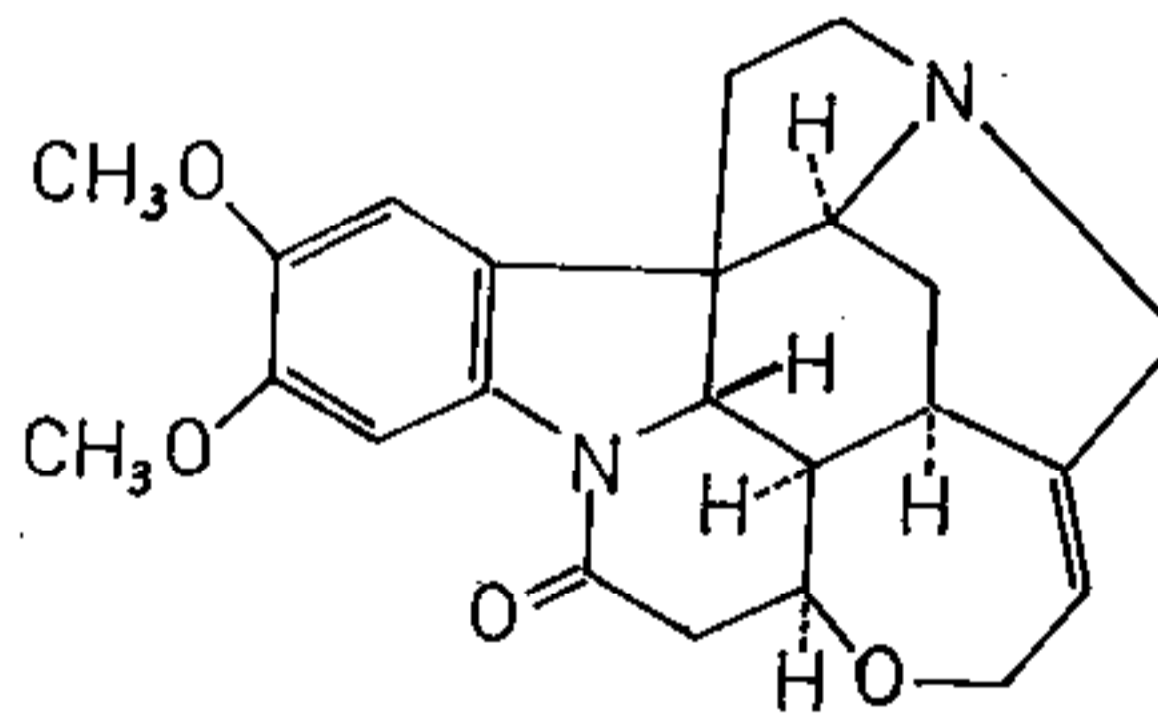
nicotin

14.4.7. Ancaloit ba dị vòng ngưng tụ với ba nitơ

Ancaloit loại này có 7 vòng, là chất độc loài gặm nhấm, là chất độc mạnh với lượng 0,03 g, tác dụng trực tiếp lên hệ thần kinh gây ra chứng kinh giật tất cả các cơ bắp thịt. Điển hình là reserpin, strychnin, bruxin. Strychnin và bruxin còn dùng làm chất bảo vệ trong hóa hữu cơ, là chất hoạt động quang học và tồn tại ở dạng muối với nhiều chất hữu cơ:



strychnin



bruxin

14.5. CHẤT KHÁNG SINH

Những hợp chất được nuôi cấy bởi các vi sinh vật và có khả năng ức chế sự phát triển của các vi khuẩn khác gọi là chất kháng sinh.

Chất kháng sinh dùng để chữa các bệnh viêm nhiễm và các bệnh khác với độ độc không lớn.

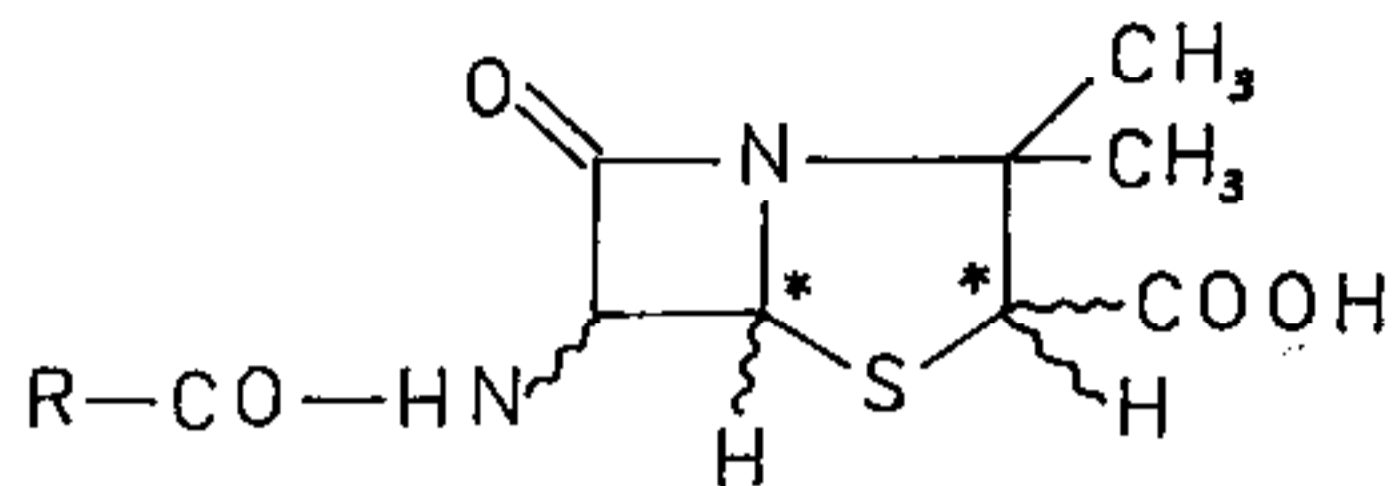
Các nhóm kháng sinh quan trọng là: penixylin, tetraxylin, streptomixin,...

Từ chất lỏng nuôi cấy, các hợp chất tách ra qua nhiều giai đoạn của các vi sinh vật khác nhau làm cơ sở cho cấu trúc cơ bản của chất kháng sinh, sau đó, bằng phương pháp tổng hợp hữu cơ cấu trúc nên những phân tử tương tự như chất kháng sinh. Chẳng hạn, từ chất lỏng nuôi cấy loại nấm mốc *Penicilium* đã tách ra được axit 6-aminopenixylinic, từ đó thu được penixylin bán tổng hợp như ampixylin, metyxylin, oxaxylin, naphxylin, cloxaxylin, ...

Cấu trúc của các chất kháng sinh phức tạp, trong đa số trường hợp, chất kháng sinh là loại hợp chất dị vòng hidro hóa.

14.5.1. Penixylin

Tất cả các penixylin đều chứa nhân thiazol:

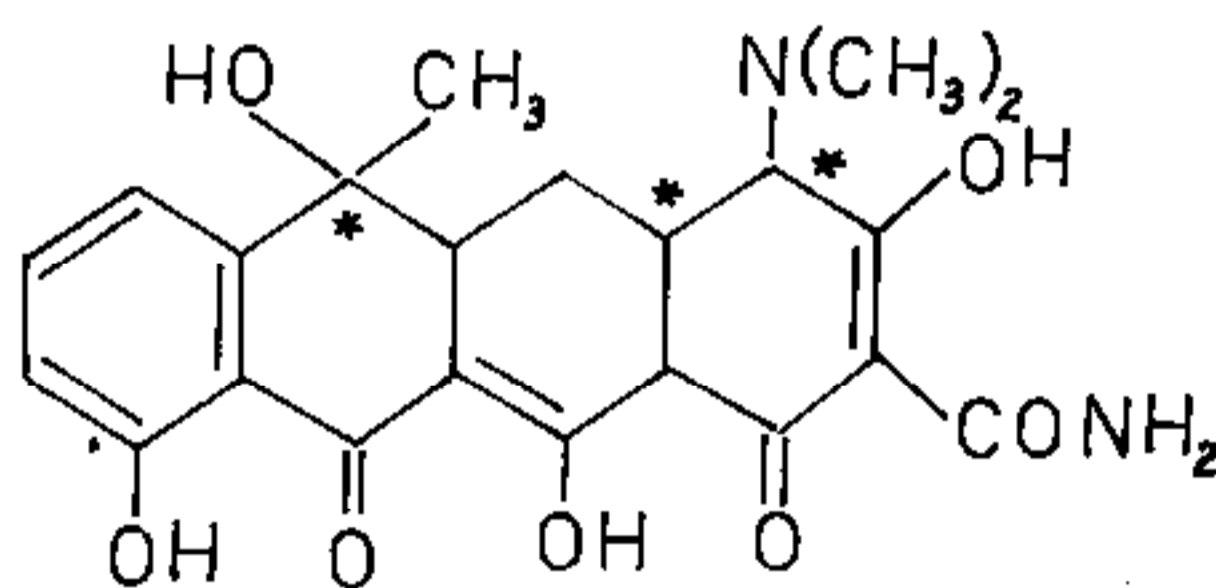


Phụ thuộc vào gốc R của penixylin mà có tên khác nhau tuy gốc cơ bản không đổi. Chẳng hạn, khi gốc R là $C_6H_5-O-CH_2-$ là phenoxymetylpenixylin, $C_6H_5-CH_2-$ là benzylpenixylin, $p-HOC_6H_4CH_2-$ là hidroxybenzylpenixylin, $n-C_5H_{10}-$ là amylnixylin, $CH_3CH_2CH=CHCH_2-$ là pentenylpenixylin.

14.5.2. Tetraxyclin

Cấu trúc của tetraxyclin là tetraxen thể và hidro hóa một phần, được tách ra từ vi khuẩn đơn bào dùng làm chất kháng sinh.

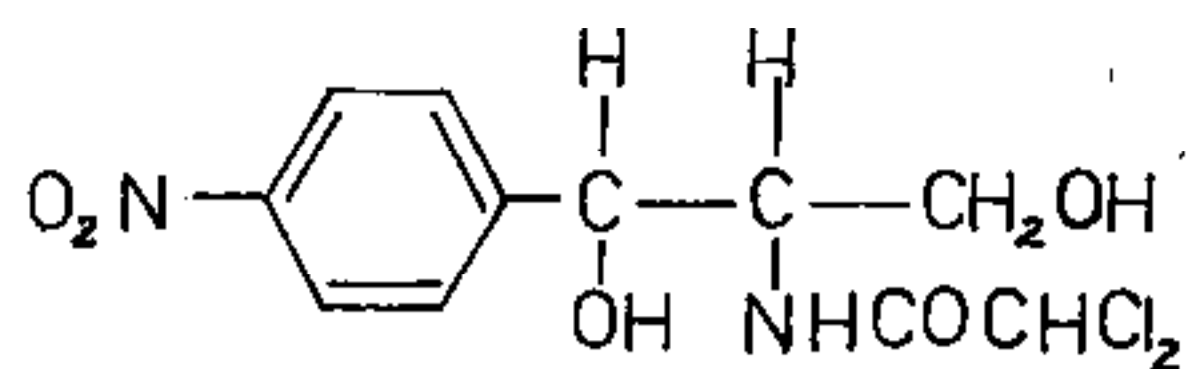
Nhóm kháng sinh quan trọng này là tetraxyclin và dẫn xuất:



Như 7-clotetraxyclin (aureomixin hay biomixin) và 5-oxytetraxyclin (tetramixin). Tetraxyclin có tính kháng sinh cao, dùng chữa nhiều bệnh viêm nhiễm. Tính chất kháng sinh của các hợp chất này là làm ức chế quá trình sinh tổng hợp của protit trong tế bào vi khuẩn trong ribosom.

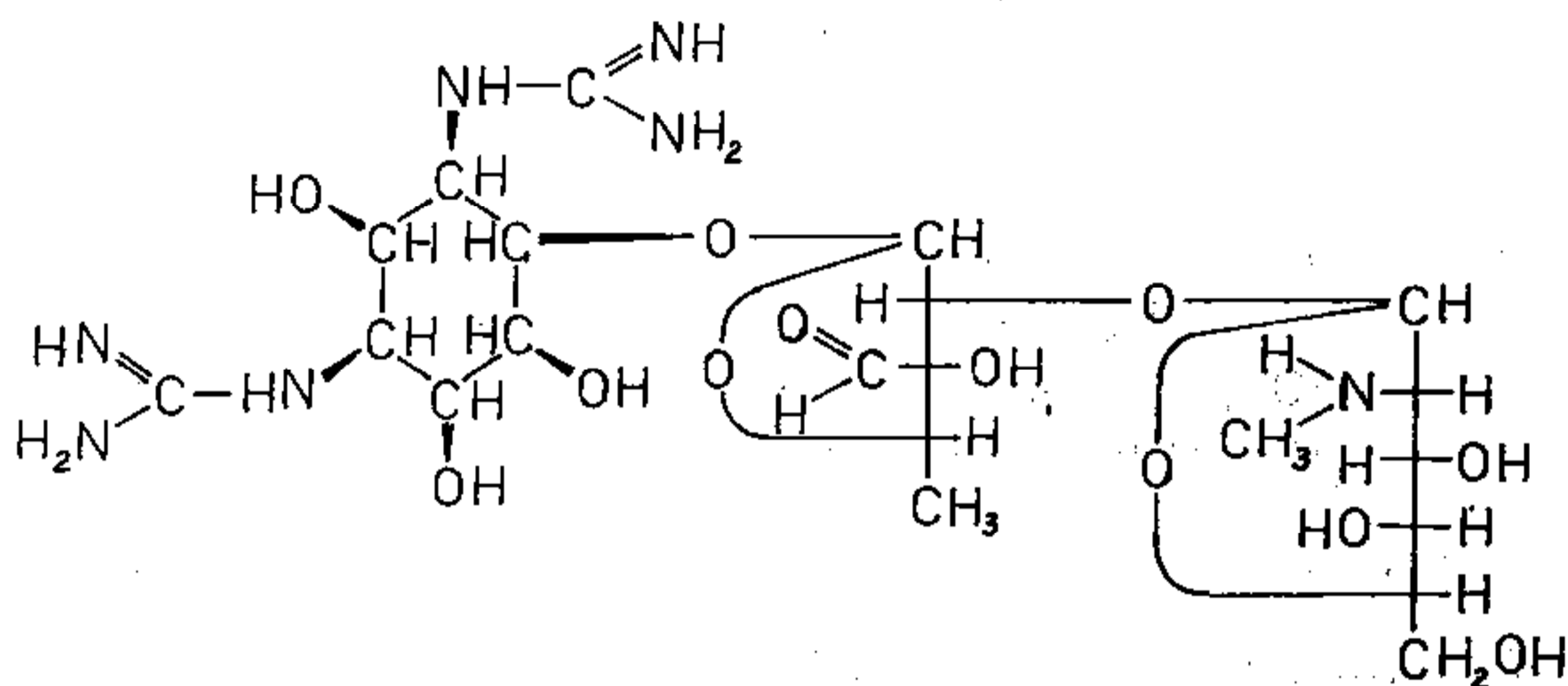
14.5.3. Levomixetin (clomixitin)

Chất kháng sinh này là dẫn xuất của phenyletylamin, dùng chữa bệnh brucella, kiết lỵ, sốt thương hàn:



14.5.4. Streptomixin

Streptomixin tách từ nấm *Streptomyces griseus* được dùng rộng rãi để chữa bệnh lao gây ra bởi vi trùng Cóc. Cấu trúc của streptomixin phức tạp:



CHƯƠNG 15

HIDROXO VÀ HIDRATCACBON

Chương này trình bày các hợp chất tạp chức bao gồm hai nhóm chức hydroxyl và cacbonyl (andehit và xeton) ở dạng đơn giản là monohidroxyandehit và monohidroxyxeton, ở dạng phức tạp hơn là polyhidroxyandehit và polyhidroxyxeton hình thành một loại hợp chất gọi là hidratcacbon hay gluxit.

15.1. HIDROXO (HIDROXYANDEHIT VÀ HIDROXYXETON)

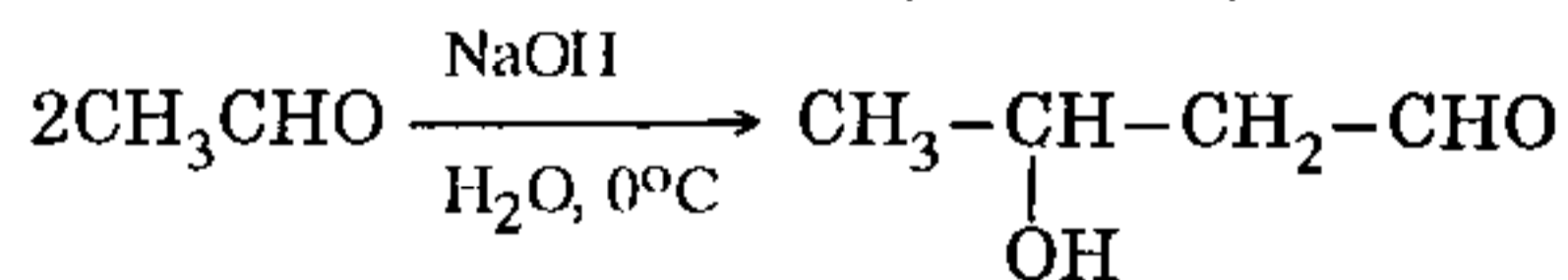
Hidroxyandehit và hidroxyxeton chứa hai nhóm chức OH và CHO hay OH và CO, gọi chung là những hợp chất hidroxo, có thể xem như là dẫn xuất hydroxyl của andehit hay xeton.

15.1.1. Phương pháp tổng hợp hidroxo

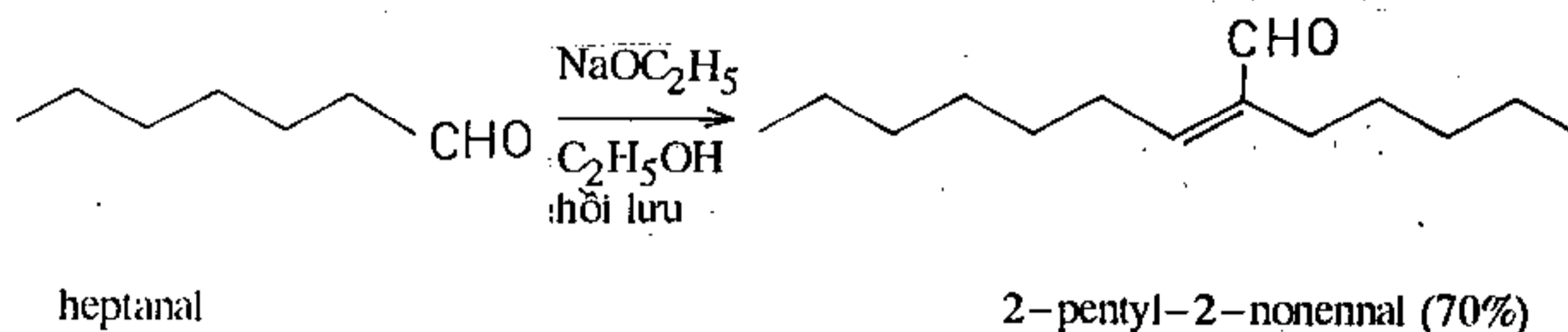
1. Phản ứng ngưng tụ andol

Phản ứng ngưng tụ andol dùng để tổng hợp các β -hidroxo (β -hidroxyandehit và β -hidroxyxeton).

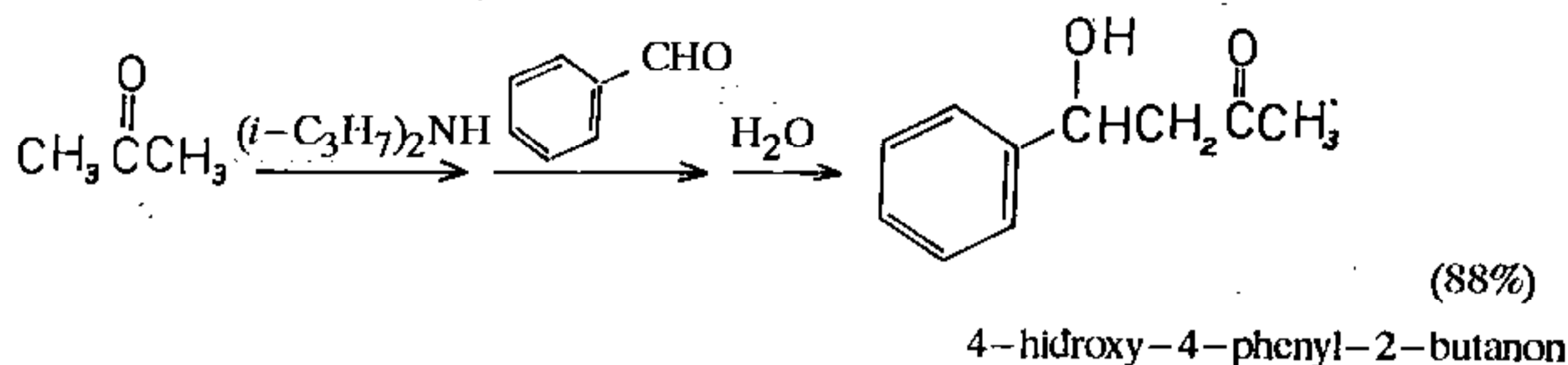
Hai andehit ngưng tụ với nhau thành β -hidroxyandehit ở dung dịch kiềm lạnh:



Nếu tiến hành ở điều kiện mạnh hơn sẽ có phản ứng loại nước cho andehit α,β -chứa no:

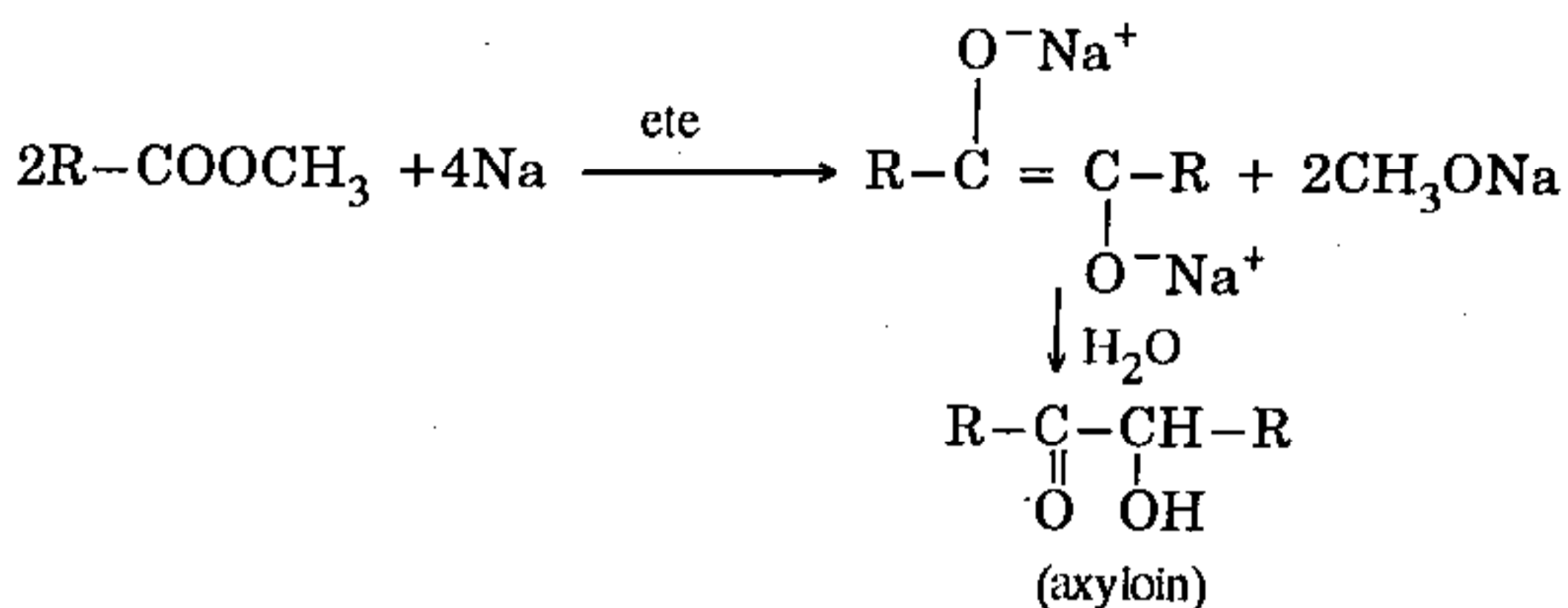


Xeton có thể ngưng tụ với andehit nếu có mặt LDA (litidiisopropylamin) để xeton có thể enol hóa hoàn toàn ở dạng liti-enol có khả năng phản ứng với andehit. β -Hidroxyandehit thu được sau khi thủy phân ankoxit hình thành ban đầu với hiệu suất khá cao (85–90%):

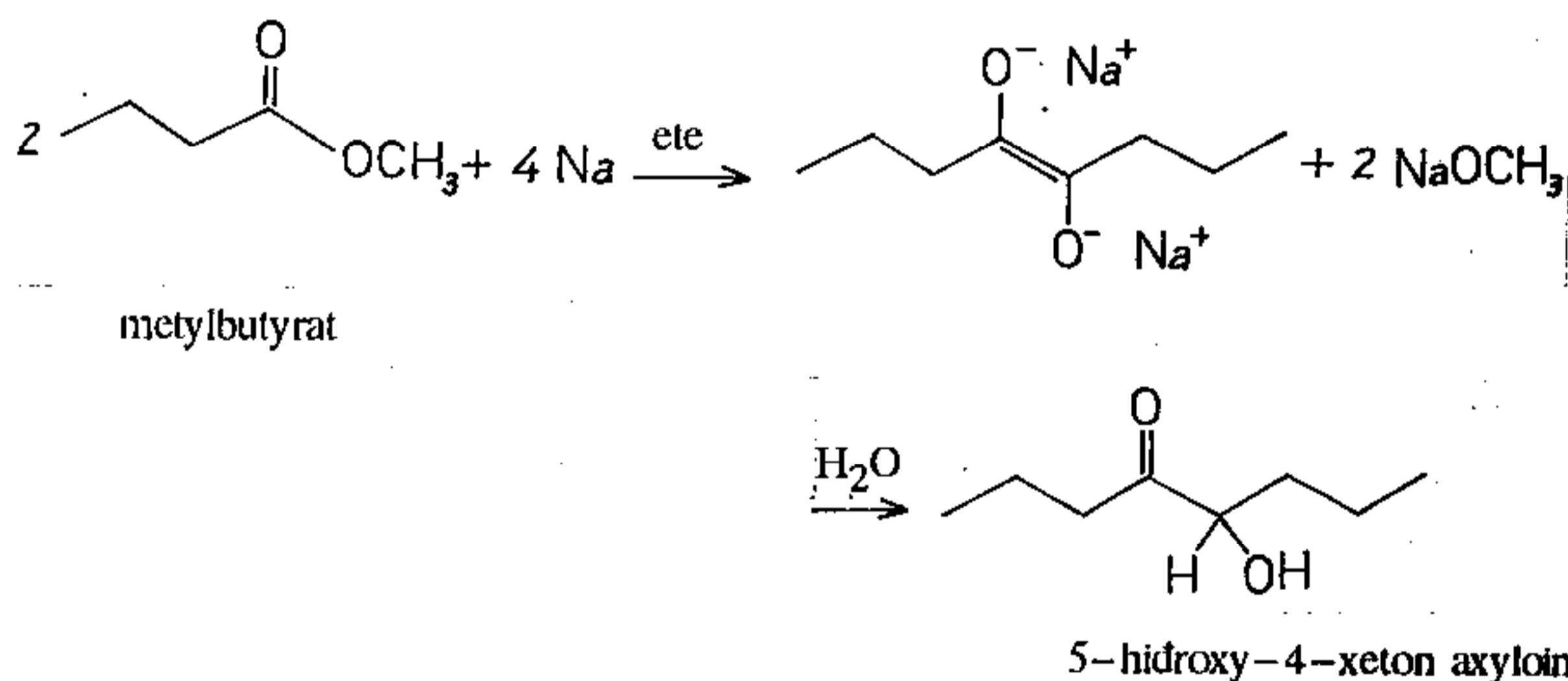


2. Phản ứng ngưng tụ axylain

Phản ứng xảy ra khi tác dụng este với Na trong dung môi trơ (ete) gọi là phản ứng ngưng tụ axylain:



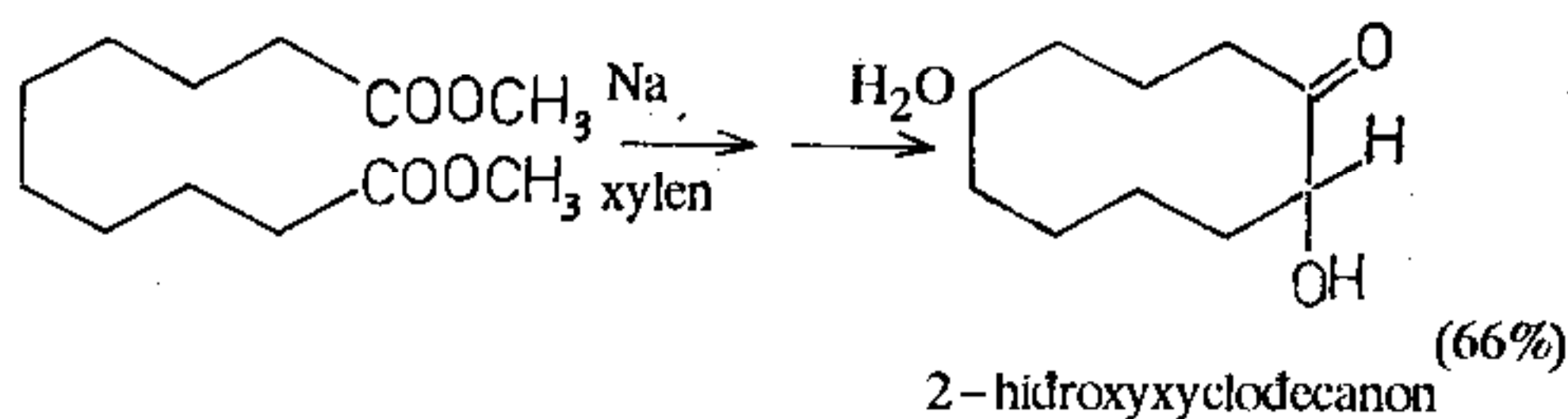
Sản phẩm ban đầu là muối dinatri của endiol thủy phân cho axylain nên phản ứng gọi là ngưng tụ axylain:



Cơ chế của phản ứng này tương tự như cơ chế tổng hợp pinacol từ xeton và Mg để tạo thành 1,2-diol, có sự chuyển electron từ kim loại Na tới cacbonyl este để hình thành hợp chất trung gian xetin (anion-gốc).

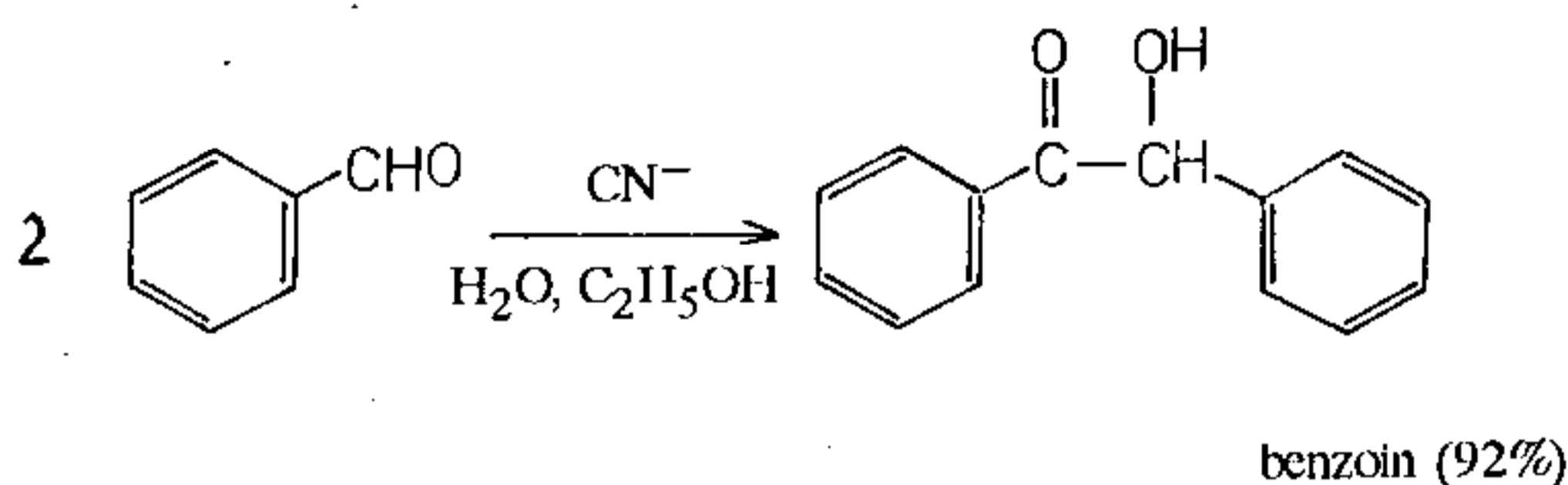
Phản ứng ngưng tụ axylain là một phương pháp dùng để tổng hợp các hợp chất vòng, đặc biệt là vòng nhiều cạnh loại trung bình (8-13 cạnh).

Chẳng hạn:



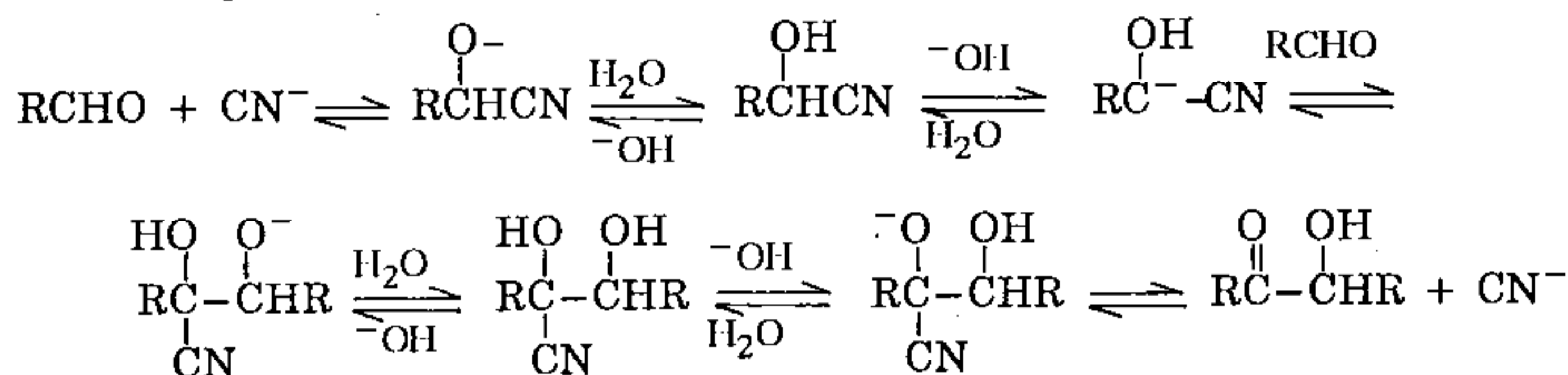
3. Phản ứng ngưng tụ benzoin

Phản ứng xảy ra giữa hai andehit với sự có mặt của ion CN^- :



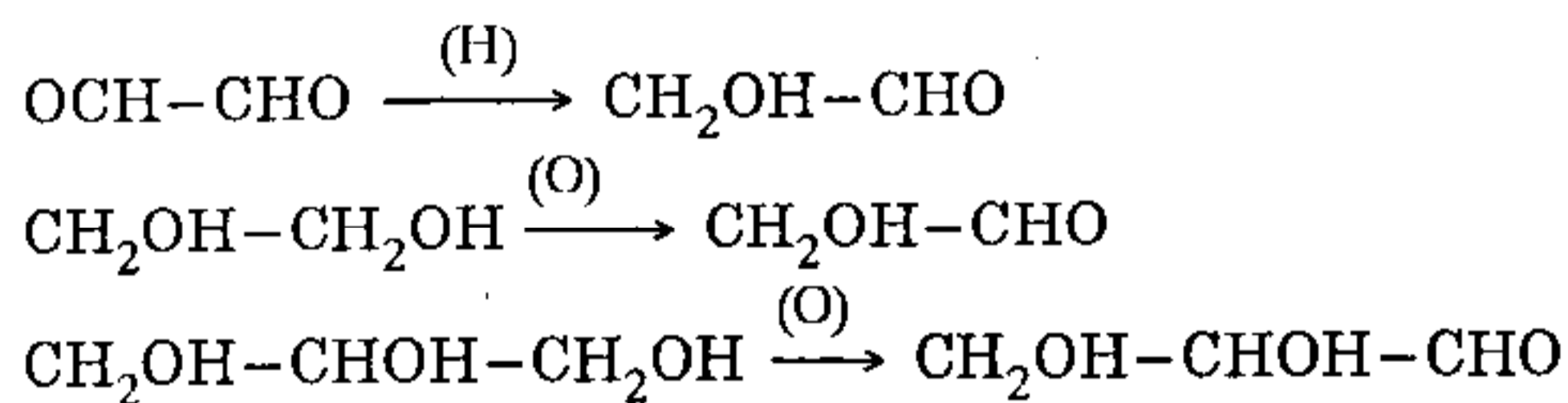
Vai trò của CN^- là xúc tác, cộng hợp vào nhóm andehit để tạo thành xyanhidrin. Hidro của andehit trong xyanhidrin trở nên linh động do có nhóm CN hút electron, dễ phản ứng với bazơ để tạo cacbanion. Nucleophin này cộng hợp vào nhóm andehit của phân tử khác theo cơ chế A_N cho hợp chất trung gian xyandiol, tách hoàn lại xúc tác CN^- để tạo thành benzoin. Phản ứng thường dùng NaCN trong etanol.

Cơ chế của phản ứng:

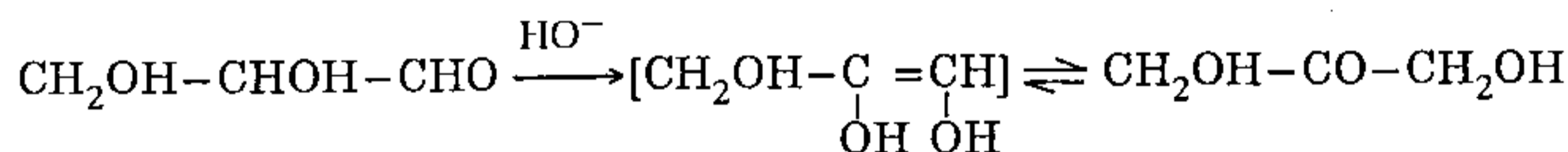


Hai phản ứng ngưng tụ axylain và benzoin ở trên đều cho cùng một sản phẩm axylain, nhưng lại xảy ra theo hai cơ chế khác nhau.

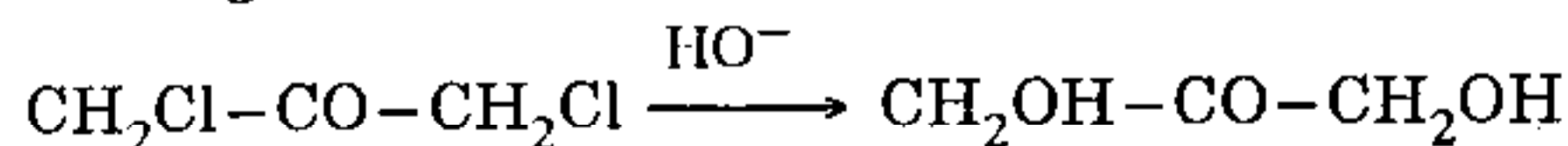
4. Khử từng phần diandehit hay dixeton hoặc oxi hóa từng phần diol:



Có thể điều chế hidroxyxeton bằng chuyển hóa hidroxyandehit:



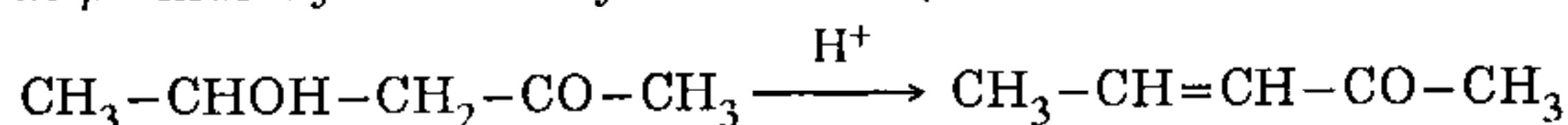
hoặc thủy phân dẫn xuất halogen:



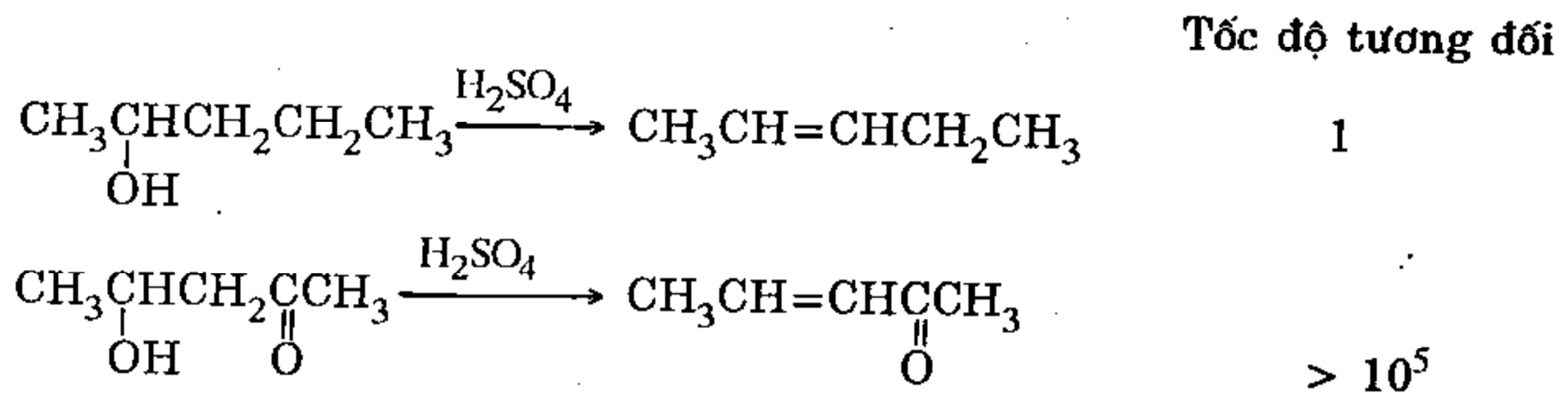
15.1.2. Tính chất hóa học

1. Phản ứng loại nước (dehidrat hóa)

Các β -hidroxyandehit hay xeton dễ loại nước khi có xúc tác axit:

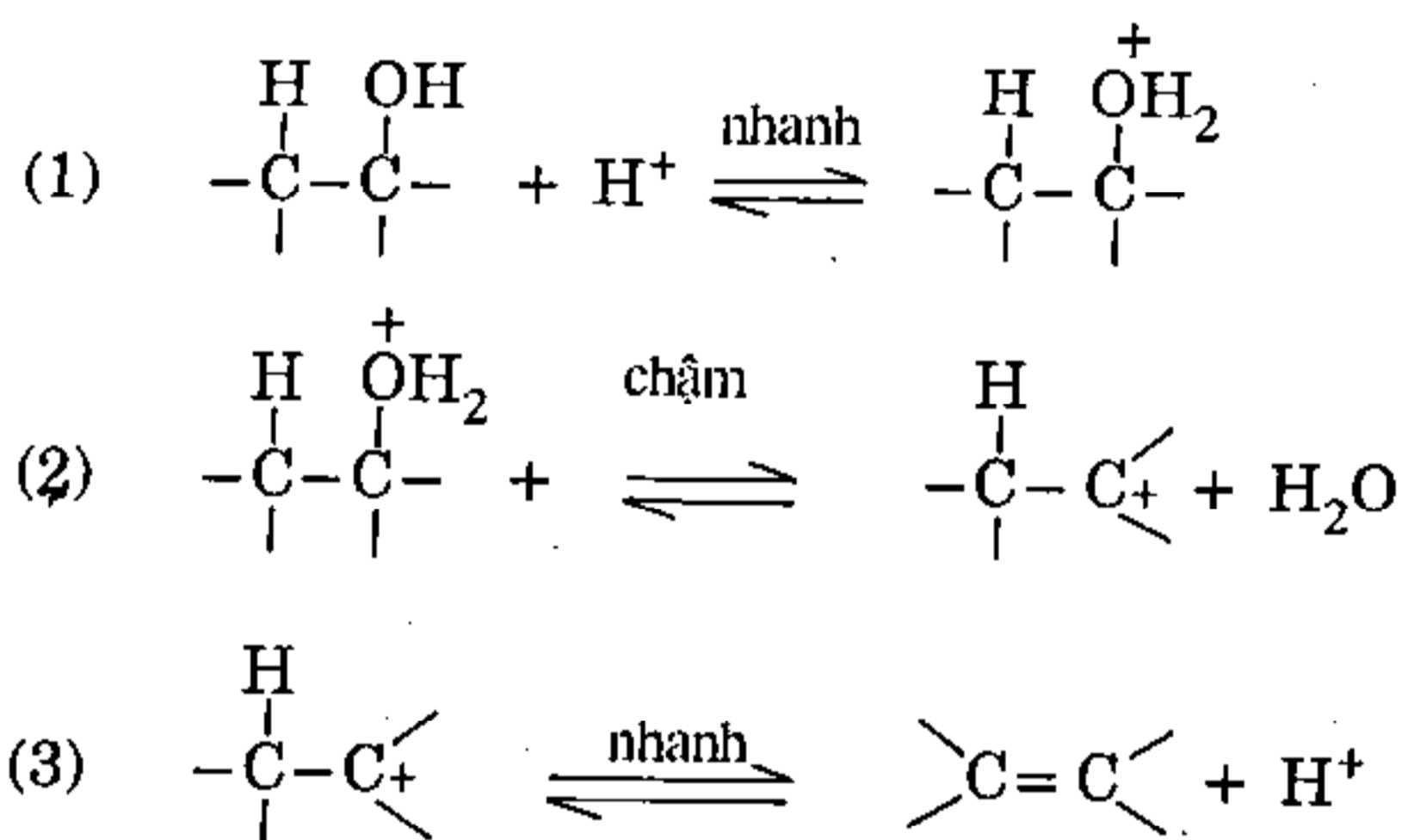


Phản ứng loại nước của β -hidroxyandehit hay xeton xảy ra dễ hơn ancol, có thể so sánh giữa hai phản ứng sau:

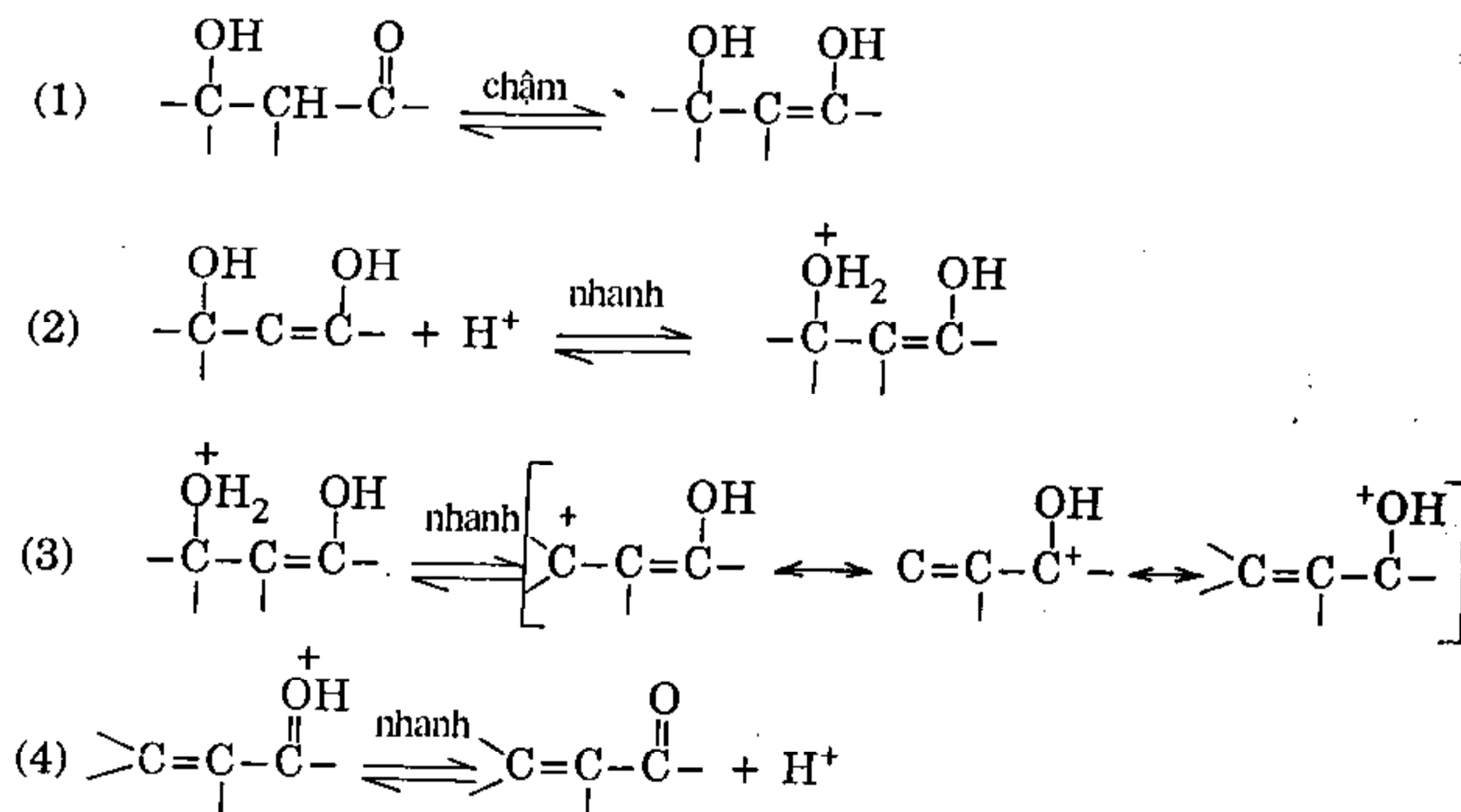


Tốc độ loại nước của β -hidroxyxeton lớn hơn ancol là do sự hình thành anken có hệ liên hợp với nhóm C=O, còn về cơ chế thì khác nhau.

Ancol bậc hai hay ba loại nước khi có xúc tác axit xảy ra theo cơ chế *E1* qua chất trung gian cacbocation quyết định tốc độ phản ứng:



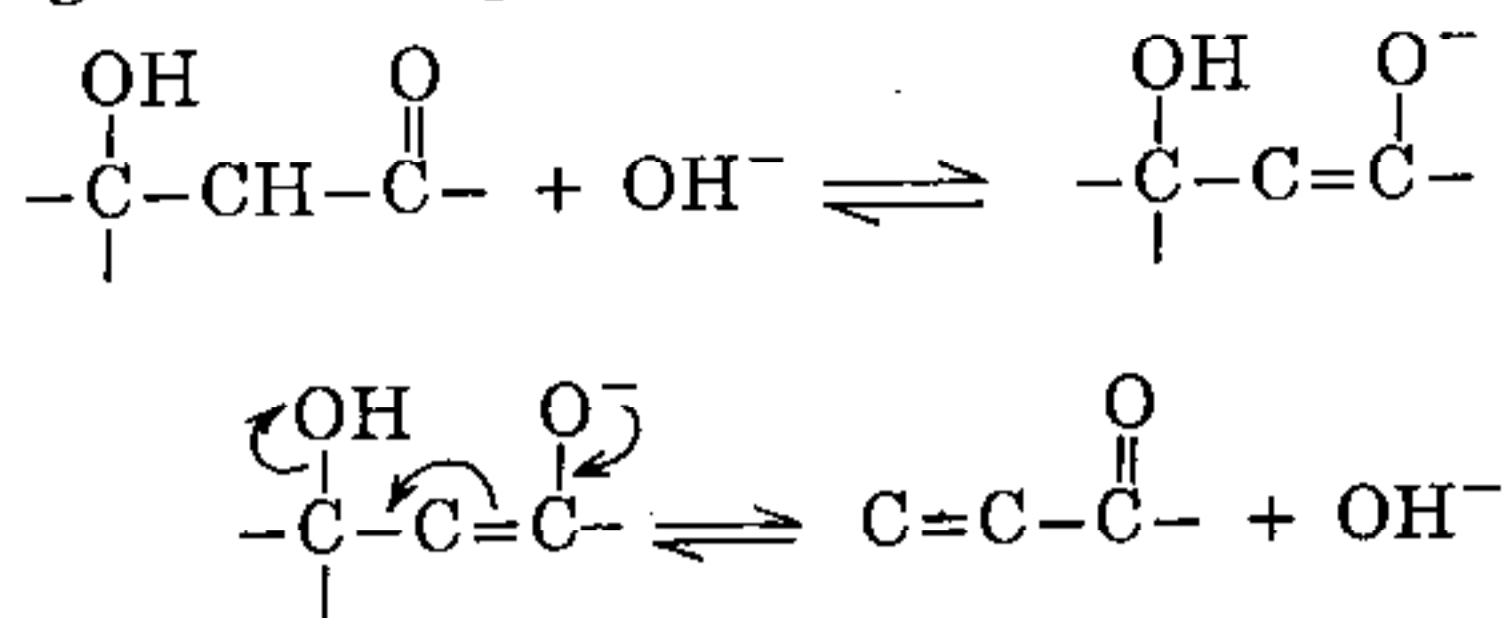
còn các β -hidroxyxeton xảy ra theo cơ chế khác, qua dạng enol của xeton là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng:



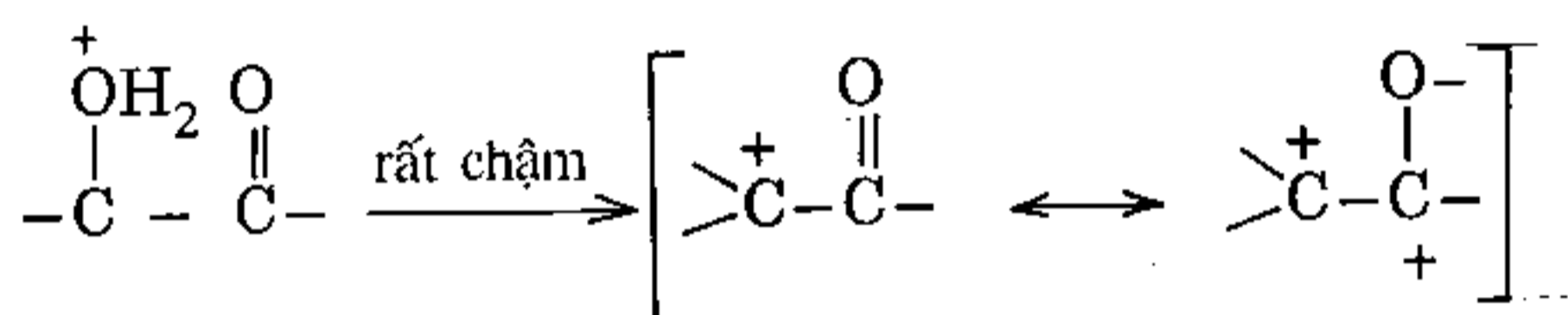
Trong cơ chế trên, giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn enol hóa và phản ứng tách nước cho ion oxoni được ổn định bằng cộng hưởng với dạng proton hóa của xeton α,β -chưa no.

Mặt khác, ancol chỉ loại nước trong môi trường axit, còn β -hidroxyxeton có thể loại

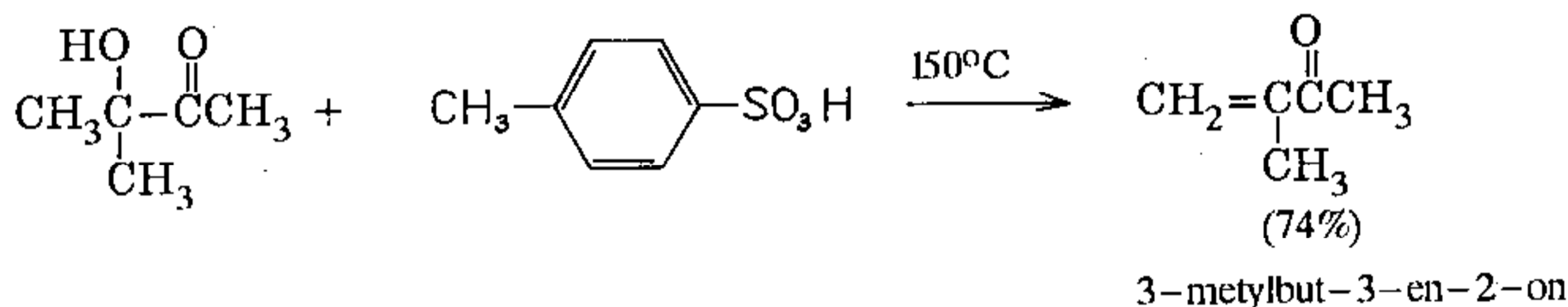
nước cả trong môi trường kiềm do có khả năng tạo được enolat trong môi trường kiềm:



Phản ứng loại nước của các α -hidroxyandehit hay xeton trong môi trường axit xảy ra rất khó khăn, khó hơn là ancol. Điều này có thể giải thích bằng tính ổn định của cacbocation. Cacbocation tạo thành từ ancol được ổn định bằng hiệu ứng $+I$ và H của các gốc ankyl, còn cacbocation tạo thành từ α -hidroxyandehit hay xeton lại bị mất ổn định do hiệu ứng $-I$ hay $-C$ của nhóm cacbonyl, do đó giai đoạn hình thành cacbocation này xảy ra rất chậm:



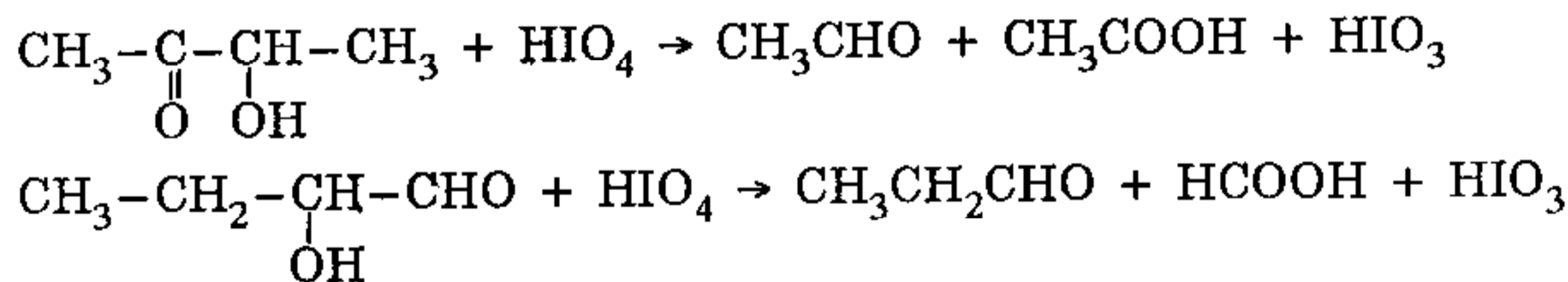
Muốn phản ứng xảy ra, cần có điều kiện khắc nghiệt hơn, chẳng hạn phản ứng:



cần phải đun nóng hỗn hợp hidroxyxeton và toluensunfoaxit trên bếp dầu ở 150°C để đạt được hiệu suất 74%.

2. Phản ứng phân cắt mạch

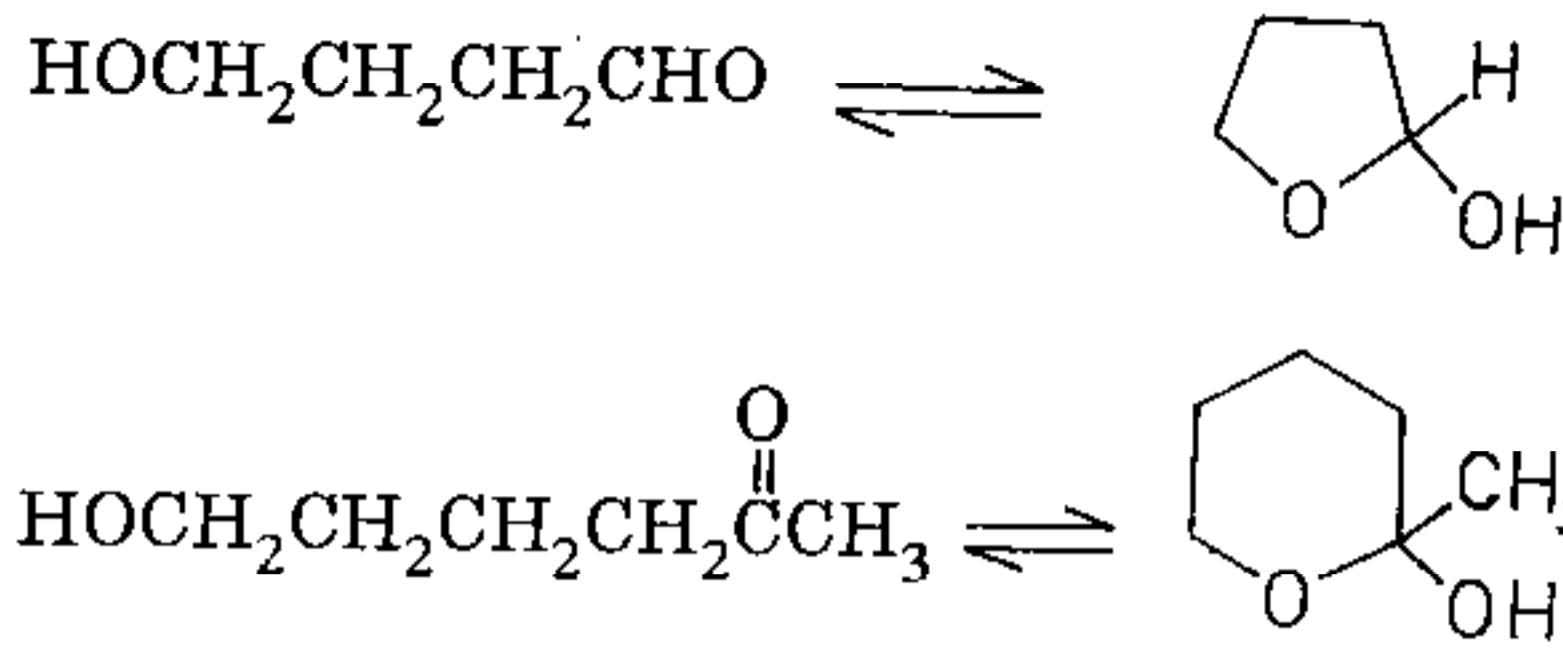
Các α -hidroxyandehit hay xeton, giống như 1,2-diol, dễ bị oxi hóa phân cắt mạch cacbon-cacbon bằng tác dụng với axit periodic HIO_4 :



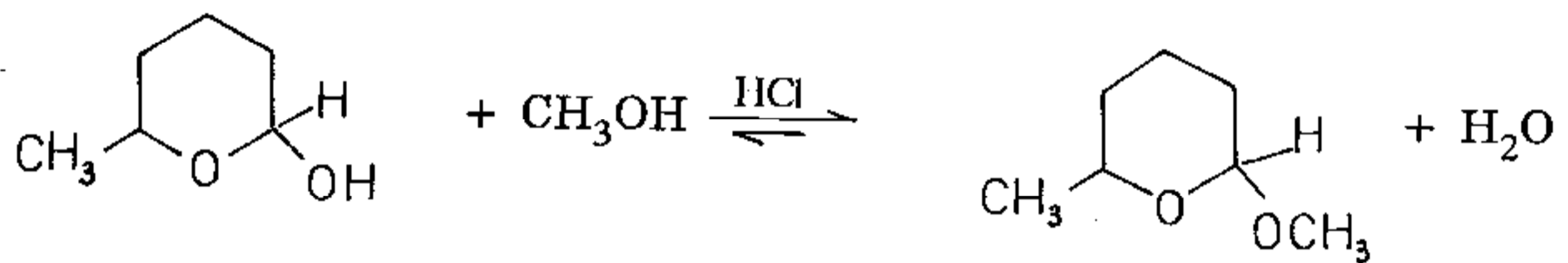
3. Phản ứng vòng hóa

Nhiều hidroxyandehit hay xeton có khả năng vòng hóa tạo hemiaxetal hay hemixetal do tương tác nội phân tử của OH với nhóm CO, tương tự như giữa ancol và hợp chất cacbonyl.

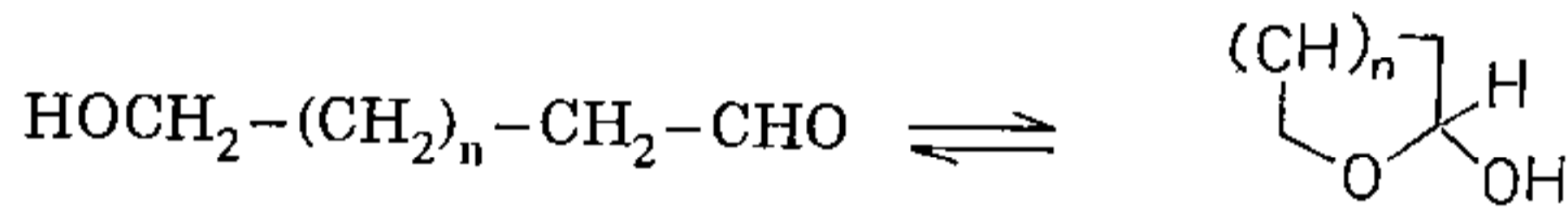
Xu hướng vòng hóa chỉ xảy ra khi vòng tạo thành có 5,6 cạnh, do đó các γ -, δ -hidroxyandehit hay xeton dễ vòng hóa nhất:



Phản ứng vòng hóa tạo thành hemiaxetal hay hemixetal cũng được xúc tiến khi có xúc tác axit hay bazơ. Cũng như các hemiaxetal hay hemixetal giữa ancol và cacbonyl, các hemiaxetal hay hemixetal vòng tác dụng với ancol trong môi trường axit tạo thành axetal và xetal:

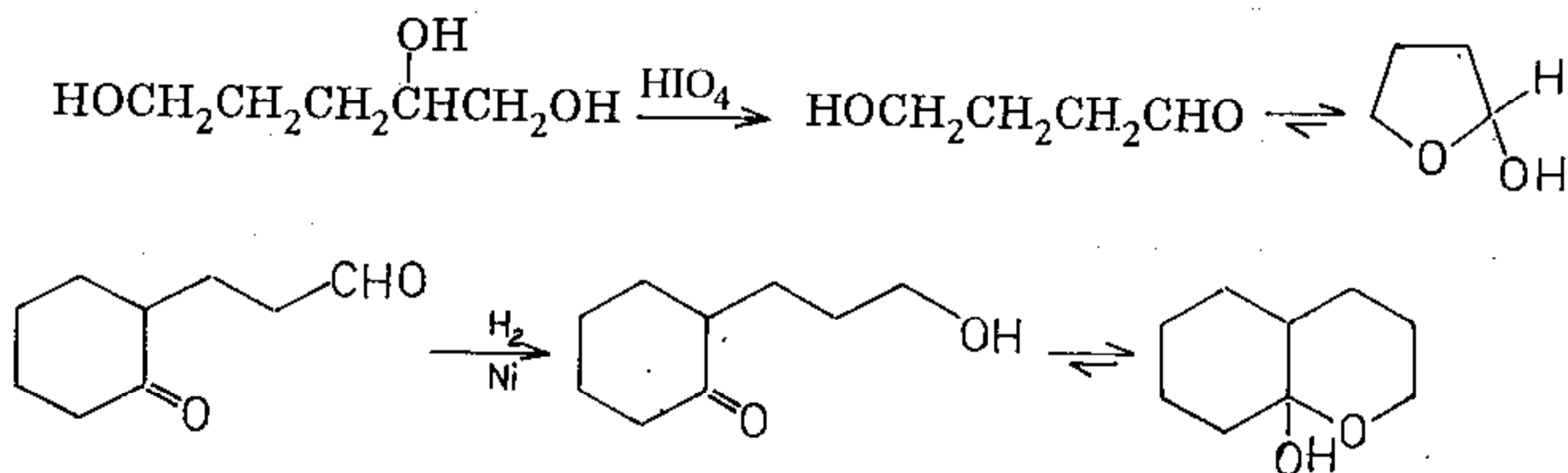


Phản ứng vòng hóa phụ thuộc rất lớn vào độ bền của vòng. Trong dung dịch có cân bằng giữa hai dạng hidroxycacbonyl và vòng hemiaxetal:

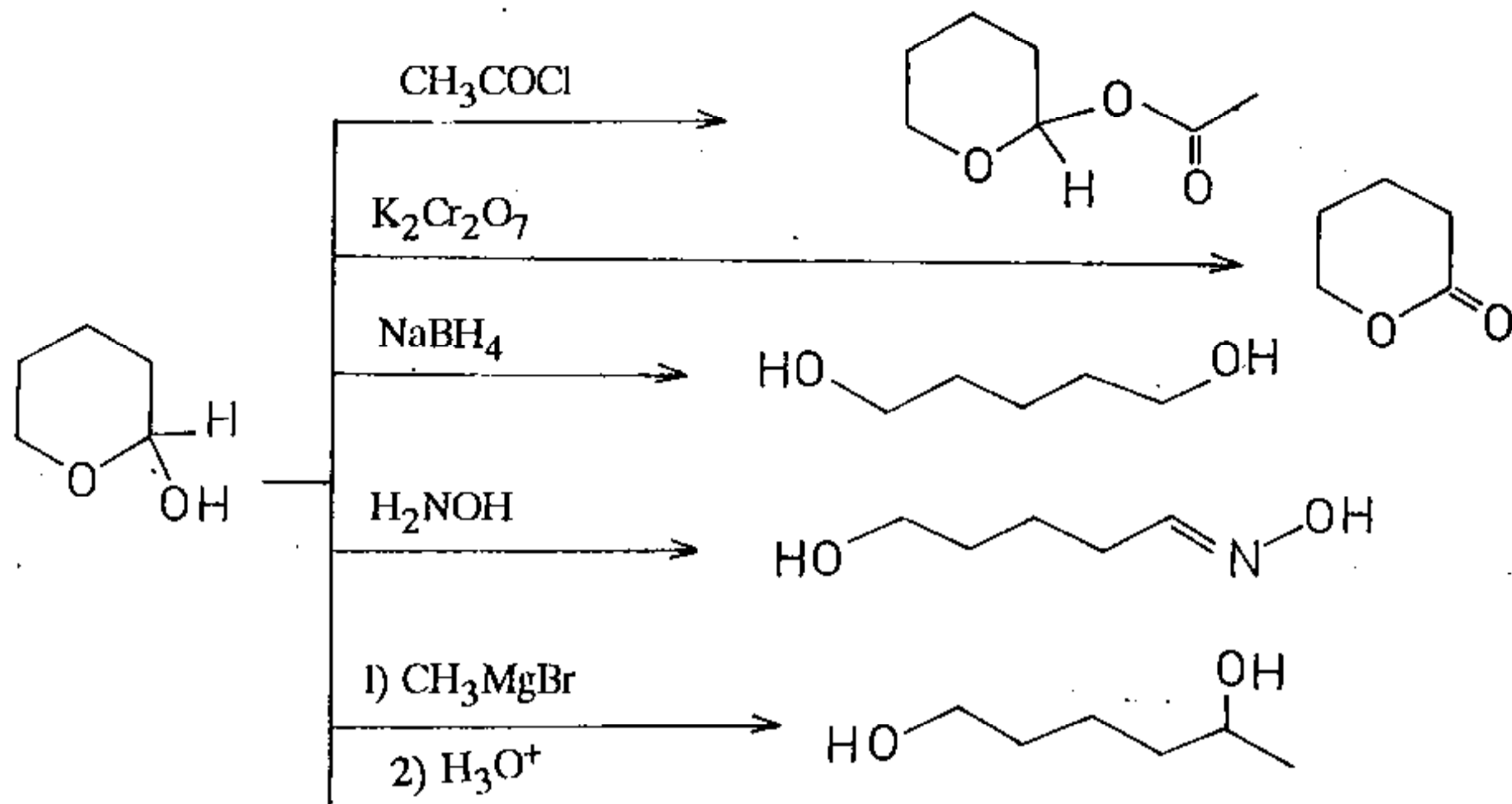


với	$n = 1$ (vòng 5 cạnh):	11%	89%
	$n = 2$ (vòng 6 cạnh)	6%	94%
	$n = 3$ (vòng 7 cạnh)	85%	15%

Như vậy, vòng hemiaxetal bền với vòng 5, 6 cạnh. Sự vòng hóa dễ dàng xảy ra ở điều kiện trung tính. Do đó có thể thực hiện được các phản ứng:

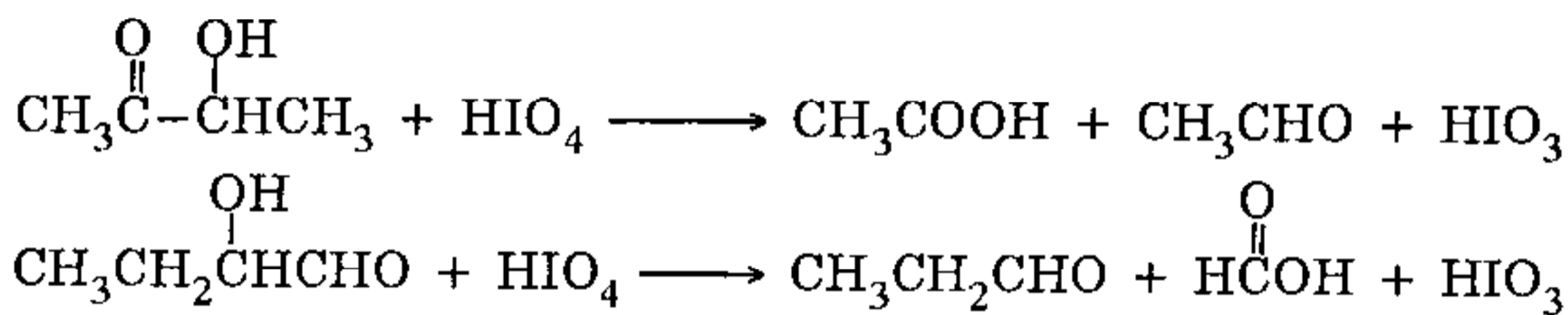


Các hợp chất vòng hemiaxetal hay hemixetal cũng có khả năng tham gia với nhiều tác nhân khác:



Ngoài các phản ứng đặc trưng cho tương tác của cả hai nhóm chức hoặc ảnh hưởng của hai nhóm chức với nhau, còn có những phản ứng thông thường của mỗi nhóm chức riêng như oxi hóa, khử, tác dụng với hợp chất chứa nitơ,...

Phản ứng điển hình của α -hydroxyandehit hay hidroxyxeton là phản ứng phân cắt mạch carbon bằng HIO_4 .



15.2. HIDRATCACBON

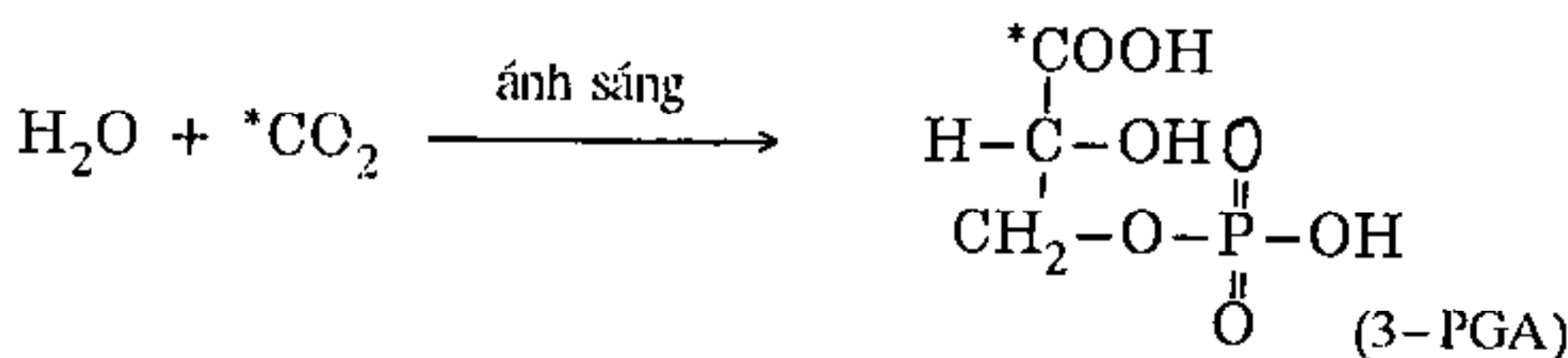
Hidratcacbon hay gluxit là loại hợp chất thiên nhiên được tổng hợp từ thực vật bằng con đường quang hợp:

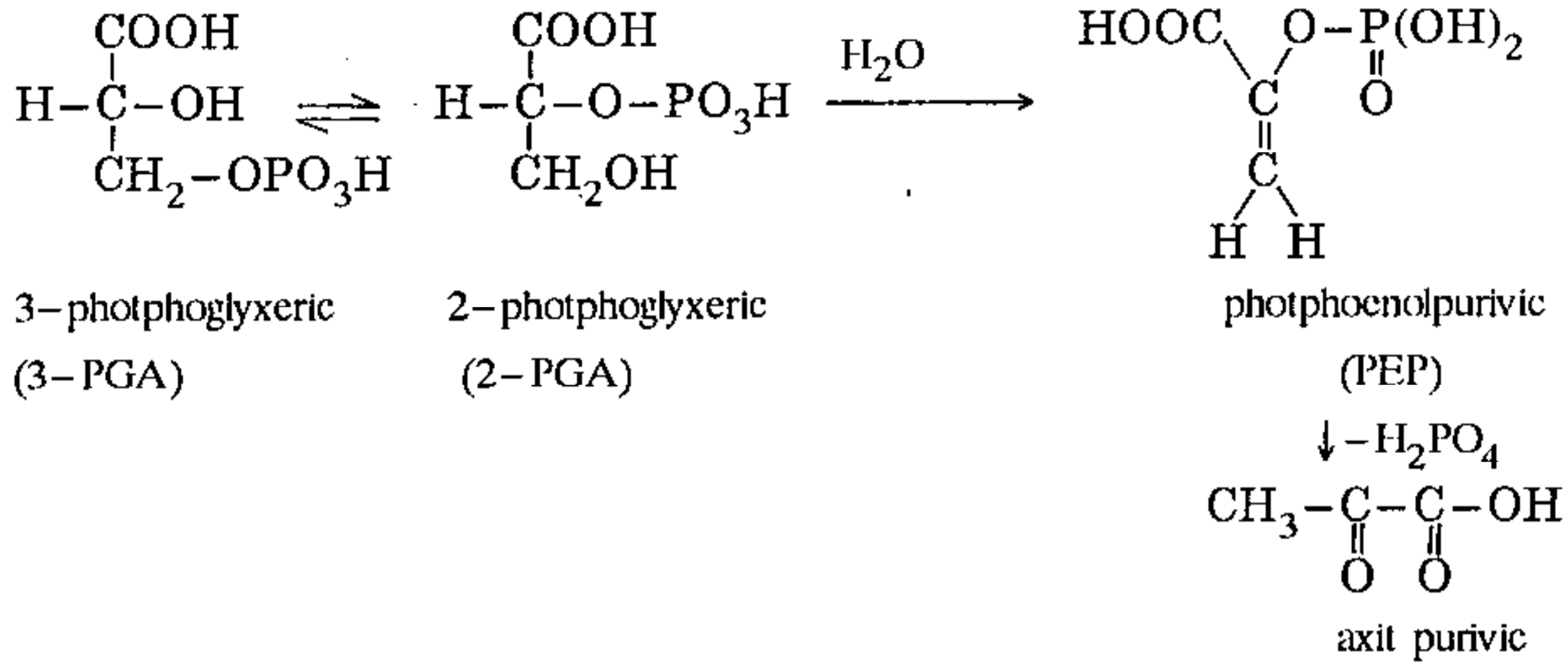


Công thức tổng quát trên có thể viết là $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ như là dạng hidrat của cacbon, do đó có tên là hidratcacbon (cacbohidrat)

Quá trình quang hợp là một quá trình rất phức tạp, được xúc tác bằng các sắc tố xanh chlorophyl và các enzym khác nhau với năng lượng của ánh sáng mặt trời.

Khi cây cối hấp thụ CO_2 , con đường quang hợp tạo nên sản phẩm đầu tiên là axit 3-phosphoglyxeric (3-PGA) rồi đồng phân hóa, oxi hóa và khử đến sản phẩm axit purivic:





Các hợp chất 3-PGA, 2-PGA, PEP và axit pyruvic là những hợp chất ban đầu cho quá trình trao đổi chất để hình thành glucit, tecpen, tecpenoit đã trình bày ở phần tecpen và tecpenoit.

Hợp chất đơn giản nhất của glucit hay hidratcacbon là các chất đường, gọi là các saccarit. Danh từ hidratcacbon xuất phát từ công thức của các hợp chất này tương ứng với dạng hidrat của cacbon, nhưng chỉ đúng với các chất đơn giản, còn các chất phức tạp hơn có nhiều sai lệch, còn danh từ glucit chỉ chung cho những hợp chất đường hay giống chất đường. Danh từ saccarit chỉ những chất đường hay giống các chất đường phân loại như sau.

Saccarit đơn giản nhất, không thể thủy phân thành những phân tử nhỏ hơn, gọi là moncsaccarit, chẳng hạn như glucozơ, fructozơ,... là đơn vị nhỏ nhất của glucit.

Những saccarit phân ly ra hai monosaccarit gọi là disaccarit, ba gọi là trisaccarit, và nhiều gọi là polysaccarit. Những saccarit khi thủy phân cho 8-10 monosaccarit gọi là các oligosaccarit, cho nhiều hơn, có thể đến 1000-3000 đơn vị monosaccarit thuộc loại polysaccarit.

Các saccarit chỉ gồm một loại monosaccarit gọi là homosaccarit (saccarit đồng loại), còn gồm nhiều loại khác nhau hay có các hợp chất không phải là saccarit gọi là heterosaccarit (saccarit dị loại).

Các monosaccarit còn gọi là 'ozơ' nên ozơ được dùng làm tiếp vĩ ngữ chỉ cho các chất đường phụ thuộc vào số cacbon. Nếu một saccarit có hai cacbon gọi là biozơ, ba cacbon là triozơ, bốn cacbon là tetrozơ, năm cacbon là pentozơ, sáu cacbon là hexozơ.

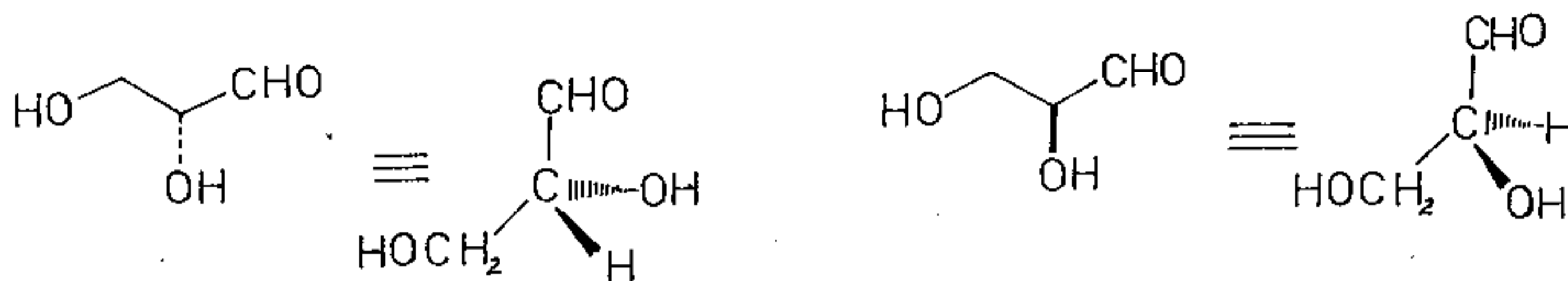
Về mặt nhóm chức, saccarit gồm hai loại: hidroxyandehit và hidroxyxeton. Saccarit là hidroxyandehit có nhóm andehit nên gọi là andozơ, còn hidroxyxeton có nhóm xeton nên gọi là xetozơ. Trong tự nhiên thường gặp những andozơ và xetozơ có 5 và 6 cacbon, gọi là andopentozơ và andohexozơ cũng như xetopentozơ và xetohexozơ.

15.2.1. Monosaccarit

Các monosaccarit là những chất đường đơn giản nhất, chủ yếu là các andohexozơ và xetohexozơ.

1. Cấu hình dạng hở của monosaccarit

Polyhidroxyandehit đơn giản nhất là 2,3-dihidroxypropanal hay glyxerandehit thuộc loại triozơ. Phân tử có một trung tâm bất đối nên có hai enantiome:

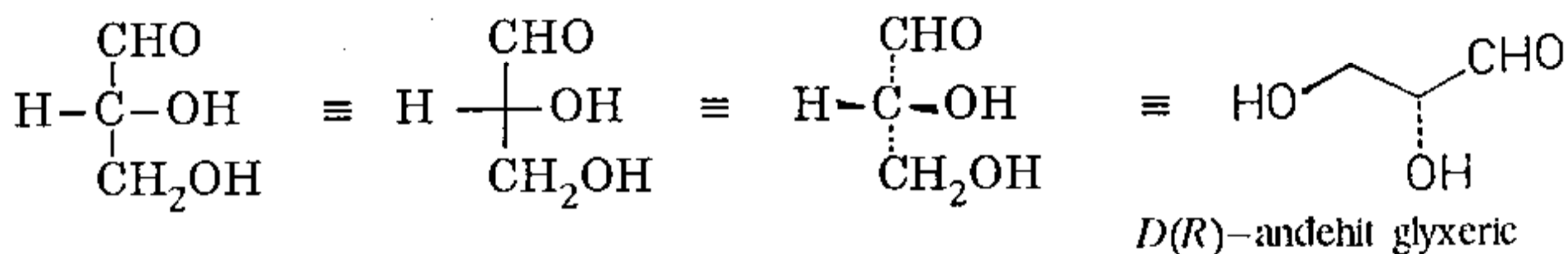


D-(+)-glyxerandehit
 (*R*)-glyxerandehit
 $[\alpha] = +8,7^{\circ}$

L-(-)-glyxerandehit
 (*S*)-glyxerandehit
 $[\alpha] = -8,7^{\circ}$

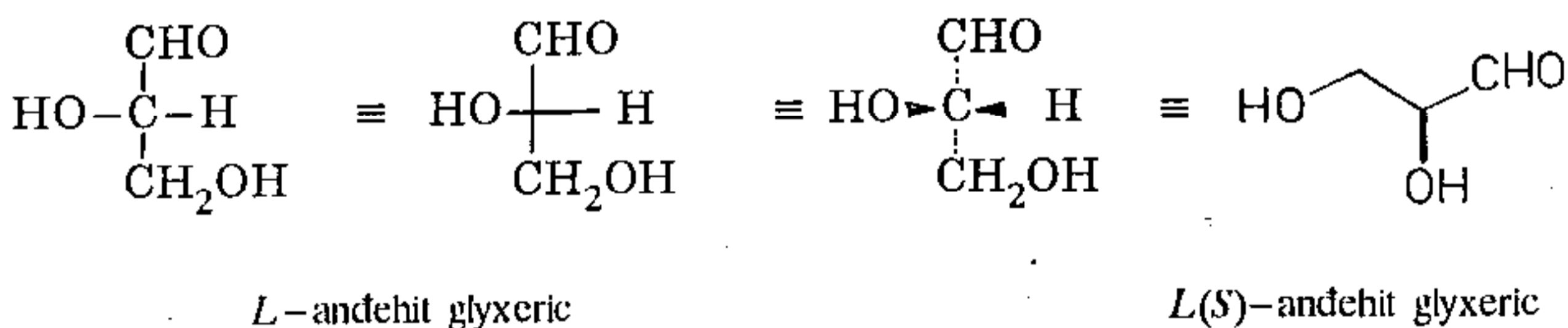
Cấu hình tương đối *D* và cấu hình tuyệt đối (*R*) là enantiome dextrozơ hay dextrorotary (quay phải) và ngược lại cấu hình tương đối *L* và cấu hình tuyệt đối (*S*) là enantiome levulozơ (quay trái).

Cấu trúc thường gặp biểu diễn bằng công thức chiếu Fischer :

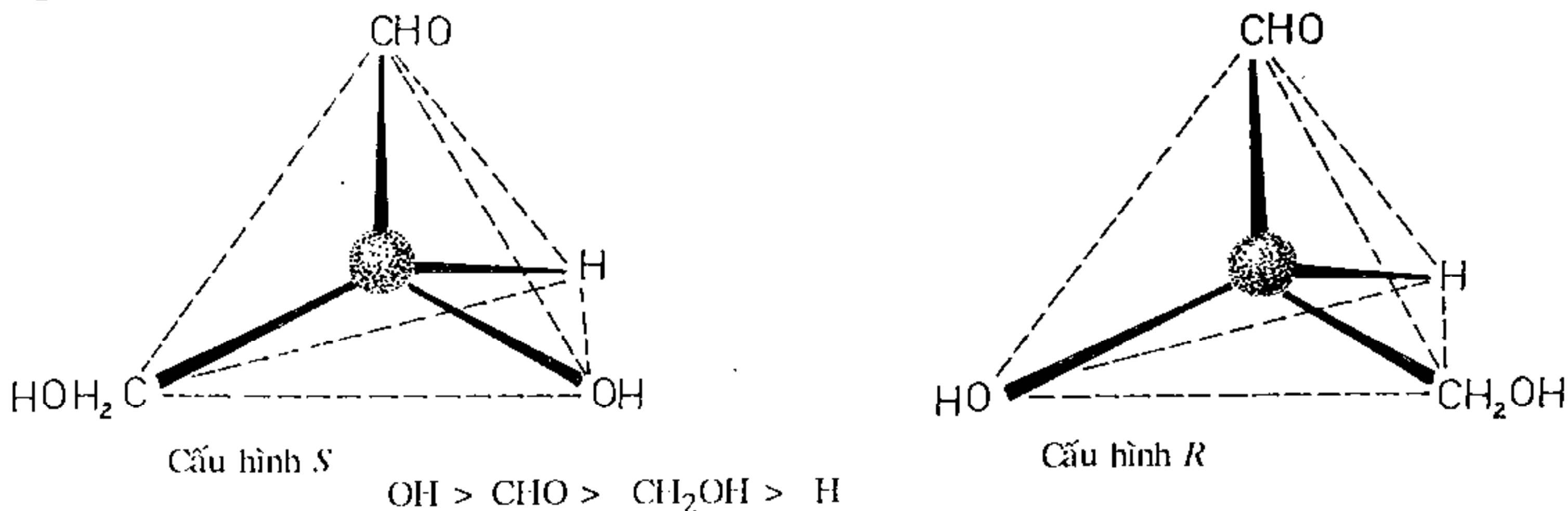


Trong công thức chiếu Fischer, *D*-glyxerandehit có nhóm chức OH ở về bên phải trục cacbon, vừa là biểu hiện cấu hình tương đối của cacbon bất đối, vừa là đặc trưng cho dãy hợp chất đường. Những chất đường nào có cấu hình cacbon bất đối ở xa nhất đối với nhóm cacbonyl, giống cấu hình của cacbon bất đối của *D*-andehitglyxeric là có cấu hình thuộc dãy *D*.

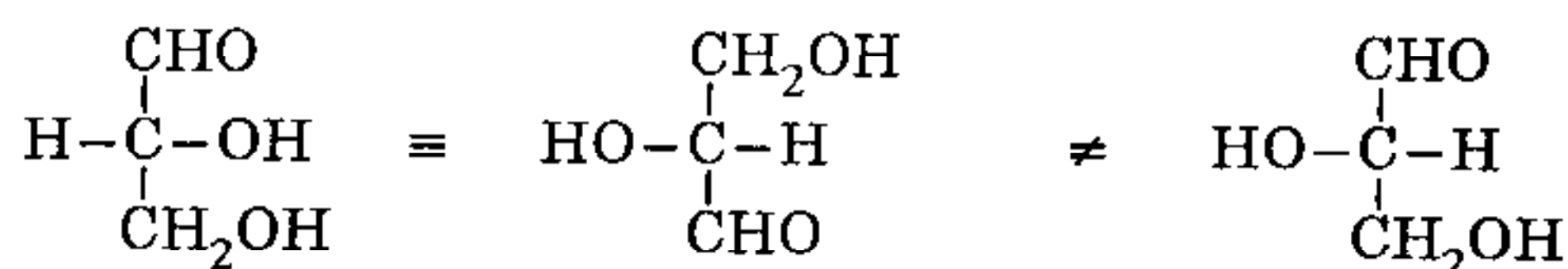
Cấu hình tương đối *L*-và tuyệt đối (*S*) - cũng được biểu diễn tương tự:



D-và *L*-andehitglyxeric là hai enantiome hay là hai đối quang của nhau có cấu hình tương đối hay tuyệt đối ngược nhau:



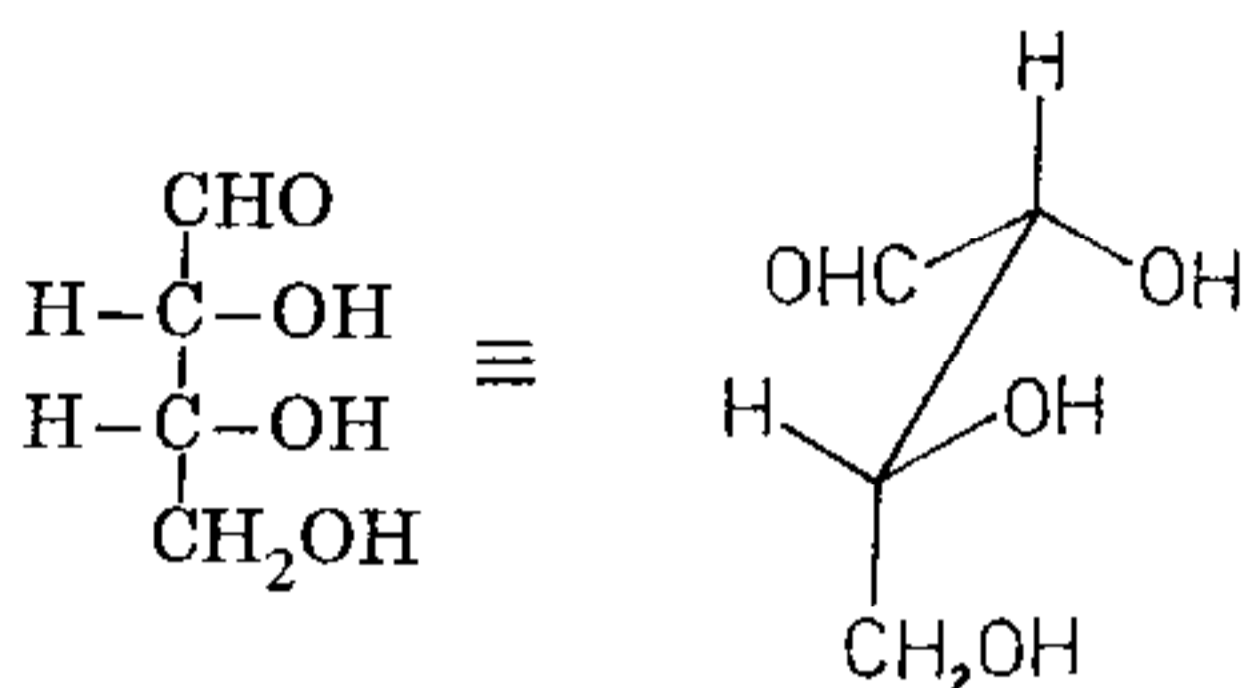
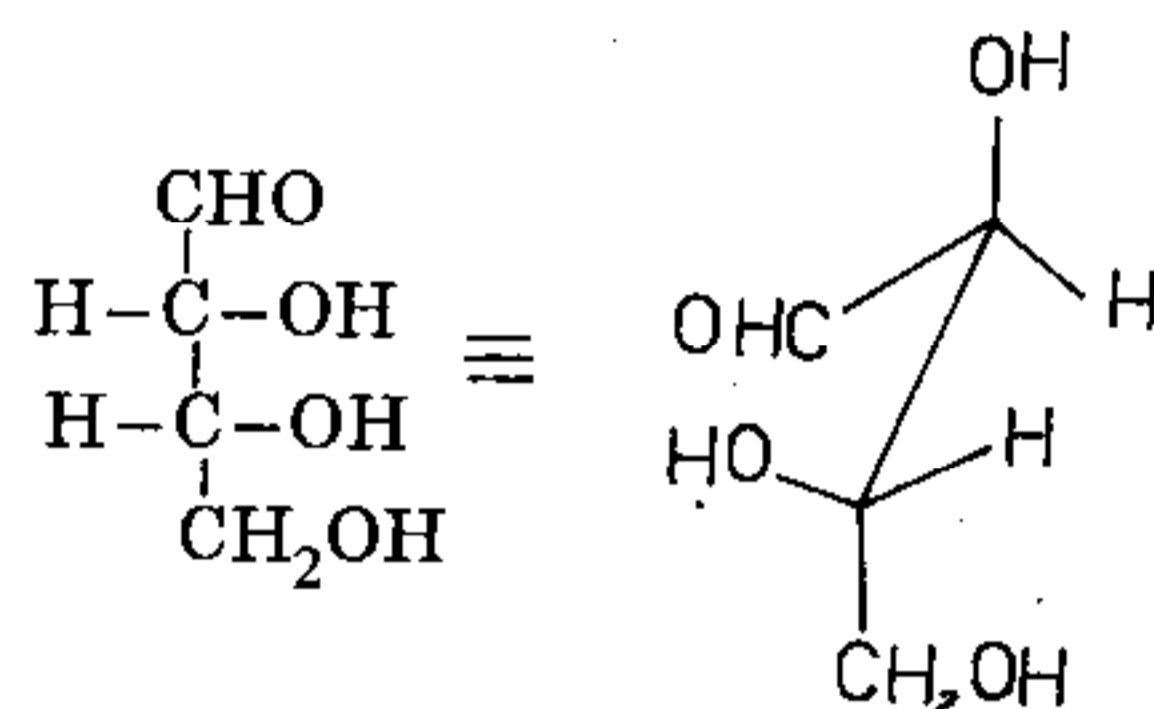
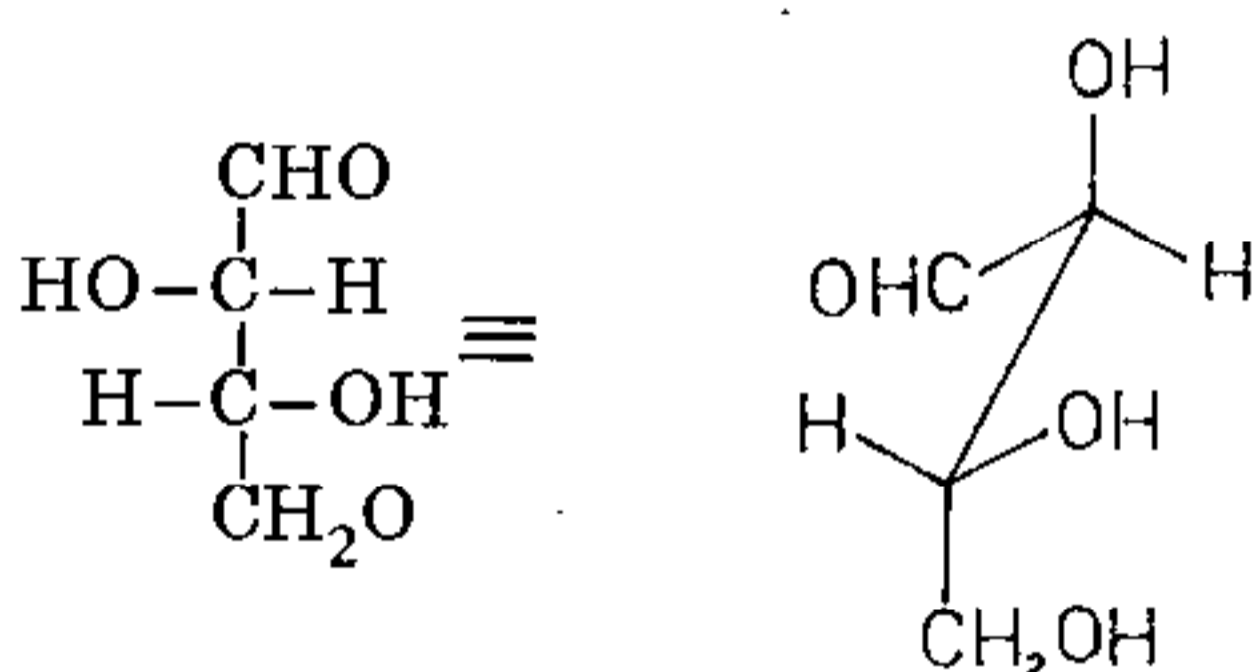
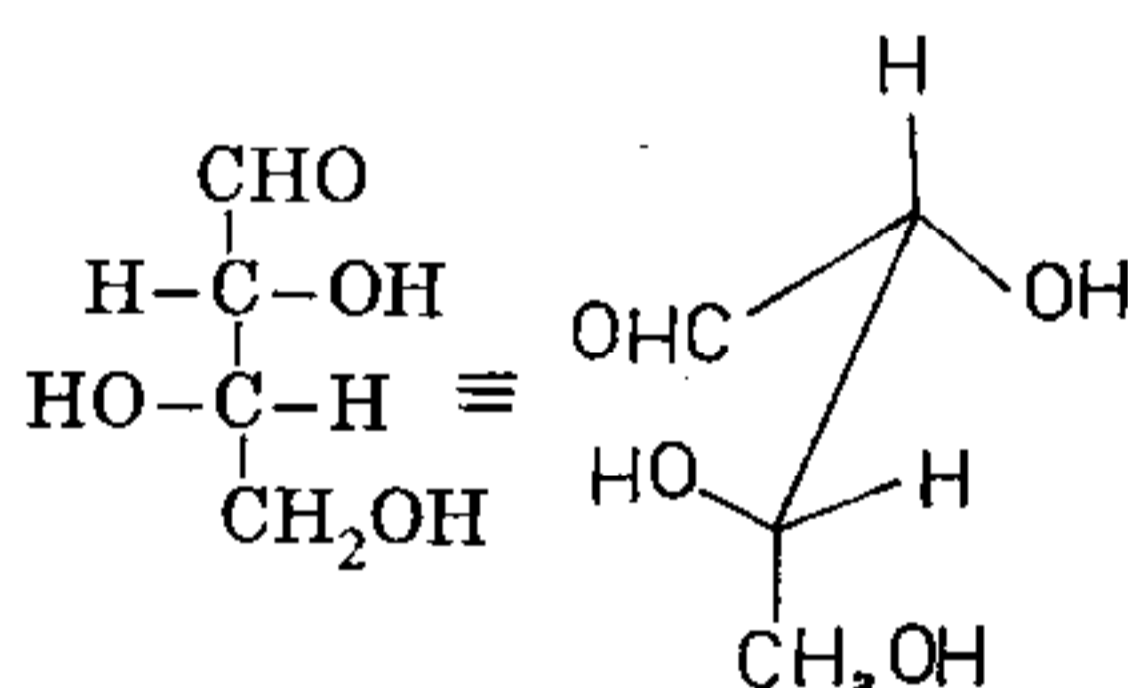
Nếu thay đổi vị trí nhóm chức trong công thức chiếu Fisher sẽ cho công thức khác nhau:



quay 180°

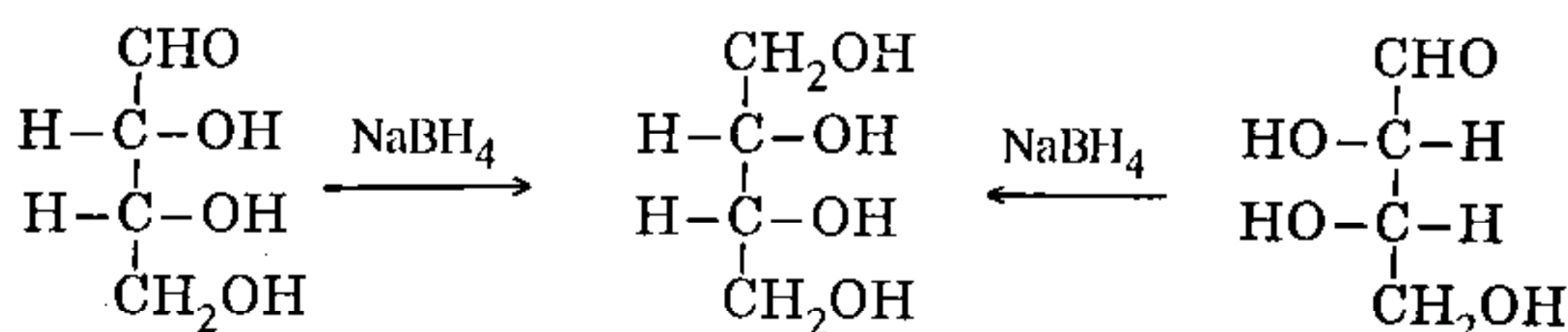
thay đổi vị trí 2 nhóm chức

Hợp chất có hai trung tâm bất đối là 2,3,4-trihydroxybutanal thuộc loại andotetrozơ có bốn enantiome:

*D*-erytrozơ(2*R*, 3*R*)-erytrozơ*L*-erytrozơ(2*S*, 3*S*)-erytrozơ*D*-treozơ(2*R*, 3*S*)-treozơ*L*-treozơ(2*S*, 3*R*)-treozơ

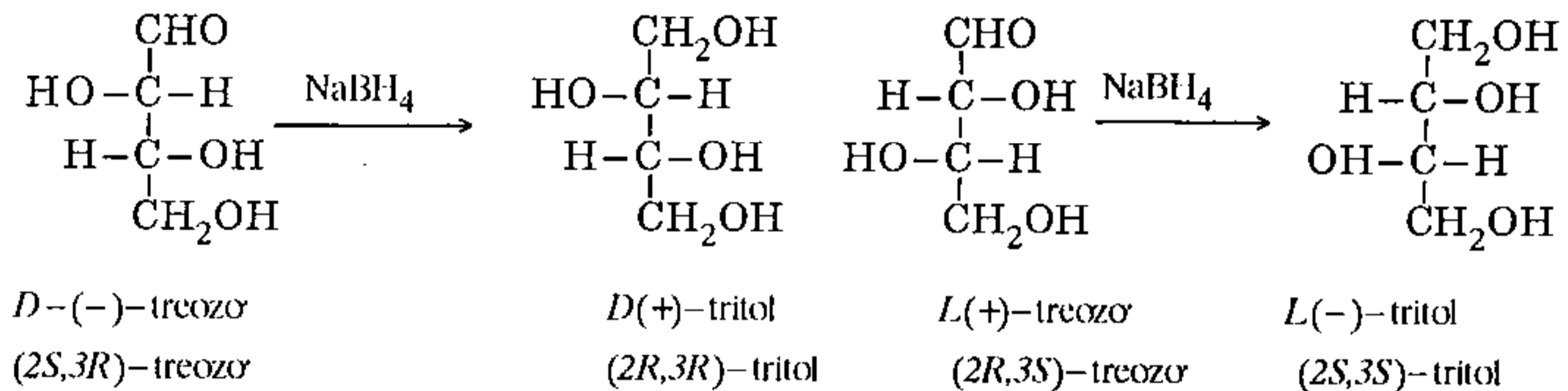
Trong công thức chiếu Fischer, cấu hình *D*-erytrozơ, có cấu hình tuyệt đối (2*R*, 3*R*), tương ứng với cấu dạng che khuất của hai nhóm OH ở hai trung tâm chiral, có cấu hình *erythro*. Danh pháp *erythro* này cũng dùng cho những đồng phân có hai nhóm chức ở hai trung tâm chiral liền nhau ở cùng một phía đối với trục cacbon-cacbon trong công thức chiếu Fischer hay ở vị trí che khuất nhau trong công thức phối cảnh hay Newman.

Nếu khử *D*-(-)- và *L*-(+)-erytrozơ hoạt động quang học sẽ thành hợp chất erytritol không hoạt động quang học, gọi là đồng phân *meso*, tuy vẫn có hai trung tâm chiral với cấu hình tuyệt đối (*R*, *S*) hay (*S*, *R*):

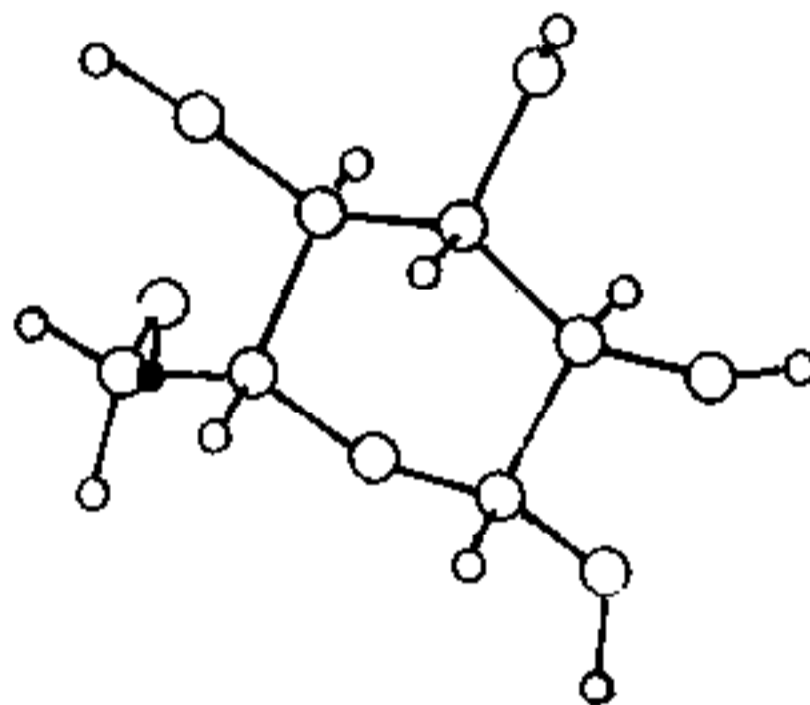
*D*-(-)-erytrozơerytritol
(*meso*)*L*-(+)-erytrozơ

Cấu hình *D*- và *L*-treozơ và cấu hình tuyệt đối (*2S,3R*) và (*2R,3S*) trong công thức chiếu Fischer có hai nhóm OH ở hai phía khác nhau của trục cacbon-cacbon, có cấu hình thuộc loại *threo*. Danh pháp *threo* cũng dùng cho những hợp chất có hai nhóm chức ở hai trung tâm chiral liền nhau ở khác phía nhau đối với trục cacbon trong công thức Fischer hay không che khuất nhau trong công thức phối cảnh hay Newman.

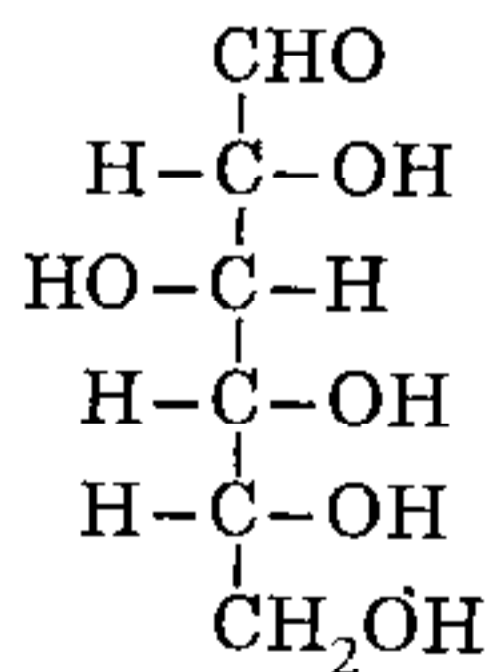
Khi khử hợp chất *D*-(-)- và *L*-(+)- treozơ hoạt động quang học sẽ thành hợp chất hoạt động quang học có cấu hình tuyệt đối (*R,R*) hay (*S,S*):



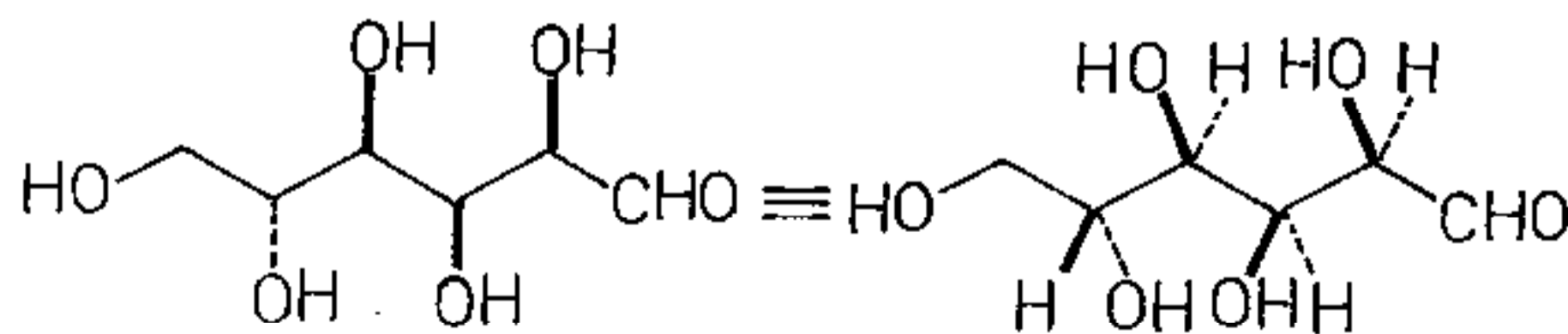
Andohexozơ có $4C^*$ hay 4 trung tâm chiral có 16 đồng phân: 8 đồng phân *D* và 8 đồng phân *L* như ở bảng 15.1, mà phổ biến nhất là glucozơ và mannozơ. Trong tự nhiên chỉ gặp các đồng phân dãy *D*.



Hình 15.1. Cấu trúc lập thể của β -*D*-glucozơ.



D (+)-glucozơ

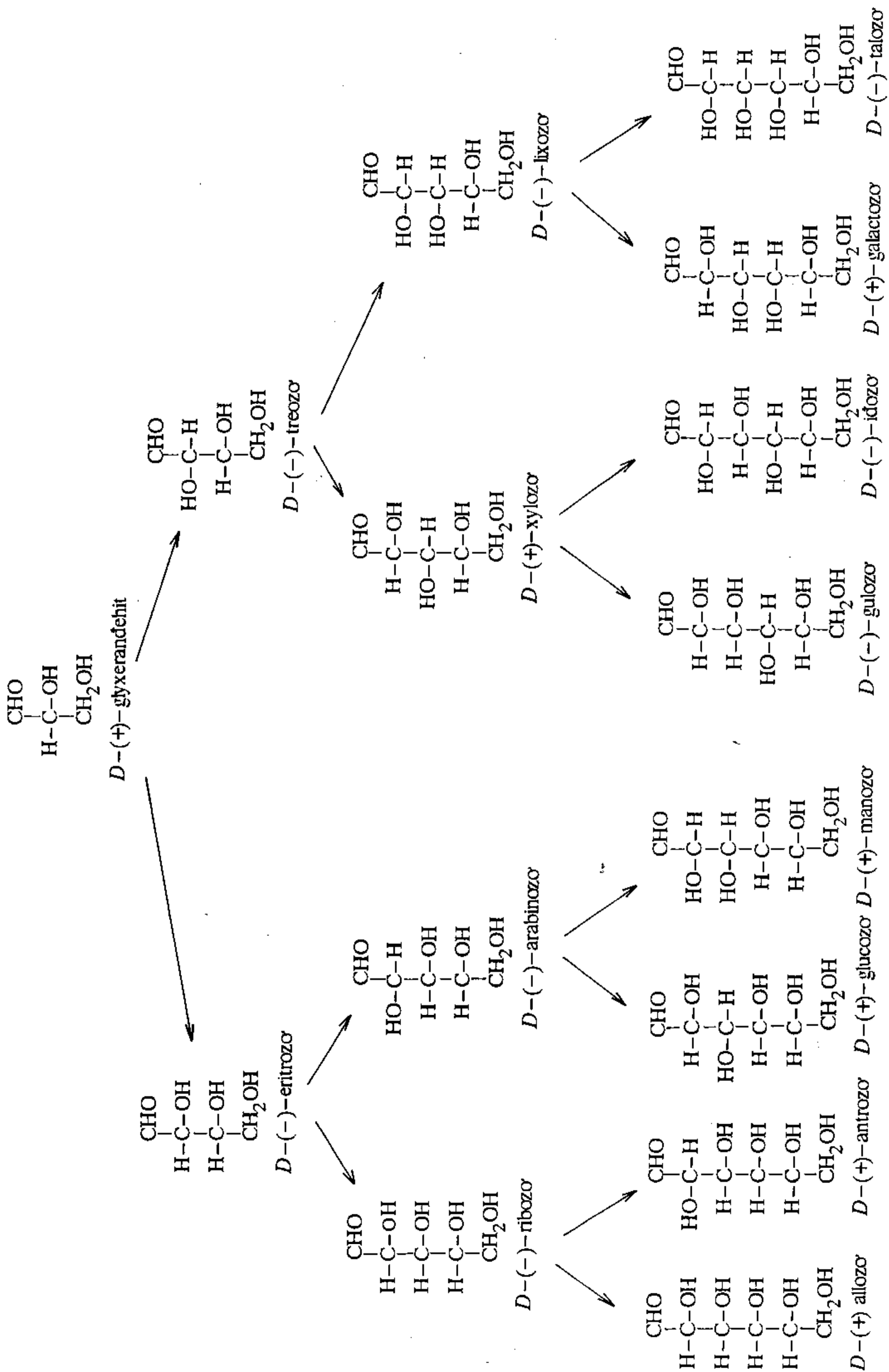


D-(+)-glucozơ

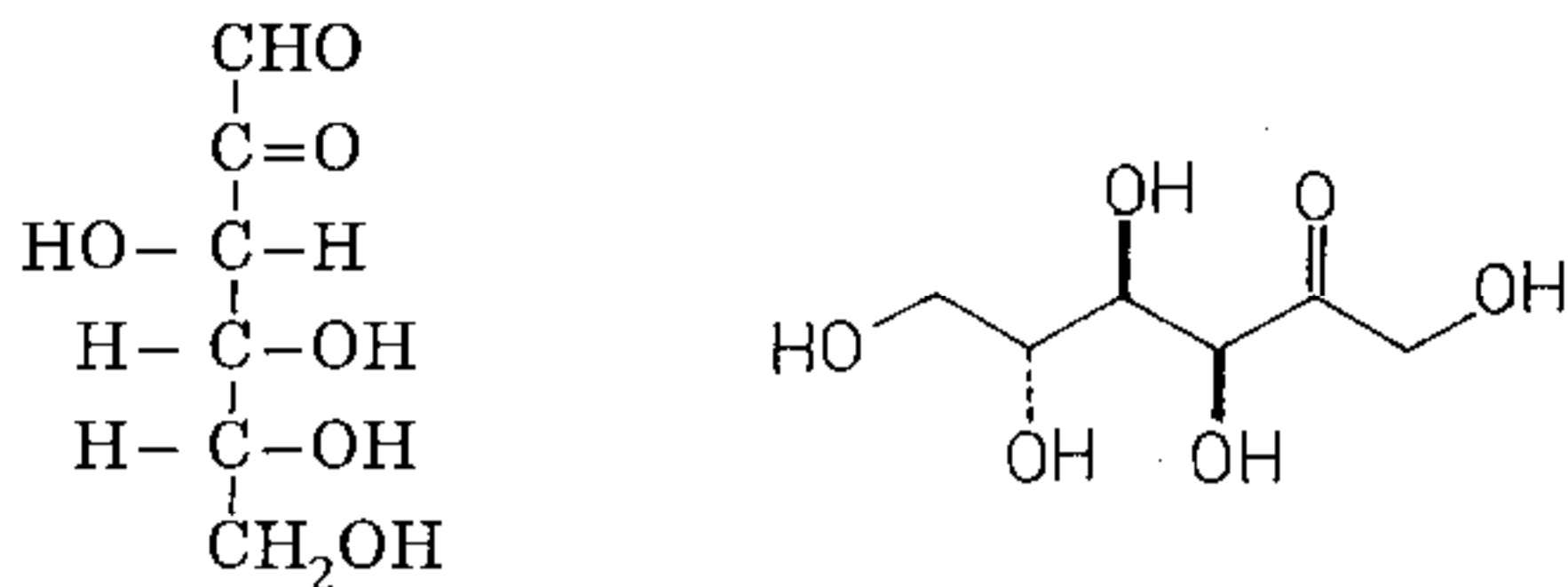
(*2R,3S,4R,5R*)-2,3,4,5,6-pentahidroxyhexanal

Như vậy, glucozơ là một đồng phân của andohexozơ có sự phân bố xác định của các nhóm thế ở C_2 , C_3 , C_4 , C_5 mà mỗi cacbon có một cấu hình tuyệt đối xác định, chỉ có cấu hình ở C_5 , trung tâm xa nhất đối với nhóm CHO, được dùng chỉ cấu hình tương đối của dãy *D*.

Bảng 15.1. Các đồng phân của dãy D-andozơ



Các xetohexozơ chỉ có ba trung tâm chiral nên có 8 đồng phân gồm 4*D* và 4*L* theo lý thuyết (fructozơ, pxicozơ, socozơ, tagalozơ), song thực tế chỉ gặp một đồng phân gọi là fructozơ:



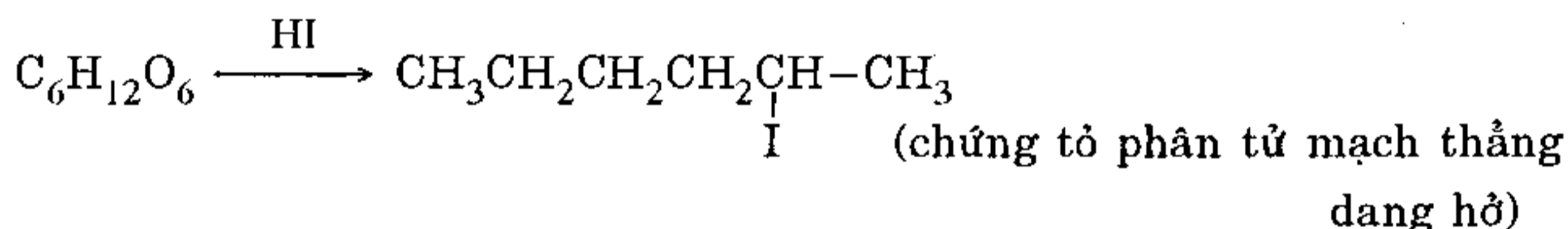
D-(-)-fructozơ

(3*S*,4*R*,5*R*)-1,3,4,5,6,-pentahidroxy-2-hexanon

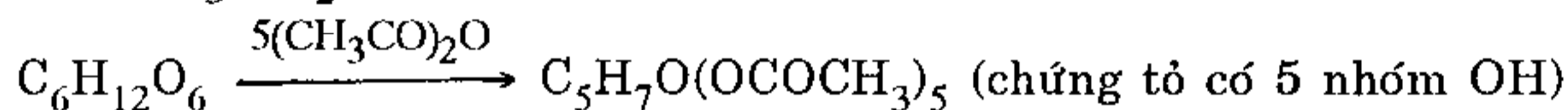
Fructozơ cũng thuộc dãy *D* do C₅ có nhóm OH ở bên phải trục với cấu hình *D*, song fructozơ, khác với glucozơ, có góc quay cực âm. Như vậy, góc quay cực không phụ thuộc vào cấu hình của phân tử nên phải xác định bằng thực nghiệm.

Để xác định cấu trúc của một andohexozơ, cần thực hiện một chuỗi các phản ứng sau:

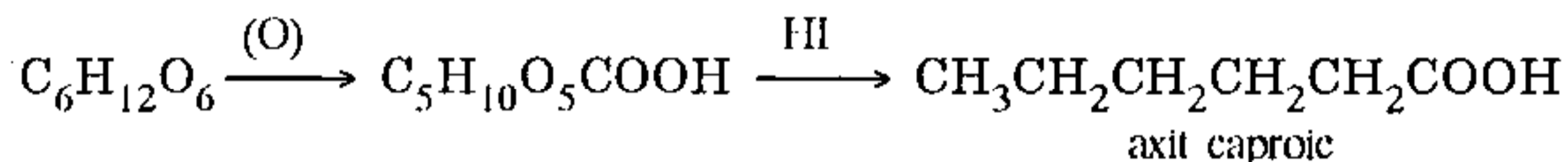
1- Khử bằng HI:



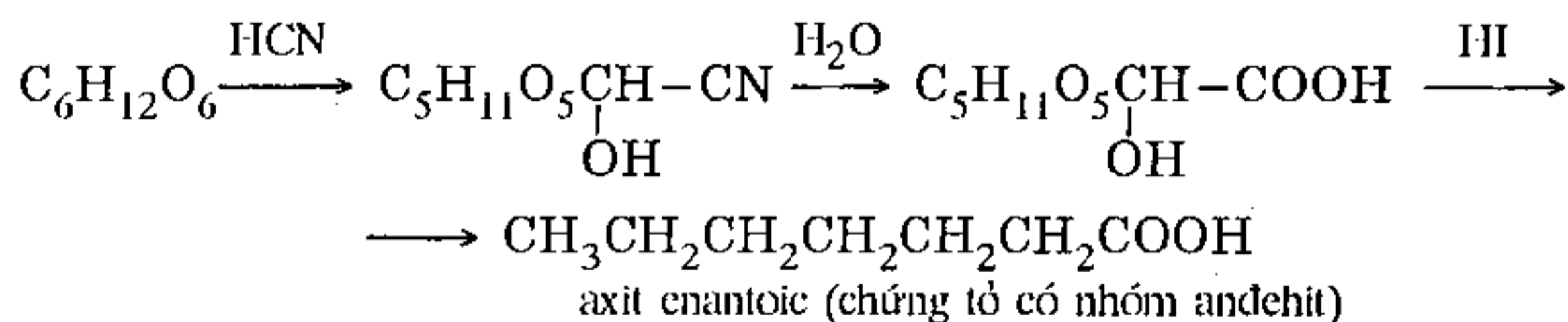
2- Tác dụng với (CH₃CO)₂O:



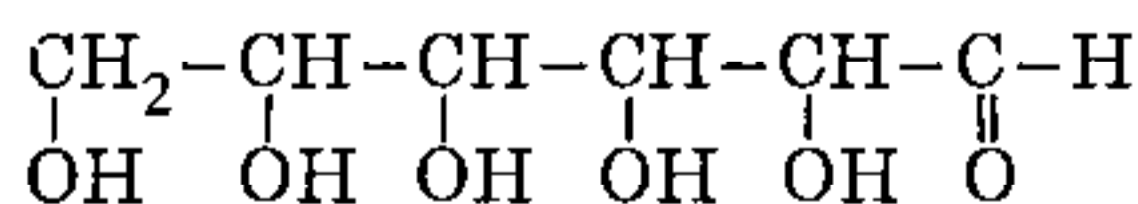
3- Oxi hóa và khử:



4- Tác dụng với HCN:



Kết quả của các phản ứng trên cho thấy, andohexozơ là pentahidroxyandehit, có công thức chung là C₆H₁₂O₆, có phản ứng đặc trưng của một nhóm andehit và phản ứng đặc trưng của 5 nhóm OH, do đó công thức phân tử dạng mạch hở là:

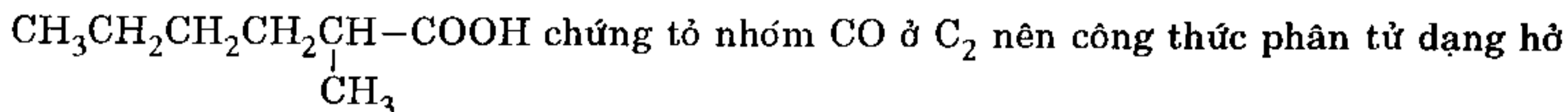


Công thức dạng hở của andohexozơ có bốn trung tâm bất đối hay trung tâm chiral nên có sự phân bố khác nhau của các nhóm thế H và OH đối với mạch cacbon, nghĩa là mỗi trung tâm cacbon có cấu hình tương đối *D* hoặc *L* hay có cấu hình tuyệt đối *R* hoặc *S*. Andohexozơ có 2⁴ đồng phân quang học hay 8 cặp enantiome, hai dãy *D* và *L*. Các đồng phân trong mỗi dãy đều có tên riêng như trong bảng 15.1: *D*-allozơ, *D*-antrozơ, *D*-glucozơ, *D*-mannozơ, *D*-gulozơ, *D*-idozơ, *D*-galactozơ và *D*-talozơ, và cũng có 8

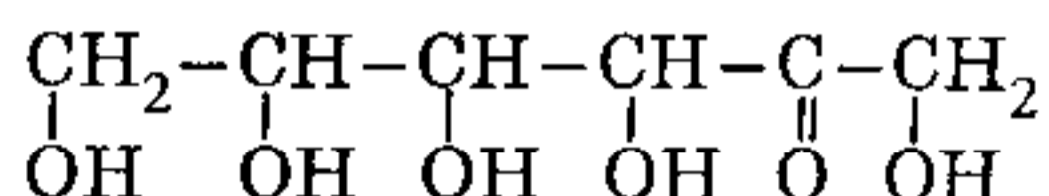
enantiome tương ứng là dãy *L*.

Mỗi chất trên có một cấu trúc không gian xác định mà có thể biểu diễn dưới dạng công thức Fischer hay phối cảnh, như công thức của glucozơ ở trên.

Đối với cấu trúc của xetohexozơ xác định tương tự, chỉ khác là khi cộng HCN, thủy phân và khử thu được axit 2-methylcaproic:



của xetohexozơ là :



Một xetohexozơ có 3 trung tâm chiral, có 2^3 đồng phân quang học, trong đó fructozơ đã gặp trong tự nhiên và có công thức như trên.

Công thức dạng hở không giải đáp được một số thực nghiệm như sau:

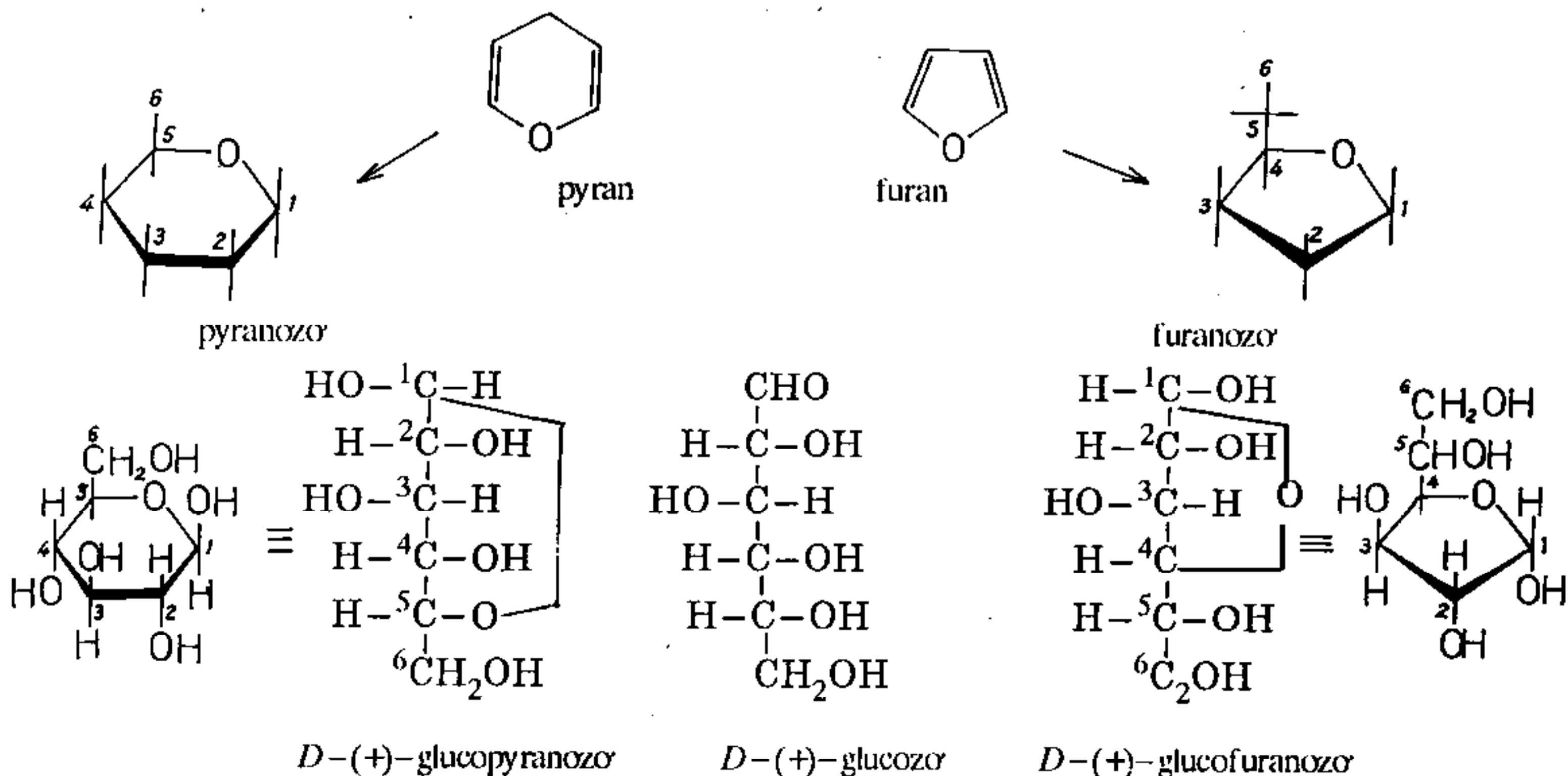
- Nhóm andehit không tham gia phản ứng cộng bisunfit.
- Có sự thay đổi năng suất quay cực của dung dịch andohexozơ với thời gian.
- Có khả năng tạo hai loại ete có độ bền khác nhau trong dung dịch.

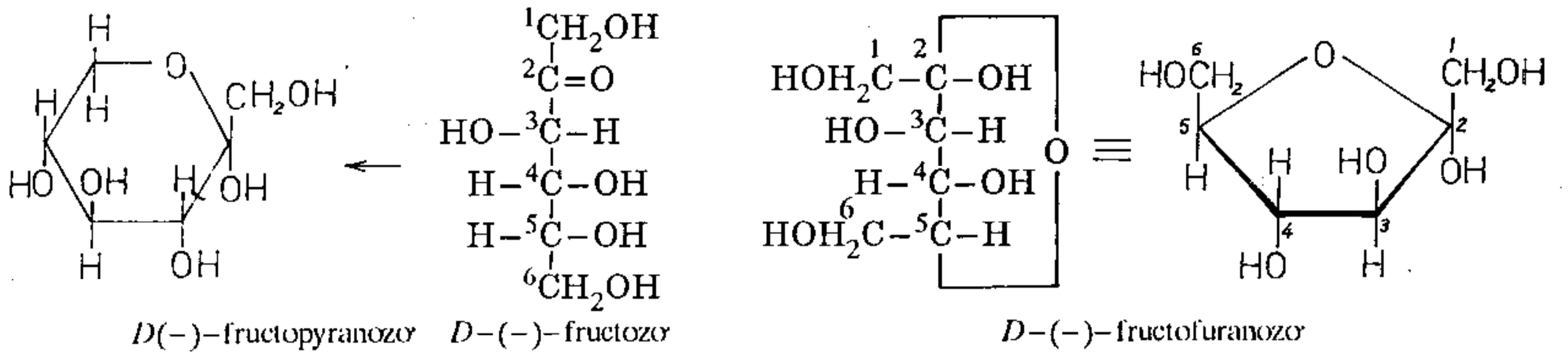
Thực tế, các hydratecacbon chỉ tồn tại ở dạng hở với một lượng nhỏ trong dung dịch mà chủ yếu tồn tại ở dạng mạch vòng.

2. Cấu hình dạng vòng của monosaccarit

Trong phân tử andohexozơ hay xetohexozơ vừa có nhóm hidroxyl, vừa có nhóm cacbonyl nên các nhóm OH có thể tác dụng nội phân tử với nhóm cacbonyl để tạo thành vòng hemiaxetal hay hemixetal.

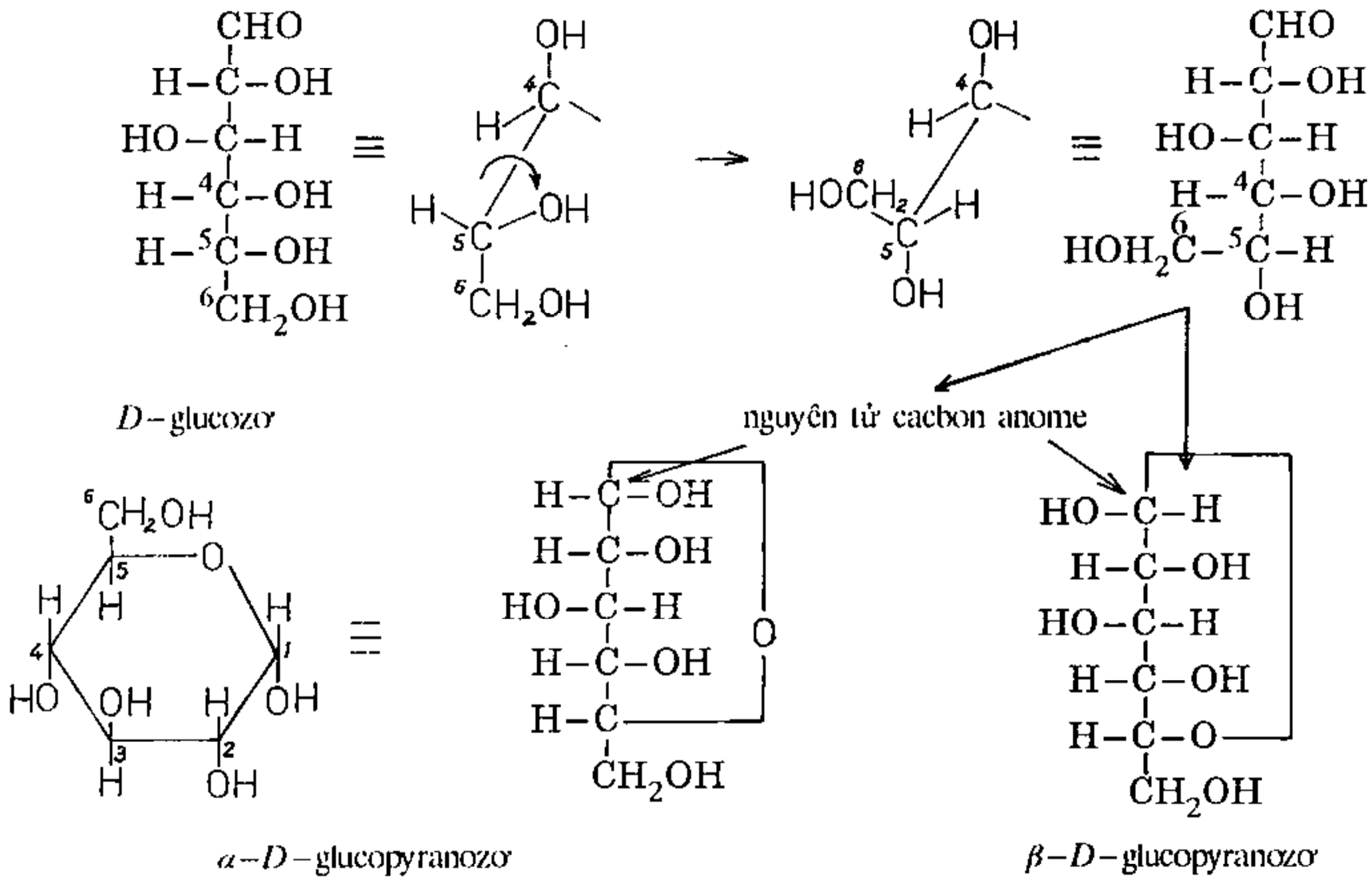
Phản ứng tương tự như phản ứng của ancol với andehit hay xeton để tạo hemiaxetal hay hemixetal mạch hở theo cơ chế A_N , chỉ khác là phản ứng chỉ tạo thành vòng bền 5, 6, 7 cạnh nên chỉ có nhóm OH ở C_4, C_5, C_6 tham gia vòng hóa, trong đó OH ở C_4, C_5 cho xác suất cao hơn để tạo hai dạng vòng:



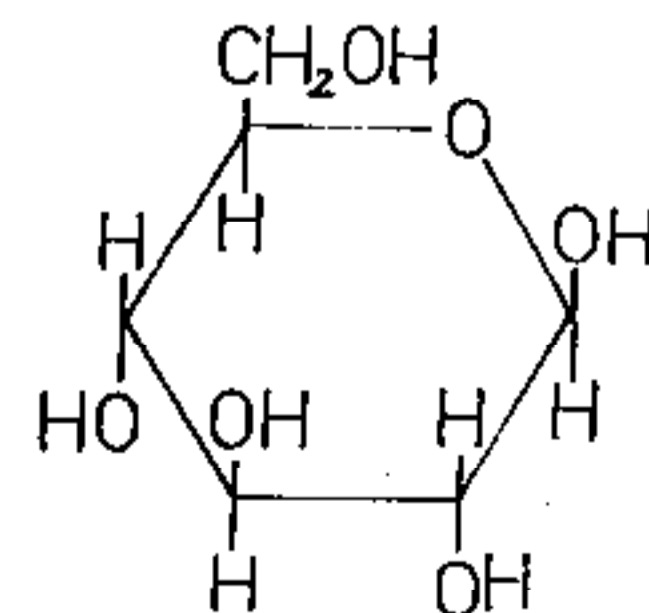


Để biểu diễn công thức dạng vòng, có thể dùng công thức Tollens hay công thức Haworths : công thức Tollens có mặt phẳng vòng nằm trên mặt phẳng đứng, còn công thức Haworths có vòng oxit nằm trên mặt phẳng ngang.

Sự chuyển từ công thức dạng hở sang công thức Tollens và Haworths có thể biểu thị như sau:



III



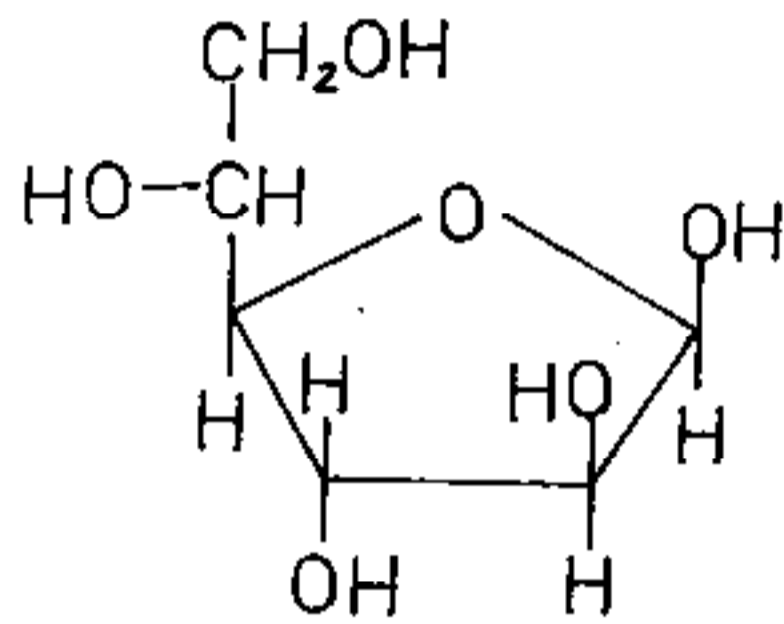
Khi chuyển từ dạng hở sang dạng vòng, C_1 có nhóm OH mới gọi là nhóm OH hemiaxetal, (khác với các OH khác là OH của ancol) và C_1 trở thành carbon bất đối xứng

nên trung tâm chiral mới này cũng có hai cấu hình *D* hay *L* hoặc *R* hay *S*. Hai đồng phân khác nhau về cấu hình ở C_1 (hay nói chung là cacbon có OH hemiaxetal) gọi là đồng phân *anome*, nghĩa là khác nhau về vị trí của OH hemiaxetal.

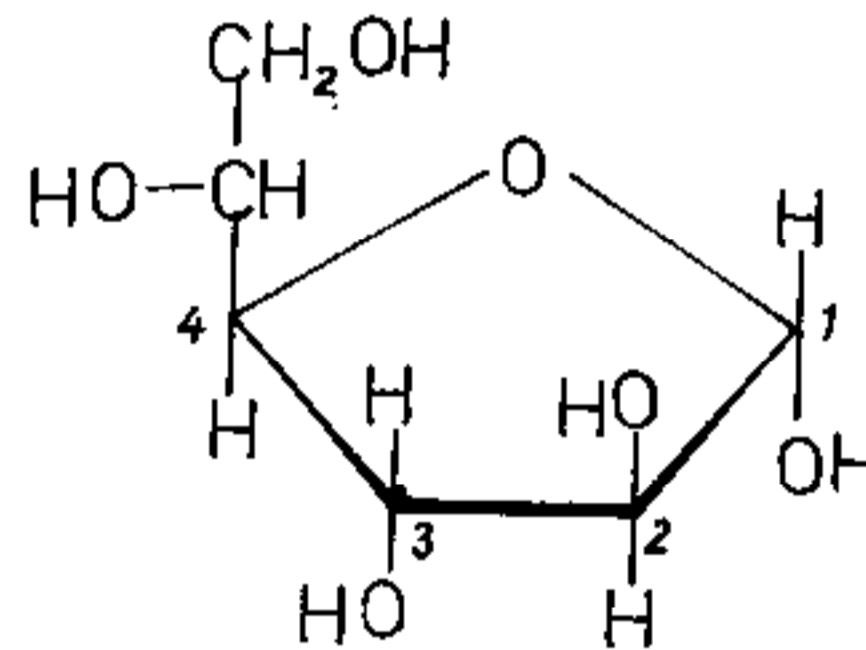
Theo quy ước, công thức Tollens có mặt phẳng đứng với cầu oxi ở phía sau, nên nếu OH hemiaxetal ở bên trái trục cacbon hay mặt phẳng cầu oxi là đồng phân β , còn ở bên phải là đồng phân α .

Công thức Haworths có mặt phẳng vòng nằm ngang với cầu oxi ở phía sau, nên nếu OH hemiaxetal ở dưới mặt phẳng vòng là đồng phân α , và nằm phía trên là đồng phân β . Nói chung, nhóm OH hemiaxetal nằm cùng phía với nhóm CH_2OH đối với mặt phẳng vòng gọi là đồng phân β , còn khác phía nhau là đồng phân α .

Tương tự như vậy với *D*-glucofuranozơ:



β -*D*-glucofuranozơ

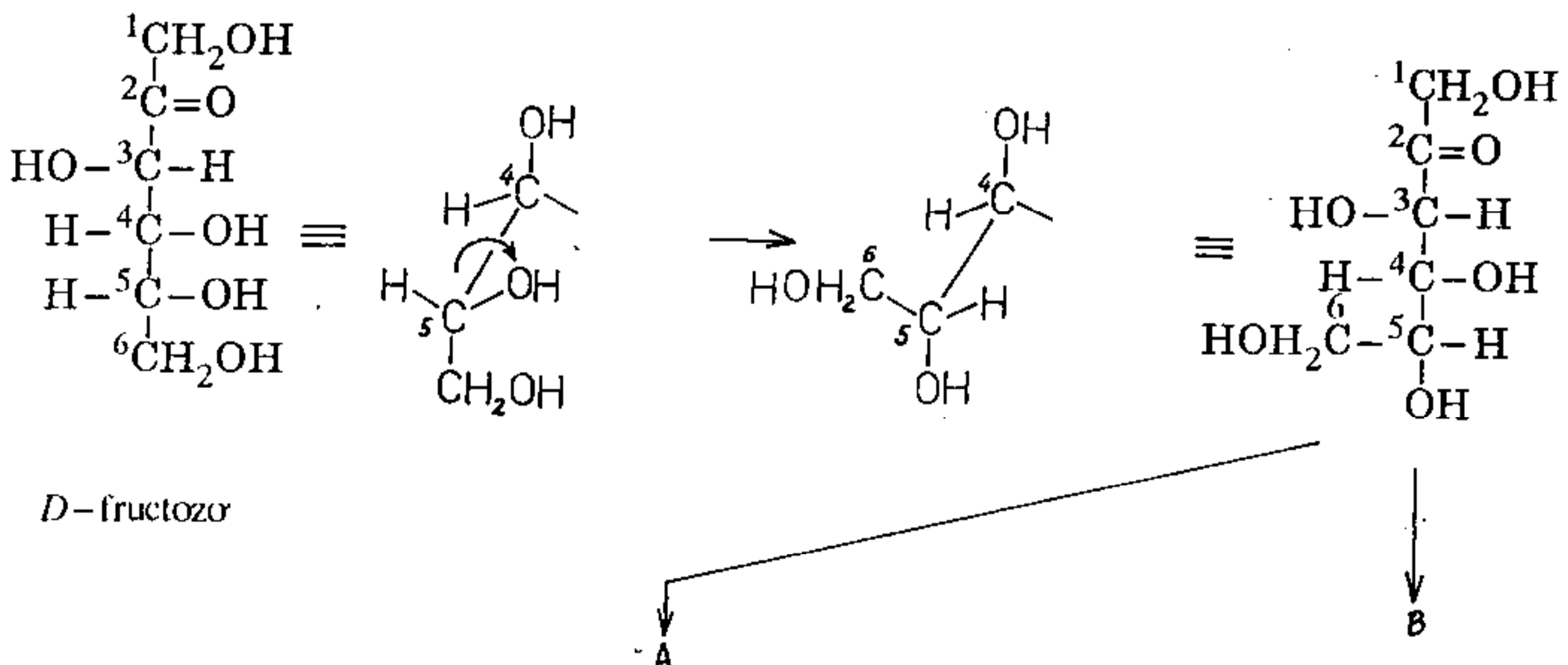


α -*D*-glucofuranozơ

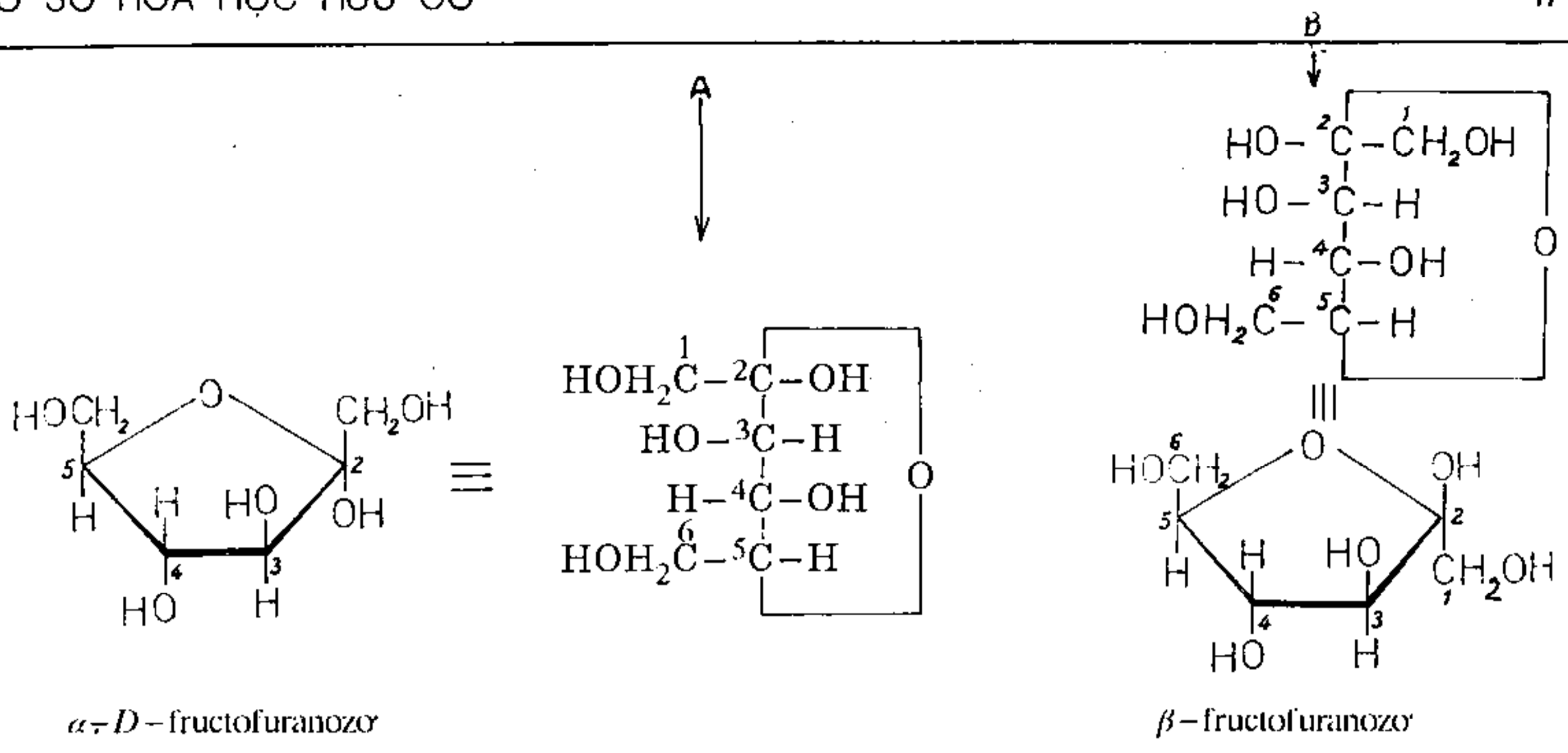
Một andohexozơ ở dạng pyranozơ có $5C^*$ nên có $2^5 = 32$ đồng phân dạng vòng pyranozơ và dạng vòng furanozơ cũng có $5C^*$ nên cũng có $2^5 = 32$ đồng phân dạng vòng furanozơ.

D-glucozơ tồn tại trong tự nhiên chủ yếu ở dạng *D*-glucopyranozơ.

Đối với fructozơ, cũng có *D*-fructopyranozơ và *D*-fructofuranozơ mà phổ biến là *D*-fructofuranozơ:

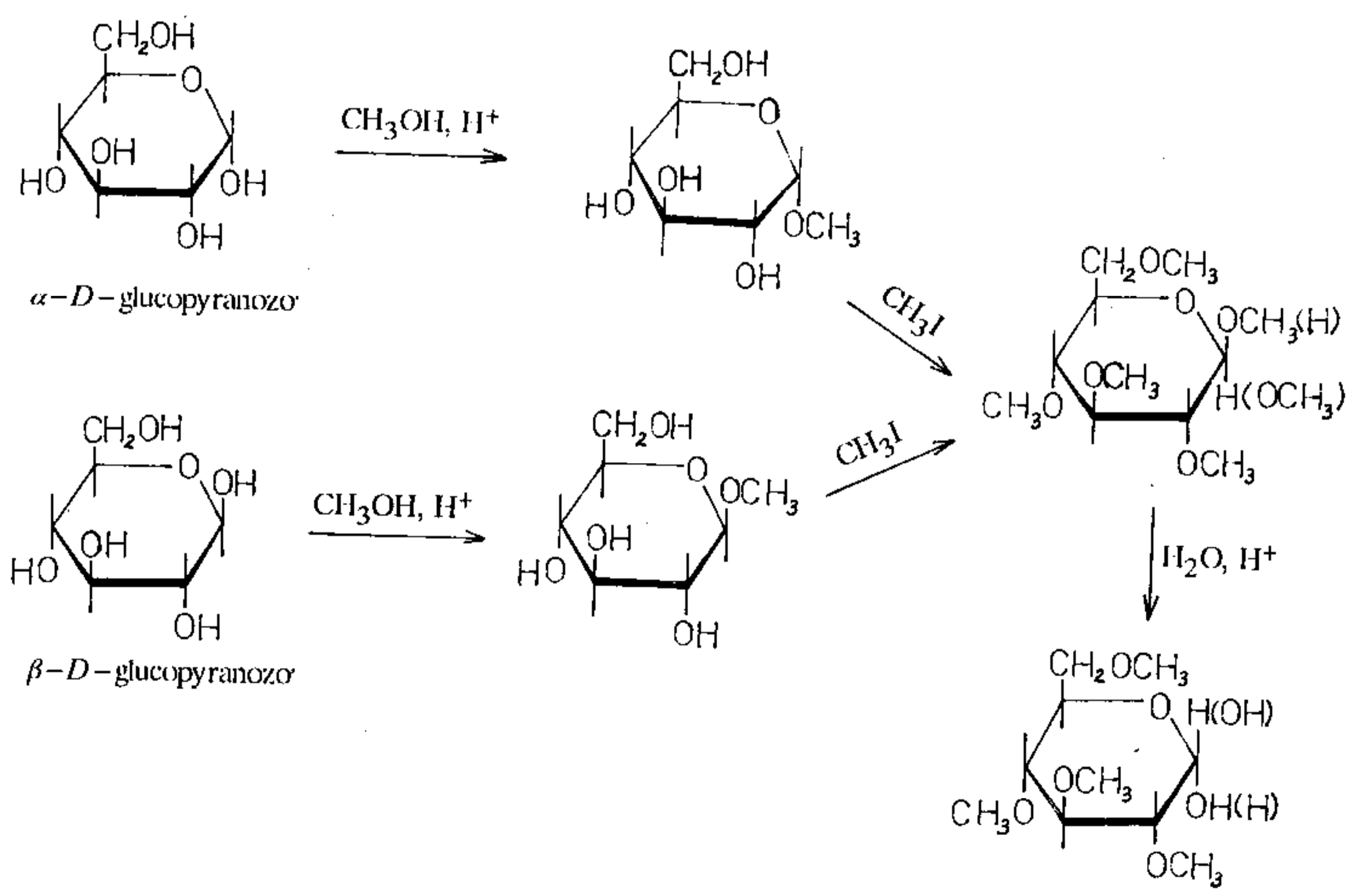


D-fructozơ



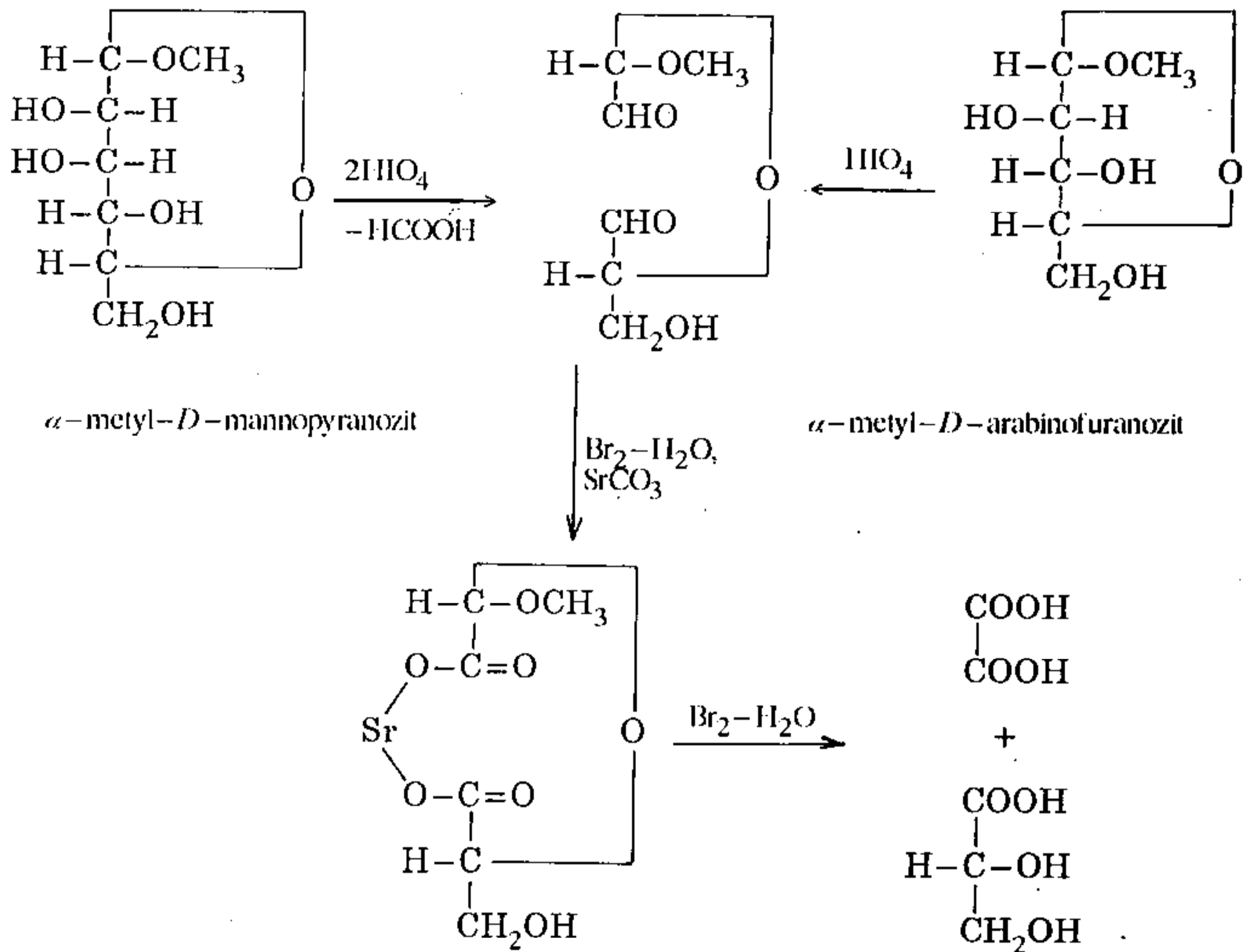
Ở xetohexozơ có C₂ là cacbon bất đối, nên dạng vòng có 4C*, do đó có 16 đồng phân dạng vòng furanozơ và 16 đồng phân dạng vòng pyranozơ.

Sự khác nhau về cấu trúc dạng hở và vòng là sự xuất hiện của OH hemiaxetal có tính chất đặc trưng: OH hemiaxetal rất linh động, dễ tham gia vào phản ứng ete hóa nhưng ete này lại kém bền hơn ete thường nên dễ bị thủy phân.



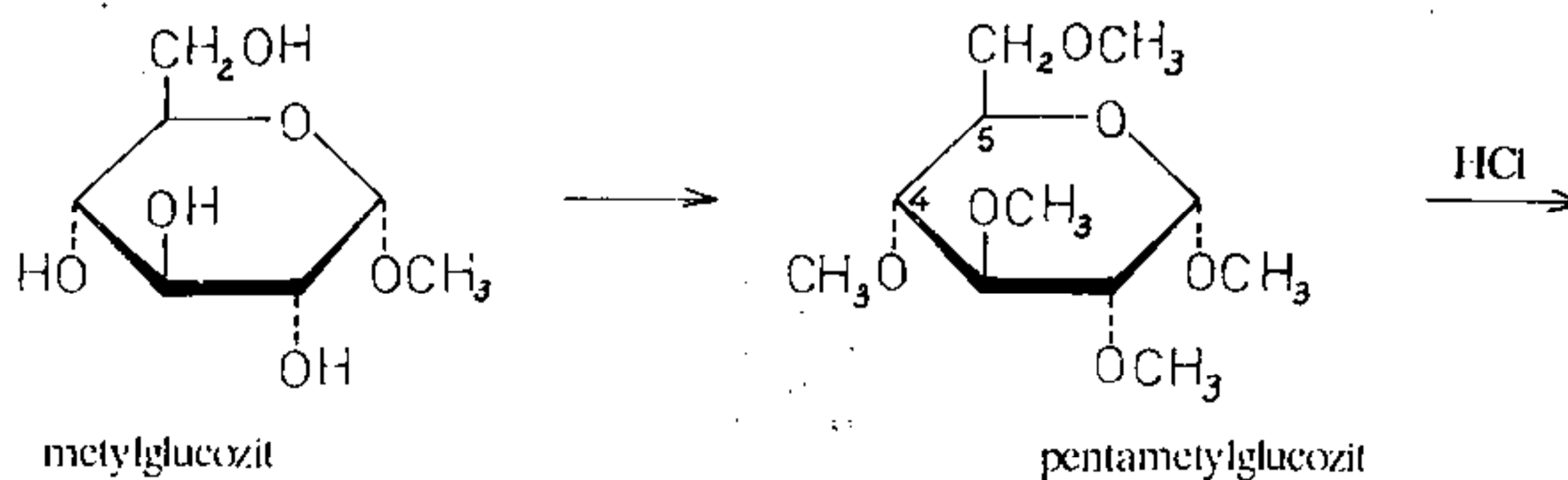
Khi OH hemiacetal bị thế bởi gốc hidrocacbon hay nhóm thế khác tạo nên liên kết gọi là liên kết O-glycozit, chẳng hạn, với glucozơ trên, sản phẩm thế được gọi là glucozit. Sản phẩm thế không làm thay đổi cấu hình ở C₁, nghĩa là cấu hình ở C₁ được bảo toàn khi thế cũng như khi tham gia các phản ứng hóa học khác.

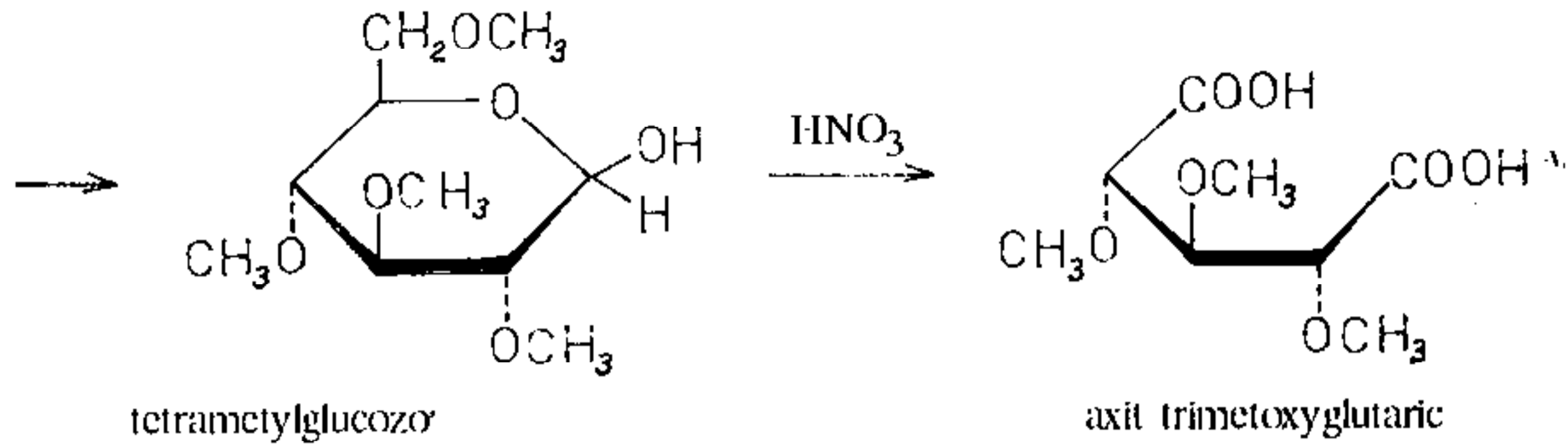
Chẳng hạn, khi oxi hóa metylglucozit bằng HIO₄:



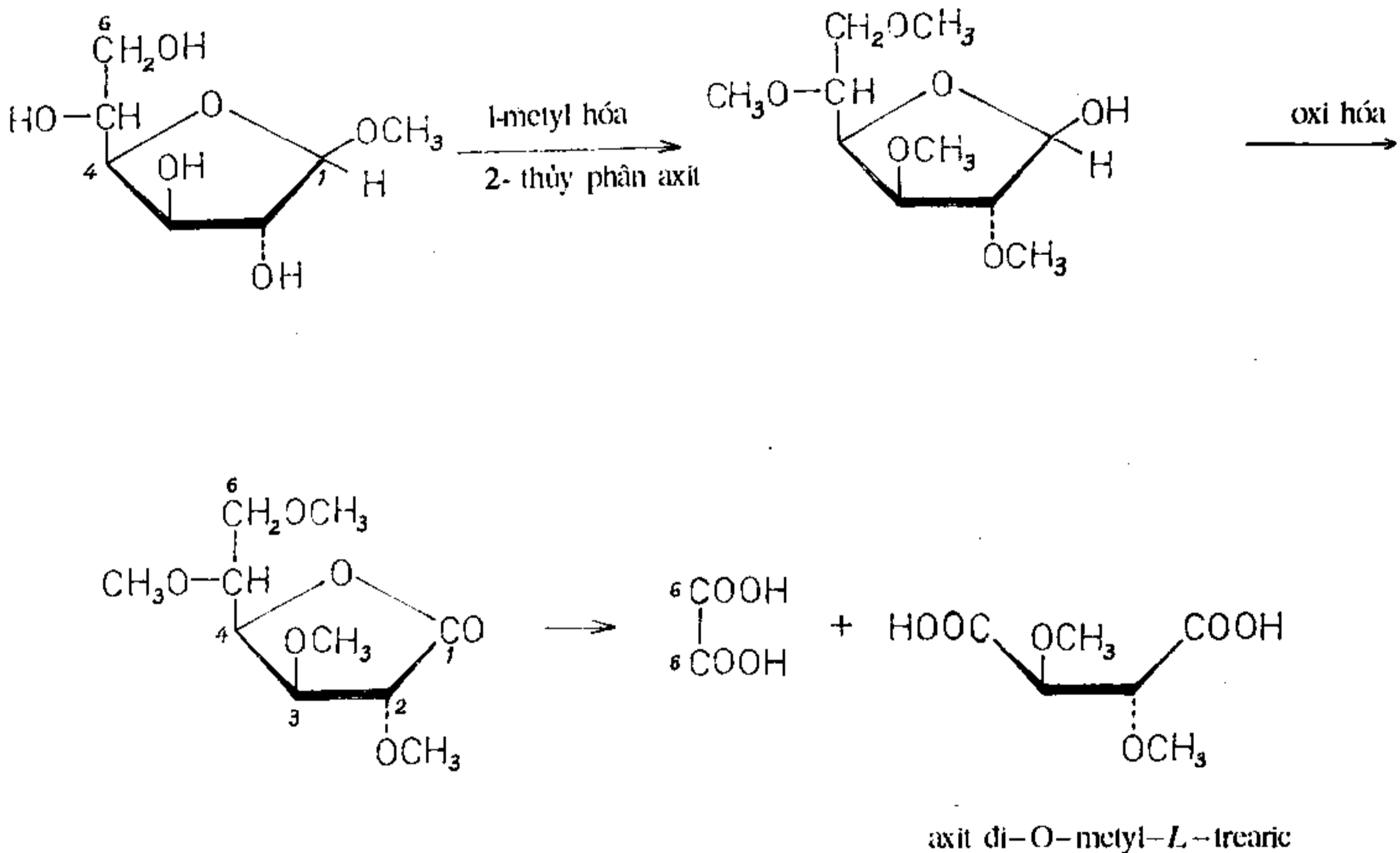
chứng tỏ sự oxi hóa chỉ phá hủy các trung tâm bất đối ở C₂, C₃, C₄, còn cấu hình ở C₁ và C₅ vẫn bảo toàn.

Công thức dạng vòng pyranozo được xác định bằng cách nghiên cứu sản phẩm oxi hóa của metylglucozit bằng axit HNO₃. sản phẩm thu được là axit trimetoxylglutaric:





còn dạng vòng furanozơ bằng phản ứng oxi hóa nhẹ sản phẩm tetrametylglucofuranosơ và xác định sản phẩm oxi hóa là axit oxalic và axit di-O-metyl-L-trearcic



Mỗi đồng phân α và β có năng suất quay cực riêng:

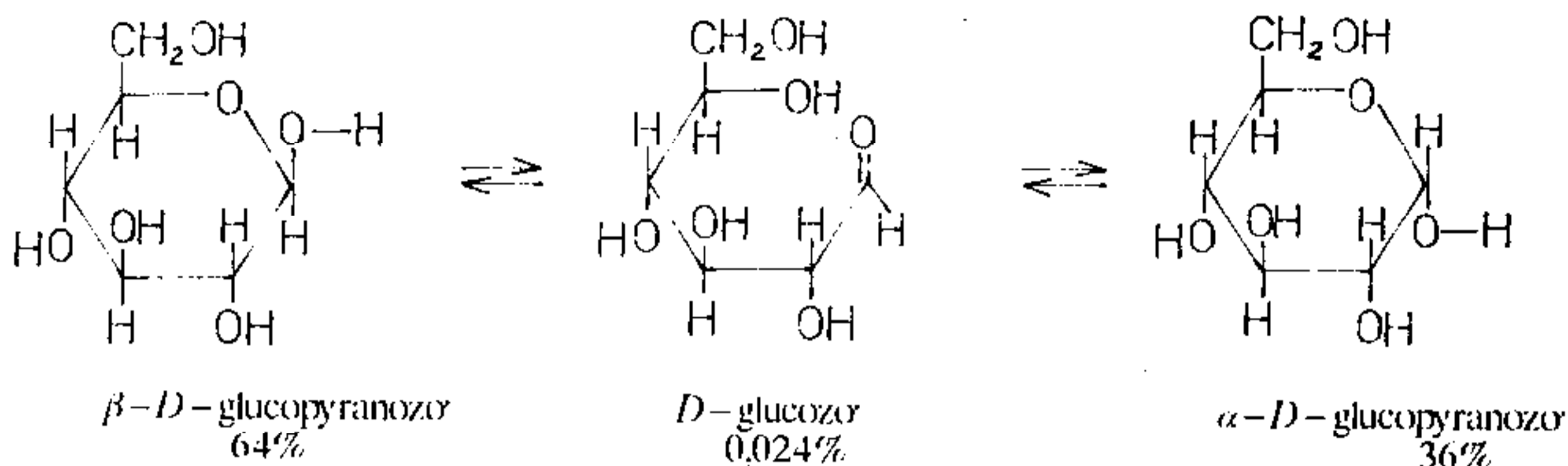
$$[\alpha]_{\alpha} = + 111^{\circ} \qquad [\alpha]_{\beta} = + 18^{\circ}7'$$

Nếu hòa tan dạng α hay β -D-glucozơ tinh khiết vào nước sẽ thu được dung dịch, nếu xác định góc quay cực ngay sẽ thu được các giá trị 111° cho dung dịch của α -D-glucozơ và $18,7^{\circ}$ cho dung dịch β -D-glucozơ. Song để sau một thời gian, cả hai dung dịch đều đạt được trạng thái cân bằng có góc quay cực là 52° , nghĩa là có sự chuyển hóa từ dạng α sang dạng β hay ngược lại đến một trạng thái cân bằng $\alpha \rightleftharpoons \beta$ có nồng độ α và β xác định để có $[\alpha]$ xác định. Sự chuyển hóa này gọi là sự *anome* hóa.

Để phân biệt đồng phân α và β theo năng suất quay cực, Hudson cho rằng: trong cặp đồng phân α và β của dãy D, thì đồng phân α_D (dextrorotatory) là đồng phân quay sang phải lớn hơn, còn lại là đồng phân β_D , trong dãy L thì đồng phân α_L quay sang trái lớn

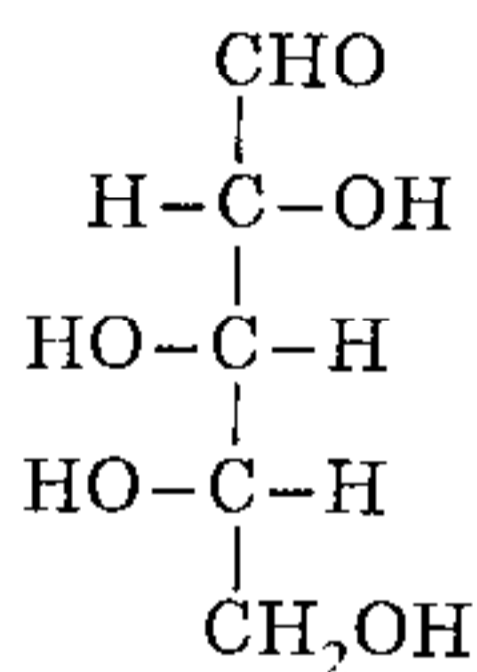
hơn, còn lại là đồng phân β_1 .

Sự anome hóa $\alpha \rightleftharpoons \beta$ được xúc tiến khi có xúc tác axit hay bazơ, song sự chuyển hóa này đều phải đi qua dạng trung gian là dạng andehit tự do hay xeton tự do:

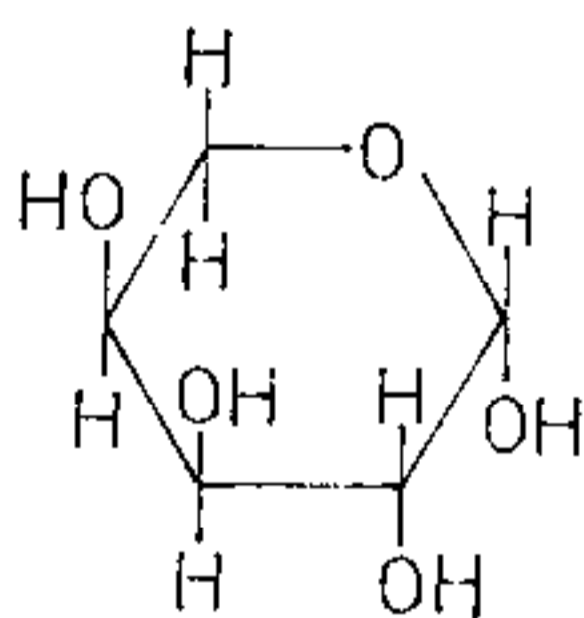
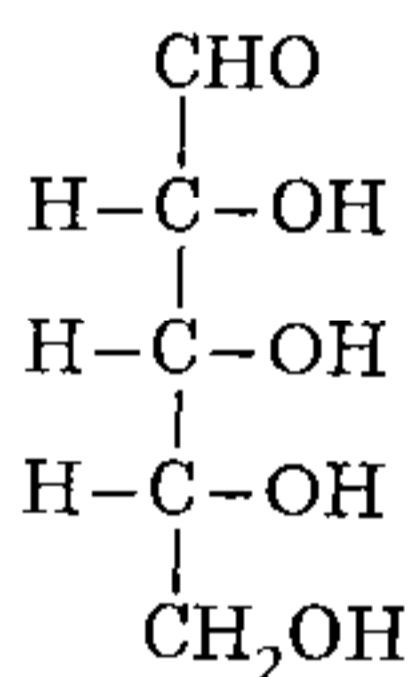


Nồng độ của glucozơ tự do trong dung dịch rất nhỏ đã giải thích khả năng cộng hợp của nhóm andehit với các tác nhân yếu như sunfit natri.

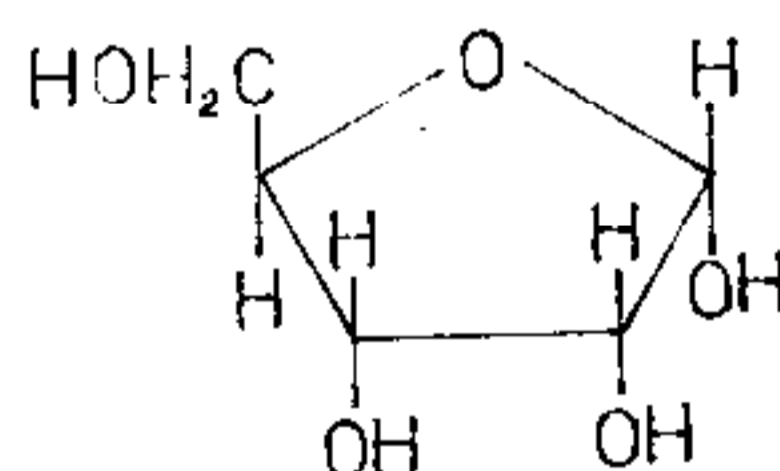
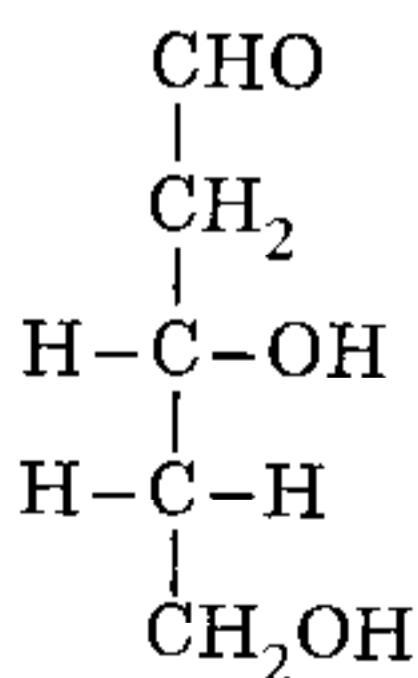
Ngoài glucozơ và fructozơ, còn gặp một số andopentozơ như arabinozơ có nhiều trong cây lá nhọn và trong các glucozit của polysaccarit, ribozơ có trong thành phần axit nucleic dưới dạng N-glucozit, đặc biệt là desoxyribozơ và xylozơ ở dạng pentozan trong gỗ:



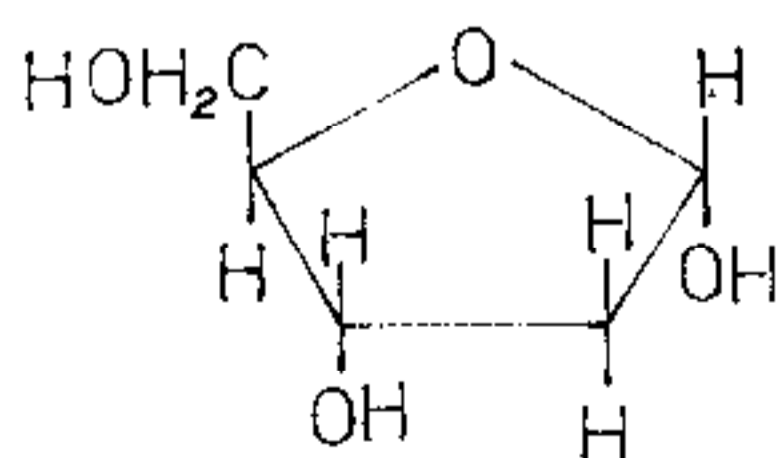
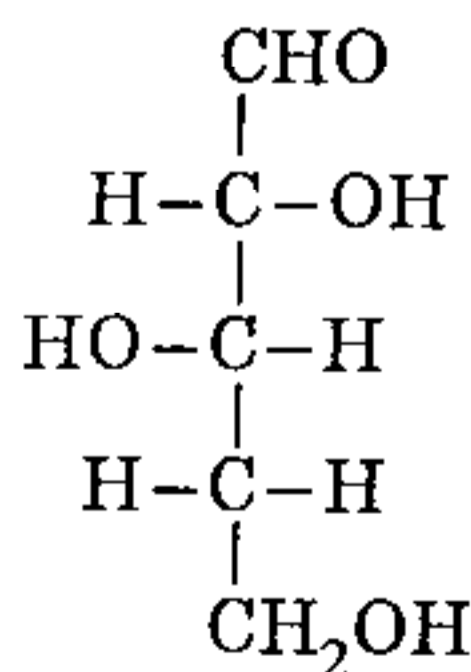
L-arabinozơ

 β -L-arabinozơ

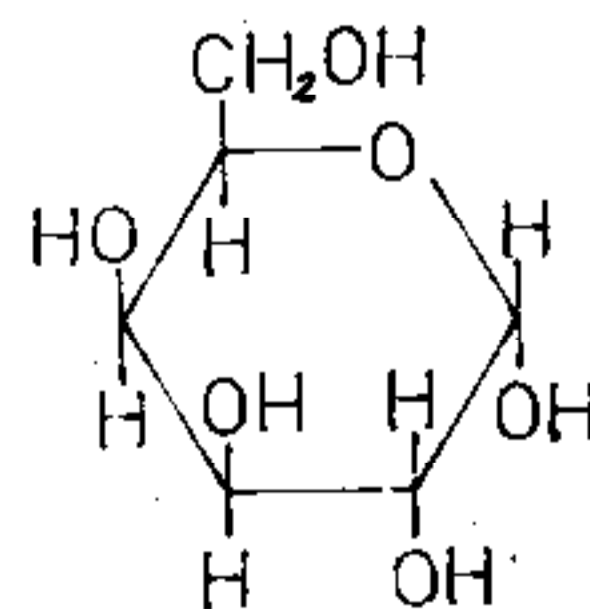
D-ribozơ

 α -D-ribozơ

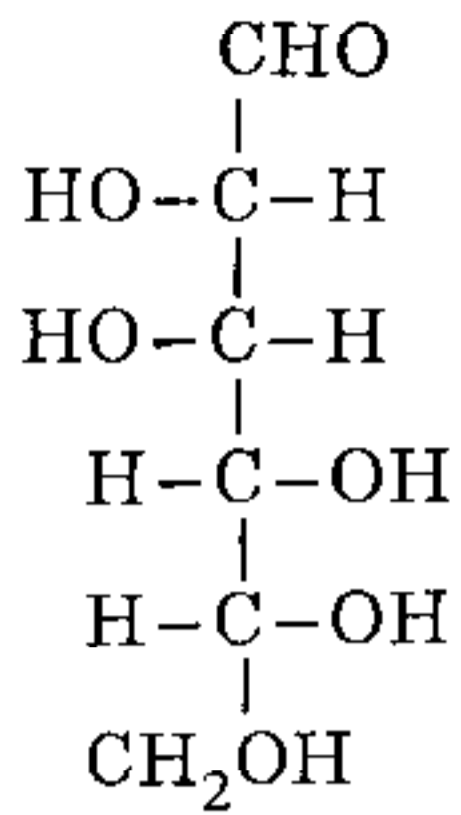
2 desoxy-D-ribozơ

 α -desoxyribozơ

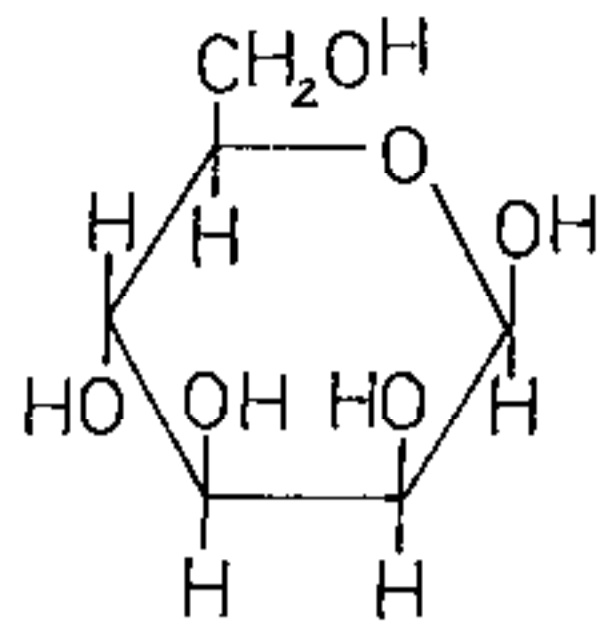
D-xylozơ

 α -D-xylozơ

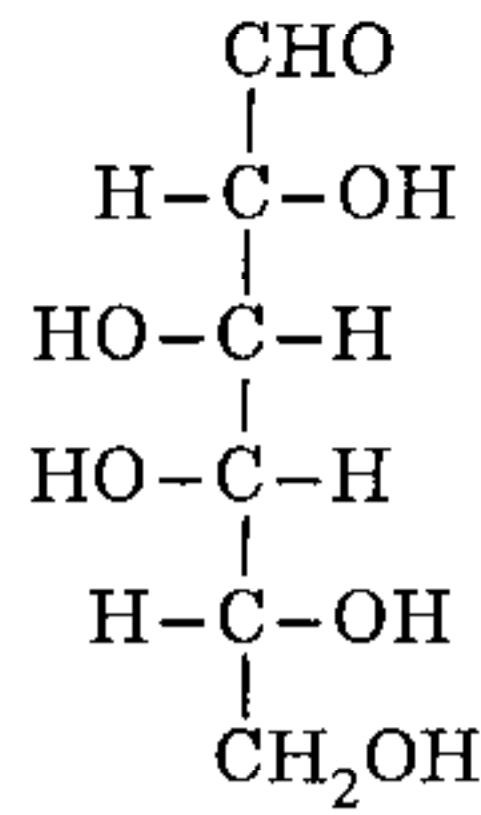
và andohexozơ như mannozơ có nhiều trong polysaccarit và galactozơ có nhiều trong các oligosaccarit :



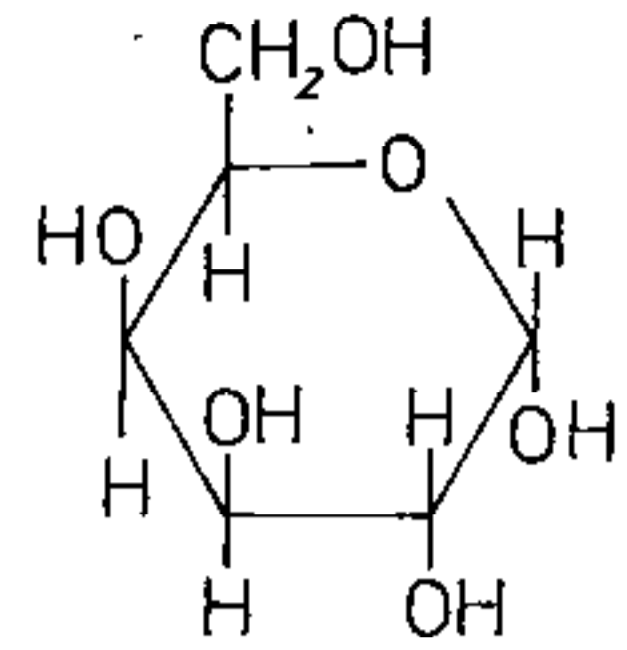
D-mannozo



β -*D*-mannozo



D-galactozo



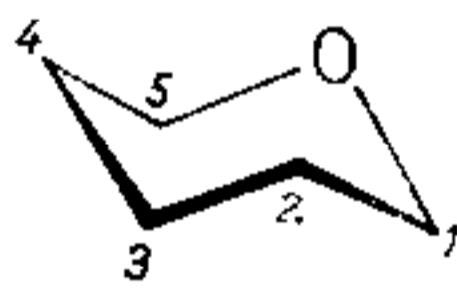
α -*D*-galactozo

3. Cấu dạng của monosaccarit

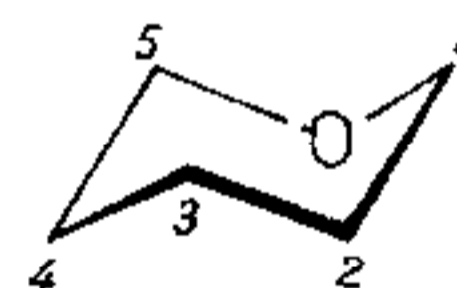
Cấu trúc vòng furanozơ hay pyranozơ có vòng furan và pyran no, do đó có thể tồn tại các cấu dạng khác nhau tương tự như xyclohexan và xyclopentan.

Cấu dạng của pyranozơ tương tự xyclohexan, song vòng không đều do có liên kết C-O < C-C, tương tác của các nhóm thế ở vị trí *cis* với nhau thường lớn hơn trong xyclohexan. Mặt khác còn có tương tác của các nhóm thế với oxi của vòng. Do đó tính đối xứng của vòng bị thay đổi.

Vòng pyranozơ có các cấu dạng bền chính sau:

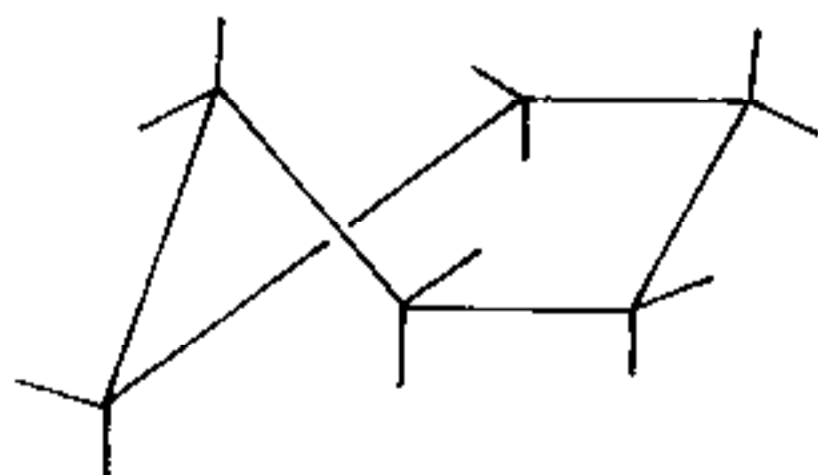


dạng ghế—dạng N hay C₁



dạng ghế—dạng A hay IC

và 6 dạng bán ghế hay xoắn, gọi là dạng E có 4 cacbon nằm trên một mặt phẳng và 6 dạng bán ghế gọi là dạng T có 3 cacbon tạo một mặt phẳng.

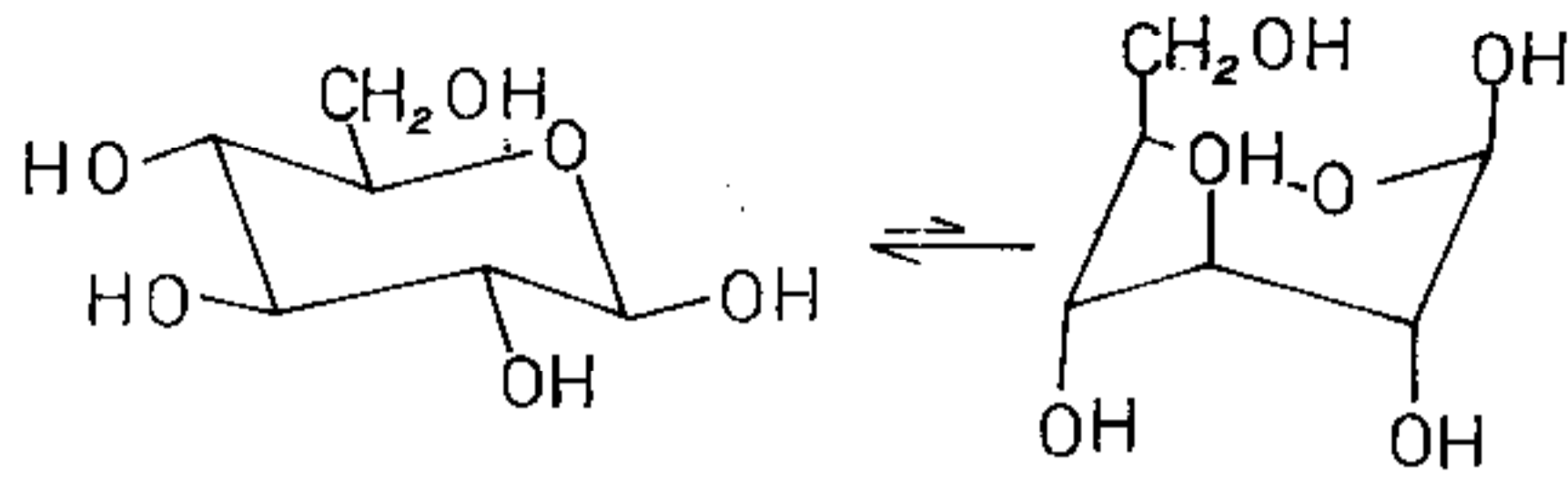


dạng E



dạng T

Trong cấu dạng ghế, hai dạng bền tồn tại thực tế là dạng N và A. Chẳng hạn, glucopyranozơ:



dạng N

- tất cả các liên kết OH là e
- CH₂OH ở C₅ là e
- OH ở C₁ là e

dạng A

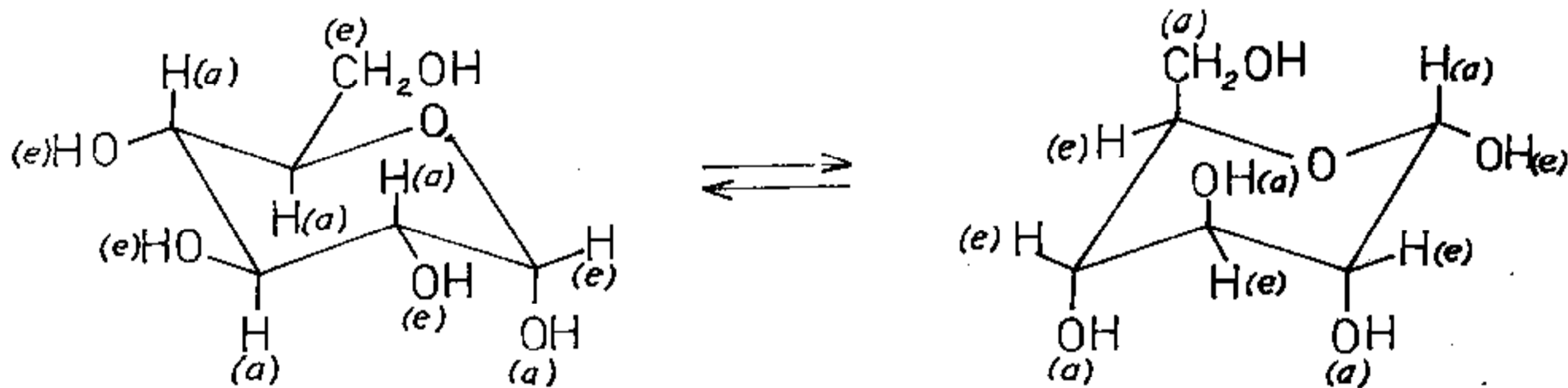
- tất cả các liên kết OH là a
- CH₂OH ở C₅ là a
- OH ở C₁ là a

dạng β-glucopyranozơ

Dạng N của β-glucopyranozơ bền hơn dạng A của β-glucopyranozơ

Năng lượng tự do của dạng N của β-glucopyranozơ là 1,95 kcal/mol, còn năng lượng tự do của dạng A của β-glucopyranozơ là 7,9 kcal/mol.

Đối với α-glucopyranozơ:



dạng N

- OH ở C₁ là a
- Các liên kết OH khác là e
- CH₂OH là e
- ΔG⁰ = 2,3 kcal/mol

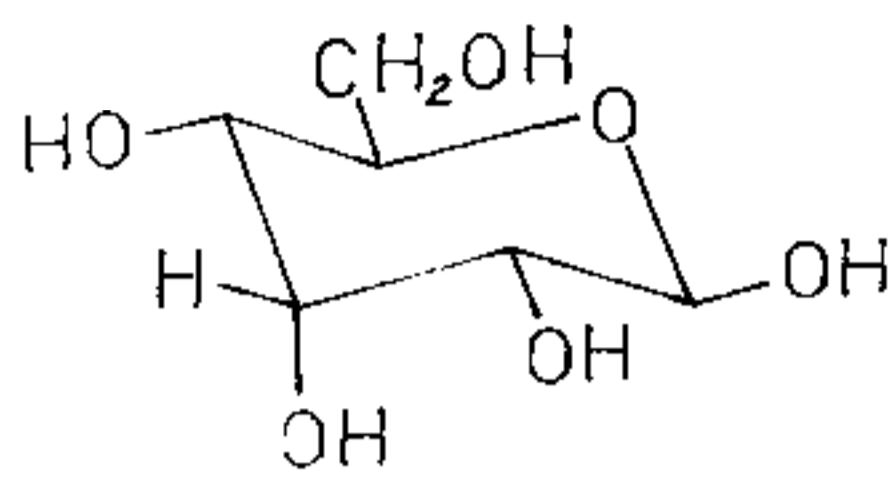
dạng A

- OH ở C₁ là e
- Các liên kết OH khác là a
- CH₂OH là a
- ΔG⁰ = 7,1 kcal/mol

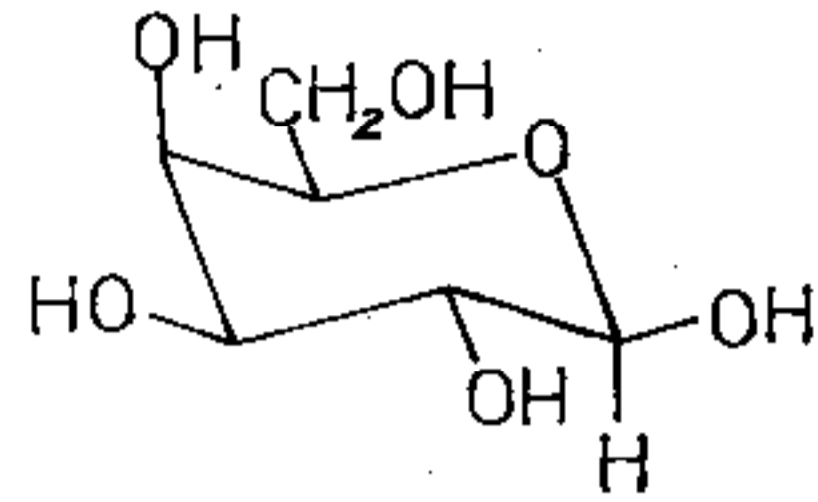
So sánh năng lượng tự do ở trên cho thấy, dạng N-β-glucopyranozơ bền hơn dạng N-α-glucopyranozơ.

Trong các monosaccarit, những monosaccarit có dạng N bền hơn dạng A là glucozơ, mannozơ, galactozơ, allozơ.

Còn như idopyranozơ thì α -idopyranozơ có cấu dạng A bền hơn cấu dạng N- α -idopyranozơ:



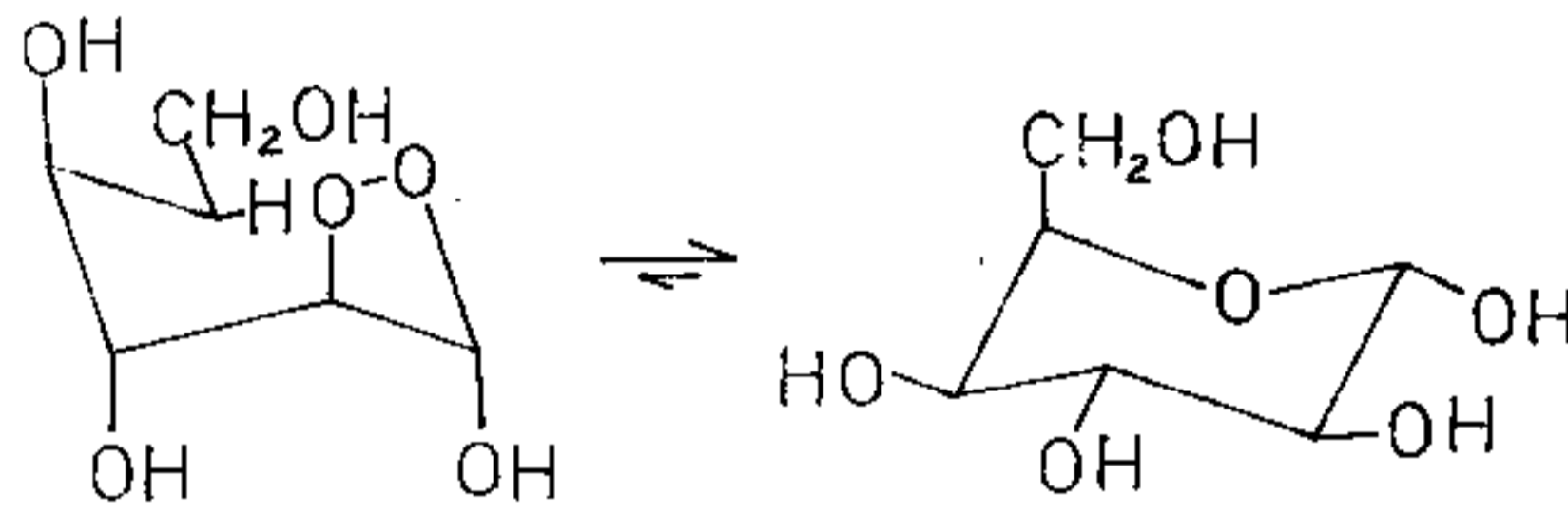
Cấu dạng N- β -allopyranozơ



Cấu dạng N- β -galactozơ

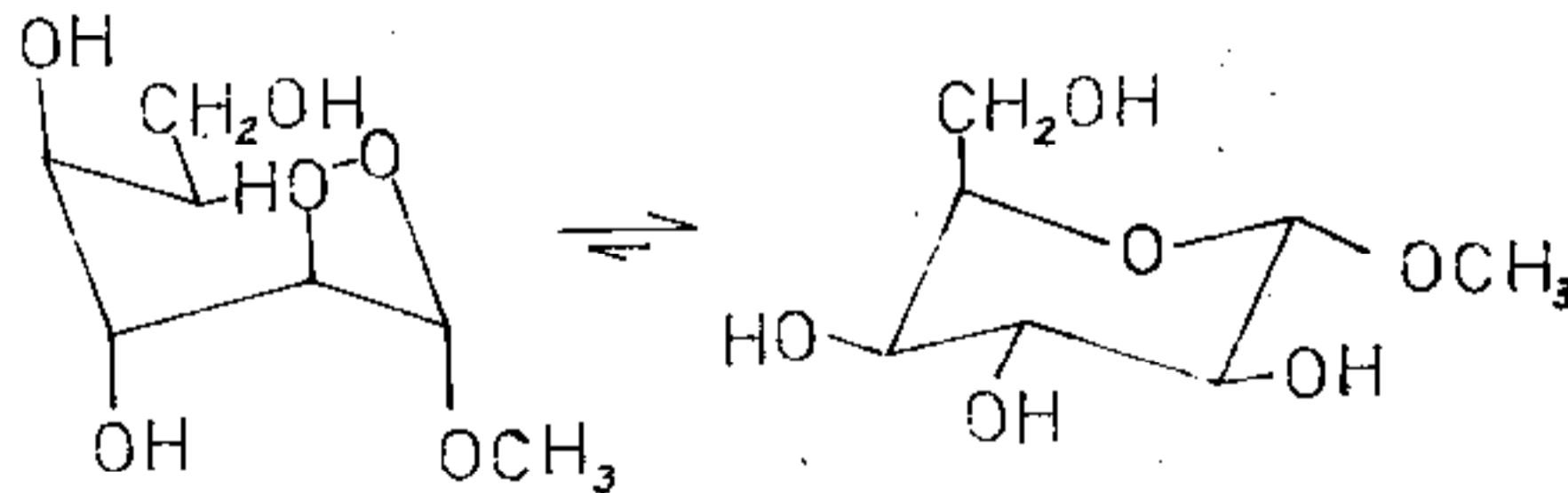
Cấu dạng:	α -idopyranozơ		β -idopyranozơ	
	N	A	N	A
ΔG^0 , kcal/mol:	5,95	3,75	5,4	4,35

Kết quả cho thấy trong mỗi loại cấu dạng, dạng A đều bền hơn dạng N và nói chung là cấu dạng N- α -idopyranozơ < A- α -idopyranozơ



α -D-idozơ

Những tính chất đó cũng thấy rõ khi so sánh năng lượng tự do của các cấu dạng của metylidopyranozit:



Cấu dạng N

Cấu dạng A

Cấu dạng N- α :

Cấu dạng A- α :

- có 3 liên kết OH là a
- liên kết OCH₃ là a
- CH₂OH là e
- $\Delta G^0 = 5,95$ kcal/mol

- có 3 liên kết OH là e
- liên kết OCH₃ là e
- CH₂OH là a
- $\Delta G^0 = 3,75$ kcal/mol

Cấu dạng N- β :

- có 3 liên kết OH là α
- liên kết OCH₃ là e
- CH₂OH là e
- $\Delta G^{\circ} = 5,4$ kcal/mol

Cấu dạng A- β :

- có 3 liên kết OH là e
- liên kết OCH₃ là α
- CH₂OH là α
- $\Delta G^{\circ} = 4,35$ kcal/mol

Từ đó rút ra:

- ở dạng N, β -metylidopyranozit bền hơn α -metylidopyranozit
- ở dạng A, α -metylidopyranozit bền hơn β -metylidopyranozit

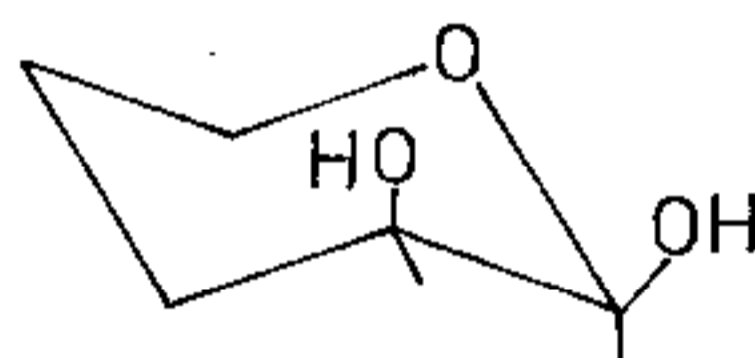
và nói chung: cấu dạng A- α -metylidopyranozit là cấu dạng bền hơn tất cả.

Tính bền của vòng pyranozơ phụ thuộc vào các yếu tố sau:

a- Các nguyên tử hay nhóm nguyên tử bất kỳ ngoài H chiếm liên kết α đều làm giảm độ bền của phân tử, làm tăng nội năng phân tử.

b- Sự có mặt đồng thời nhóm OH ở C₁ và CH₂OH ở C₅ là liên kết α . Tương tác này tương đối lớn, có tính chất quyết định nhất. Tương tác này làm giảm lớn độ bền của chất.

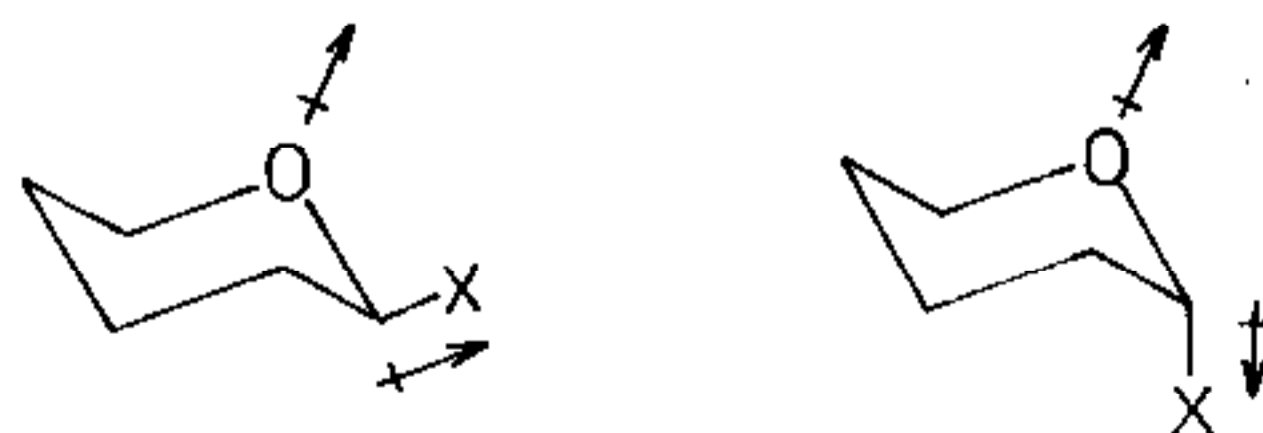
c- Khi nguyên tử O hay OH ở C₂ có liên kết α và OH ở C₁ có liên kết e , nhóm OH ở C₂ nằm giữa góc của hai liên kết C₁-O vòng và C₁-OH sẽ có tương tác của ba oxi gần nhau. Tương tác này thường có giá trị là 0,45 kcal/mol và gọi là hiệu ứng Δ^2 .



Cấu dạng có hiệu ứng Δ^2 (cấu dạng kém thuận lợi nhất)

ở đây có sự chồng chất hay tiếp cận gần nhau của hai O âm điện lớn nên không thuận lợi về năng lượng. Hiệu ứng Δ^2 làm tăng năng lượng của phân tử.

d- Tương tác lưỡng cực-lưỡng cực giữa O của vòng và O của OH hemiaxetal. Hiệu ứng này gọi là hiệu ứng anome.

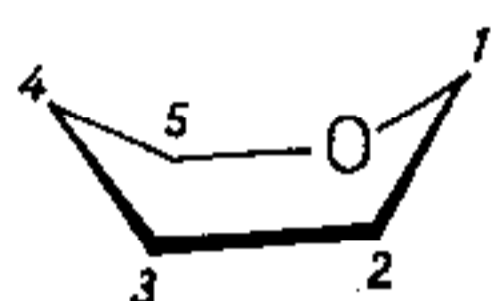


Lưỡng cực của O của vòng và O của OH tạo nên một góc. Góc này nhỏ nếu liên kết OH là e và góc lớn nếu OH là α , hay nói cách khác, đó là sự đẩy lưỡng cực-lưỡng cực

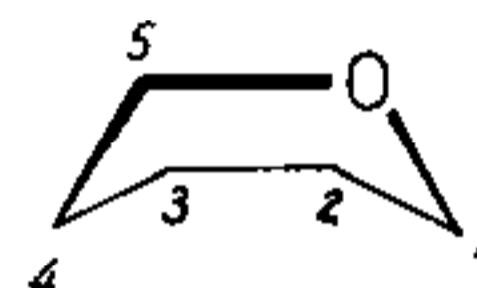
của cặp electron n của O của vòng và lưỡng cực của liên kết C_1-OH . Sự đẩy này càng mạnh nếu hai lưỡng cực càng song song với nhau, nghĩa là mạnh khi OH là e và nhỏ khi OH là a .

Theo cơ học lượng tử, hiệu ứng anome này là sự tương tác hay là sự xen phủ một phần của obitan của cặp electron n của O với obitan phản liên kết σ^* của liên kết OH. Tương tác này khi OH là a lớn hơn khi OH là e , nghĩa là nội năng phân tử giảm khi OH là a lớn hơn khi OH là e . Năng lượng tự do khi OH là a nhỏ hơn khi OH là e . Hiệu ứng này mạnh khi X có độ âm điện cao. Do đó, khi xét tính bền của các monosaccarit hay dẫn xuất, cần phải xét và so sánh tất cả các yếu tố trên.

Ngoài dạng ghế, các monosaccarit còn tồn tại ở cấu dạng thuyền, chủ yếu ở hai dạng thuyền sau:

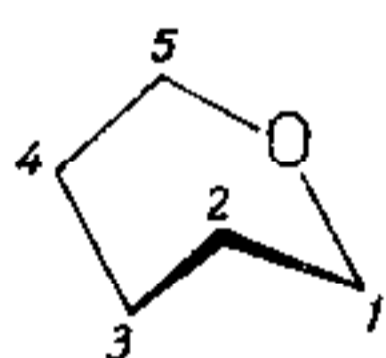


cấu dạng thuyền B1

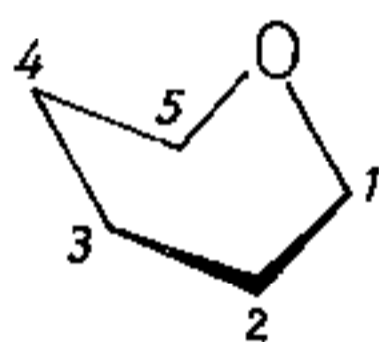


cấu dạng thuyền IB

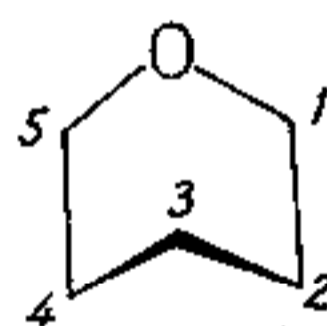
và 4 dạng biến đổi:



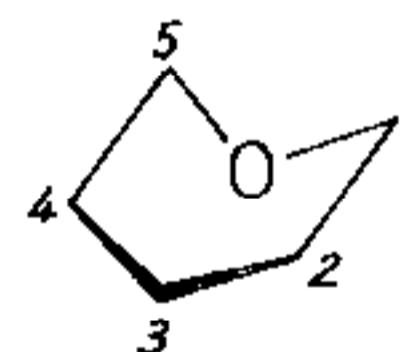
cấu dạng B2



cấu dạng 2B



cấu dạng B3



cấu dạng 3B

4. Sự chuyển hóa anome

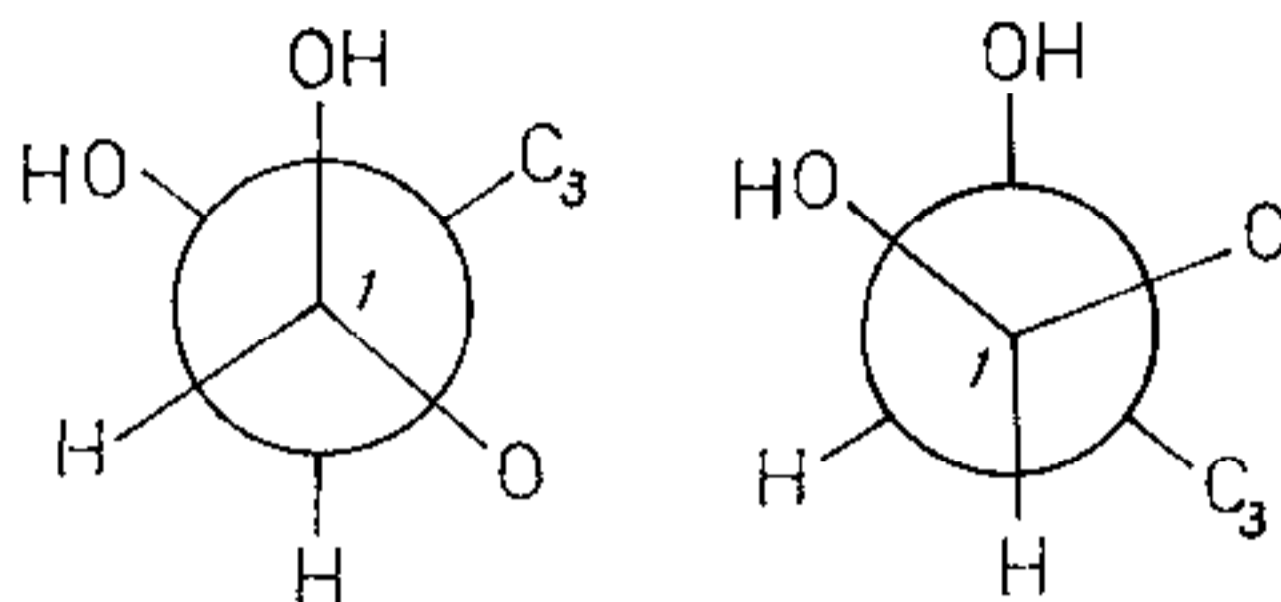
Các monosaccarit trong dung dịch nước thường tồn tại ở hai dạng cân bằng của α và β — chủ yếu được nghiên cứu dạng pyranozơ, còn dạng furanozơ ít được nghiên cứu.

Sự chuyển hóa này làm thay đổi năng suất quay cực khi hòa tan chất vào dung dịch nên gọi là sự quay hồ biến. Sự quay hồ biến này đơn giản, chậm và thuận nghịch, chủ yếu với các chất đường: glucozơ, mannozơ, lixozơ và các disaccarit khử.

Trong dung dịch nước, các monosaccarit có tỷ lệ sau:

	dạng α	dạng β
Glucopyranozơ	36%	64%
	$\Delta G^0 = 2,3$	$\Delta G^0 = 1,95$
Mannopyranozơ	68%	32%
	$\Delta G^0 = 2,85$	$\Delta G^0 = 3,3$
Ribopyranozơ	1%	99%

Đối với mannopyranozơ, dạng α -mannozơ bền hơn dạng β -mannozơ là do dạng α có OH ở C₂ là *a*, OH ở C₁ là *a*, còn dạng β có OH ở C₂ là *a* và OH ở C₁ là *e*. Ở dạng β có hiệu ứng Δ^2 làm tăng nội năng của phân tử tự do lên khoảng 0,45 kcal/mol. Như vậy dạng α bền hơn dạng β .



Dạng N-mannozơ

Dạng A-mannozơ

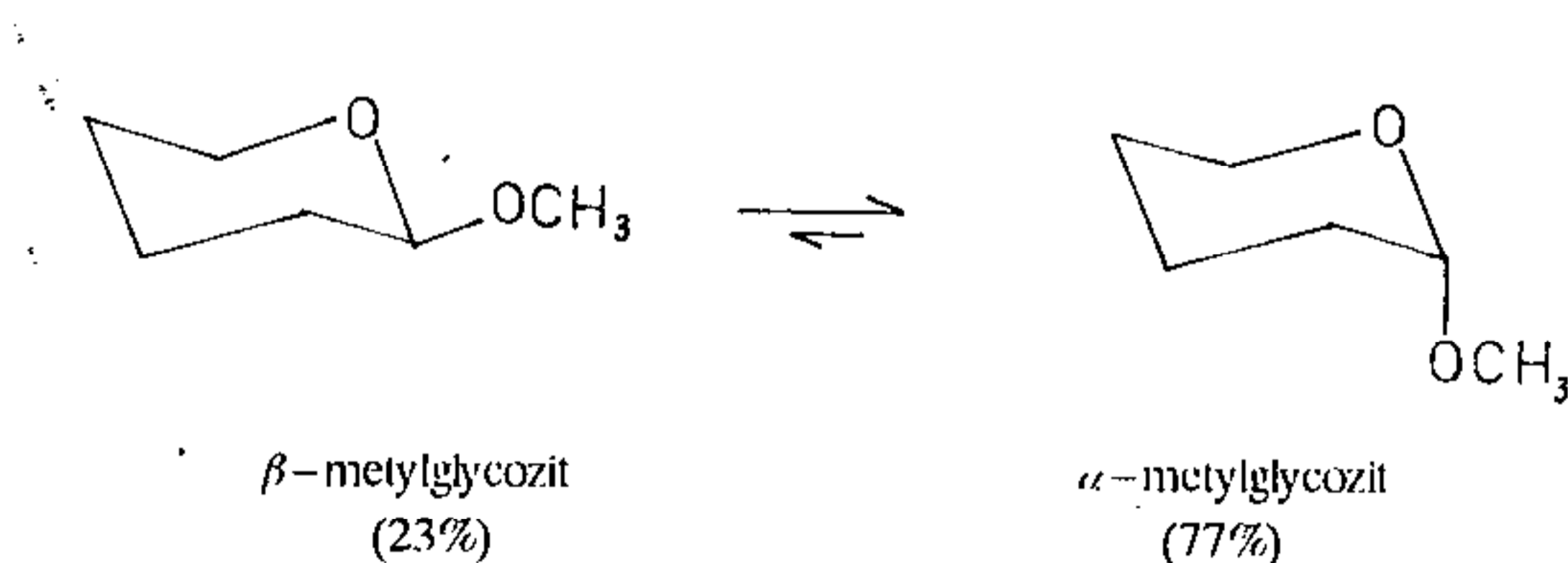
	Dạng N	Dạng A
ΔG^0 , kcal/mol =		
α -mannozơ :	2,85	5,1
β -mannozơ :	3,3	6,7

Rõ ràng là dạng α bền hơn dạng β là do hiệu ứng Δ^2 . Sự khác nhau 0,55 kcal/mol chính là giá trị của hiệu ứng Δ^2 .

Nếu so sánh với glucozơ, năng lượng dạng α -glucozơ lớn hơn dạng β -glucozơ là 0,35 kcal/mol, còn năng lượng dạng α -mannozơ lớn hơn dạng β -glucozơ là 0,9 kcal/mol/.

Sự khác nhau 0,55 kcal/mol là năng lượng của hiệu ứng Δ^2 .

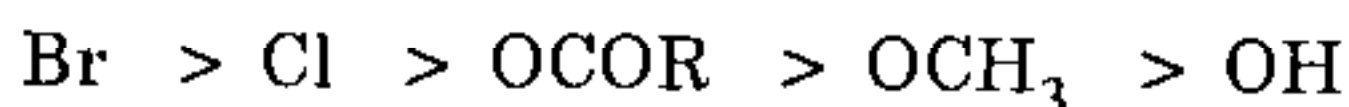
Đối với các glycozit, các dạng α -glycozit bền hơn dạng β -glycozit mặc dầu β -glycozit là *e* và α -glycozit là *a*.



Cân bằng trên chuyển mạnh về phía dạng α hơn, do dạng α có hiệu ứng anome làm giảm nội năng của phân tử.

Hiệu ứng anome thay đổi phụ thuộc vào độ âm điện của nhóm thế và bản chất của dung môi.

Nếu nhóm thế càng âm điện mạnh thì hiệu ứng anome càng lớn:



Với metylglucozit có hiệu ứng anome lớn hơn OH, tăng tính bền của đồng phân α và

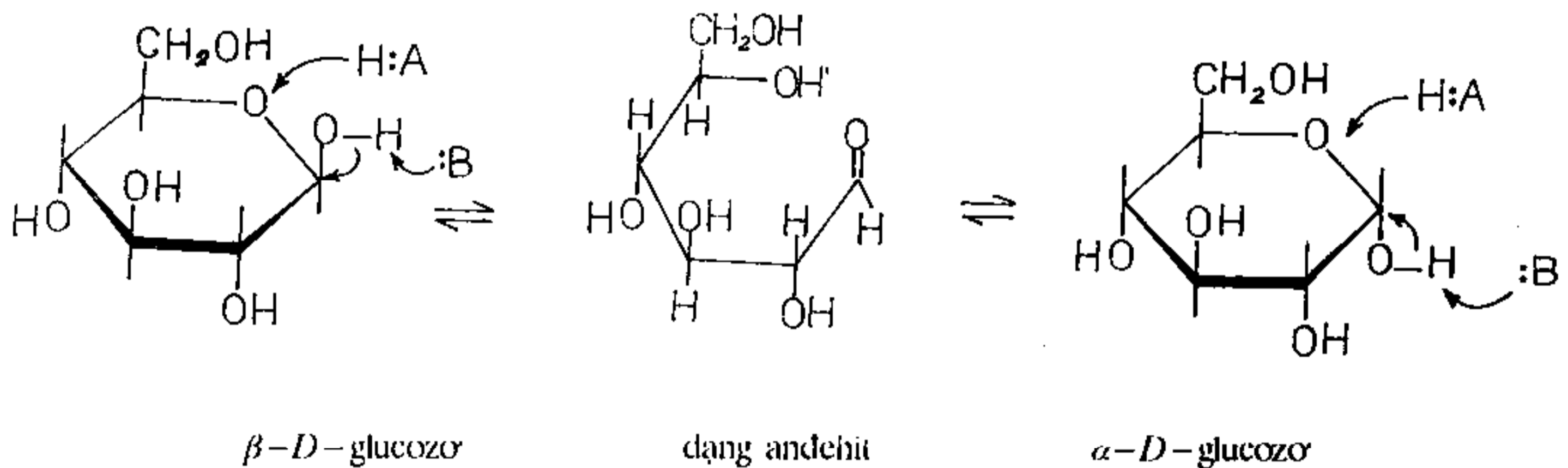
chuyển về phía đồng phân α .

Nếu xác định sự chuyển hóa trong dung môi khác nhau, chẳng hạn trong metanol và nước, cân bằng trong metanol chuyển về phía α mạnh hơn trong nước do metanol kém phân cực hơn nước, làm tăng hiệu ứng anome và giảm khả năng solvat của nước ở oxi hemiaxetal.

Như vậy, khi dùng dung môi kém phân cực, cân bằng chuyển về phía đồng phân α do hai nguyên nhân:

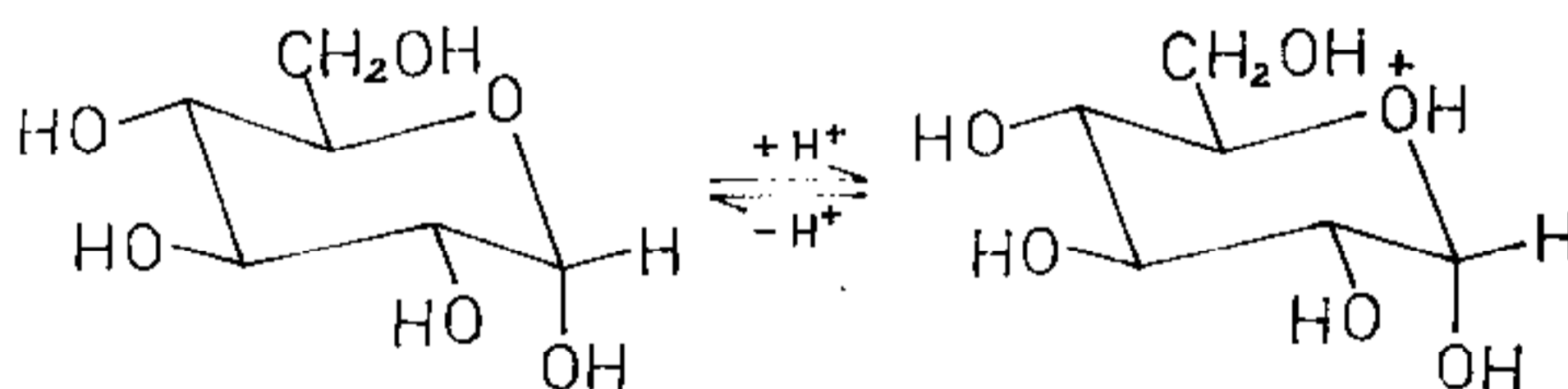
- dung môi kém phân cực làm tăng hiệu ứng anome;
- dung môi kém phân cực làm giảm tác dụng solvat hóa của nước bằng dung môi kém phân cực hơn ở OH hemiaxetal.

Sự chuyển hóa $\alpha \rightleftharpoons \beta$ xảy ra khi có xúc tác axit hay bazơ:



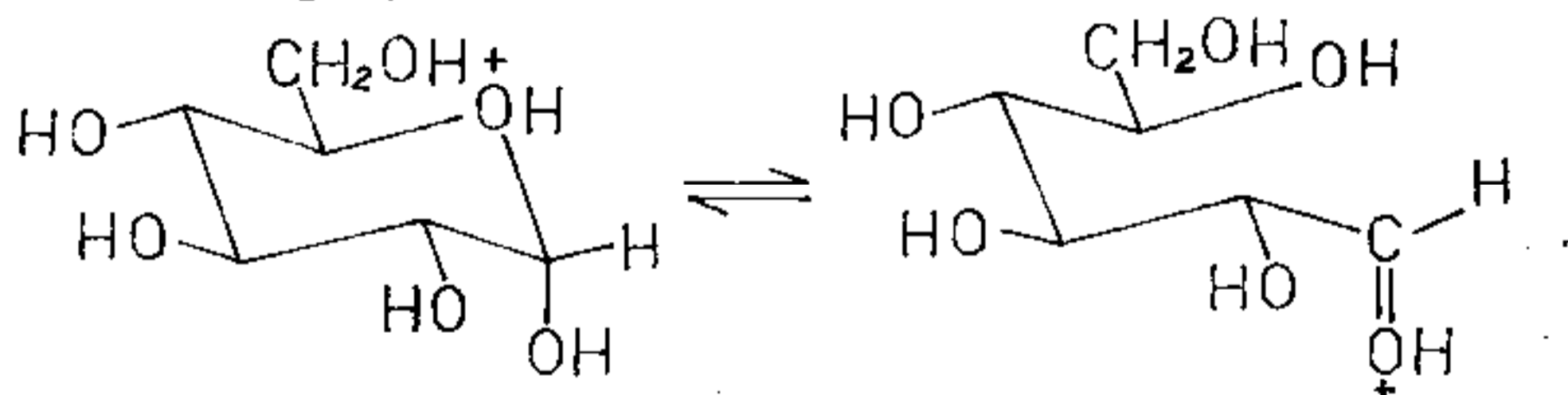
Khi có xúc tác axit:

1)

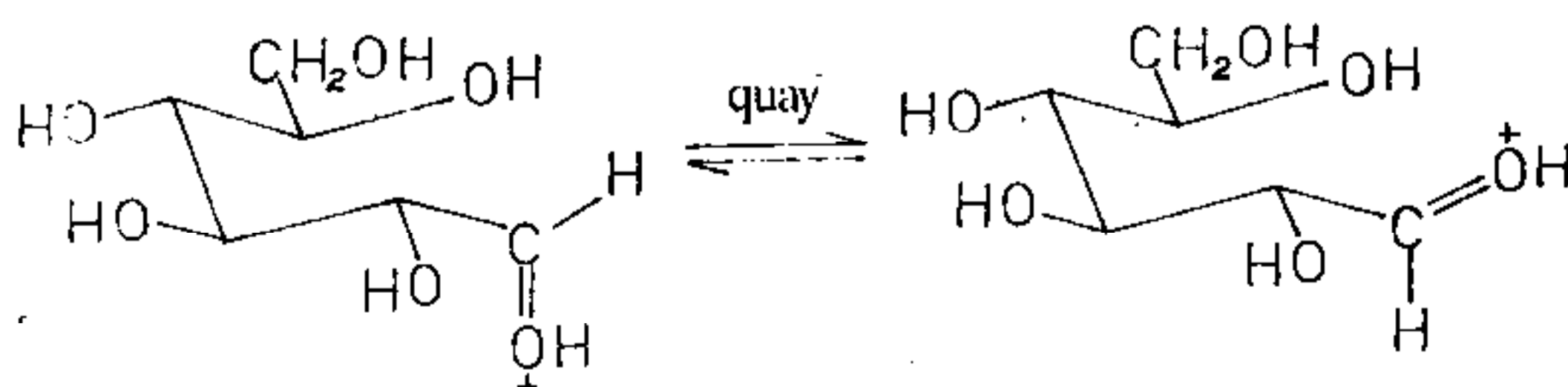


α -D-glucozo

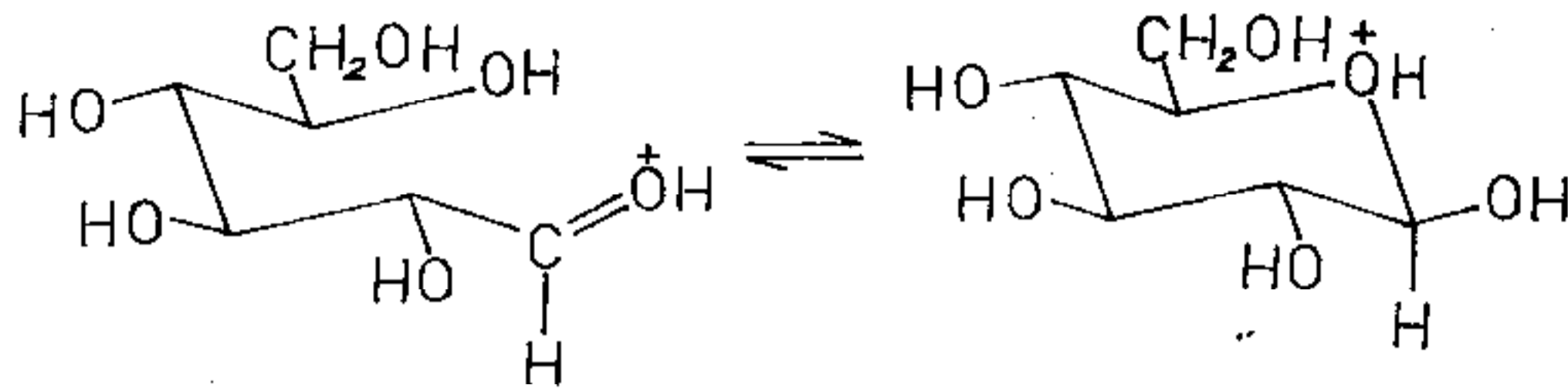
2)



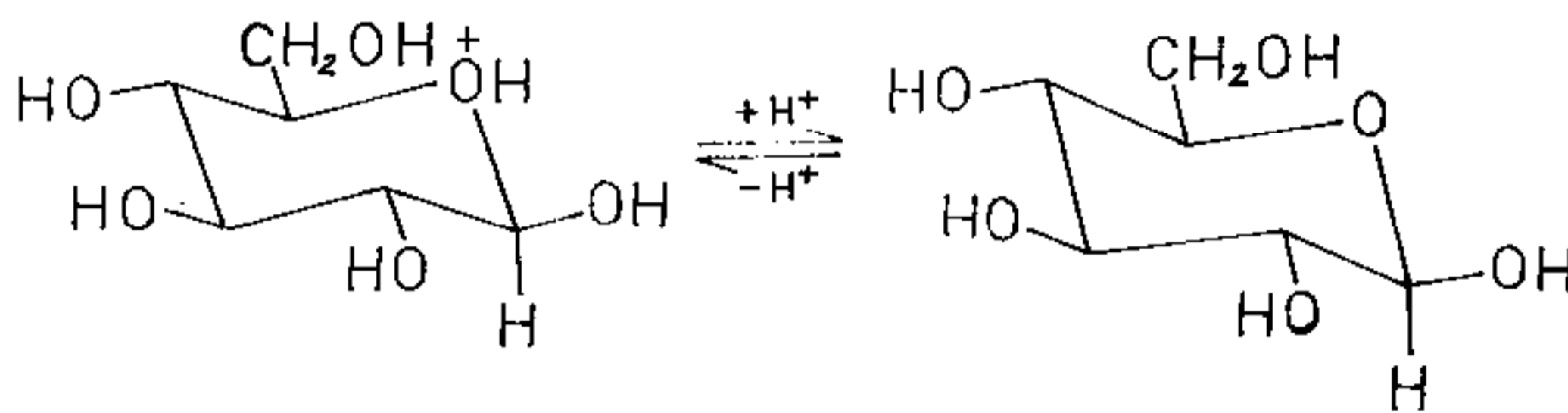
3)



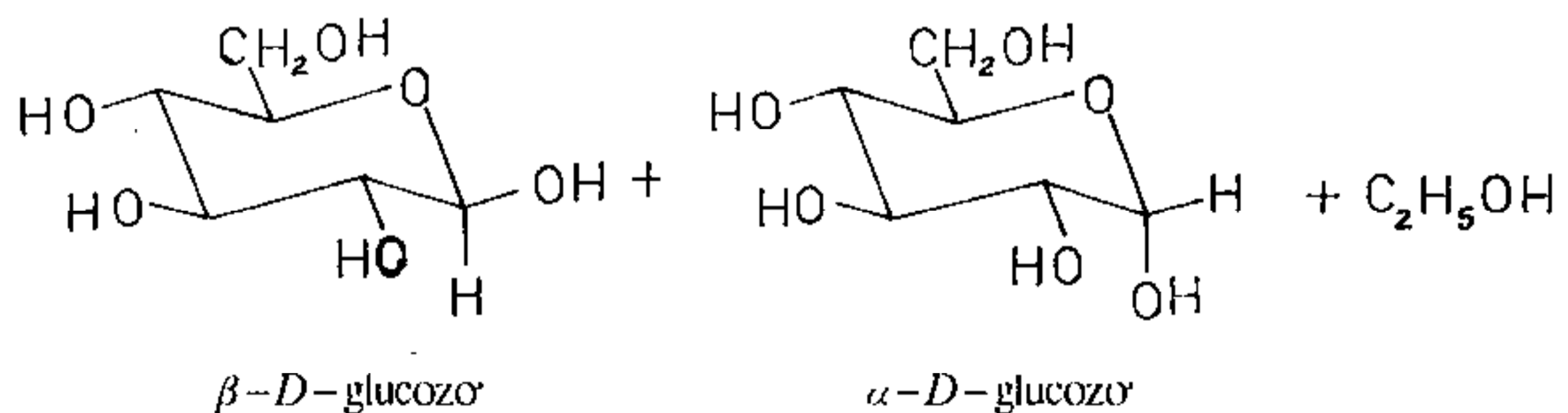
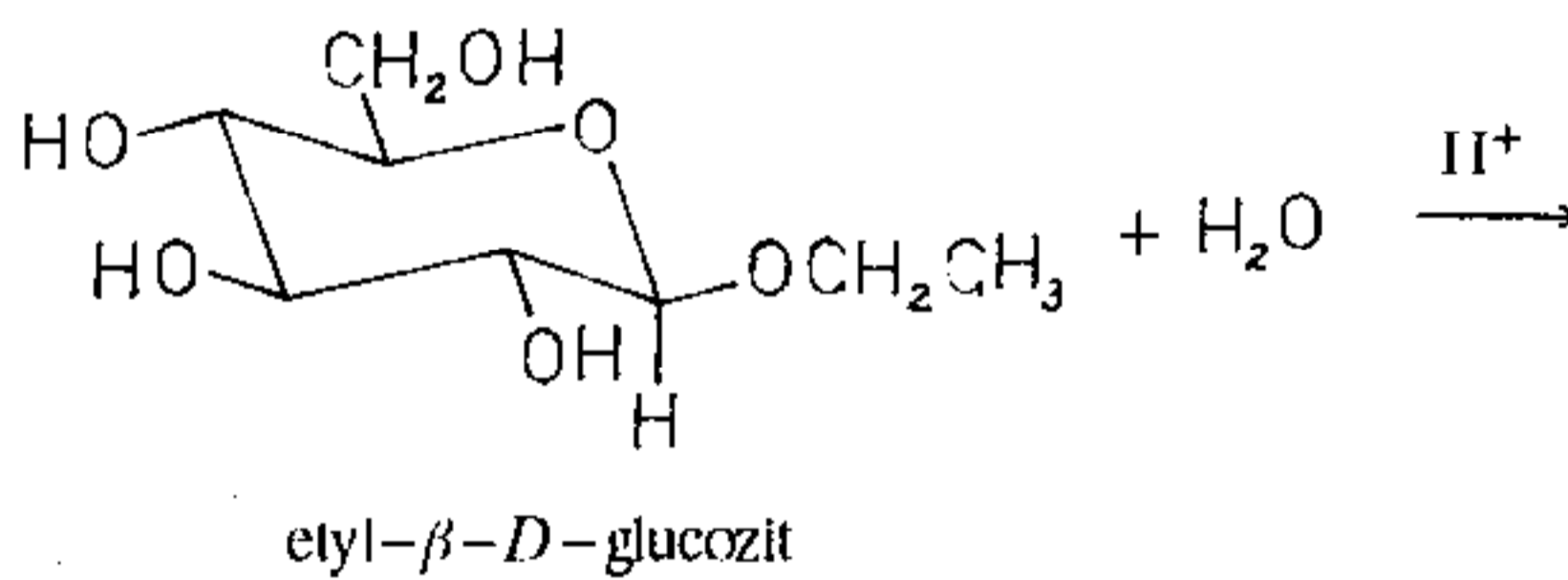
4)



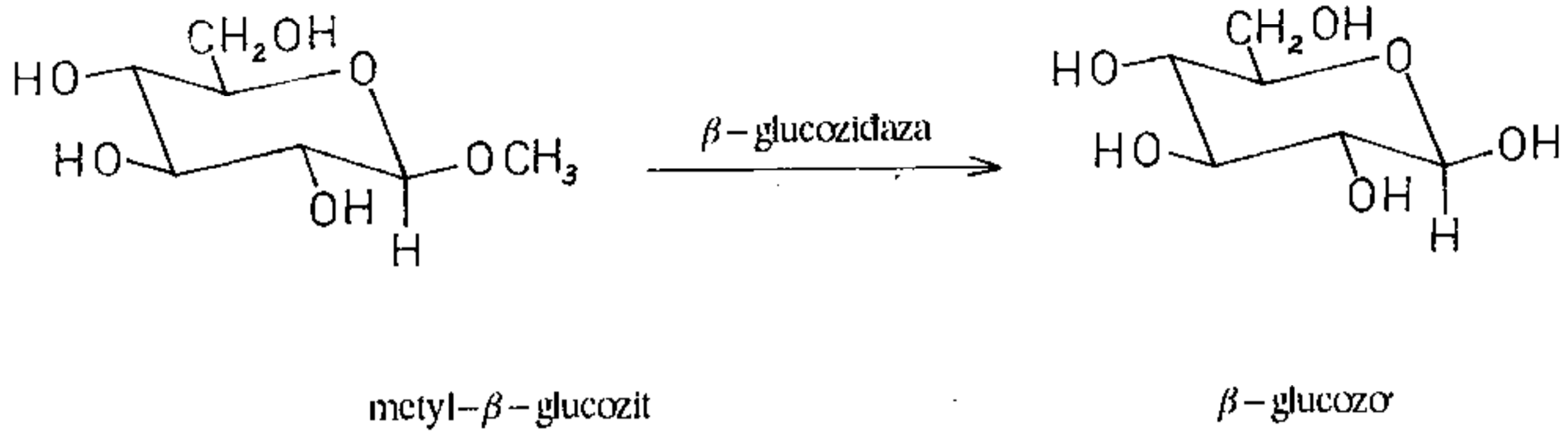
5)

*β-D-glucosơ*

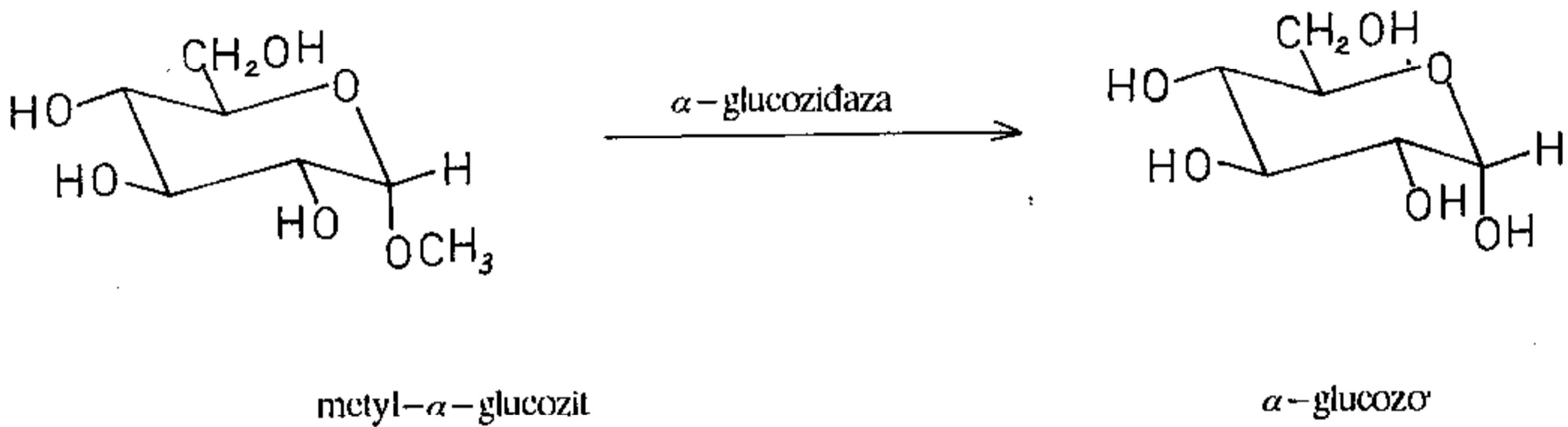
Và ngược lại khi thủy phân ankylglucozit cũng cho một hỗn hợp α - và β -andopyranosơ:



Phản ứng thủy phân khi có xúc tác axit H^+ và dư nước thì cho hỗn hợp đồng phân α và β . Song khi dùng các enzym để thủy phân làm chức năng sinh học, phản ứng không những chỉ nhanh hơn đến 10^{10} lần mà còn có thể đảm bảo cấu hình và tách biệt được các đồng phân:



hoặc:

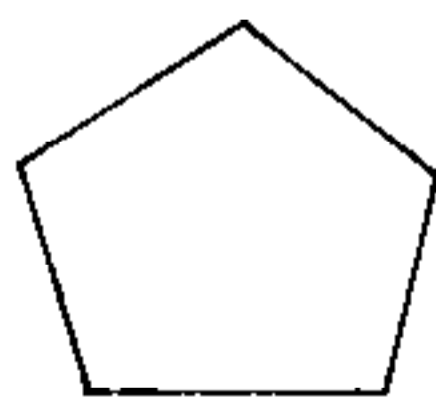


Các enzym thường dùng để xác định hóa học lập thể của các glycozit trong các oligosaccarit và polysaccarit.

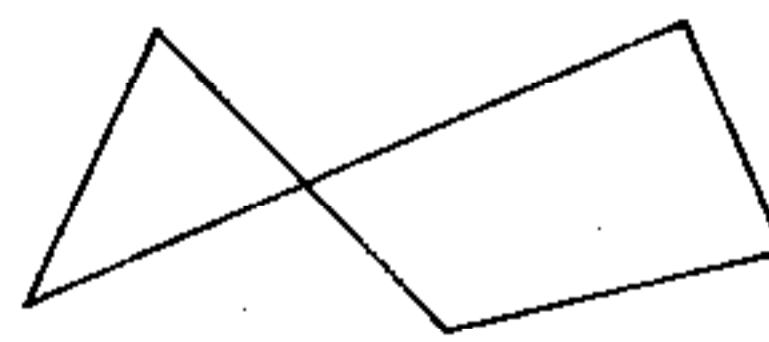
5. Cấu dạng của furanozo

Cấu dạng của furanozo giống xyclopentan, vòng không phẳng và có 1 hay 2 nguyên tử cacbon ở ngoài mặt phẳng của các nguyên tử kia.

Vòng có hai dạng:



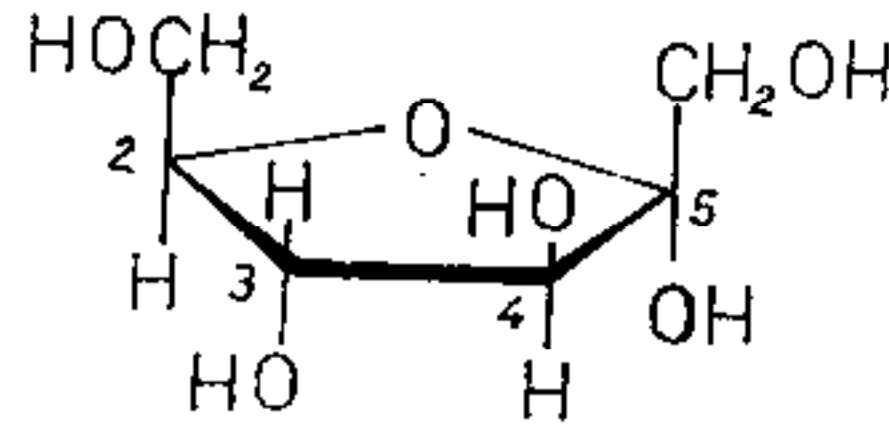
C_5



C_2

Thường furanozo có cấu dạng C_5 , đa số các nhóm ở vị trí e, nguyên tử O chiếm vị trí kìm hãm nhất của vòng.

Chẳng hạn, *D*-fructozo:



Độ bền của vòng furanozơ phụ thuộc vào vị trí của nhóm thế là *cis* hay *trans*.

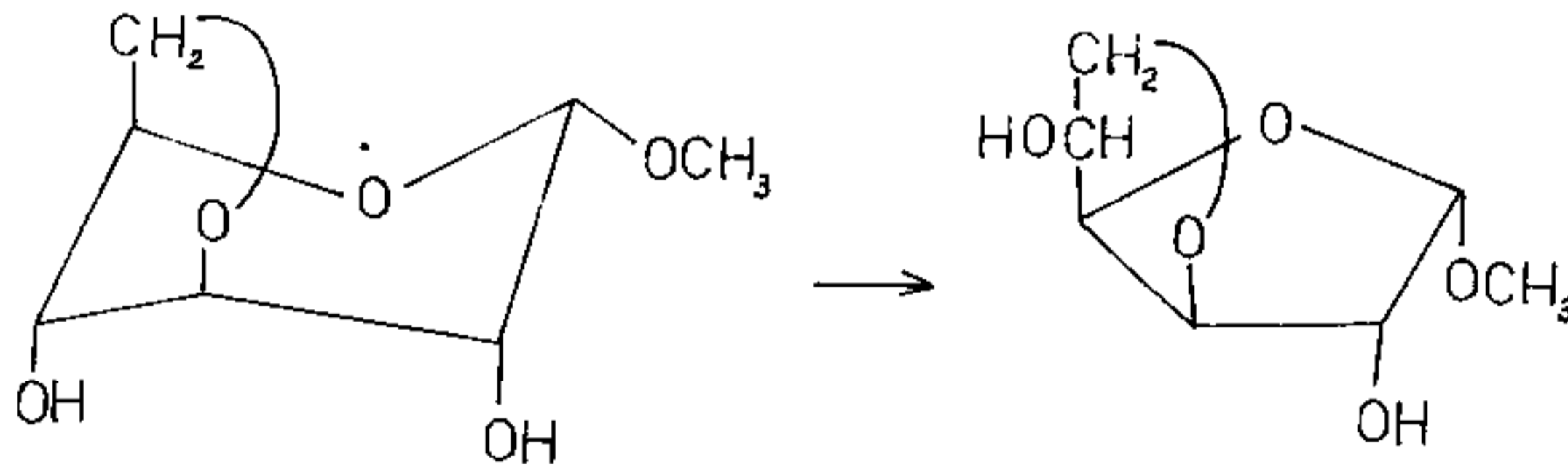
– Nếu 3 nhóm thế ở vị trí *cis* thì dạng furanozơ không bền và không quan sát được sự tồn tại của nó. Chẳng hạn, lixozơ ở dạng furanozơ sẽ có O₂, O₃, và O₅ là *cis* nên không tồn tại.

– Nếu 3 nhóm thế là *trans*, dạng furanozơ là thuận lợi nhất, có sự chuyển dạng pyranozơ sang dạng furanozơ.

Ví dụ như arabinozơ ở dạng furanozơ có 3 nhóm thế *trans* nên bền.

– Nếu có hai nhóm thế là *cis* thì dạng furanozơ chỉ tồn tại khi dạng pyranozơ không bền, chẳng hạn như xylozơ, glucozơ, galactozơ. Galactozơ chỉ có 12% là dạng furanozơ mà chủ yếu là dạng β vì tất cả các nhóm thế là *trans*.

– Nếu hai dạng pyranozơ có sức căng lớn mà dạng furanozơ bền hơn thì có sự chuyển từ dạng pyranozơ sang dạng furanozơ:



Hợp chất 3,6-anhidro- α -metyl-*D*-glucopyranozit ở trên có cầu O làm biến dạng cấu dạng ghế, gây ra sức căng lớn nên chuyển qua vòng furanozơ là hợp chất 3,6-anhidrometyl-*D*-glucofuranozit không có sức căng do có 2 vòng 5 cạnh kề nhau.

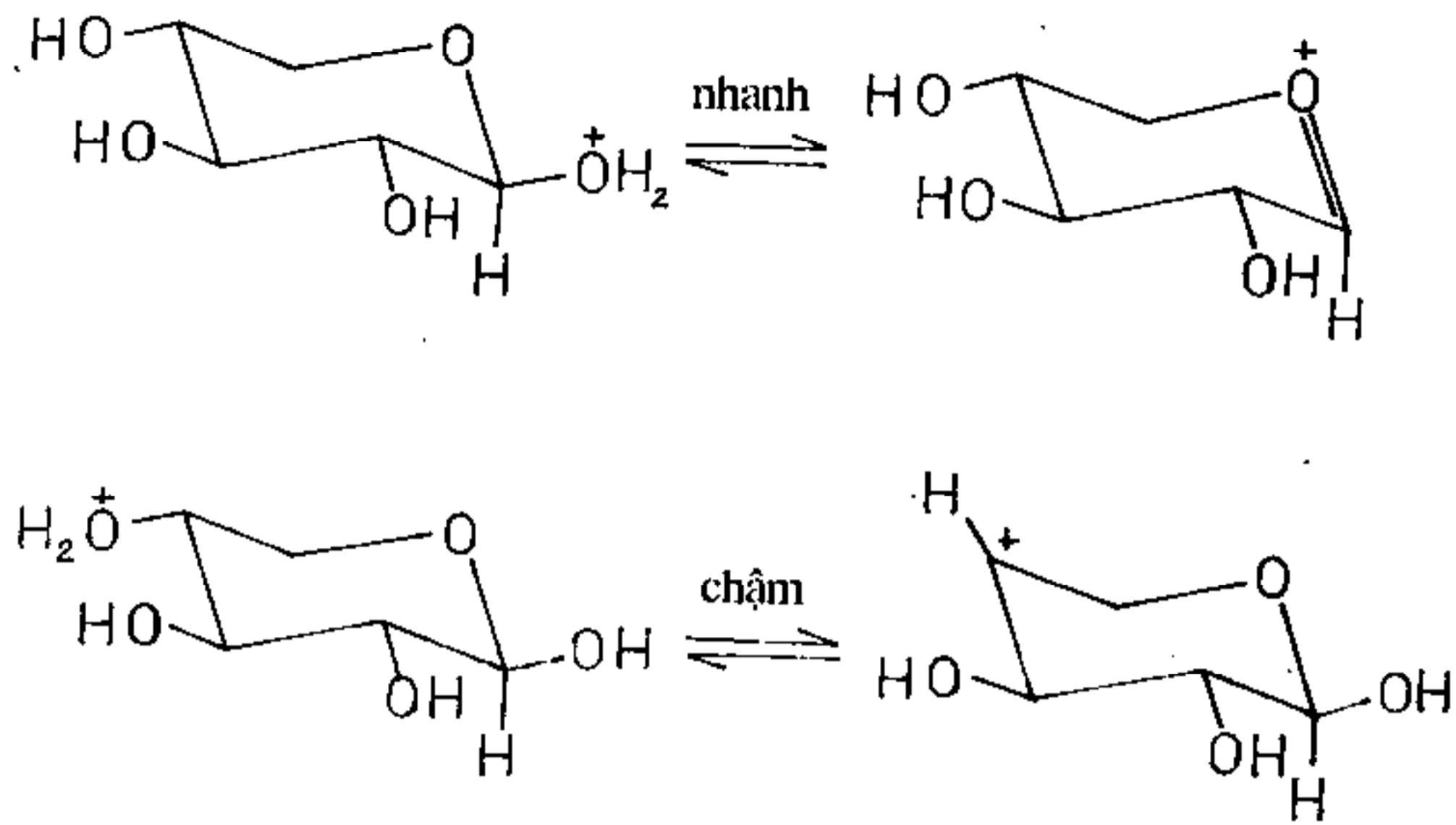
6. Tính chất hóa học của monosaccarit

Dựa vào cấu trúc, các monosaccarit là hidroxyandehit và hidroxyxeton nên có phản ứng của nhóm hidroxy và nhóm cacbonyl.

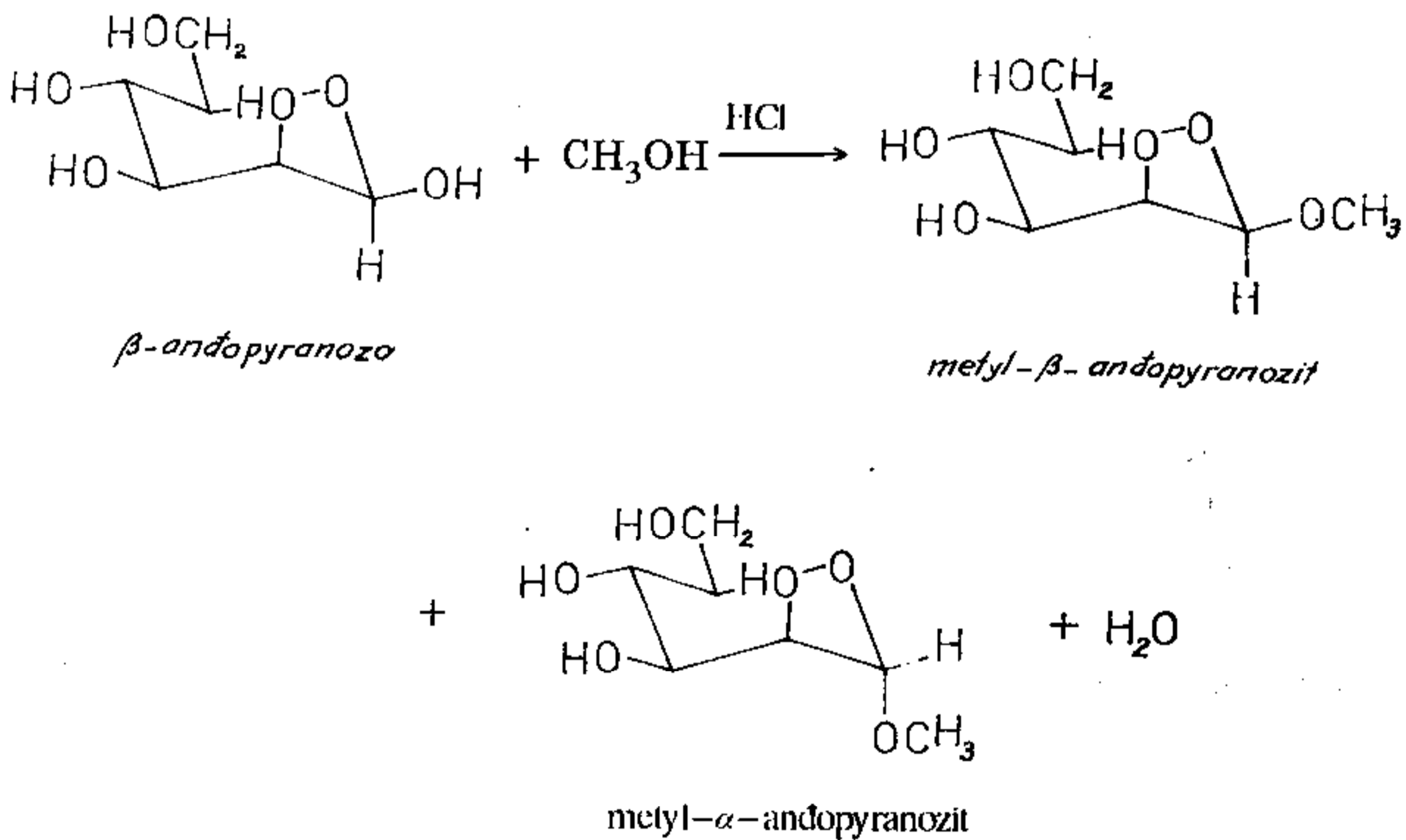
a) Phản ứng ete hóa

Trong phân tử monosaccarit có hai loại OH : OH ancol và OH hemiaxetal. Phản ứng ete hóa OH hemiaxetal đòi hỏi điều kiện axit yếu hơn là OH ancol. Nguyên nhân là OH

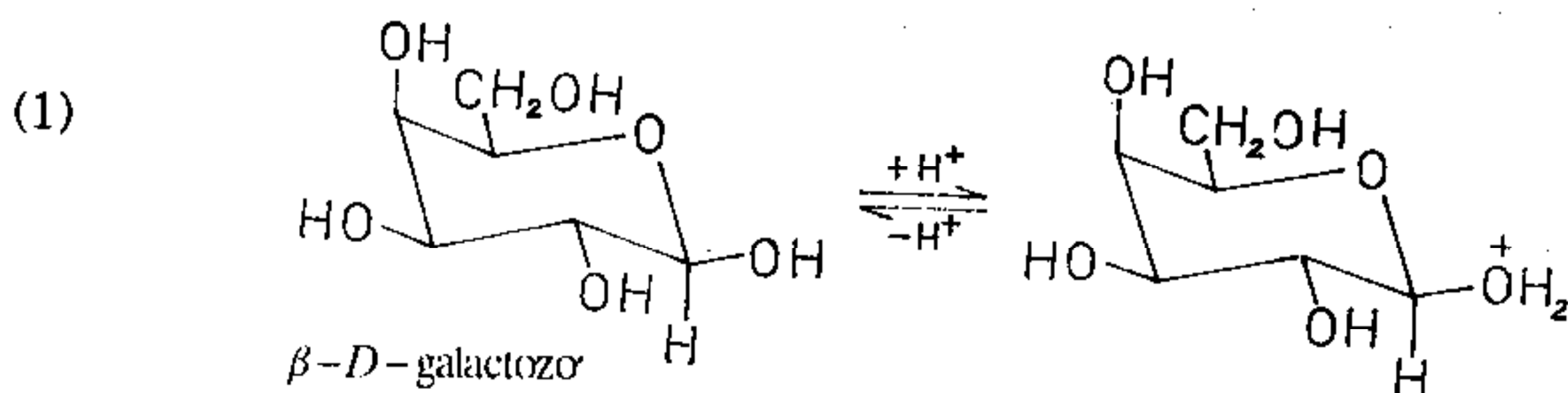
ancol ete hóa đi qua cacbocation bậc 1 hoặc bậc 2, trong khi đó OH hemiaxetal ete hóa qua ion oxoni trung gian bền hơn nhiều:



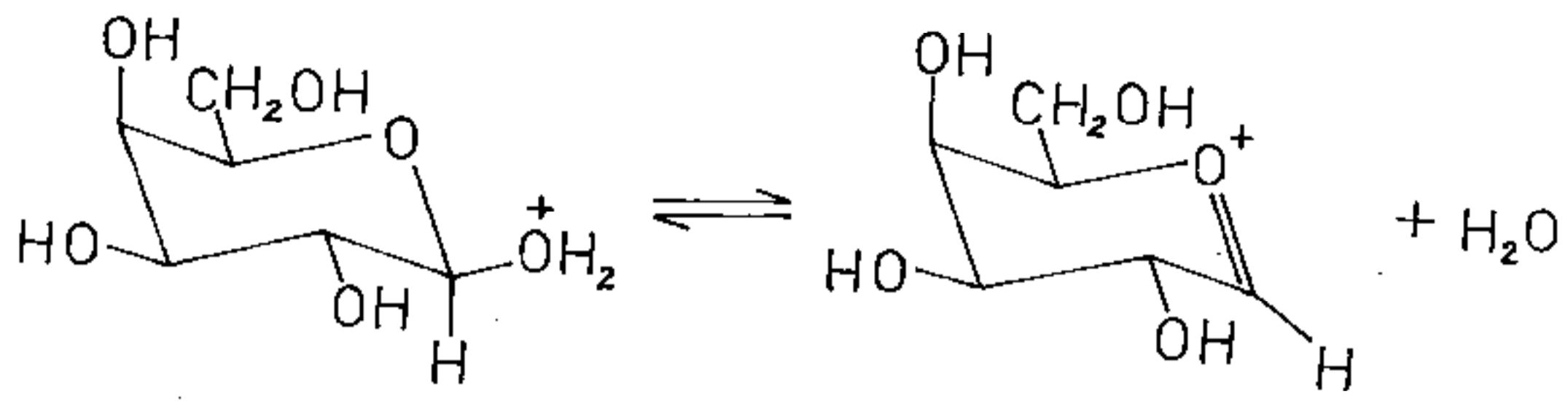
Do đó, khi metyl hóa hay ankyl hóa α - hay β -andopyranozo thường cho sản phẩm thế cả hai dạng:



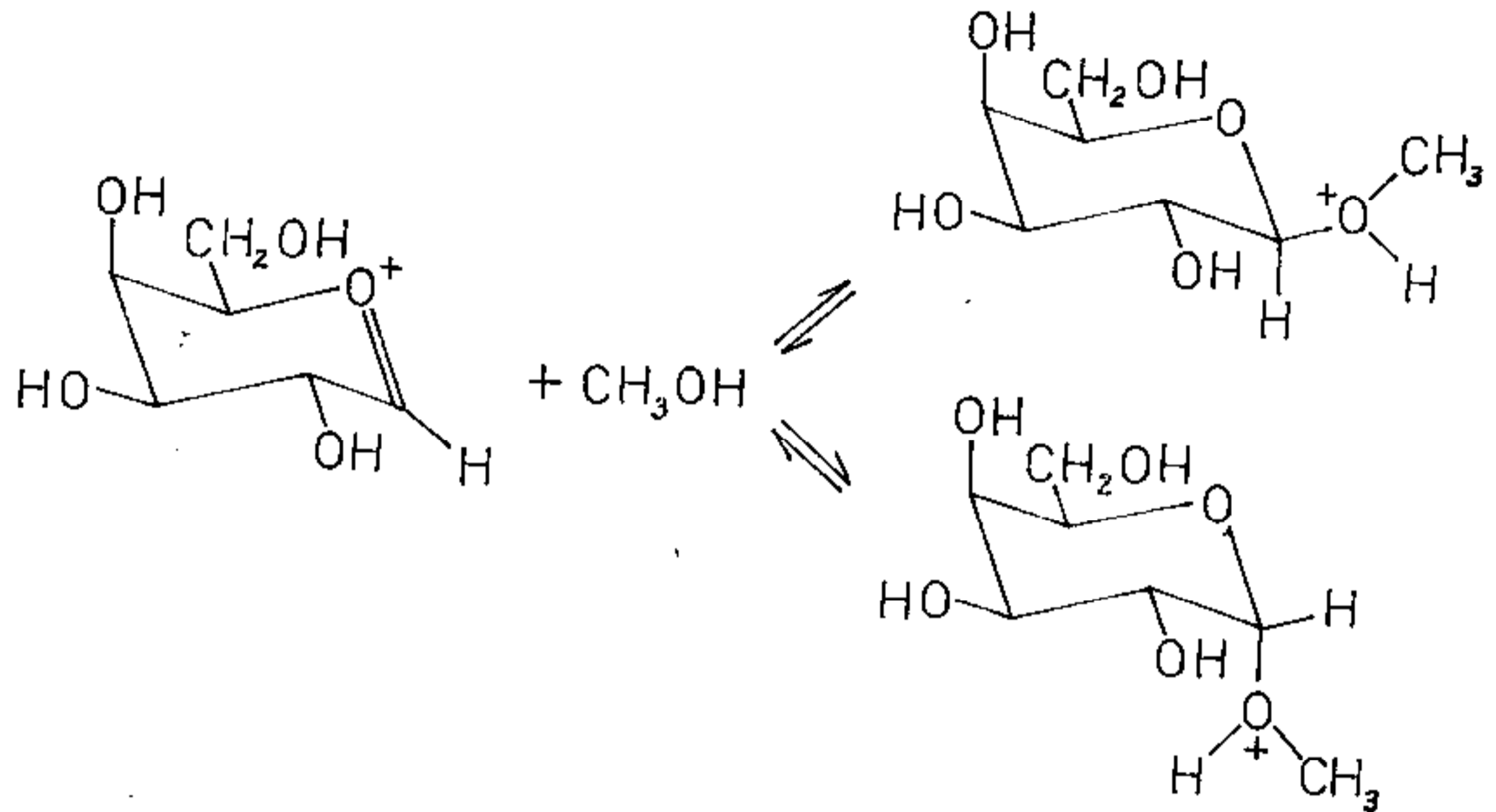
do quá trình chuyển hóa sau:



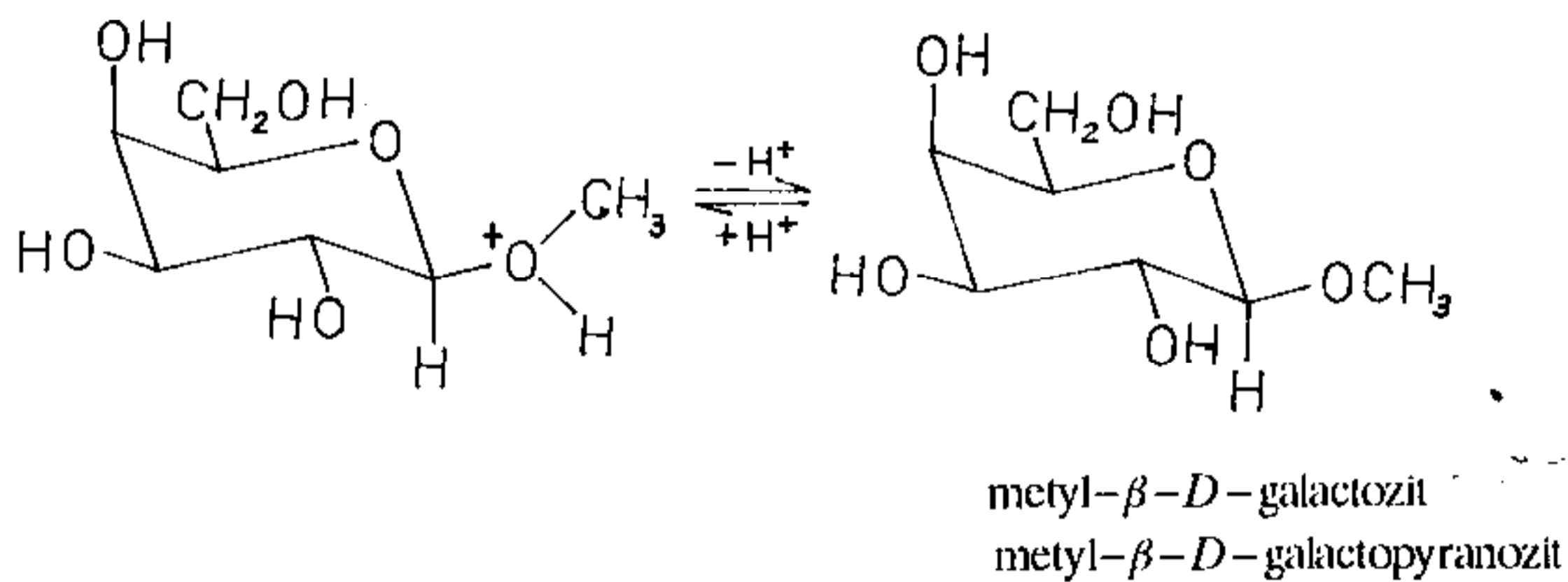
2)



3)

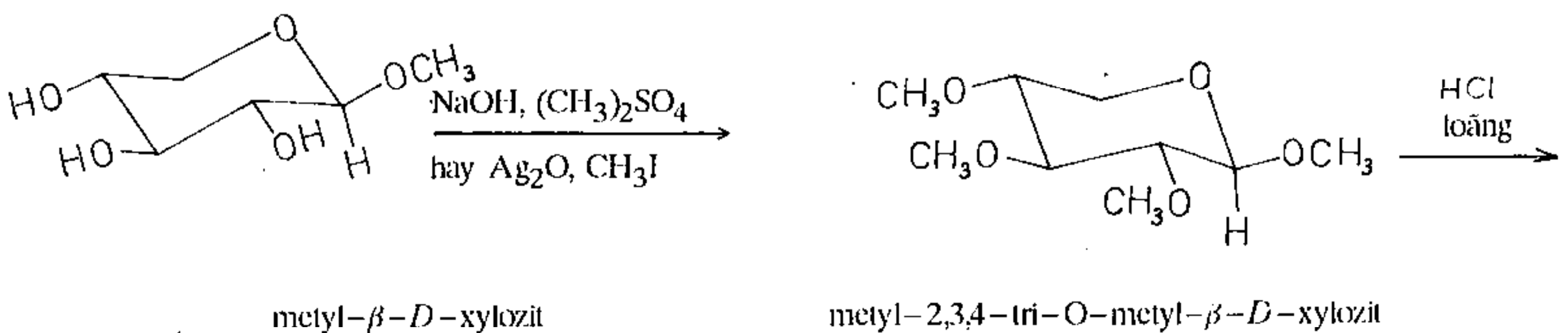


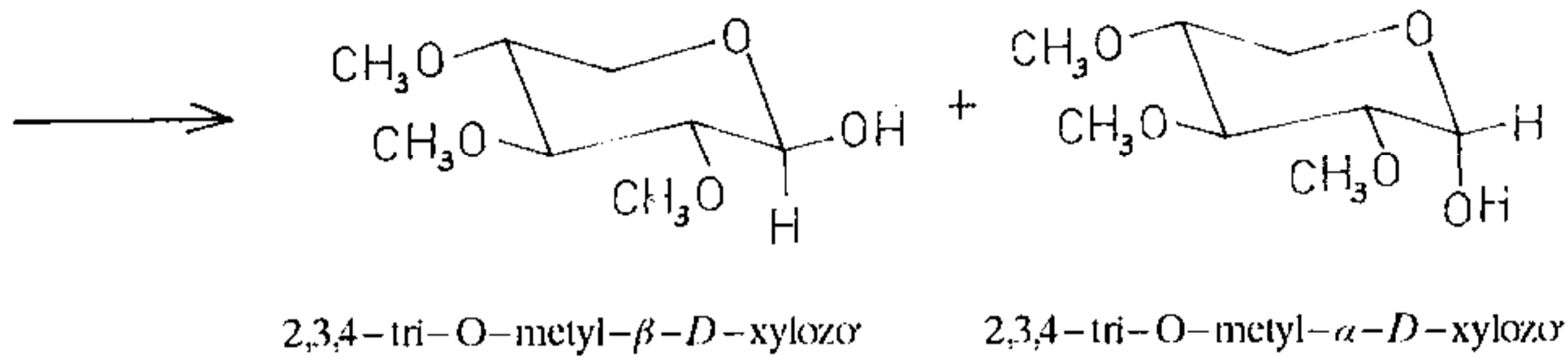
4)



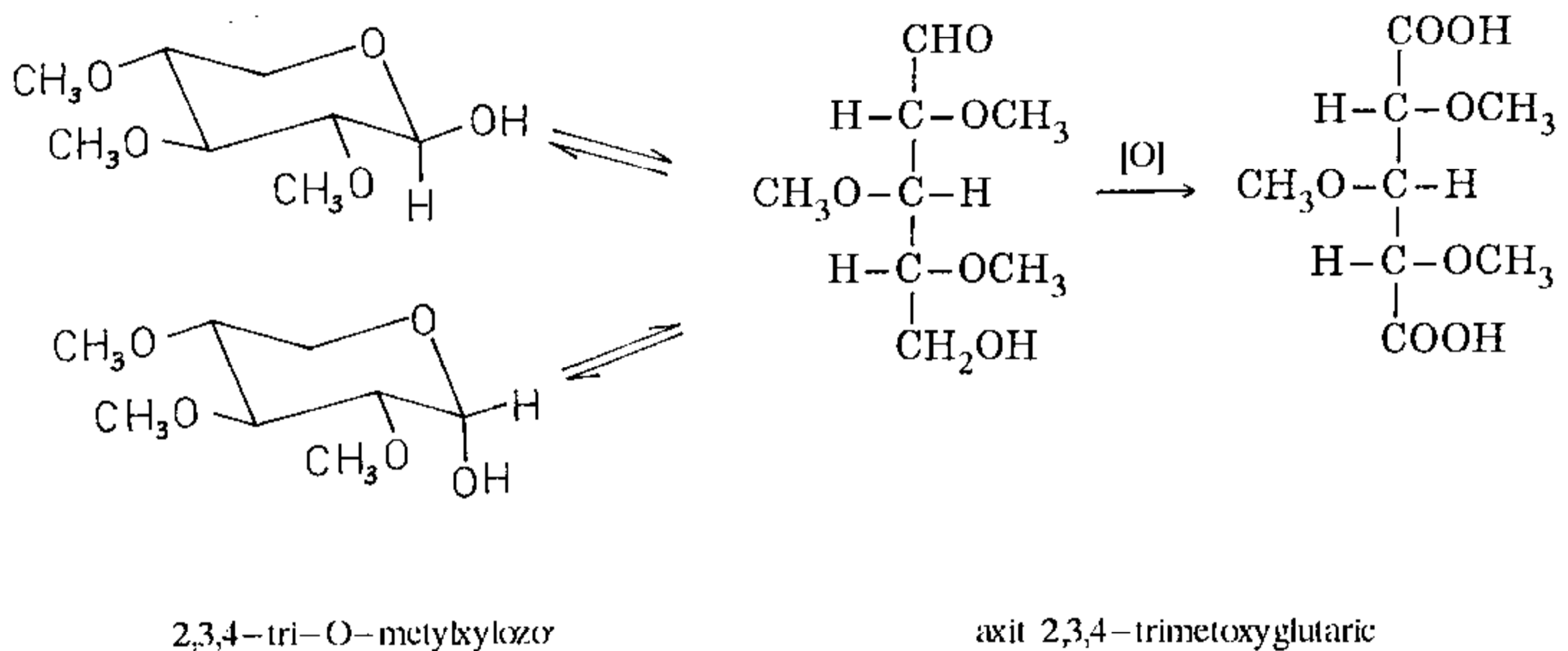
Các OH ancol có thể anky hóa theo phương pháp Williamson hay metyl hóa bằng $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ trong dung dịch NaOH 30%, song vì dạng anđehit tự do không bền trong môi trường kiềm mạnh nên cần phải bảo vệ trước cacbon anomeric bằng metyl hóa trước để chuyển thành metylglycozit.

Phản ứng metyl hóa bằng CH_3OH trong môi trường axit chỉ metyl hóa nhóm OH hemiaxetal:





Phản ứng metyl hóa hay dùng để xác định cấu trúc vòng của monosaccarit bằng cách oxi hóa các α hoặc β anome ở dạng andehit tự do thành điaxit, rồi xác định cấu trúc điaxit để suy ra cấu trúc vòng.



Ngược lại, các ete của OH hemiaxetal dễ bị thủy phân trong điều kiện yếu, chẳng hạn trong dung dịch loãng HCl, còn ete của OH ancol bền vững.

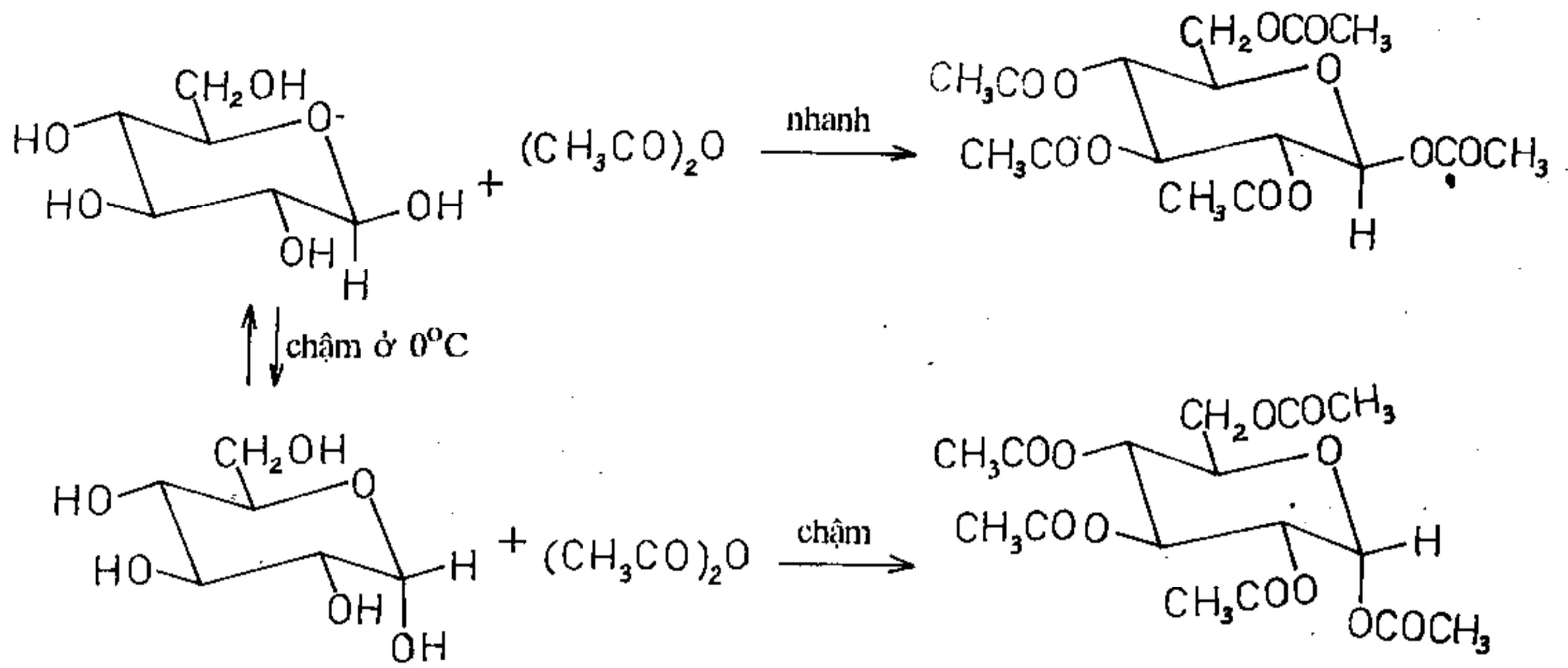
b) Phản ứng este hóa

Các nhóm OH của monosaccarit có thể este hóa bằng các phương pháp thông thường. Phương pháp chung nhất là axetyl hóa bằng anhidrit axetic hay clorua axetyl trong xúc tác bazơ yếu như axetat natri hay piridin.

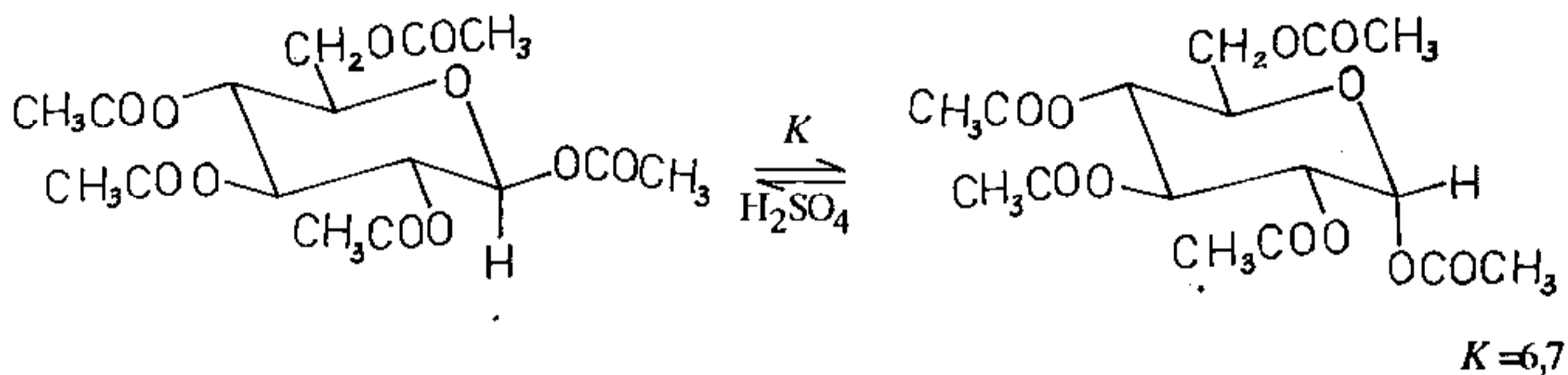
Phản ứng có sự cạnh tranh giữa phản ứng chuyển hóa anome và phản ứng axetyl hóa mà tốc độ của hai phản ứng này lại phụ thuộc vào nhiệt độ.

Ở 0°C , phản ứng axetyl hóa trong pyridin xảy ra nhanh hơn là sự chuyển hóa anome nên các α - và β -anome đều cho pentaaxetat tương ứng.

Ở nhiệt độ cao, các anome chuyển hóa nhanh hơn nên phản ứng phụ thuộc vào khả năng phản ứng của từng anome. Khả năng phản ứng của β -anome cao hơn của α -anome vì các OH liên kết *e* của β -anome phản ứng nhanh hơn là OH liên kết *a* của α -anome. Sản phẩm ưu tiên là β -pentaaxetat:



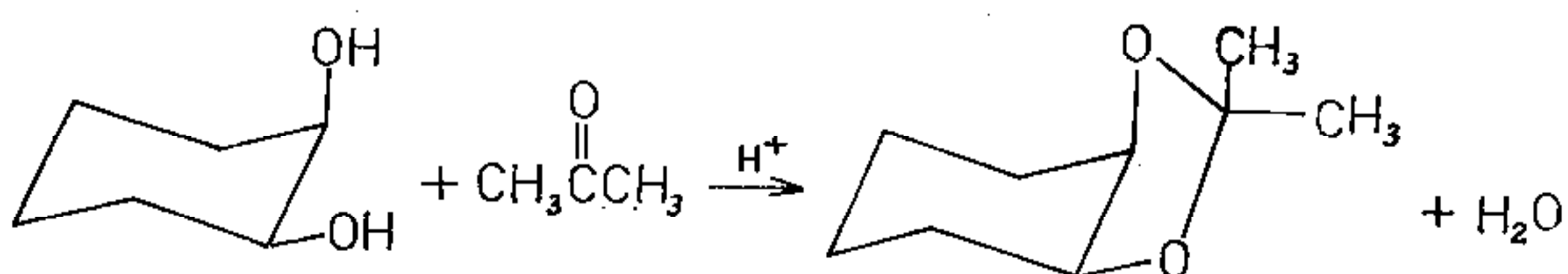
Các dạng pentaaxetat bền nhất là dạng α nhưng cân bằng được thiết lập chỉ ở điều kiện mạnh hơn:



Ở đây lại thấy các α -pentaaxetyl lại bền hơn các β -pentaaxetyl do có hiệu ứng anome gây ra bởi các nhóm thế âm điện như ankoxyl hay aryloxy ưu tiên chiếm vị trí α . Hiệu ứng anome là nguyên nhân của vấn đề cấu dạng do các tương tác âm điện giữa hai oxi.

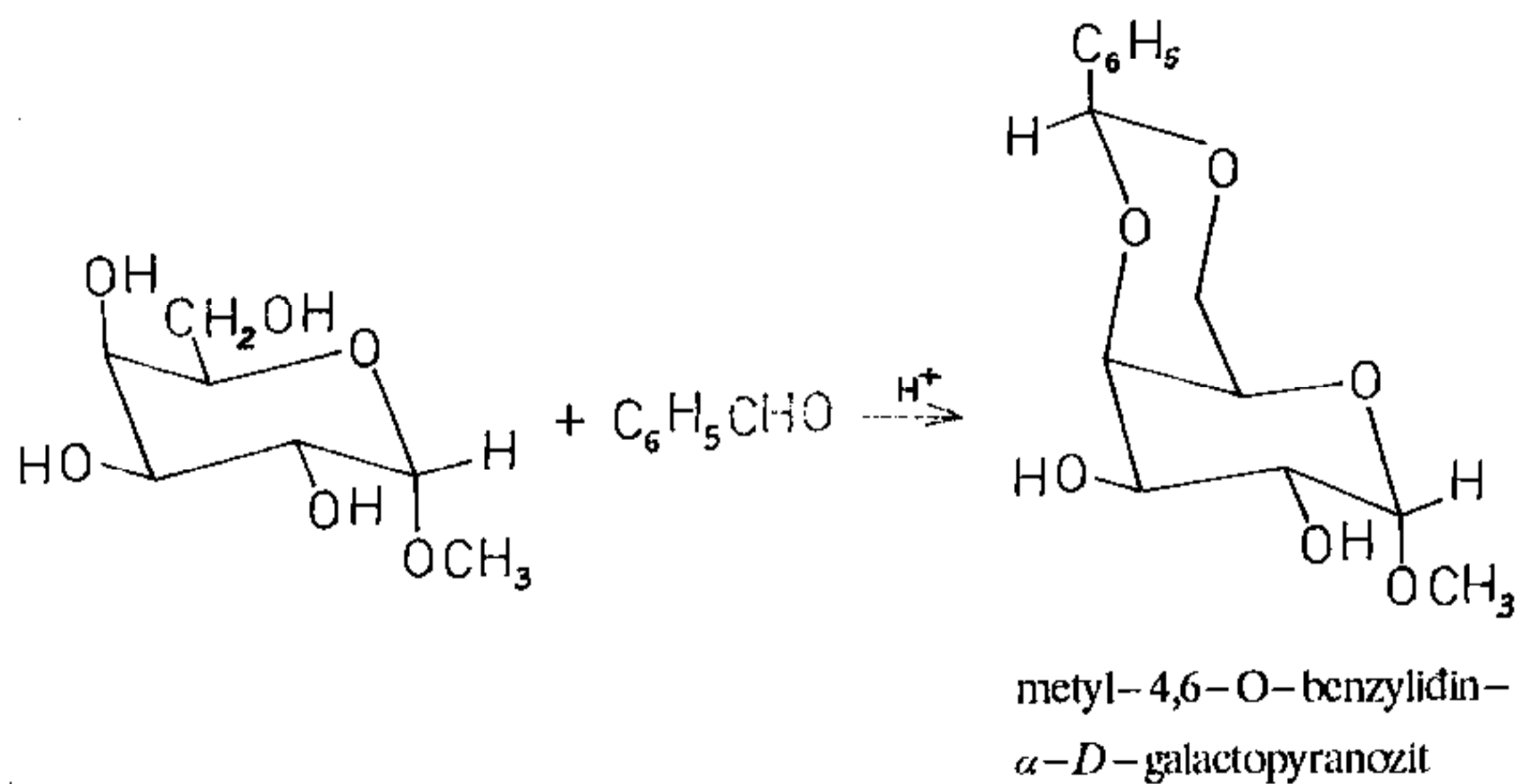
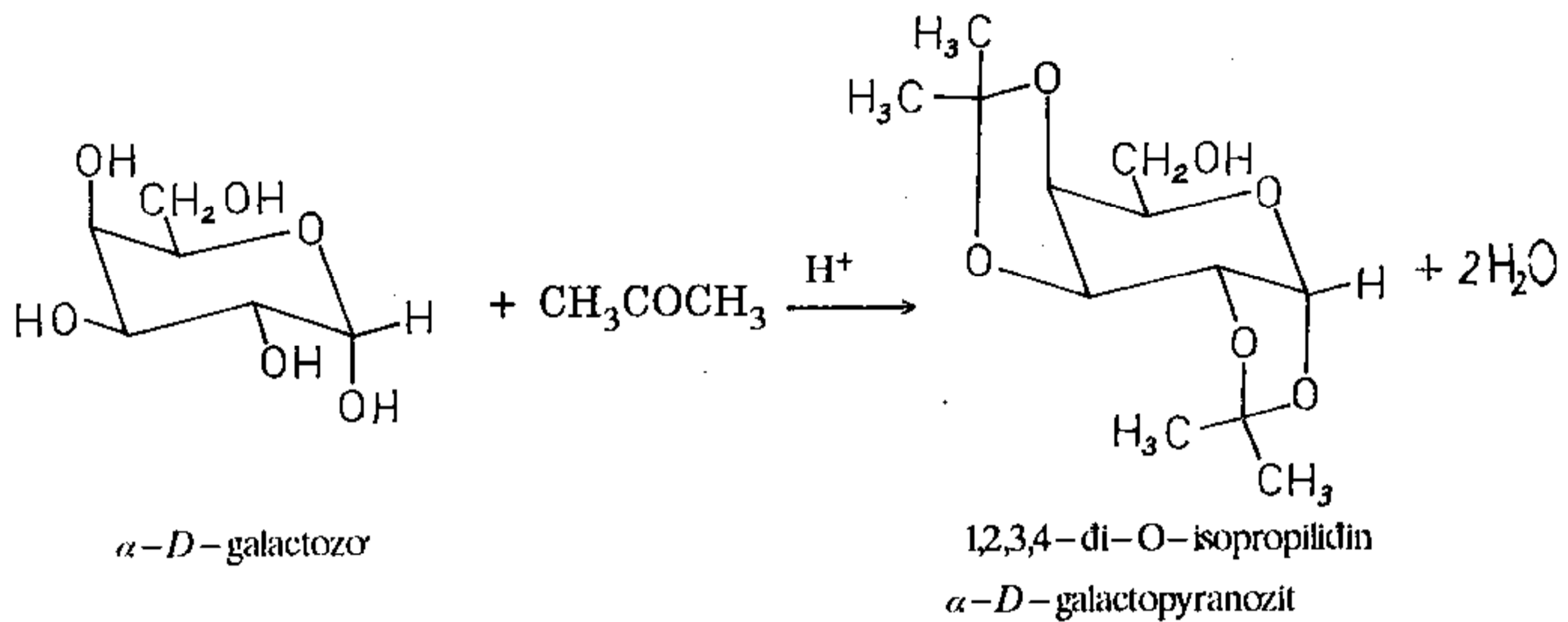
c) Phản ứng tạo thành axetal và xetal vòng

Tương tự như các 1,2- và 1,3-diol, các monosaccarit cũng có khả năng tương tác với andehit hay xeton tạo axetal hay xetal vòng, song phản ứng chỉ xảy ra khi hai nhóm OH của vòng ở vị trí *cis* với nhau:

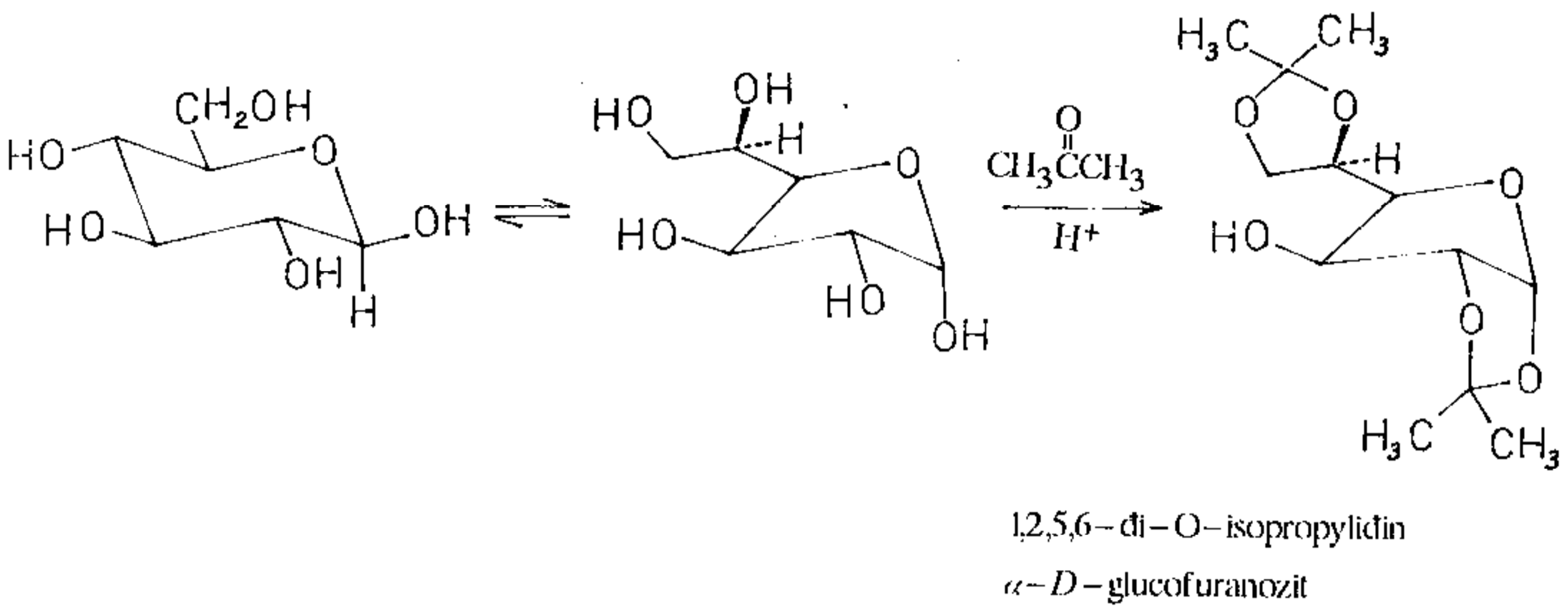


Điều kiện để tạo thành axetal và xetal vòng của monosaccarit cũng tương tự như ở diol, song phức tạp hơn ở chỗ, cấu trúc trong sản phẩm không giống như cấu trúc monosaccarit ban đầu vì điều kiện để có phản ứng là khi hai nhóm OH là *cis*. Điều đó có thể có hoặc ở dạng pyranozo hoặc ở dạng furanozo có trong dung dịch nên cho sản phẩm khác nhau.

Chẳng hạn, galactozo ở dạng α có OH cạnh nhau là *cis* có khả năng phản ứng với axeton hay axetandehit trong điều kiện axit yếu:



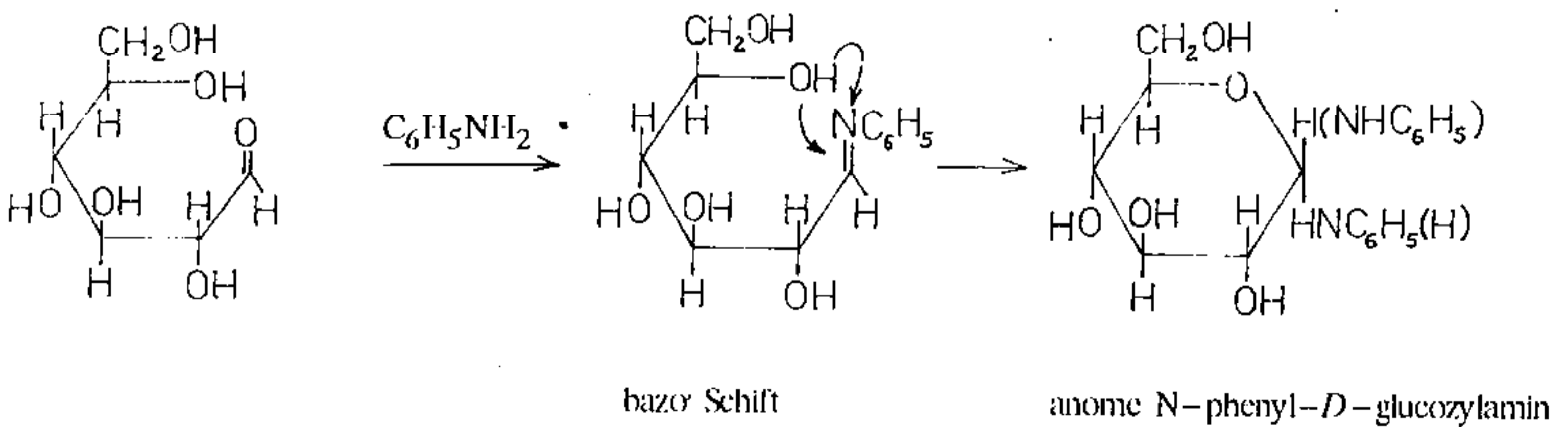
Còn glucopyranozo không có khả năng tạo thành axetal, song dạng glucopyranozo trong dung dịch lại có thể cho phản ứng đó vì có OH ở dạng *cis* của cấu dạng glucofuranozo:



Phản ứng tạo thành axetal hay xetal thường được dùng để bảo vệ hay khóa các nhóm OH, trong đó nhóm axetal rất nhạy với axit nhưng tương đối ổn định trong điều kiện trung tính hay bazơ. Cũng như dùng để chuyển hóa giữa các monosaccarit với nhau, chẳng hạn giữa glucozơ và allozơ do khác nhau về cấu hình ở C₃.

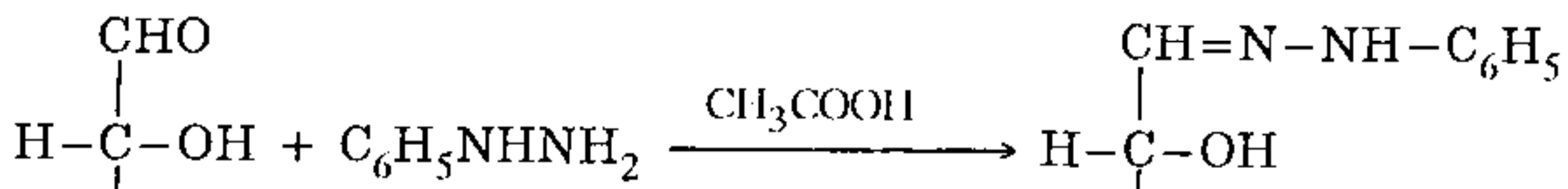
d) Phản ứng tạo thành phenylhidrazon và ozazon

Amin tác dụng với nhóm cacbonyl của andehexozơ theo nhóm andehit tự do không cho sản phẩm bazơ Schiff mà cho hợp chất vòng tương tự cấu trúc của hemiaxetal:

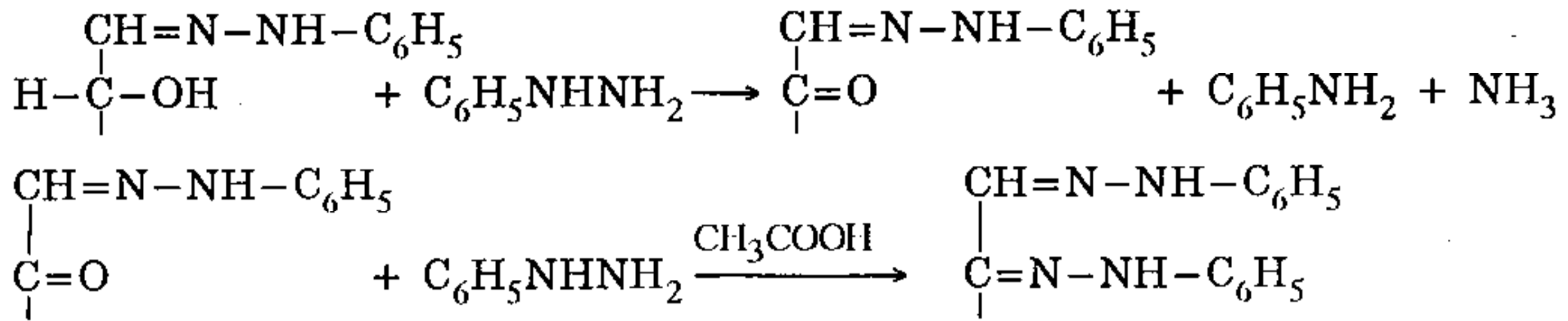


Các monosaccarit có nhóm andehit hay cacbonyl tự do có khả năng ngưng tụ với các amin, điển hình là với phenylhidrazin.

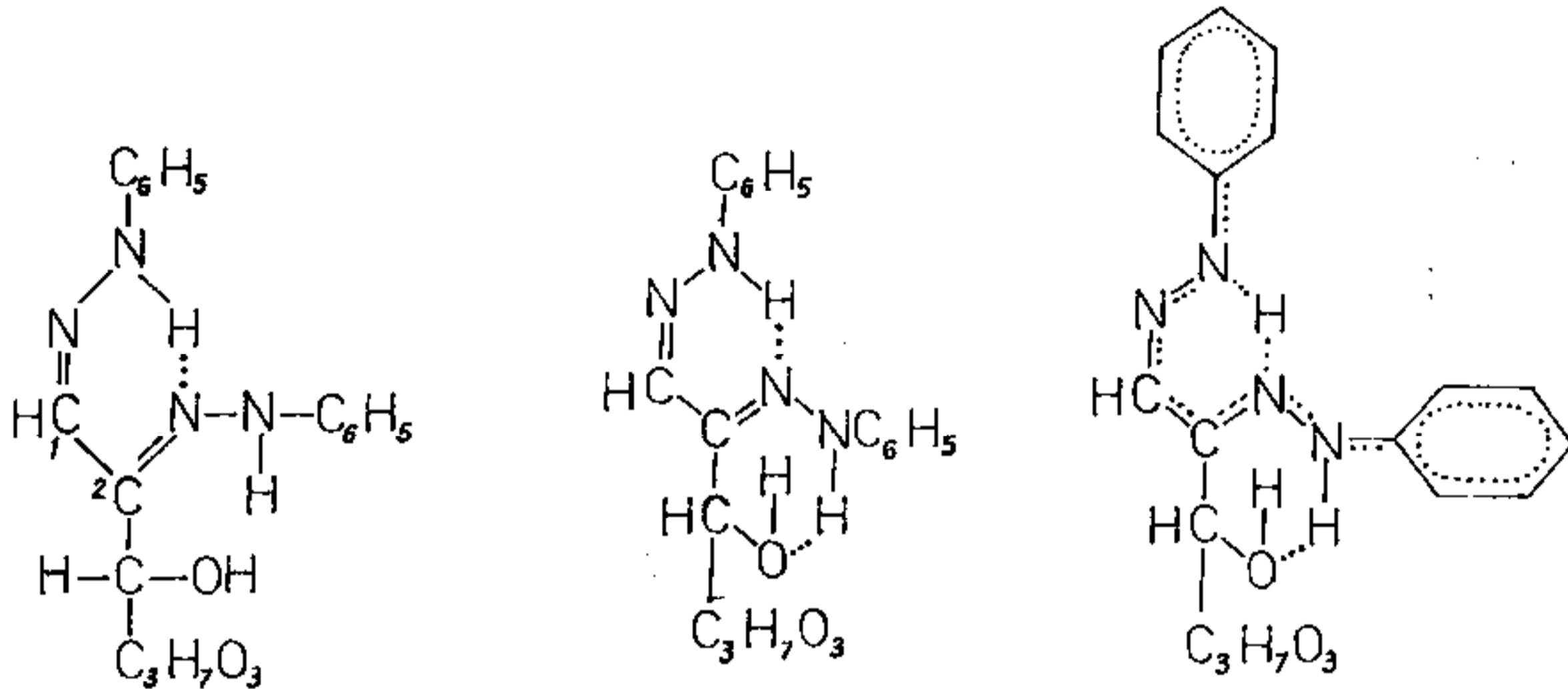
- Phản ứng ngưng tụ xảy ra bình thường tạo thành phenylhidrazon:



Sau đó nhóm CHOH ở cạnh nhóm cacbonyl bị dehidro hóa thành cacbonyl để có thể phản ứng tiếp với phenylhidrazin:



Phản ứng dừng lại ở giai đoạn tạo thành *bis*-phenylhidrazon, các nhóm OH còn lại không phản ứng tiếp như trên vì sản phẩm ozazon đã là sản phẩm bền do có tương tác của H với N và O tạo thành chelat bền.

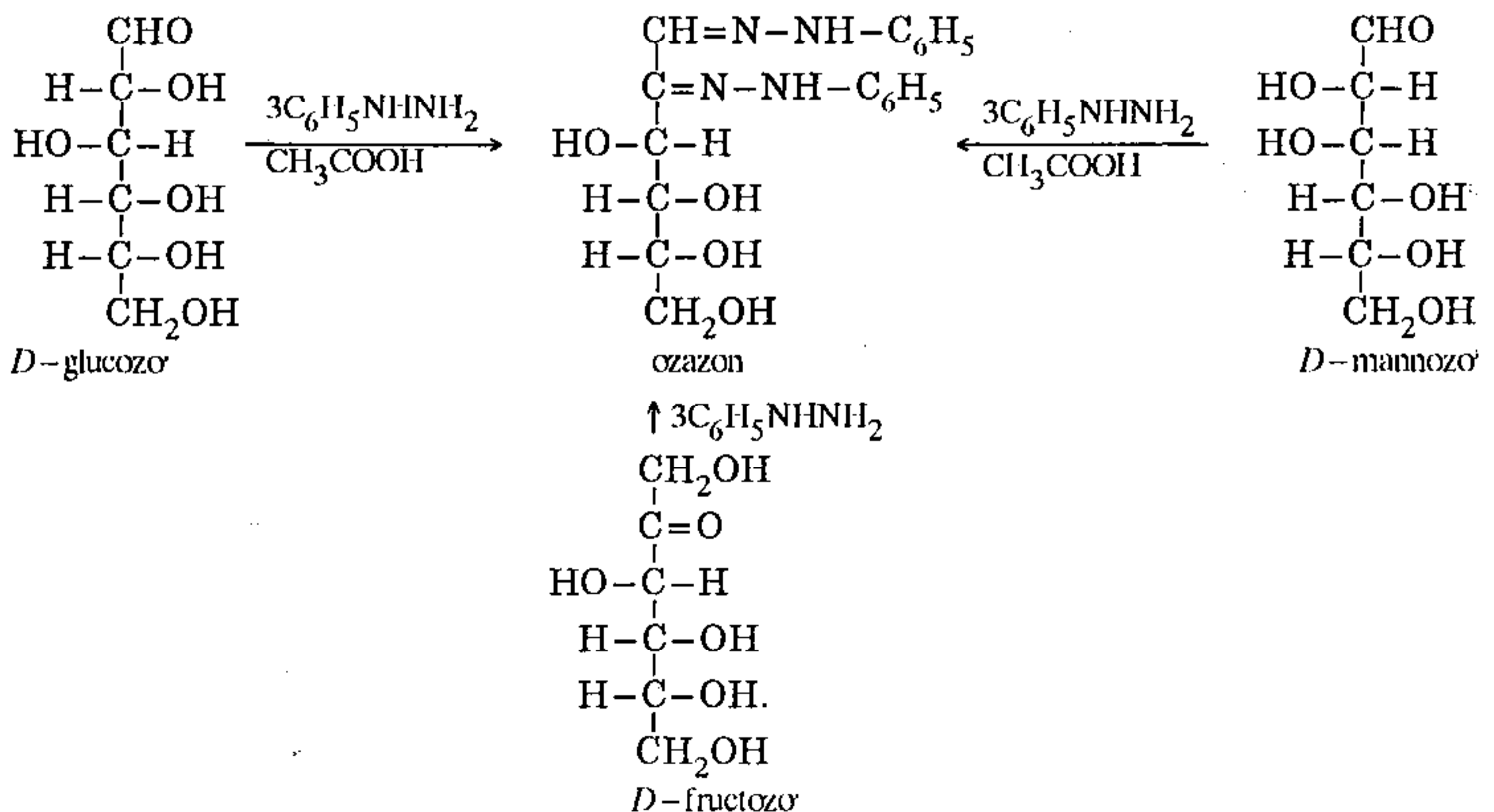


Phản ứng của xetohexozơ, chẳng hạn fructozơ, cũng xảy ra với nhóm CO và khử nhóm CH₂OH thành CHO có khả năng phản ứng tiếp với phenylhidrazin để tạo thành *bis*-phenylhidrazon.

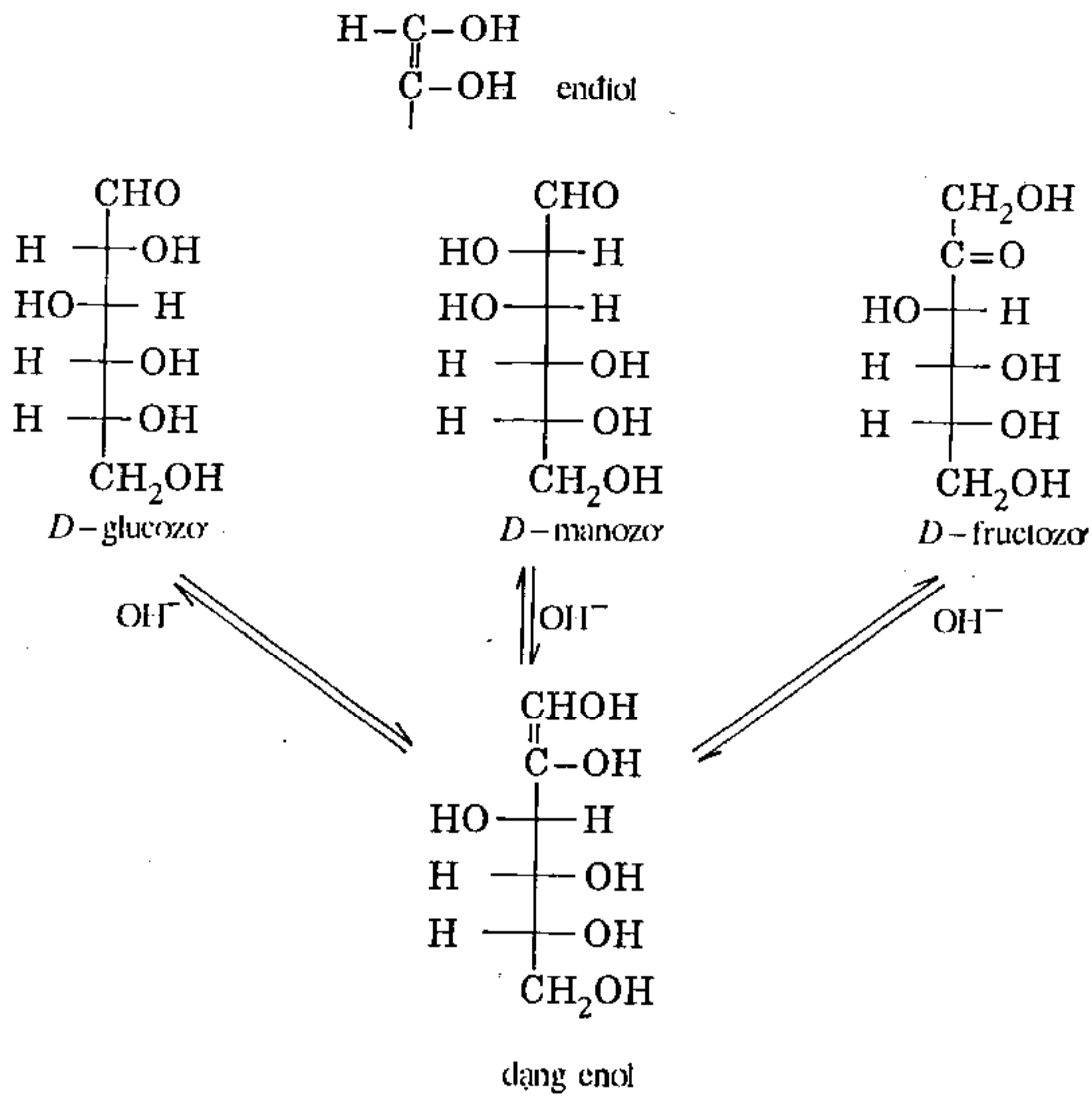
Glucozơ và fructozơ cho cùng một ozazon.

D-Mannozơ chỉ khác với *D*-glucozơ ở cấu hình ở C₂, còn các cấu hình khác ở C₃, C₄, C₅ đều giống nhau, do đó, cũng cho cùng một ozazon.

Hai đồng phân andozơ có cùng cấu hình ở C₃, C₄, C₅ và chỉ khác nhau về cấu hình ở C₂ gọi là đồng phân epime với nhau. Tất nhiên các đồng phân epime đều cho cùng một ozazon.



Các đồng phân epime hay những monosaccarit cho cùng một ozazon có khả năng chuyển hóa cho nhau trong dung dịch kiềm qua dạng hợp chất trung gian endiol, như là tautome của xeto-enol có chứa liên kết đôi giữa C_1 và C_2 :



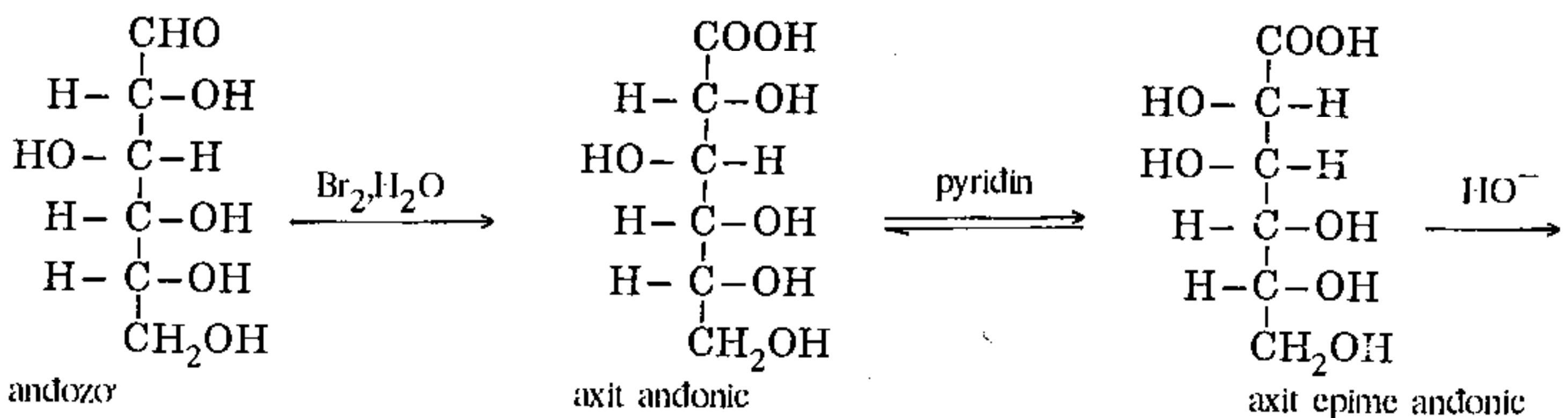
Trong dung dịch kiềm, qua dạng trung gian endiol tồn tại ba đồng phân:

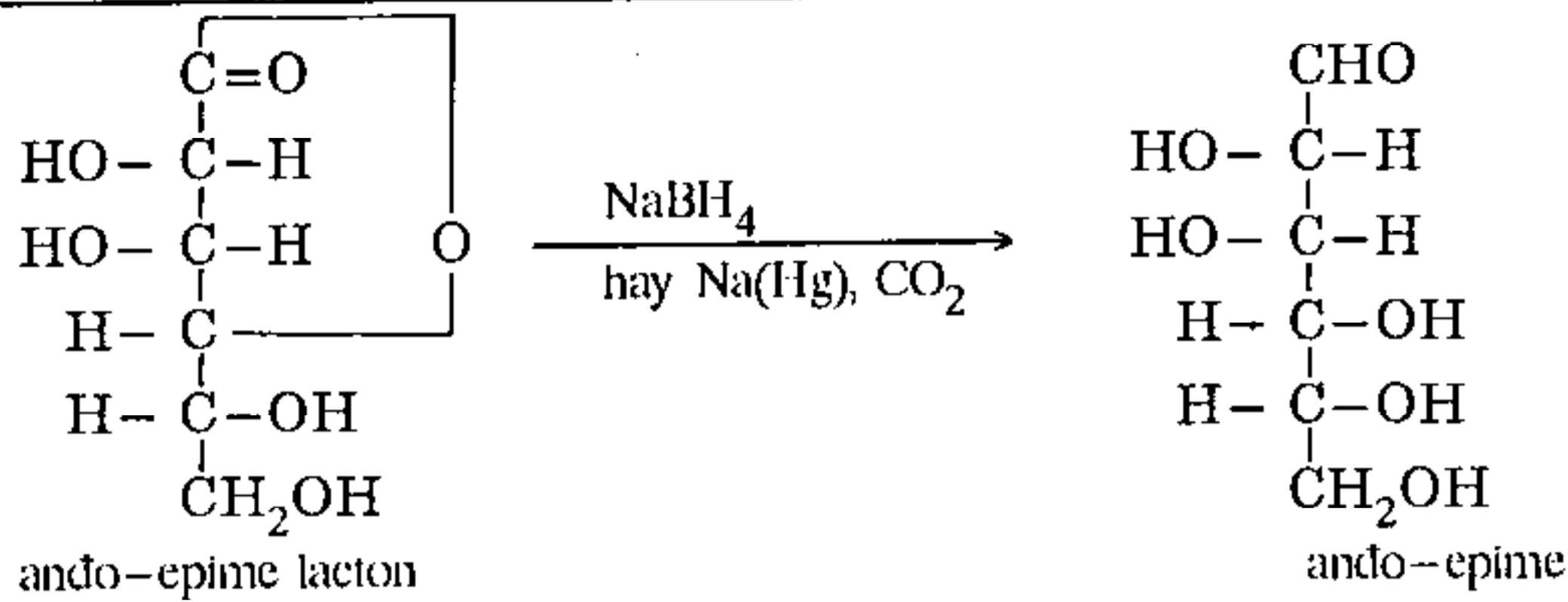
2,5% $D(+)$ -glucosơ, 63,5% $D(-)$ -mannosơ, và 31% $D(-)$ -fructosơ có cấu hình ở C_3 , C_4 , C_5 giống nhau.

Các epime, từ andosơ này tới andosơ khác, có thể chuyển hóa cho nhau trong dung dịch andosơ có mặt amin bậc ba đặc biệt là pyridin.

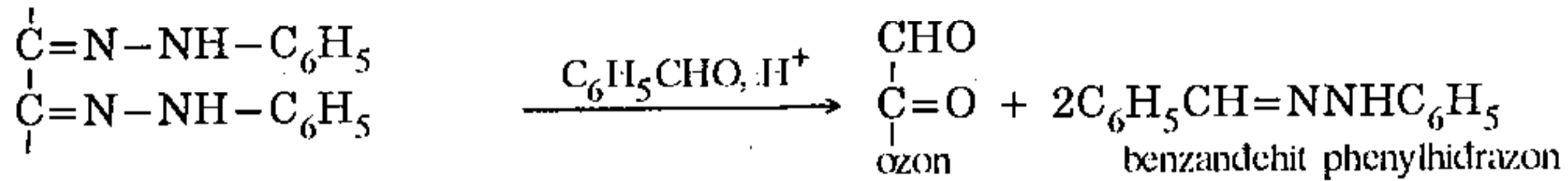
Ở trong dung dịch có cân bằng giữa andosơ và epime của nó, phản ứng chỉ làm thay đổi cấu hình ở C_2 .

Muốn chuyển hóa một andosơ thành một epime của nó, có thể thực hiện một chuỗi phản ứng sau: oxi hóa andosơ thành axit andonic bằng dung dịch Br_2 , đun nóng dung dịch của muối này với pyridin sẽ thu được cân bằng giữa axit andonic này với axit epime của nó, khử axit epime đó ở dạng lacton sẽ thu được andosơ epime.

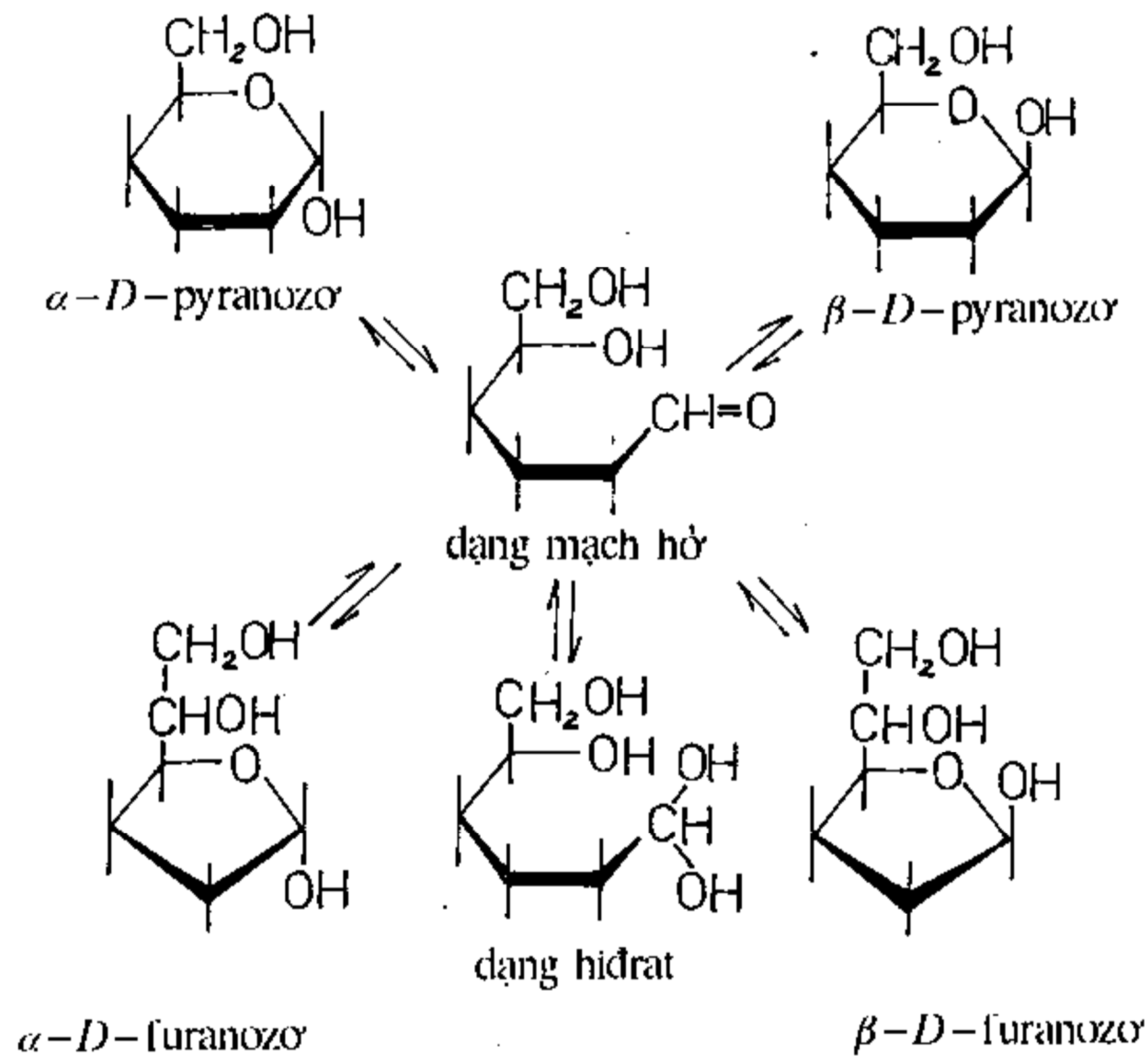




Phản ứng tạo thành ozazon ở trên dùng để định tính các monosaccarit. Ozazon là sản phẩm kết tinh. Khi tác dụng với andehit thu được dẫn xuất dicarbonyl gọi là ozon:

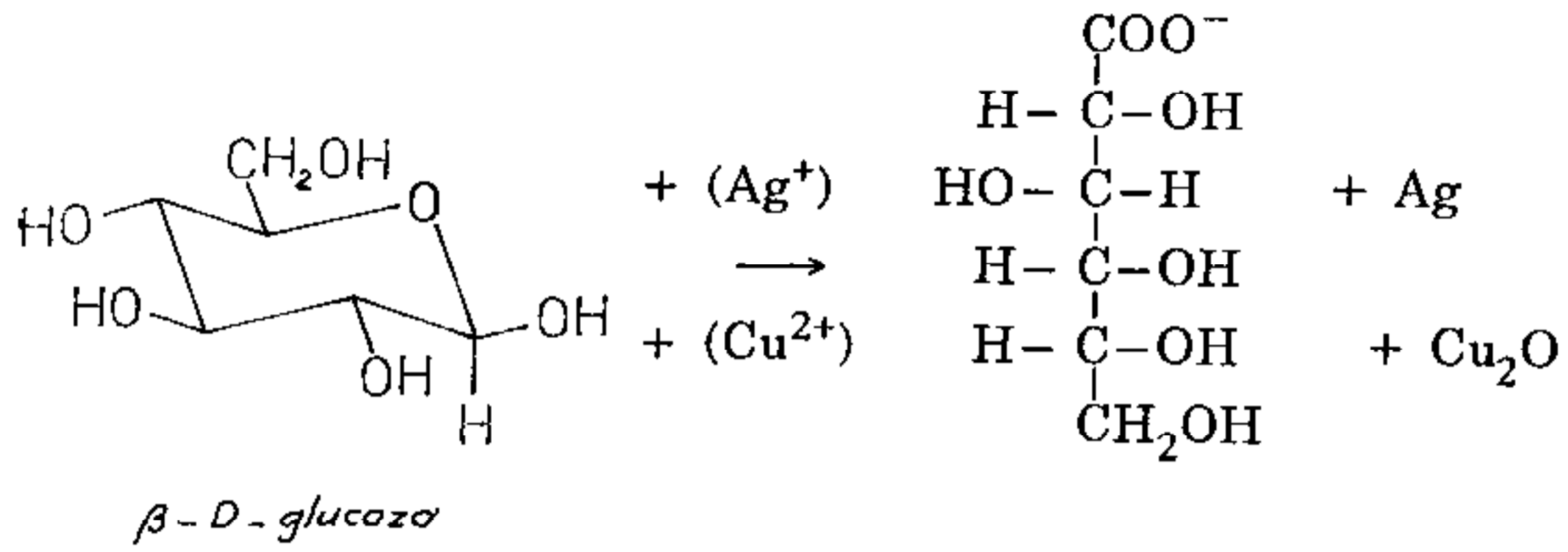


Như vậy, sự chuyển hóa của andohexozơ hay xetohexozơ trong dung dịch nước, nhất là khi có xúc tác axit và bazơ, có thể là sự anome hóa và epime hóa. Chẳng hạn, khi hòa tan α -D-andozơ vào nước sẽ thu được một hỗn hợp các sản phẩm sau:

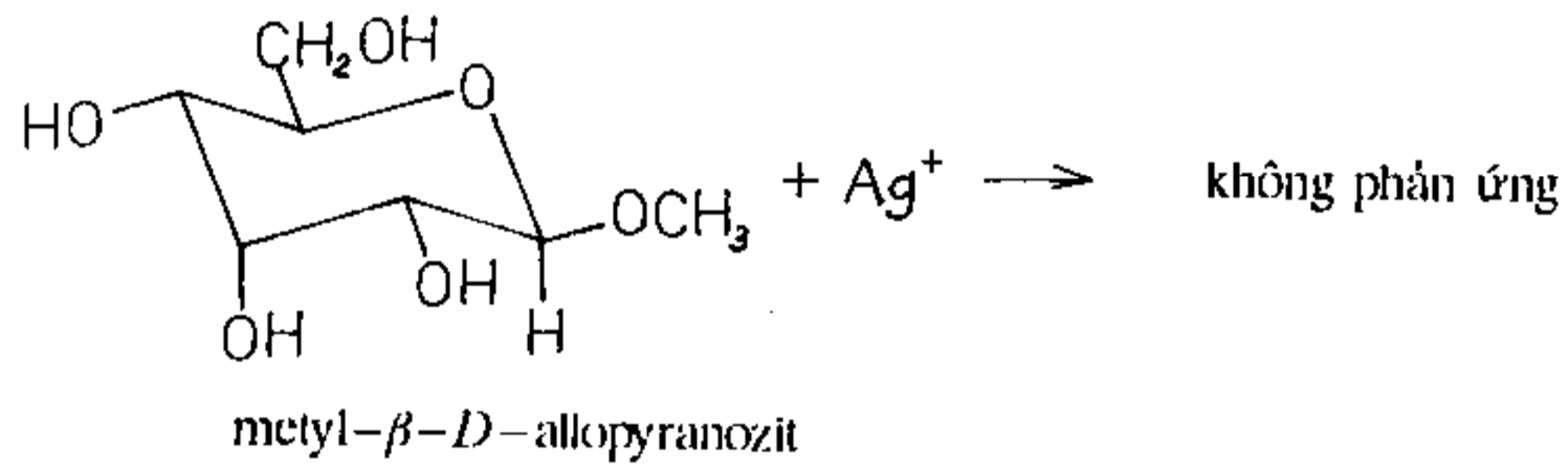


e) Phản ứng oxi hóa

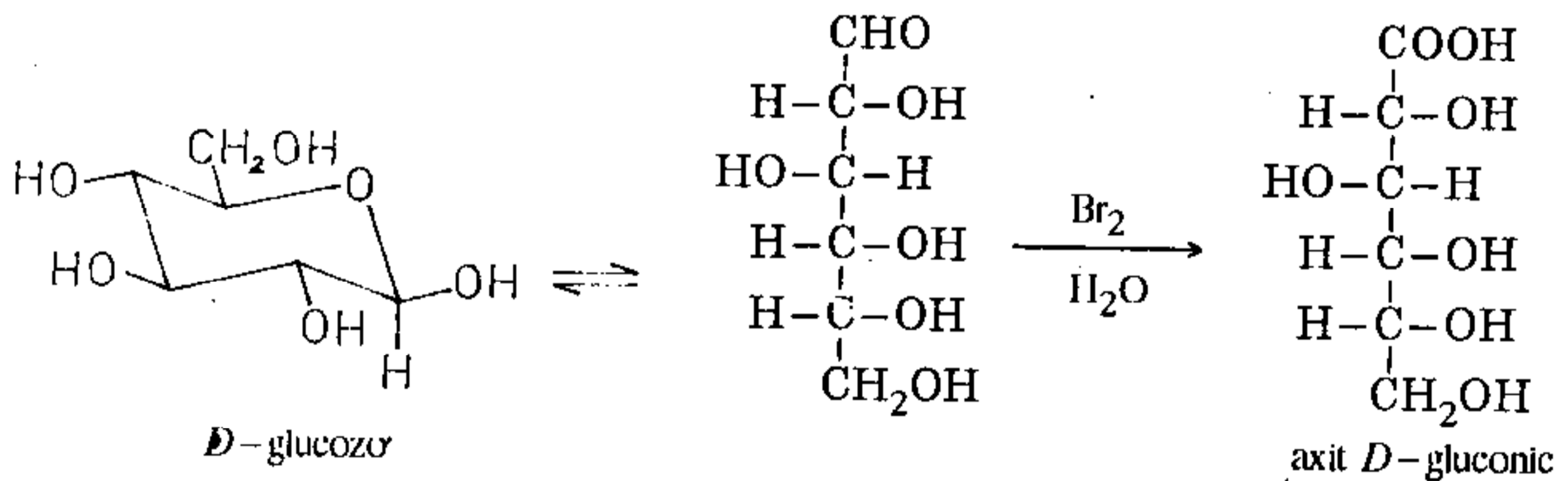
- Thuốc thử Tollens là dung dịch nitrat bạc trong hidroxit amon, dùng để oxi hóa CHO của andozơ dạng mạch hở thành axit COOH và giải phóng ra Ag kim loại.
- Thuốc thử Fehling là dung dịch kiềm của ion Cu^{2+} với ion tactrat. Oxi hóa CHO thành COOH và giải phóng ra Cu_2O kết tủa.
- Thuốc thử Benedict là dung dịch kiềm của ion Cu^{2+} với ion xitrat cũng oxi hóa nhóm CHO thành COOH cho kết tủa Cu_2O :



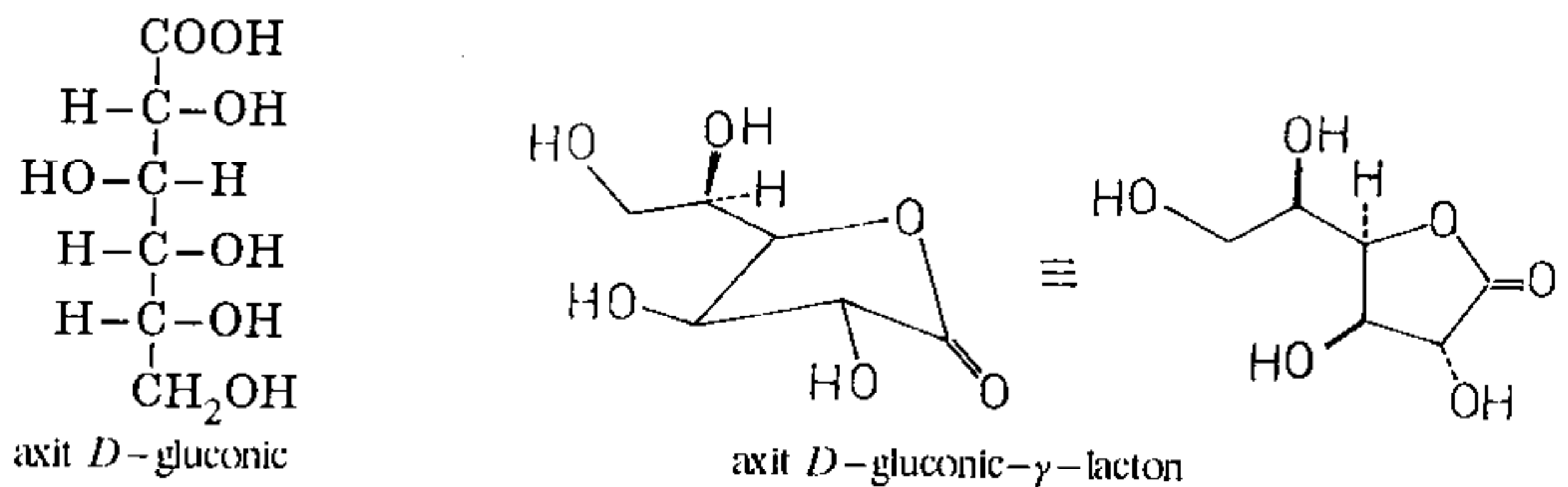
Phản ứng này không dùng để phân biệt giữa andozơ và xetozơ. Một mặt, xetozơ cũng khử thuốc thử Tollens và Fehling do tính chất của α-hydroxyxeton. Mặt khác, phản ứng xảy ra trong môi trường kiềm nên có sự đồng phân hóa giữa các andozơ với nhau, giữa andozơ và xetozơ, cũng như giữa các xetozơ với nhau qua dạng trung gian endiol.



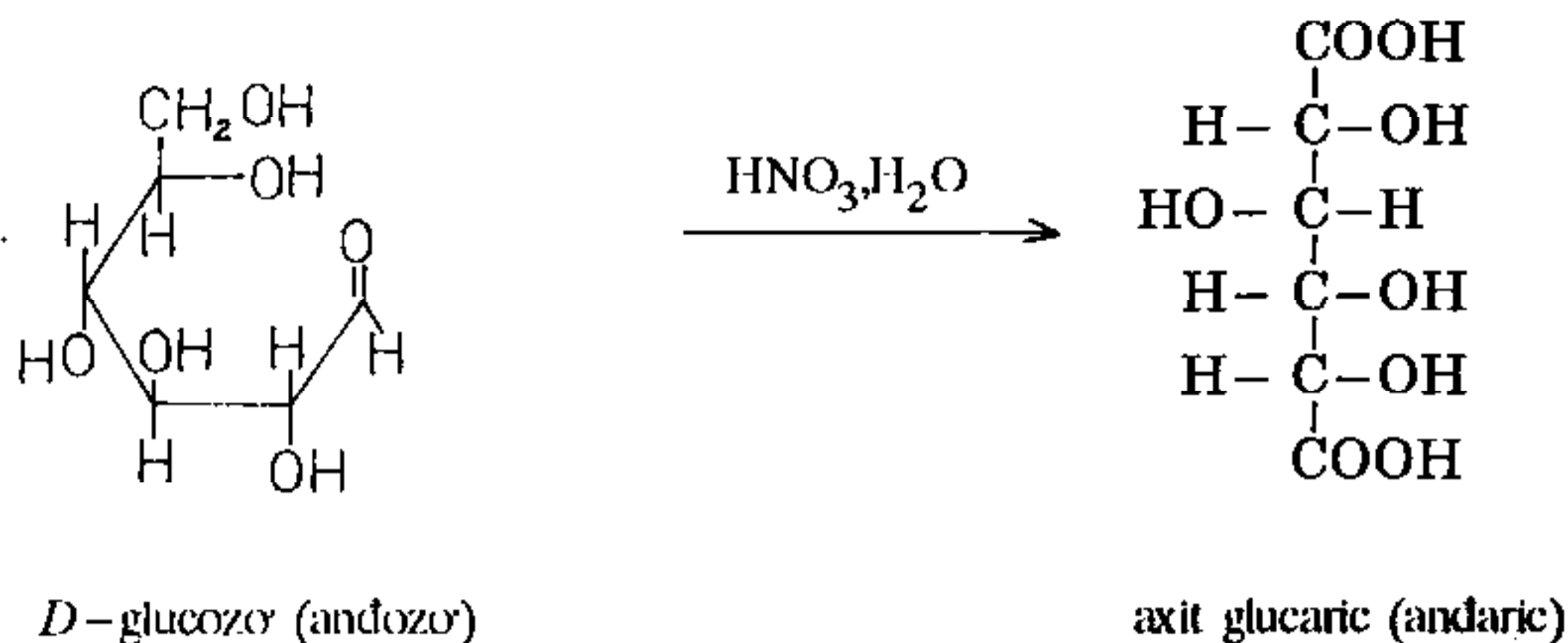
Tác nhân oxi hóa thích hợp nhất là dung dịch nước brom trong dung dịch đệm có pH = 5-6, oxi hóa CHO thành COOH với hiệu suất 95%:



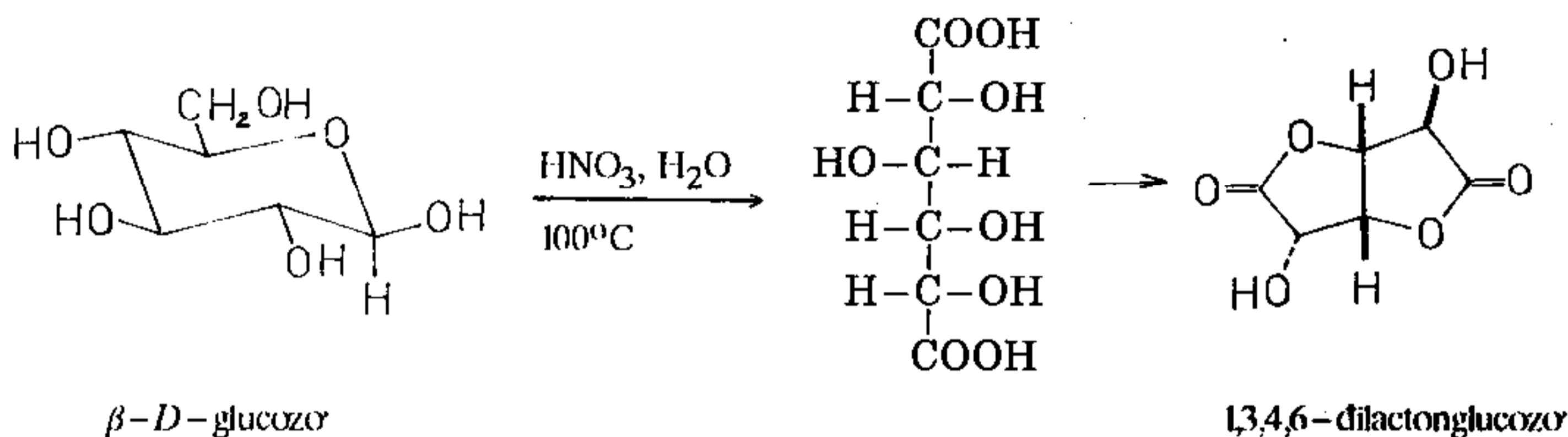
Cũng như các axit 4-hydroxyankanoic dễ dàng bị lacton hóa, các axit andonic cũng bị lacton hóa tạo vòng 5,6 cạnh, dạng bền nhất là 5 cạnh:



Tác nhân oxi hóa mạnh hơn, oxi hóa nhóm CHO và CH₂OH thành nhóm COOH ở cuối mạch tạo thành axit andaric hay axit saccaric:

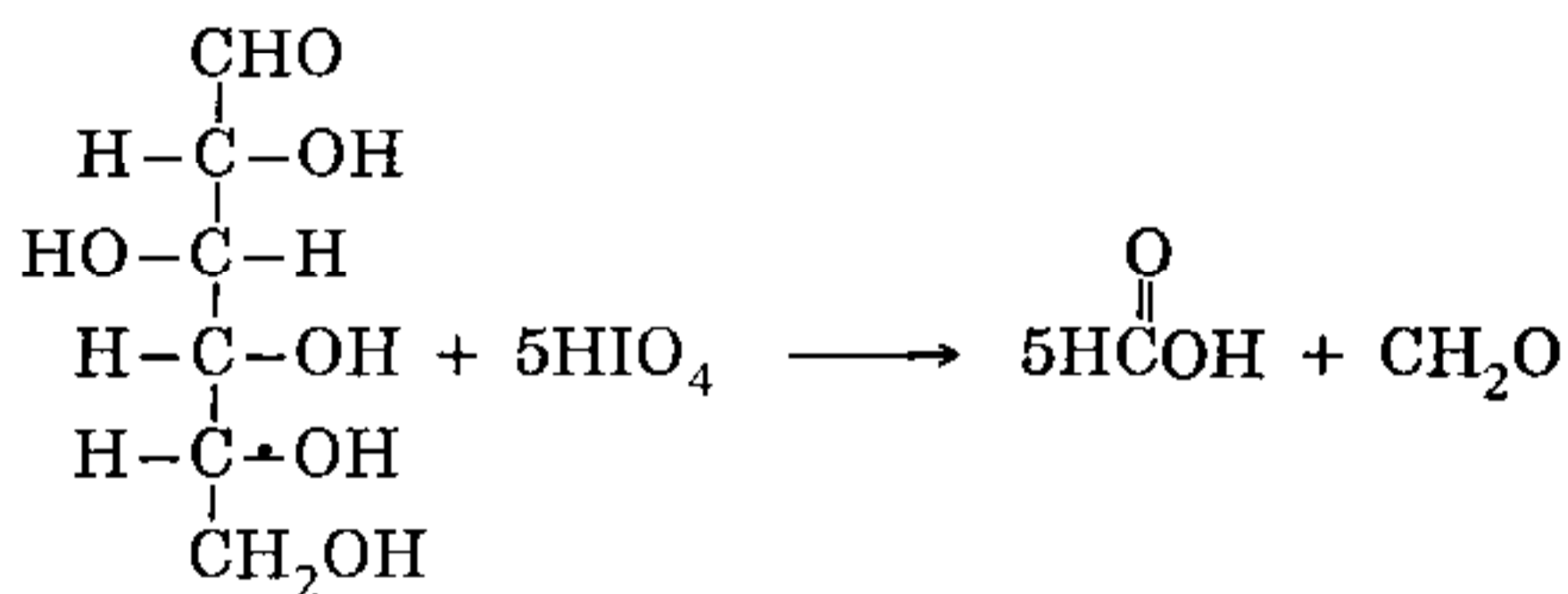


Tương tự như axit andonic, axit andaric cũng dễ bị lacton hóa nhanh, thường tạo thành đilacton:

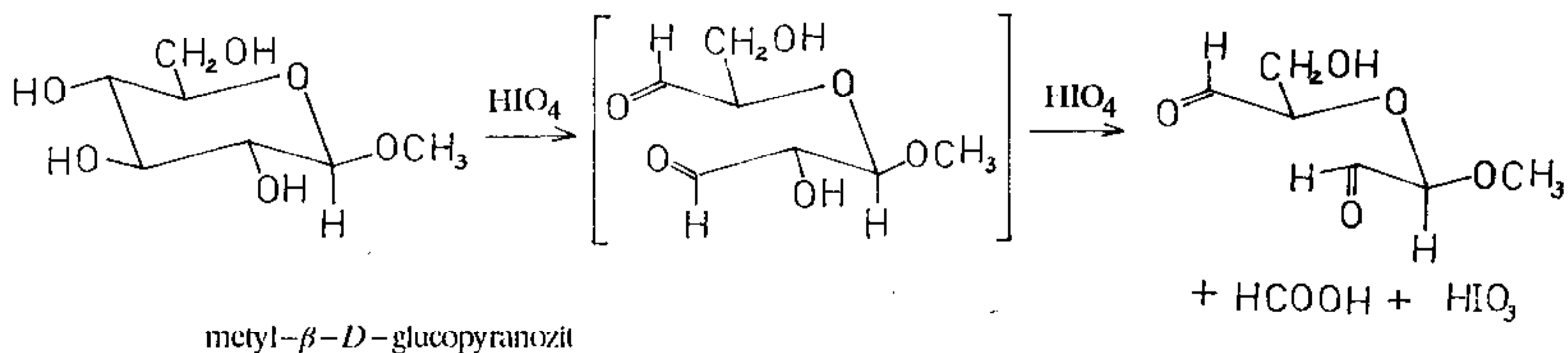


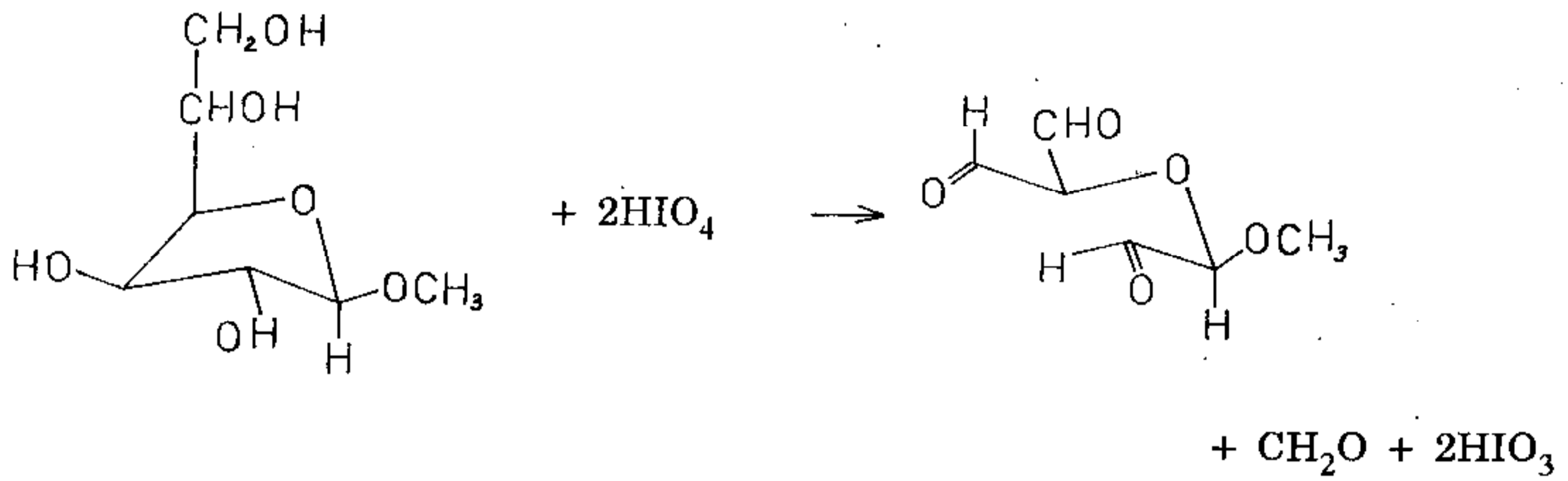
Tác nhân oxi hóa điển hình là axit periodic HIO₄, là tác nhân oxi hóa điển hình của các 1,2-diol hay 1,2-hidroxy-l-cacbonyl.

Nếu anđozơ ở dạng mạch hở thì bị oxi hóa hoàn toàn thành HCOOH và CH₂O:

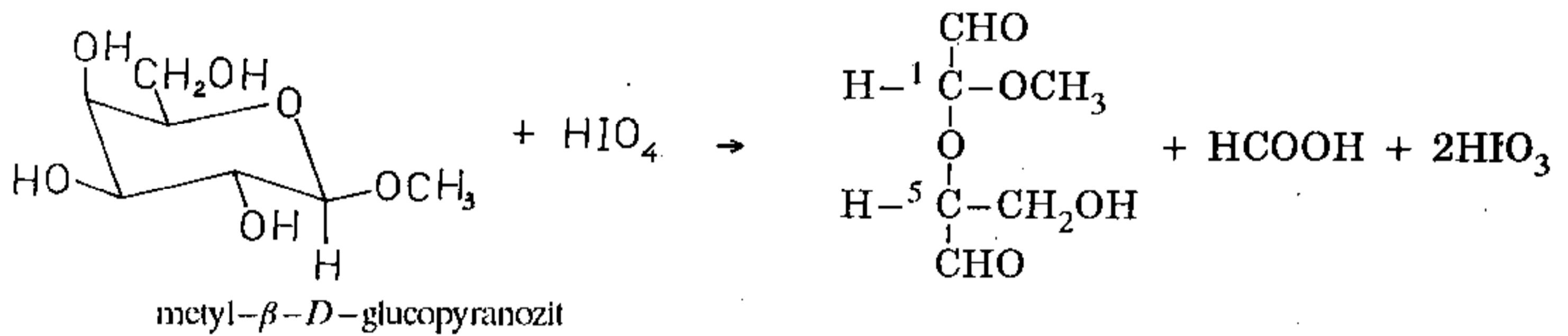


Tác nhân oxi hóa HIO₄ thường dùng để xác định các cấu dạng furanozơ hay pyranozơ và của cacbon anomeric:



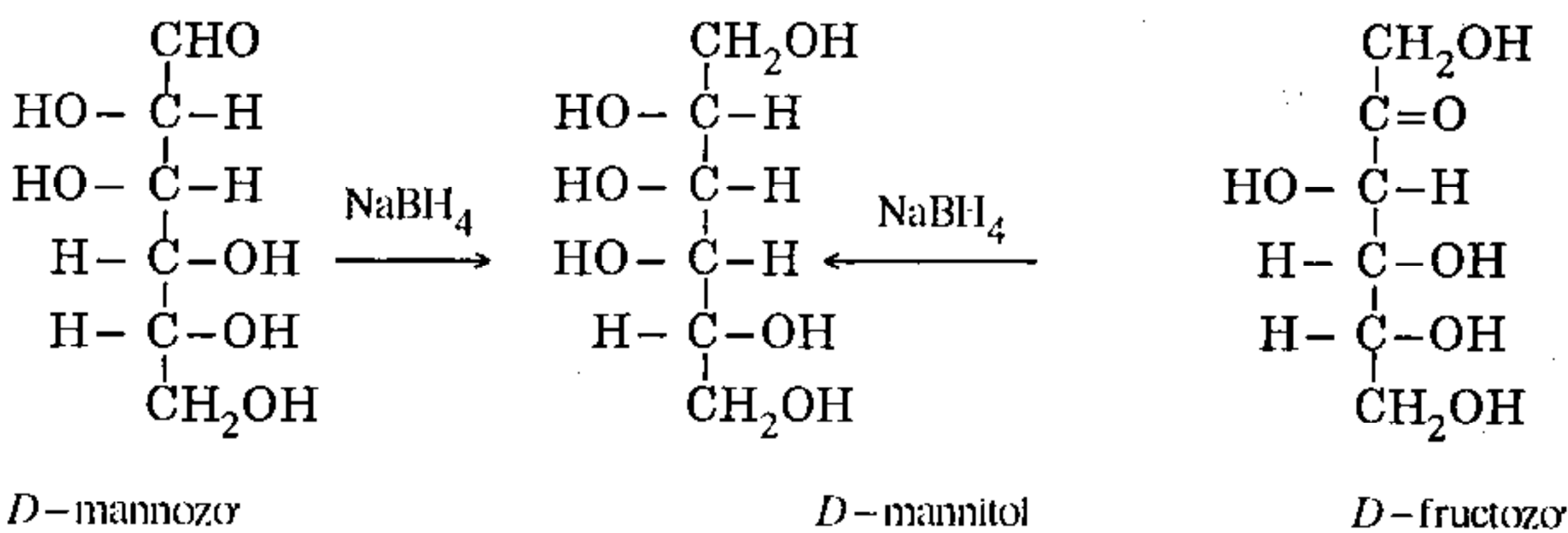
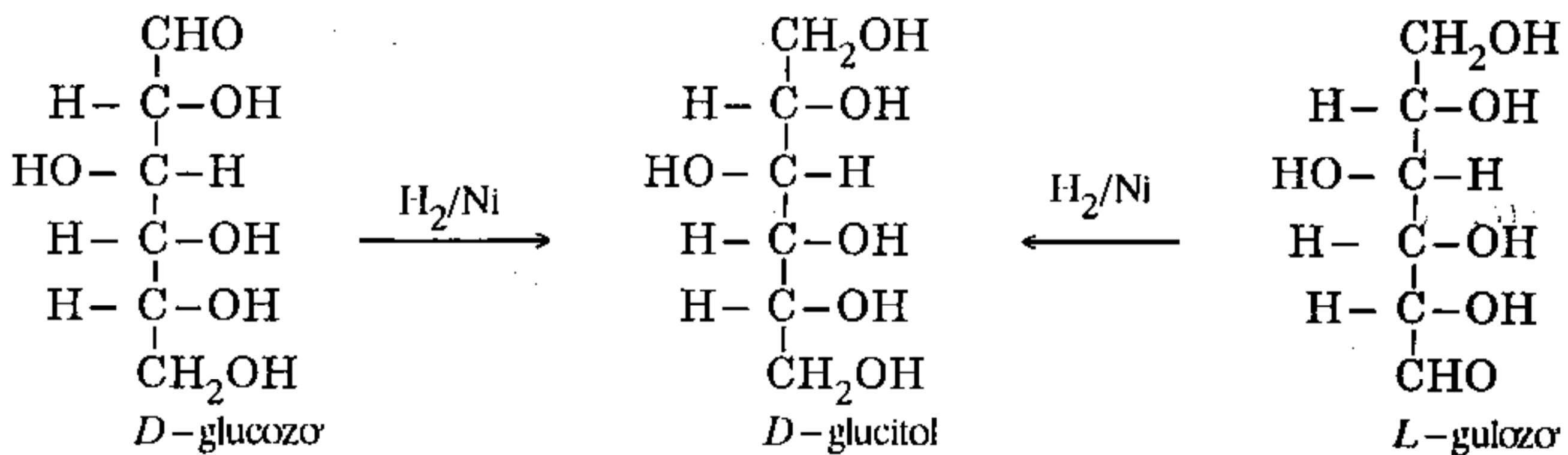


Axit HIO_4 dùng để xác định cấu hình của cacbon anomeric, chẳng hạn, *D*-glucozơ oxi hóa thành diandehit với hai trung tâm bất đối (hay chiral) ở C_1 và C_5 , trong đó C_5 đã là cấu hình *D*, còn lại là cấu hình C_1 - cấu hình của cacbon anomeric.



f) Phản ứng khử

Các monosacarit bị khử thành anditol - polyancol. Chẳng hạn, khử *D*-glucozơ cho *D*-glucitol, *D*-mannozơ cho *D*-mannitol, song có nhiều monosaccarit cùng cho một sản phẩm anditol:

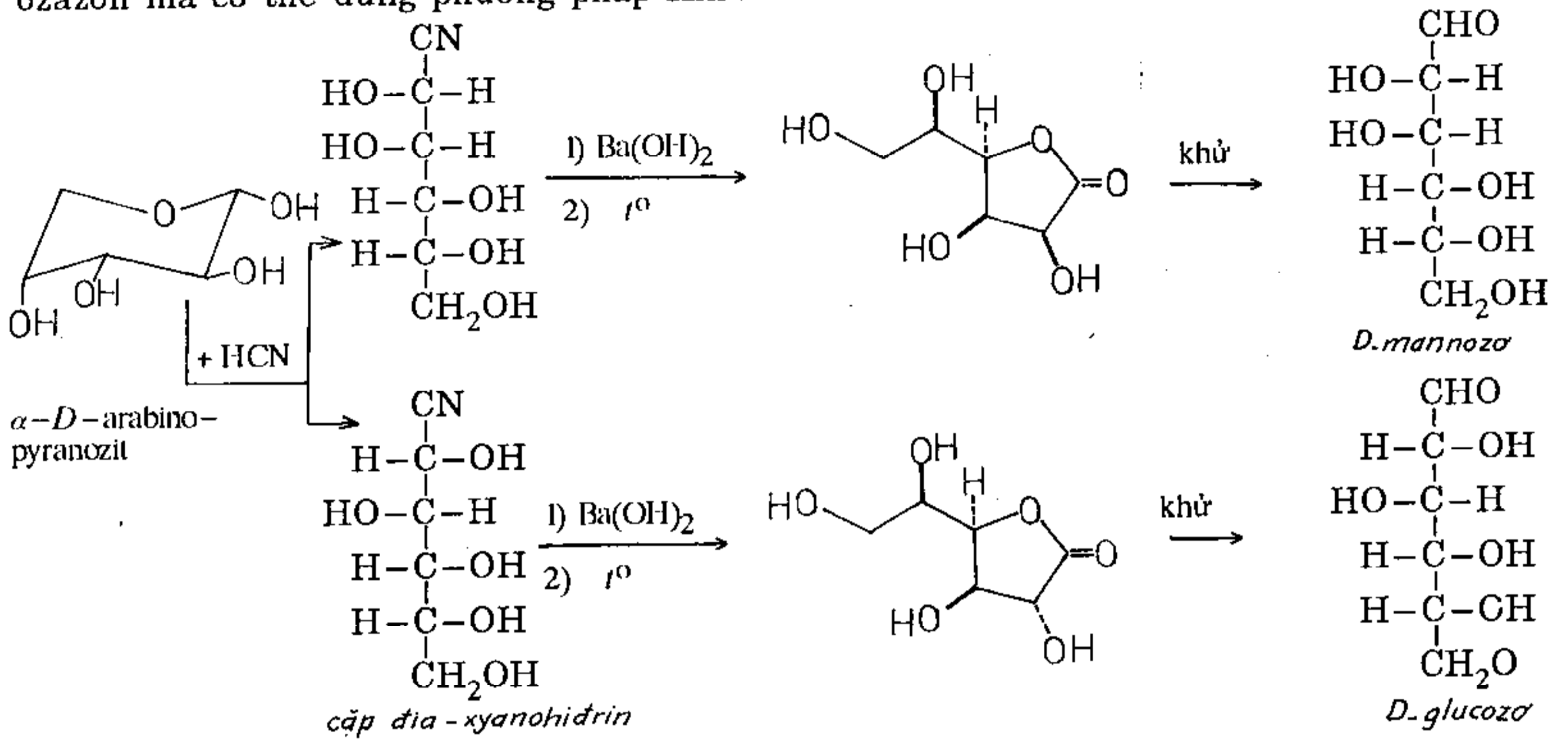


g) Phản ứng tăng mạch cacbon

Phương pháp tăng mạch cacbon chung nhất là phương pháp của Kiliani-Fischer, cho

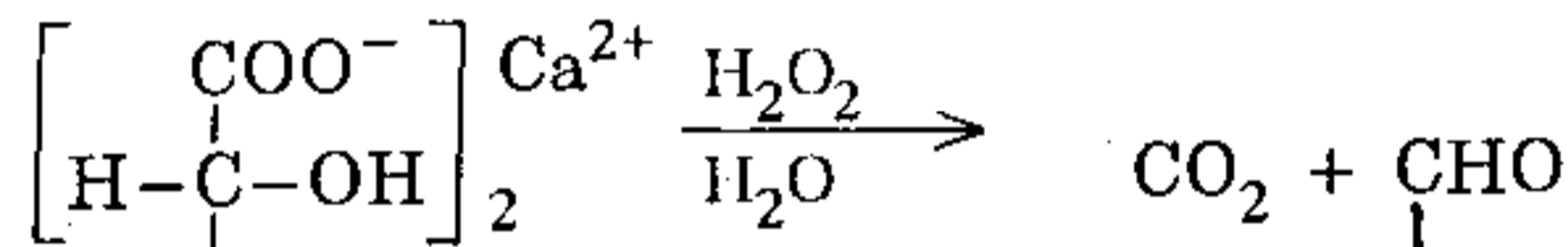
andehit thấp tác dụng với HCN để tạo thành cặp đồng phân dia-xyano, chuyển thành axit và khử sẽ thu được hai andozơ có tăng một cacbon. Hai andozơ thu được cũng là hai đồng phân dia, khác nhau ở cấu hình C₂ nên là cặp enantiome.

Tác nhân khử thường dùng là hỗn hống Na ở pH = 3 ÷ 3,5 hay NaNH₂ ở pH = 3 ÷ 4. Như vậy sự hình thành epime, không chỉ bằng nghịch đảo một monosaccarit có cùng ozazon mà có thể dùng phương pháp Kiliani-Fischer.

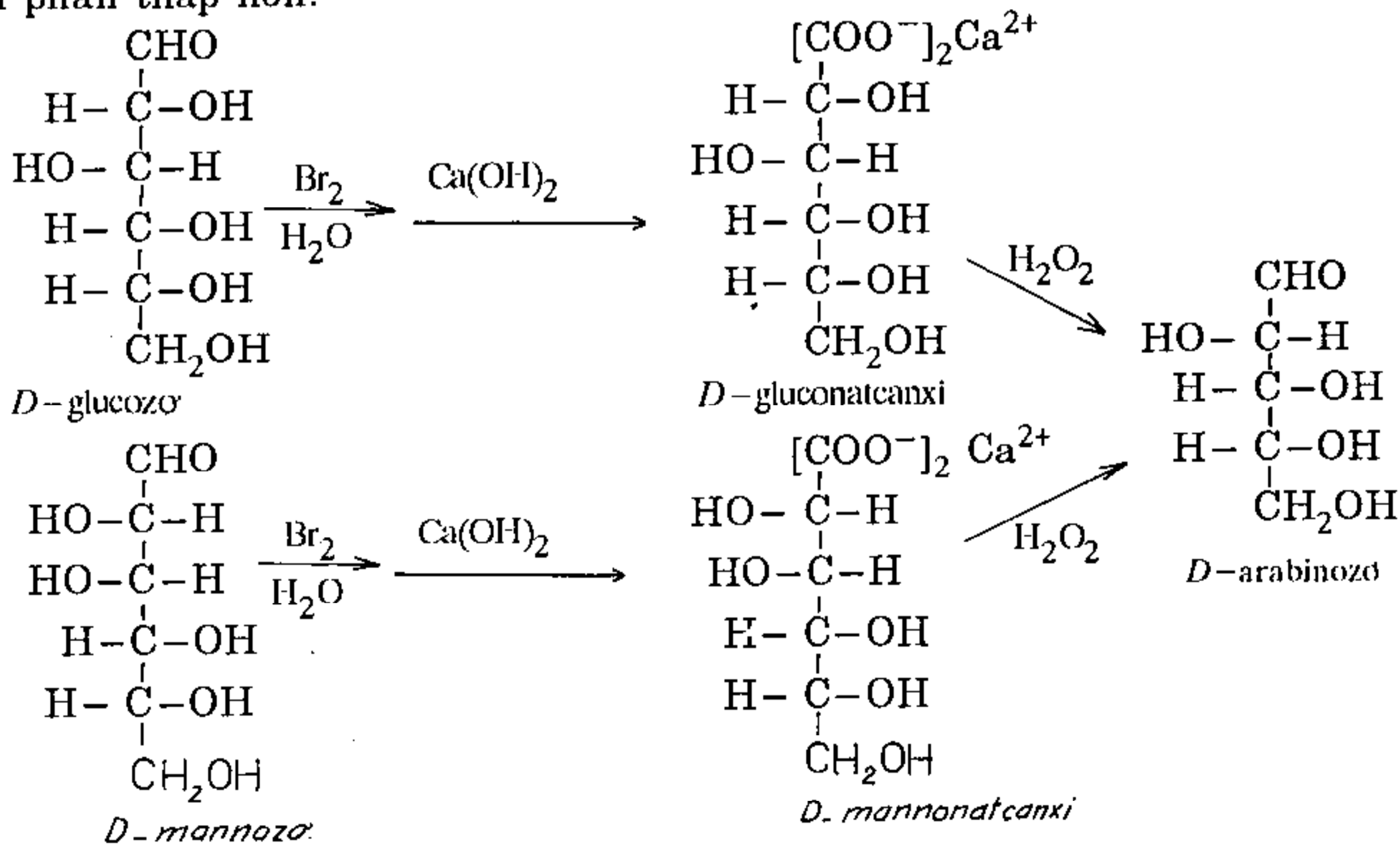


h) Phản ứng rút ngắn mạch

Phương pháp phổ biến là phương pháp thoái phân của Ruff và của Wohl. Phương pháp của Ruff là oxi hóa muối canxi của axit andonic thành andozơ có thành phần thấp hơn do loại CO₂:

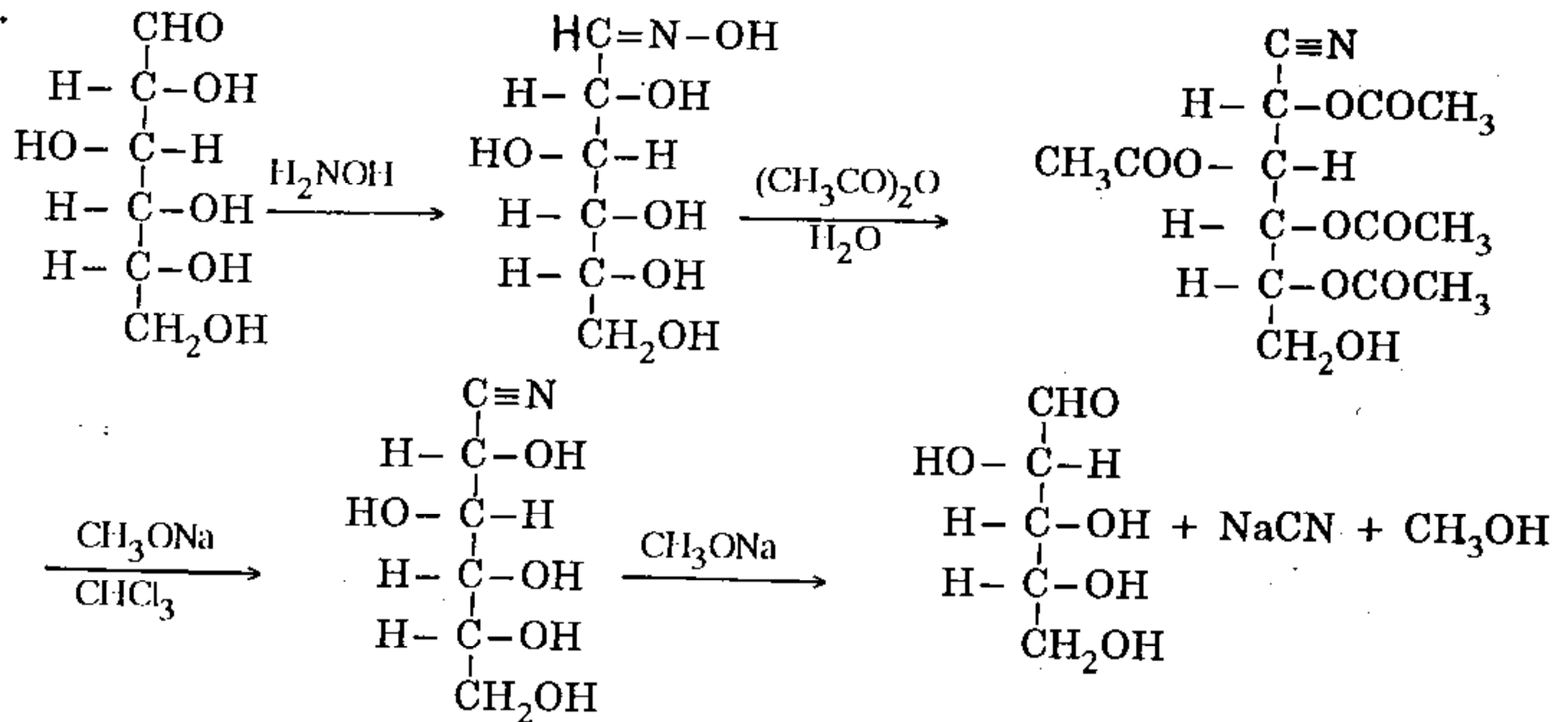


Phương pháp của Ruff chỉ dụng đến C₂, do đó, các epime có thể cho một andozơ có thành phần thấp hơn:



Phản ứng Ruff cho hiệu suất thấp.

Phương pháp của Wohl là phương pháp ngược với phương pháp Kiliani–Fischer là cắt mạch ở C₁ và cho hiệu suất cao hơn của Ruff :



Hợp chất oxim phản ứng với anhidrit axit khi đun nóng thì các nhóm OH được axyl hóa còn nhóm C=NOH chuyển thành nitrin bằng dehidrat hóa. Khi thủy phân, các nhóm axetyl bị thủy phân trở lại OH, còn nhóm CN bị phân cắt chuyển hợp chất thành hợp chất andehit giảm một cacbon.

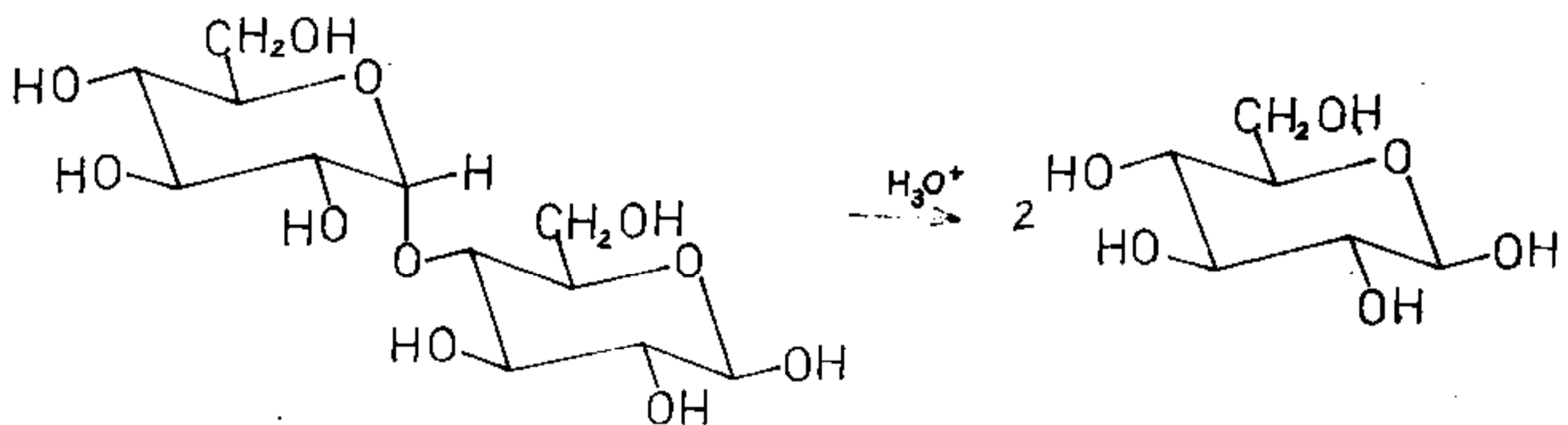
15.2.2. Oligosaccarit

Oligosaccarit là những gluxit gồm từ 2 đến 8 monosaccarit. Quan trọng nhất là disaccarit

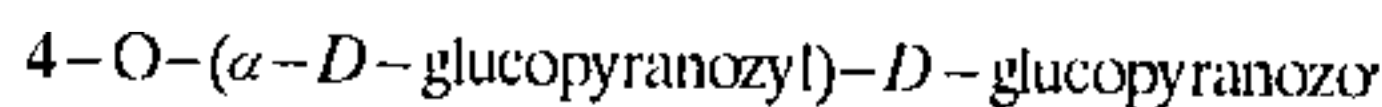
1. Mantozo

Mantozo tạo thành khi thủy phân hồ tinh bột bằng men. Khi thủy phân mantozo tạo thành 2 phân tử *D*-glucopyranozo.

Mantozo tạo thành do liên kết (1,4)- α -glucozit của hai phân tử glucozo do tương tác của OH hemiaxetal của α -glucopyranozo với OH ở C₄ của glucopyranozo khác:

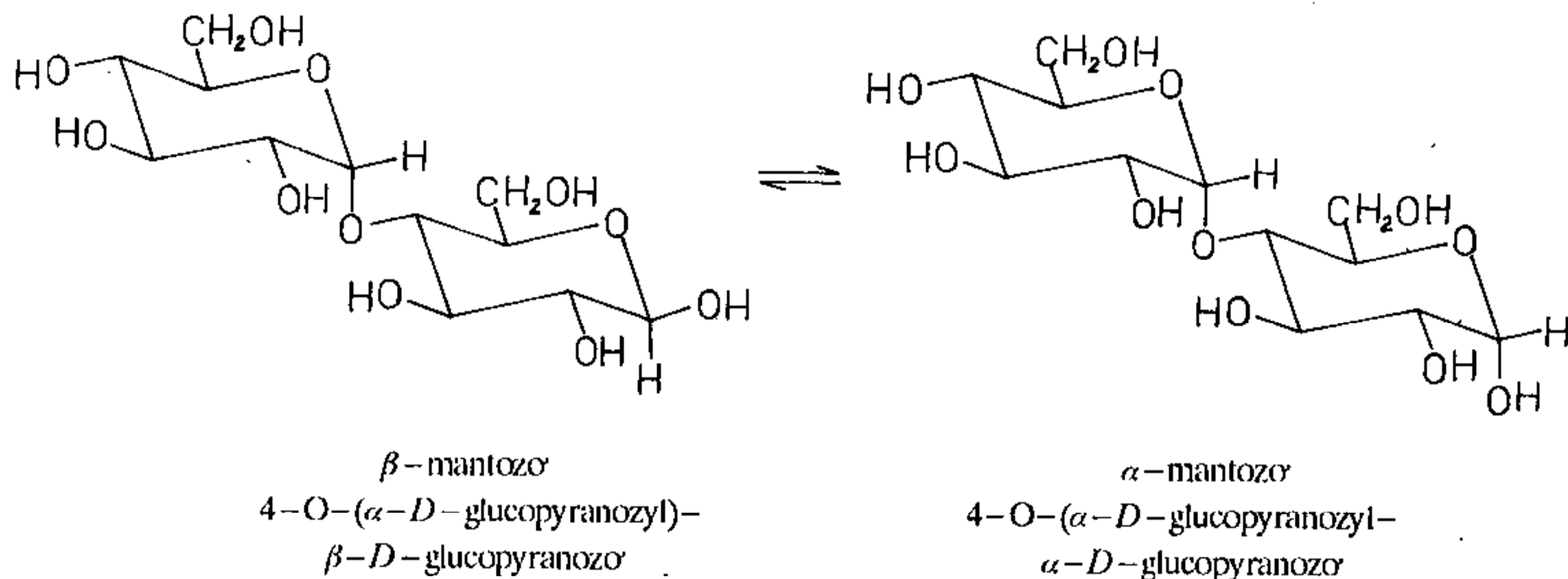


Mantozo

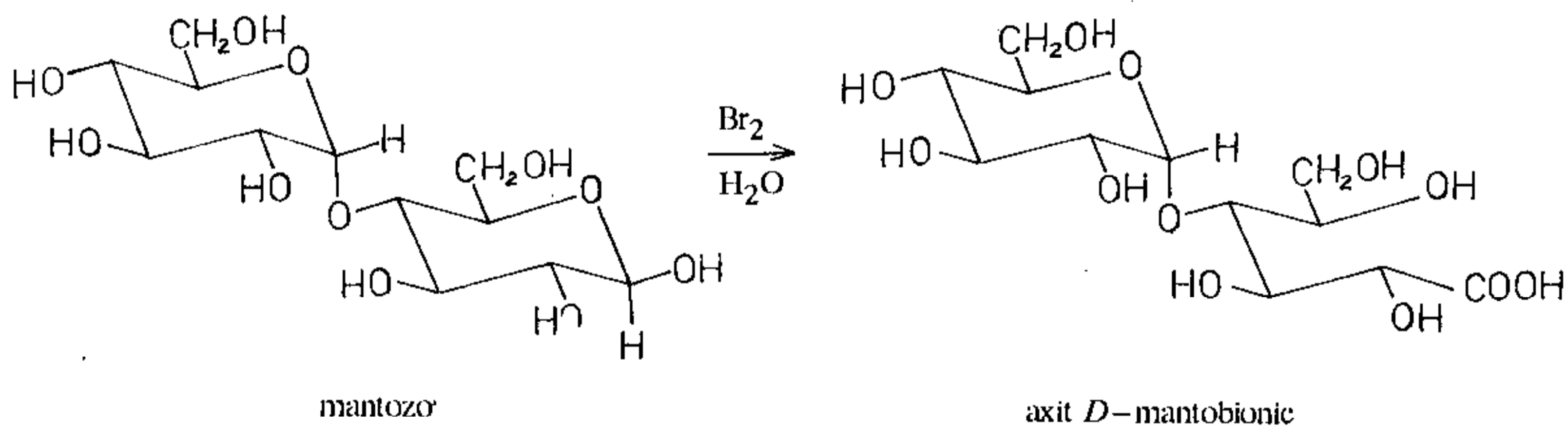


Như vậy, mantozơ còn có OH hemiaxetal tự do, do đó mantozơ có tính khử, thuộc vào loại đường có tính khử.

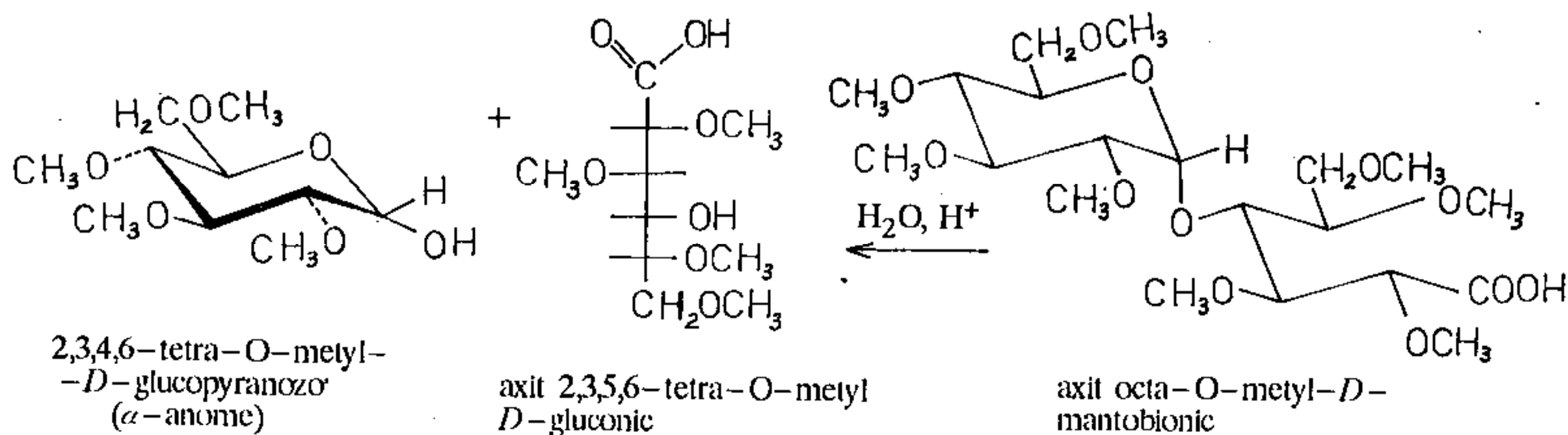
Mantozơ có góc quay cực dương (+), mantozơ dạng α có $[\alpha] = +116^\circ$, dạng β có $[\alpha] = +112^\circ$, khi thủy phân trong dung dịch có sự quay hồ biến cho dung dịch cân bằng với $[\alpha] = +136^\circ$.



Mantozơ bị oxi hóa bởi thuốc thử Tollens hay Fehling và các tác nhân oxi hóa khác, chịu tác dụng với phenylhidrazin tạo thành diphenylozazon.



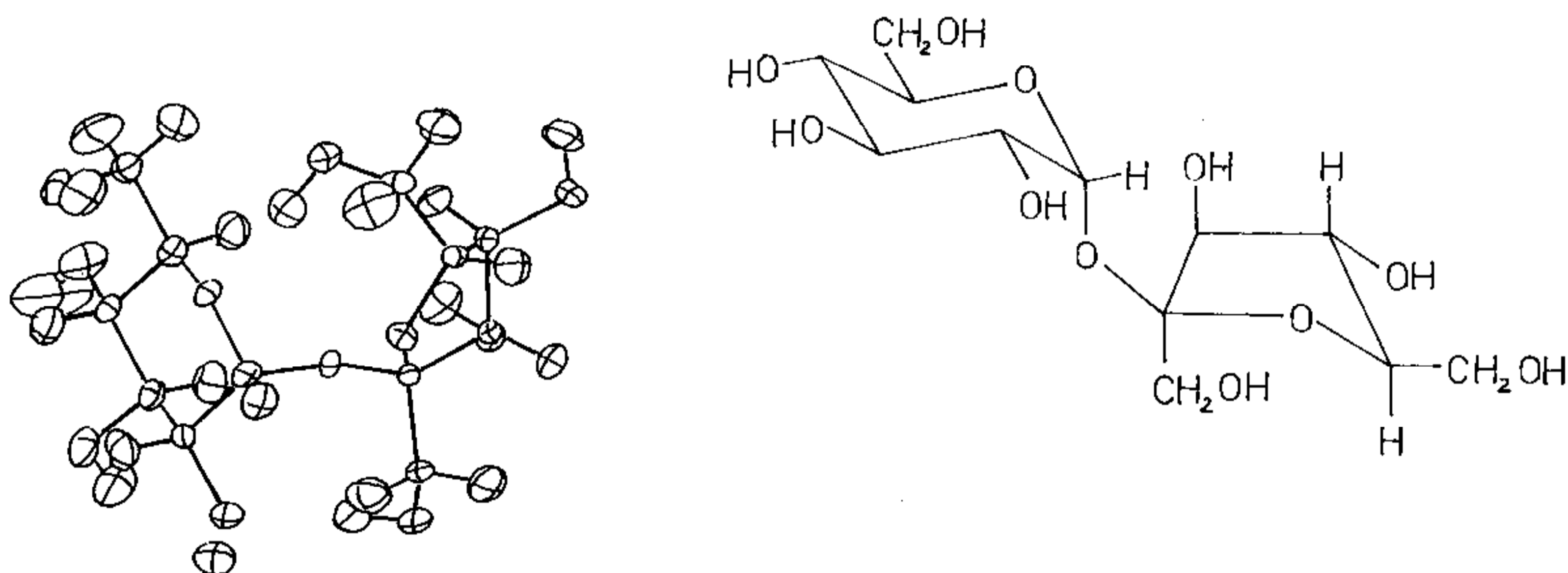
↑ ↓ $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4, \text{NaOH}$



Axit 2,3,5,6-tetra-O-metyl-D-gluconic tồn tại ở dạng lacton.

2. Saccarozơ

Saccarozơ là loại đường tự nhiên, cấu tạo từ *D*-glucozơ và *D*-fructozơ bằng liên kết của 2 OH hemiaxetal, do đó, saccarozơ không còn có OH hemixetal tự do nên không còn có tính khử:



saccarozơ

α -*D*-glucopyranozyl- β -*D*-fructofuranozit

β -*D*-fructofuranozit- α -*D*-glucopyranozit

Hình 15.2. Cấu trúc lập thể của saccarozơ

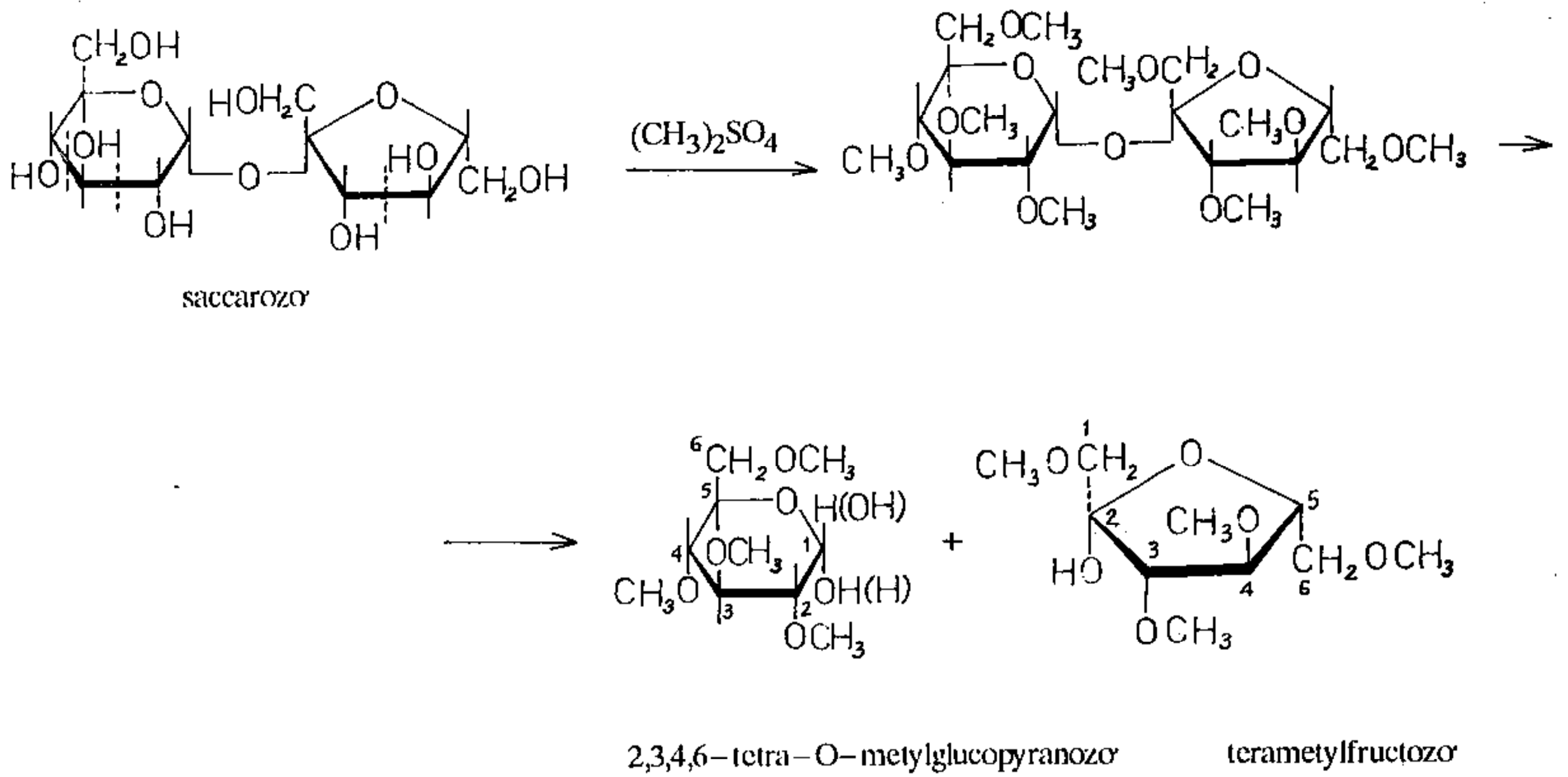
Saccarozơ có $[\alpha]_D = +66^\circ$, khi thủy phân tạo thành hỗn hợp đường lượng *D*-glucozơ và *D*-fructozơ có $[\alpha]_D = -20^\circ$. Hiện tượng này gọi là sự nghịch đảo đường, do *D*-glucozơ là đextrozơ còn *D*(-)-fructozơ là levulozơ.

Trong dung dịch có hỗn hợp α - và β -*D*-glucopyranozơ với $[\alpha]_D = +52,5^\circ$ và *D*-fructozơ với $[\alpha]_D = -92,4^\circ$ ở hỗn hợp cân bằng.

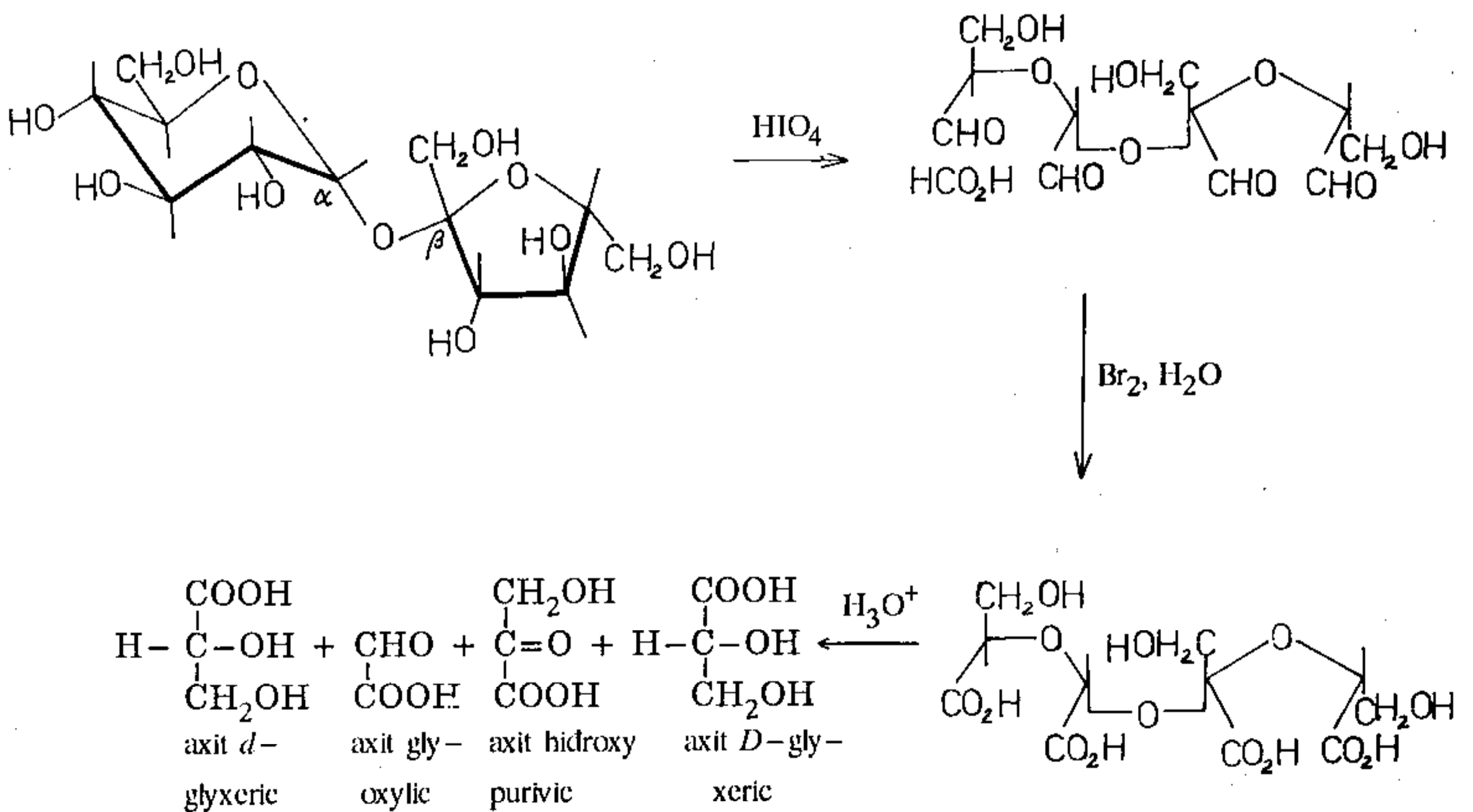
Trong hỗn hợp chứa 32% β -*D*-glucopyranozơ, 18% β -*D*-glucofuranozơ, 34% β -*D*-fructopyranozơ và 16% β -*D*-fructofuranozơ. Chú ý rằng, glucozơ tồn tại ở dạng pyranozơ, còn fructozơ tồn tại ở cả hai dạng pyranozơ và furanozơ.

Khi thủy phân bằng men invertaza (men nghịch đảo đường) sẽ phân cắt liên kết β -*D*-fructofuranozit, còn bằng men α -glucođaza sẽ phân cắt liên kết α -glucozit.

Saccarozơ không có tính khử, không có hiện tượng quay hồ biến, không cho phenylhidrazon. Cấu trúc glucopyranozơ và fructofuranozơ được xác định bằng các phản ứng hóa học. Nếu metyl hóa hoàn toàn glucozơ và thủy phân sẽ thu được 2,3,4,6-tetra-O-metyl-*D*-glucopyranozơ và tetrametylfructozơ.

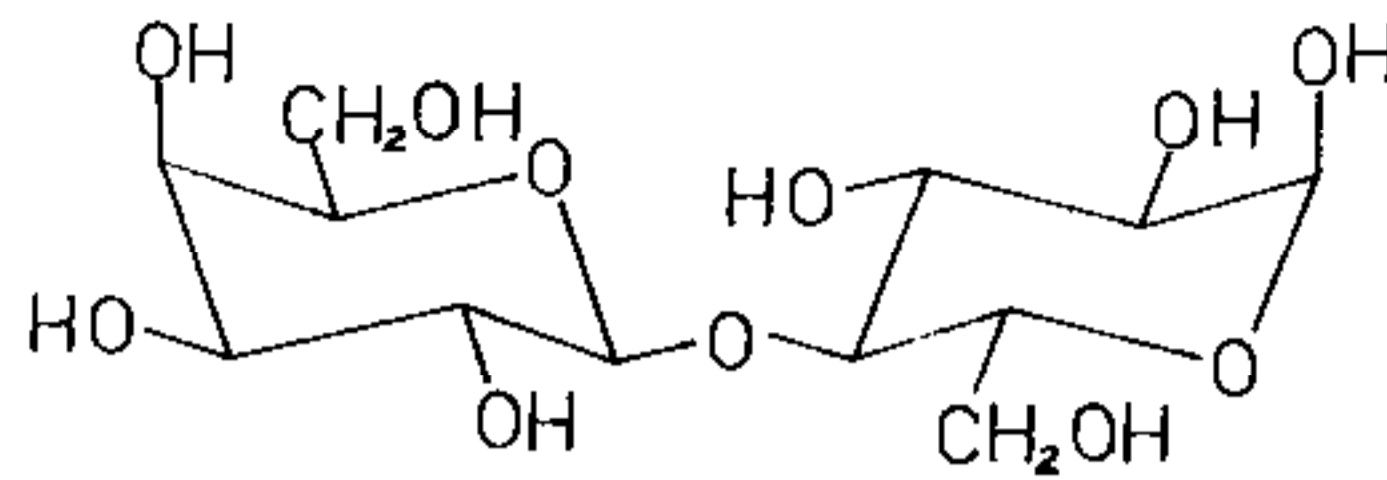


Nếu oxi hóa saccarozơ bằng HIO_4 và oxi hóa bằng Br_2 sẽ thu được sản phẩm chứng minh cho cấu trúc của fructofuranozơ:



3. Lactozơ

Lactozơ có cấu trúc của hai monosaccarit khác nhau: *D*(+)-glucozơ và *D*(+)-galactozơ:

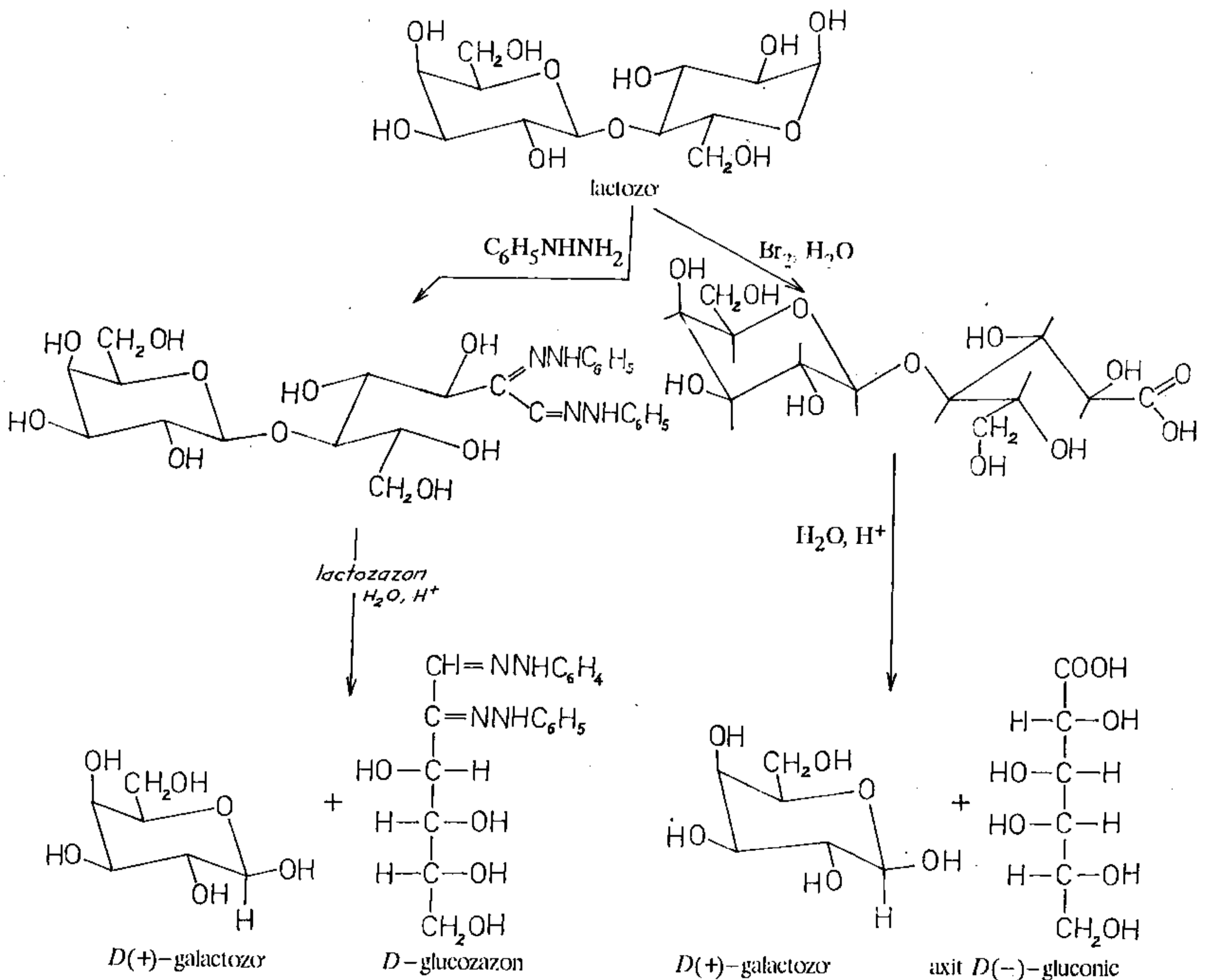


lactozơ

4-O-(β -D-galactopyranozyl)-D-glucopyranozơ

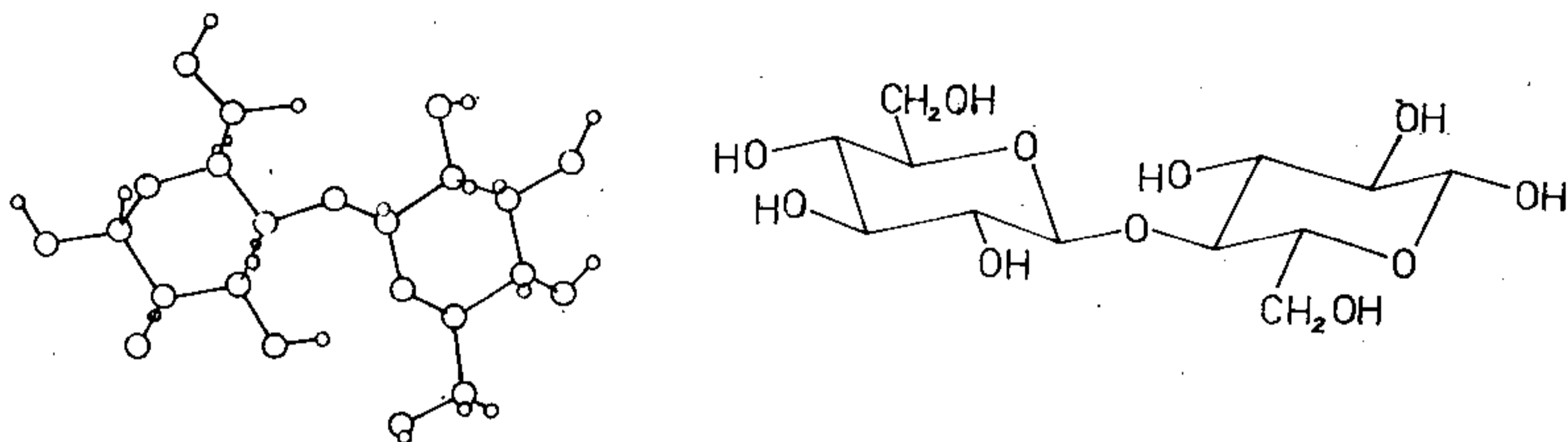
Lactozơ có 5% trong sữa động vật, cho bay hơi nước sữa ở 95°C thu được sản phẩm ít tan là α -anome.

Lactozơ còn có OH hemiaxetal tồn tại ở dạng α và β , chịu sự quay hồ biến trong dung dịch, tác dụng được với phenylhidrazin, bị oxi hóa cho axit:



4. Xenlobiozo

Xenlobiozo là disaccarit tìm thấy khi thủy phân từng phần xenlulozo, là disaccarit có tính khử, khi thủy phân hoàn toàn cho hai phân tử glucozo. Cấu trúc của xenlobiozo là cấu trúc β -xenlobiozo là 4-O-(β -D-glucopyranozyl)- β -D-glucopyranozo.



Hình 15.3. Cấu trúc lập thể của xenlobiozo

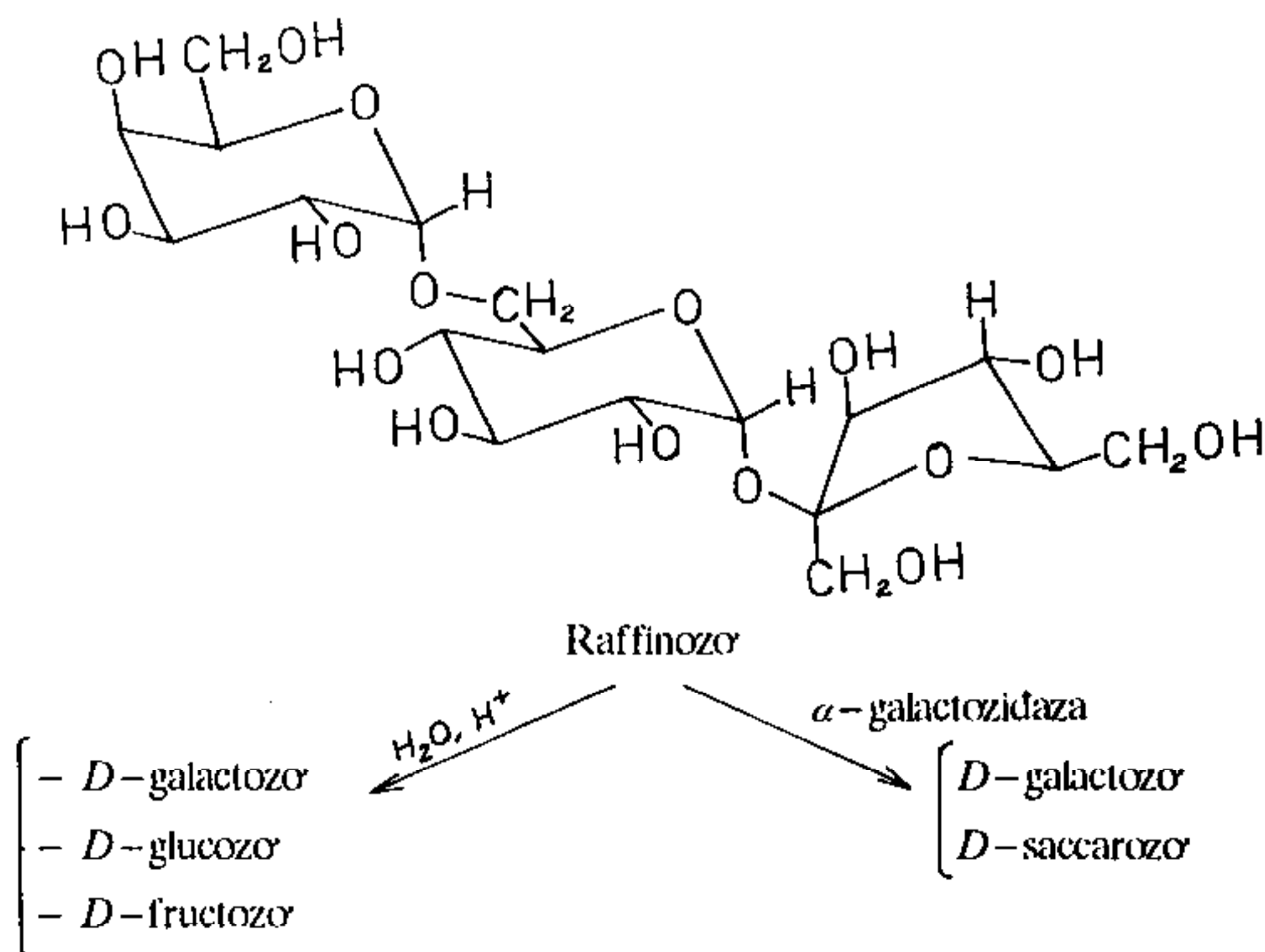
Xenlobiozo bị thủy phân bằng enzym emulsin dễ phân cắt liên kết β -glucozit, trong khi đó mantozo cần men mantaza chỉ phân cắt liên kết α -glycozit.

Xenlobiozo có năng suất quay cực dương (+), và có tính chất tương tự mantozo.

5. Raffinozo

Raffinozo là trisaccarit, thường chứa 0,01-0,02% trong đường. Raffinozo là đường không có tính khử và thủy phân cho một đương lượng D-galactozo, D-glucozo và D-fructozo.

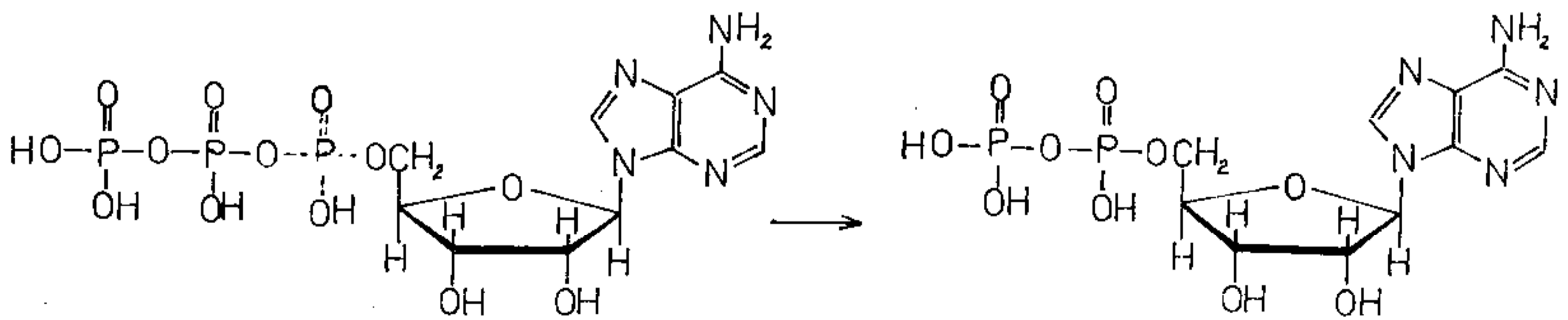
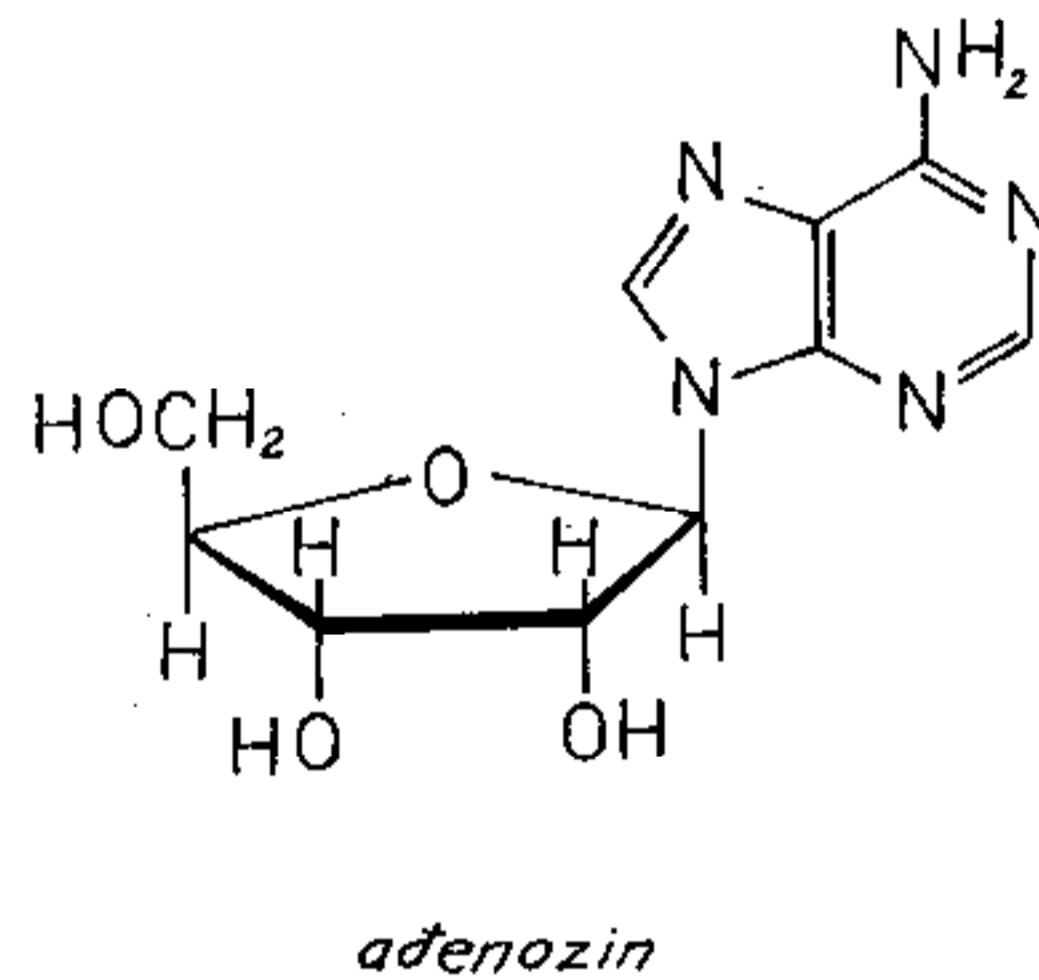
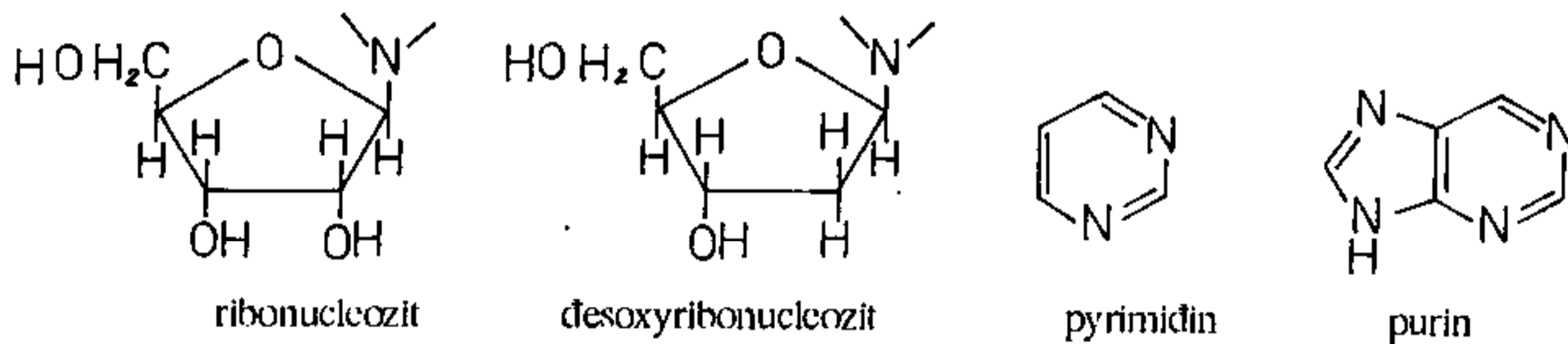
Nếu thủy phân bằng men α -galactozidaza thì sản phẩm là galactozo và saccarozo:



6. Chất đường photphat

Chất đường photphat là loại cacbohidrat có tầm quan trọng đặc biệt trong sự sống, là chất trung gian trong nhiều quá trình trao đổi chất như quá trình thoái phân của glycogen tới axit lactic trong cơ bắp, là quá trình lên men của chất đường tới ancol và sinh tổng hợp cacbohidrat của thực vật trong quá trình quang tổng hợp.

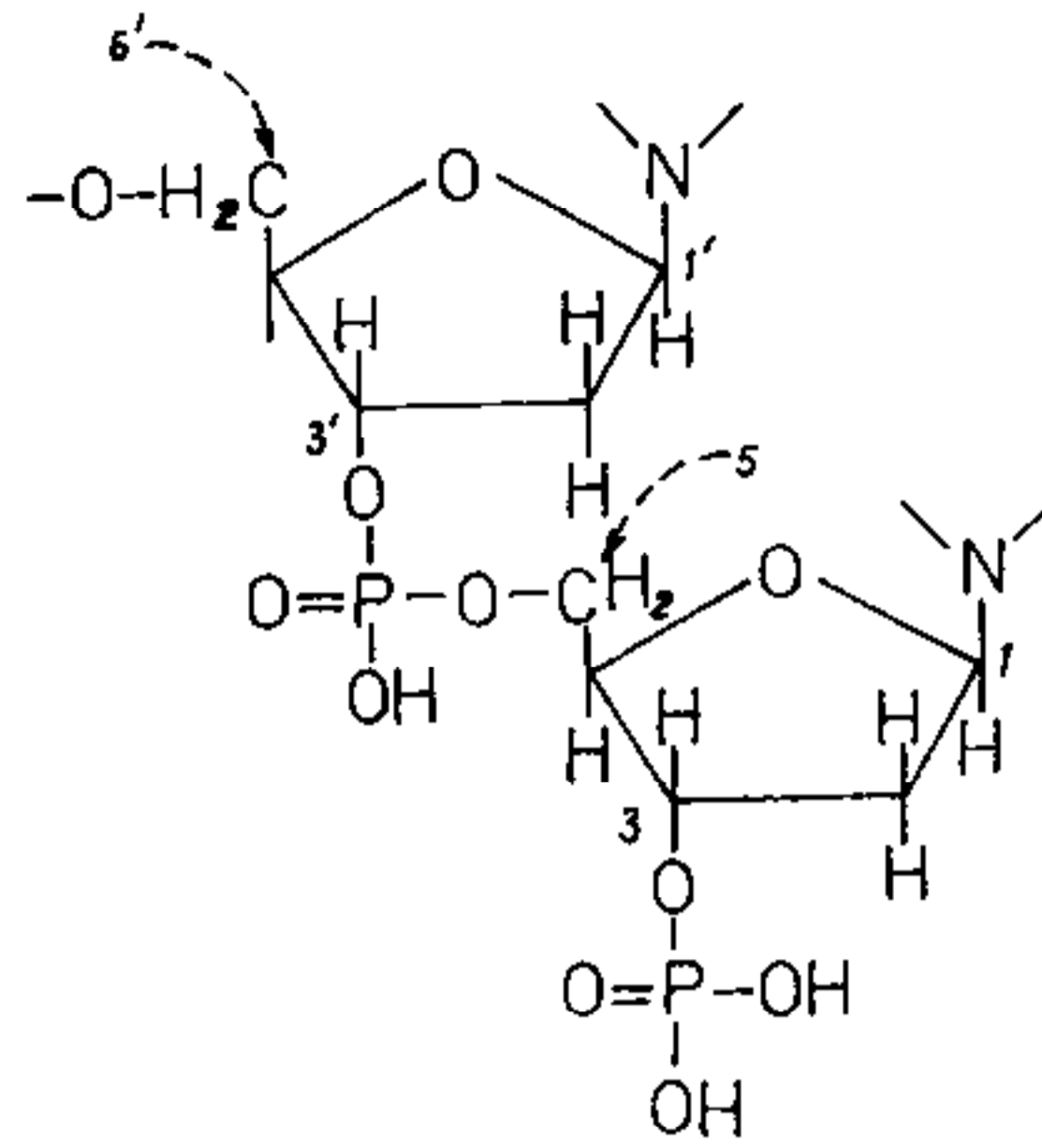
Các chất đường photphat cũng là thành phần của axit ribonucleic (ARN) và desoxyribonucleic (ADN) có tầm quan trọng trong sự vận chuyển thông tin di truyền. Chất đường là *D*-ribozơ và desoxyribozơ liên kết với kiềm nitơ gọi là ribonucleozit, phổ biến là với pyrimidin và purin, chẳng hạn như adenozin và adenozin triphotphat:



adenozin triphotphat (ATP)

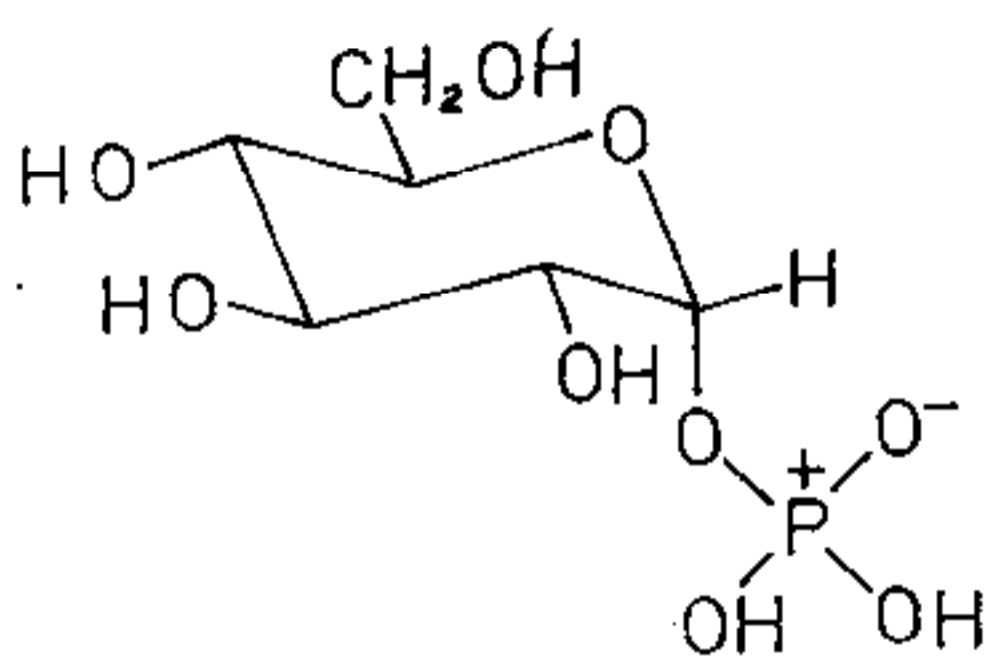
adenozin điphotphat (ADP)

Axit ribonucleic và desoxyribonucleic có trong các nhân tế bào, thuộc loại polyme bao gồm những đơn vị cấu trúc là các nucleotit liên kết bằng liên kết este của axit photphoric. Chẳng hạn như ADN có nhóm OH của gốc đường liên kết bằng gốc photphat:

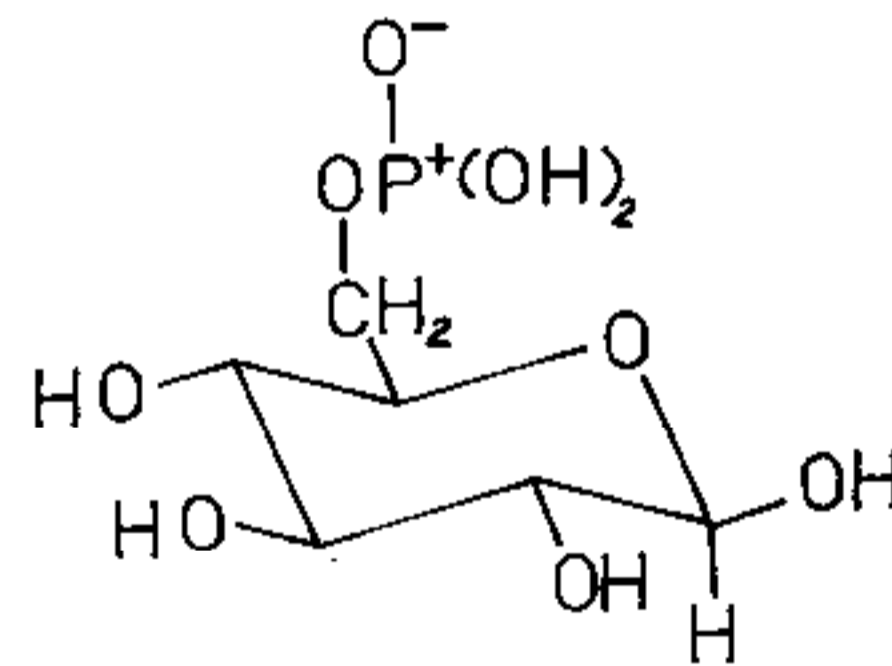


axit desoxyribonucleic

Các chất đường photphat thường gặp là α -D-glucopyranozylphotphat và D-glucó-6-photphat:

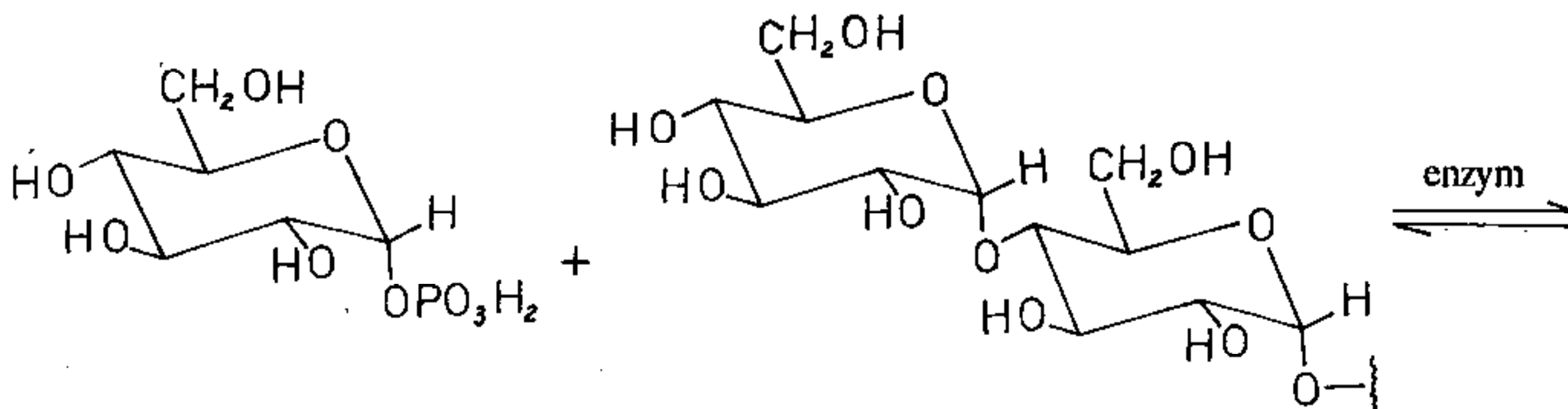


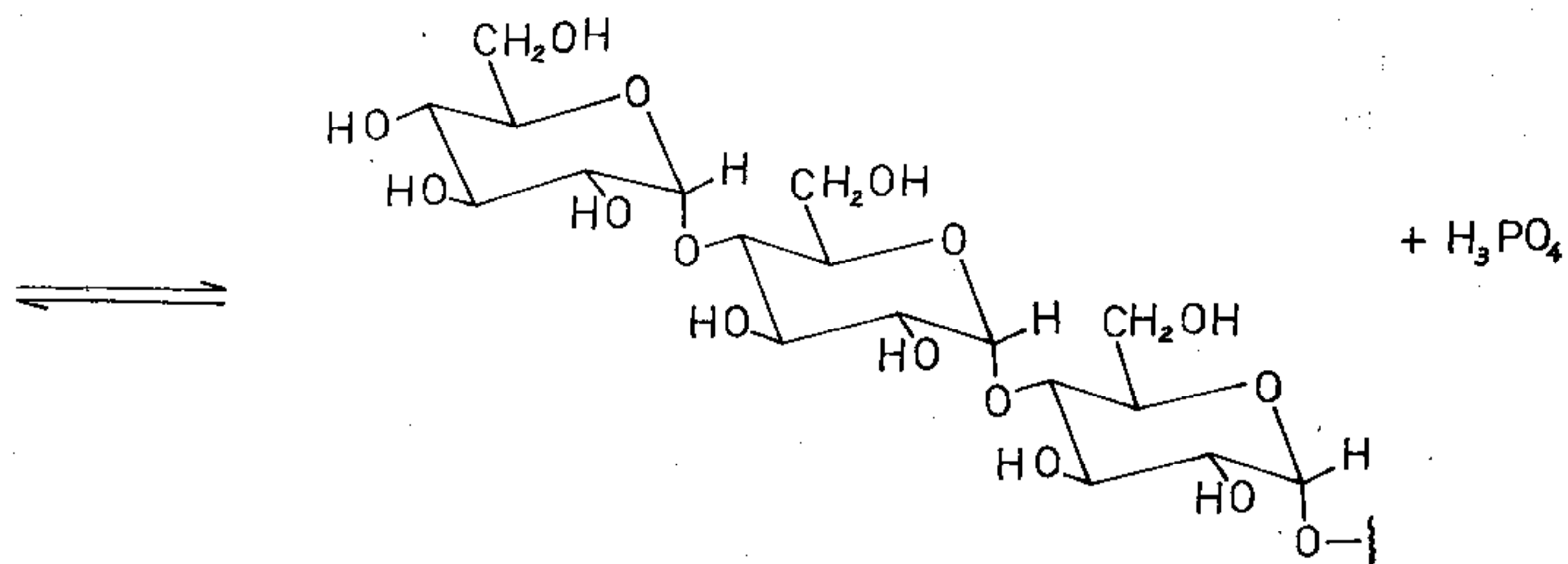
α -D-glucopyranozylphotphat



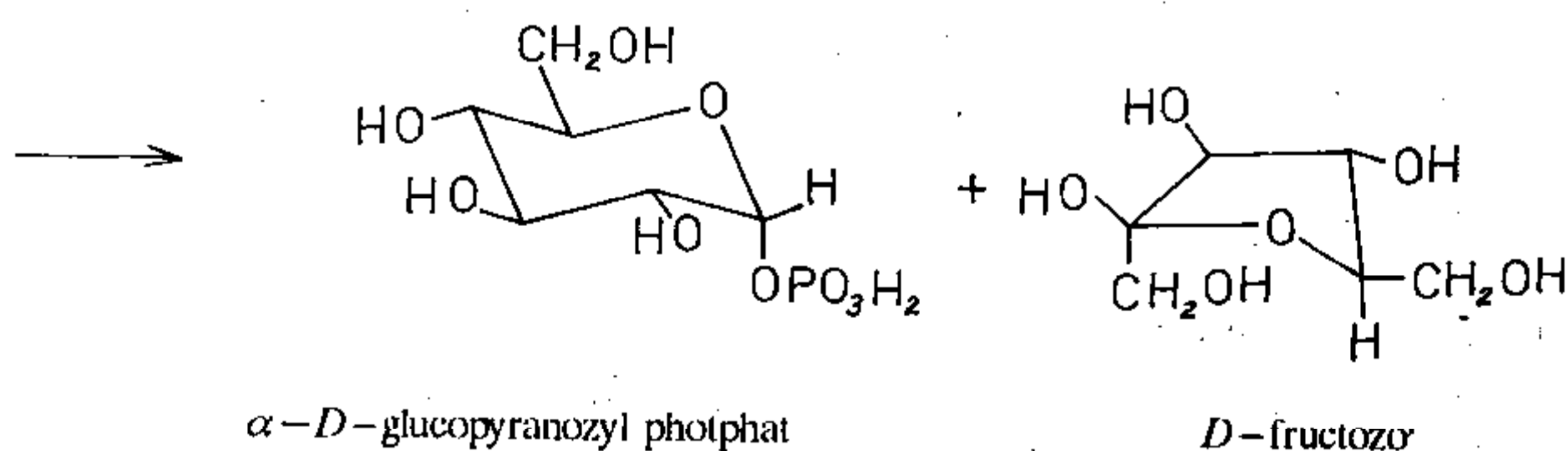
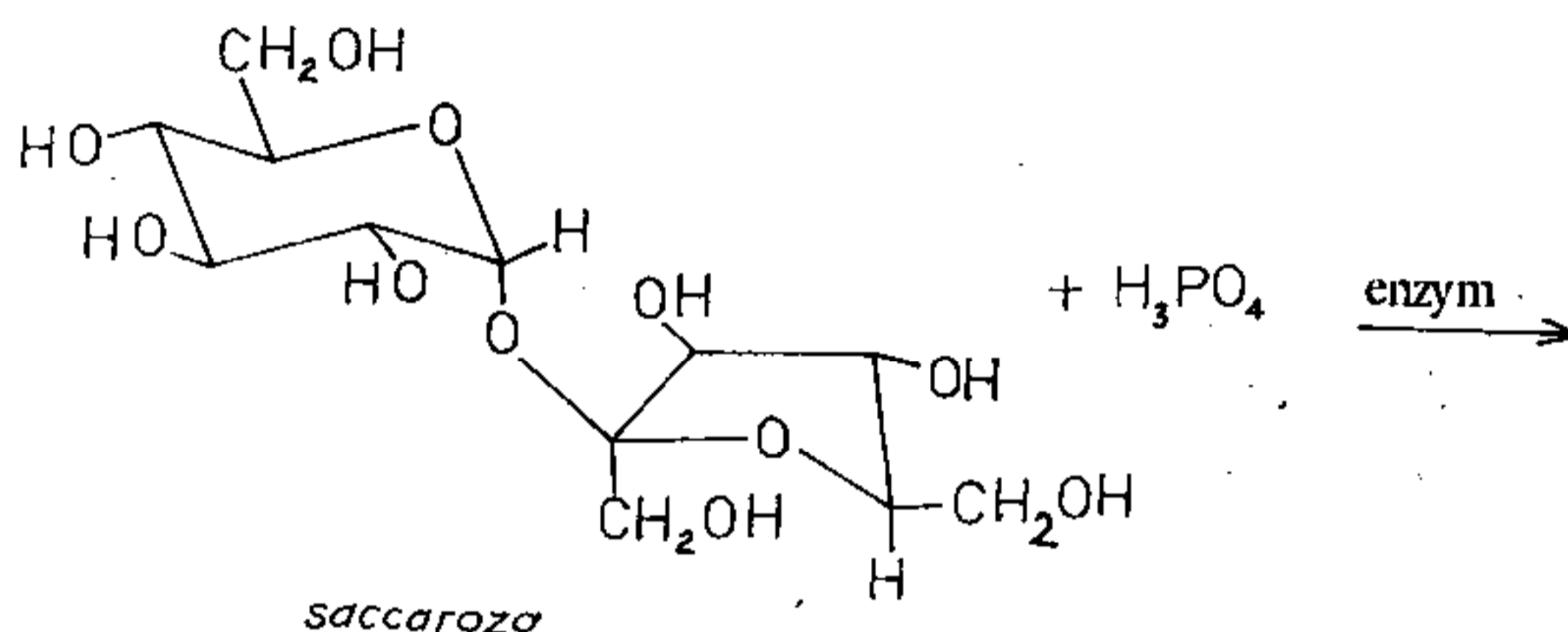
D-glucó-6-photphat

Trong quá trình sinh tổng hợp và thoái phân sinh học của glucogen và tinh bột, các chất đường photphat dễ dàng tham gia vào các phản ứng thế nucleophin để tổng hợp ra gluxit là do các chất đường này có nhóm photphat là nhóm đi ra dễ dàng. Quá trình sinh tổng hợp gluxit là quá trình thuận nghịch dưới tác dụng của các enzym với sự tham gia của các chất đường photphat:

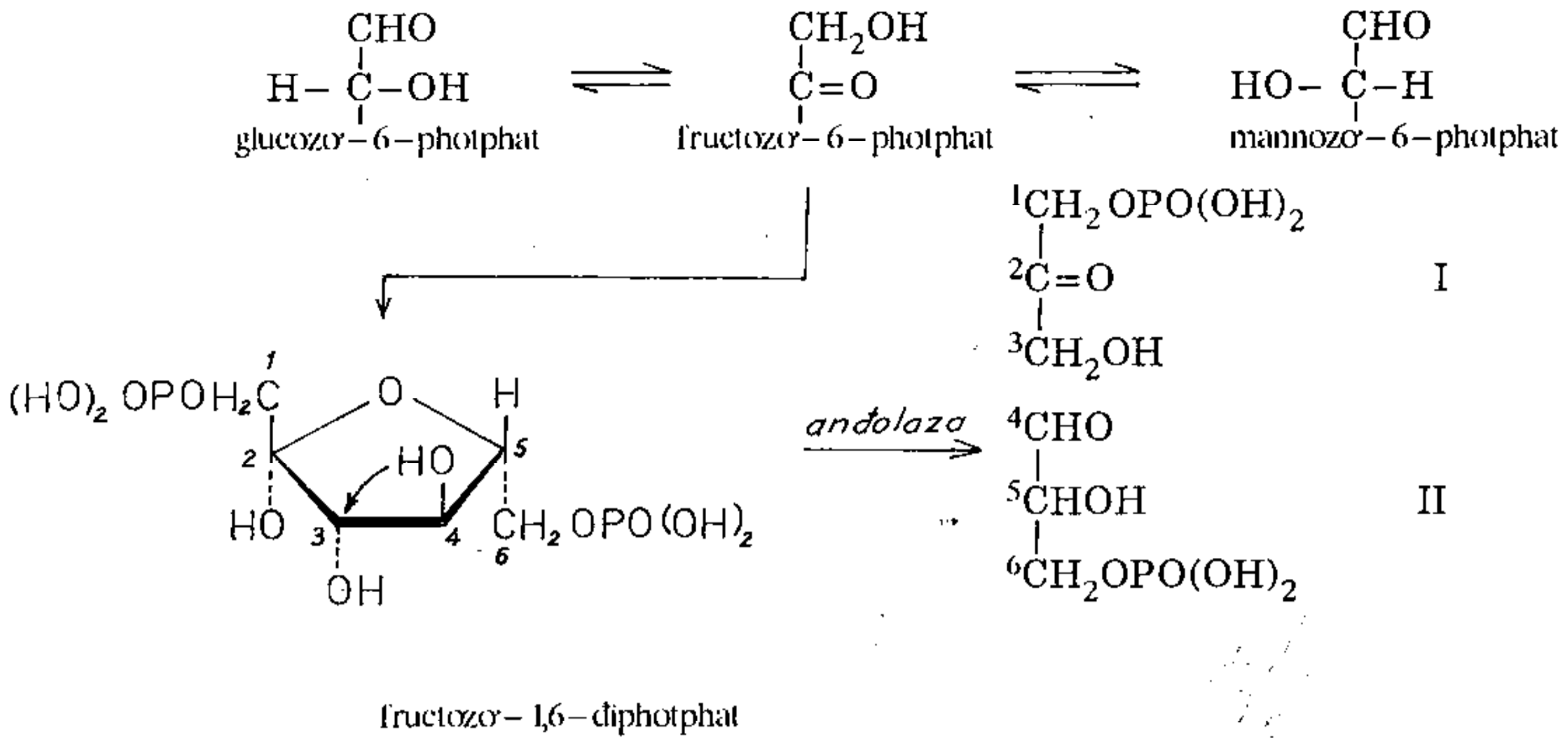




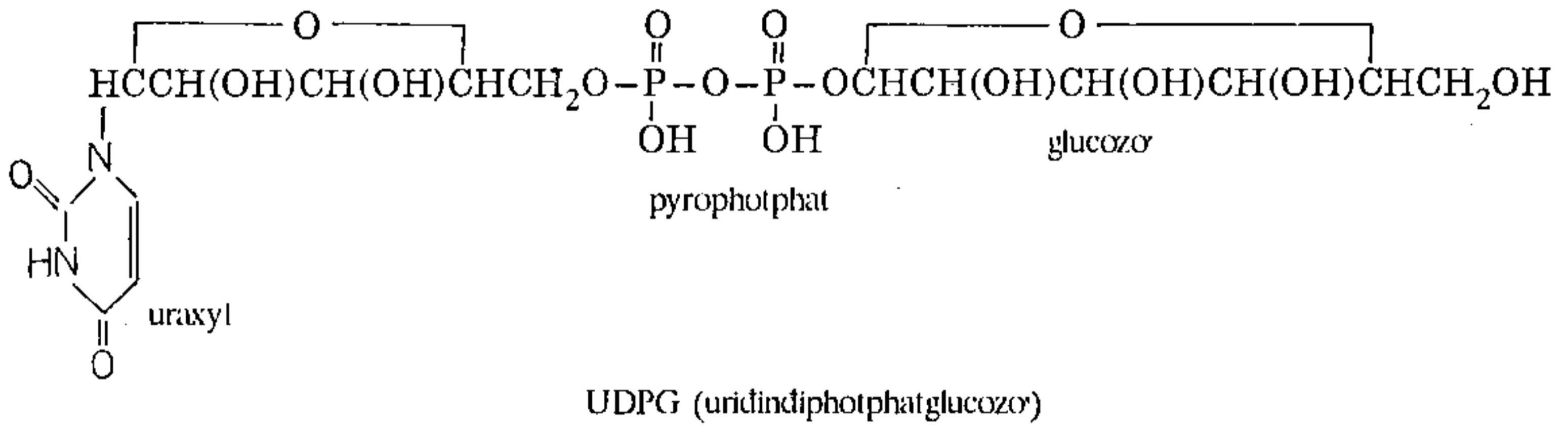
và quá trình ngược là quá trình của cơ thể phân hủy polysaccarit dưới tác dụng của enzym và tác dụng của axit photphoric để hình thành các chất đường photphat:



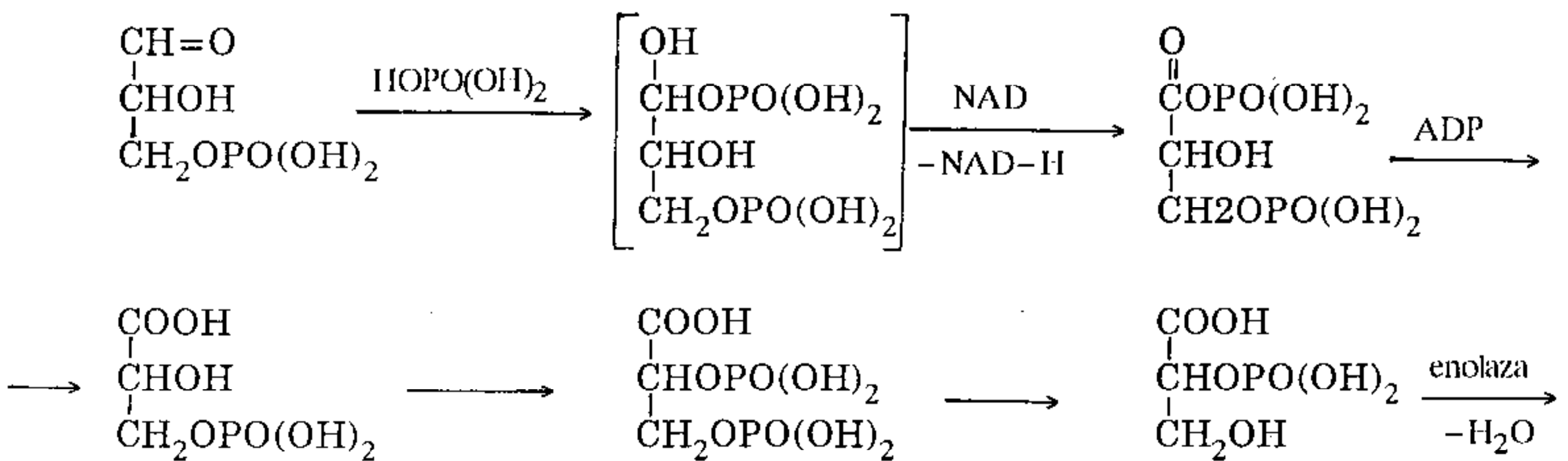
Vai trò của các chất đường photphat rất quan trọng trong quá trình thở của tế bào cũng như các quá trình chuyển hóa sinh học dưới tác dụng của các hệ lên men khác nhau. Chẳng hạn quá trình lên men rượu cũng bắt đầu từ quá trình photphat hóa glucozơ bằng ATP khi có tác dụng của men glucozinaza để tạo thành 6-photphatglucozơ (quá trình phát nhiệt 6-10 kcal/mol), đồng phân hóa (men isomeraza) thành 6-photphatfructozơ để photphat hóa tiếp thành 1,6-dipotphatfructozơ (men photphatfructozinaza). Hợp chất này bị phân tích bằng men andolaza thành photphat dihydroxyaxeton và andehit 3-photphatglyxeric có khả năng chuyển hóa cho nhau:

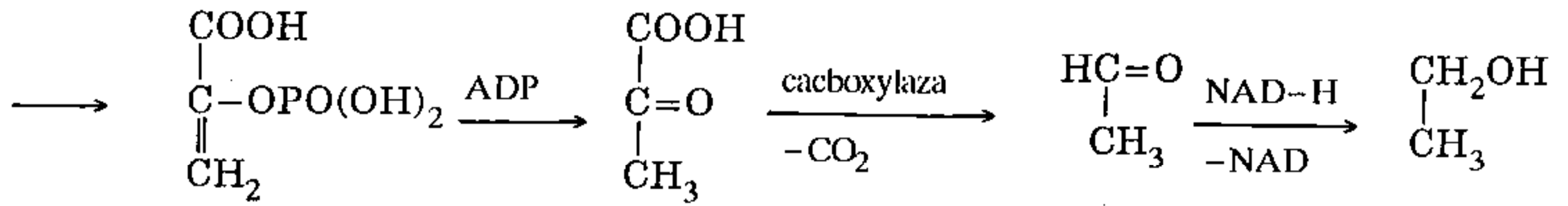


Quá trình phân tích là quá trình ngược của phản ứng andol hóa xảy ra bằng sự chuyển hidro. Sự chuyển hidro này chỉ xảy ra ở *trans*-glycol ở C₃-C₄ nên những andoza có hai nhóm *trans*-OH, như mannoza, dễ phân tích và đồng phân hóa, còn *cis*-glycol chậm hơn, như galactoza, guloza, và đòi hỏi phải có men epime hóa (epimeraza) ở C₄ như men UDPG.

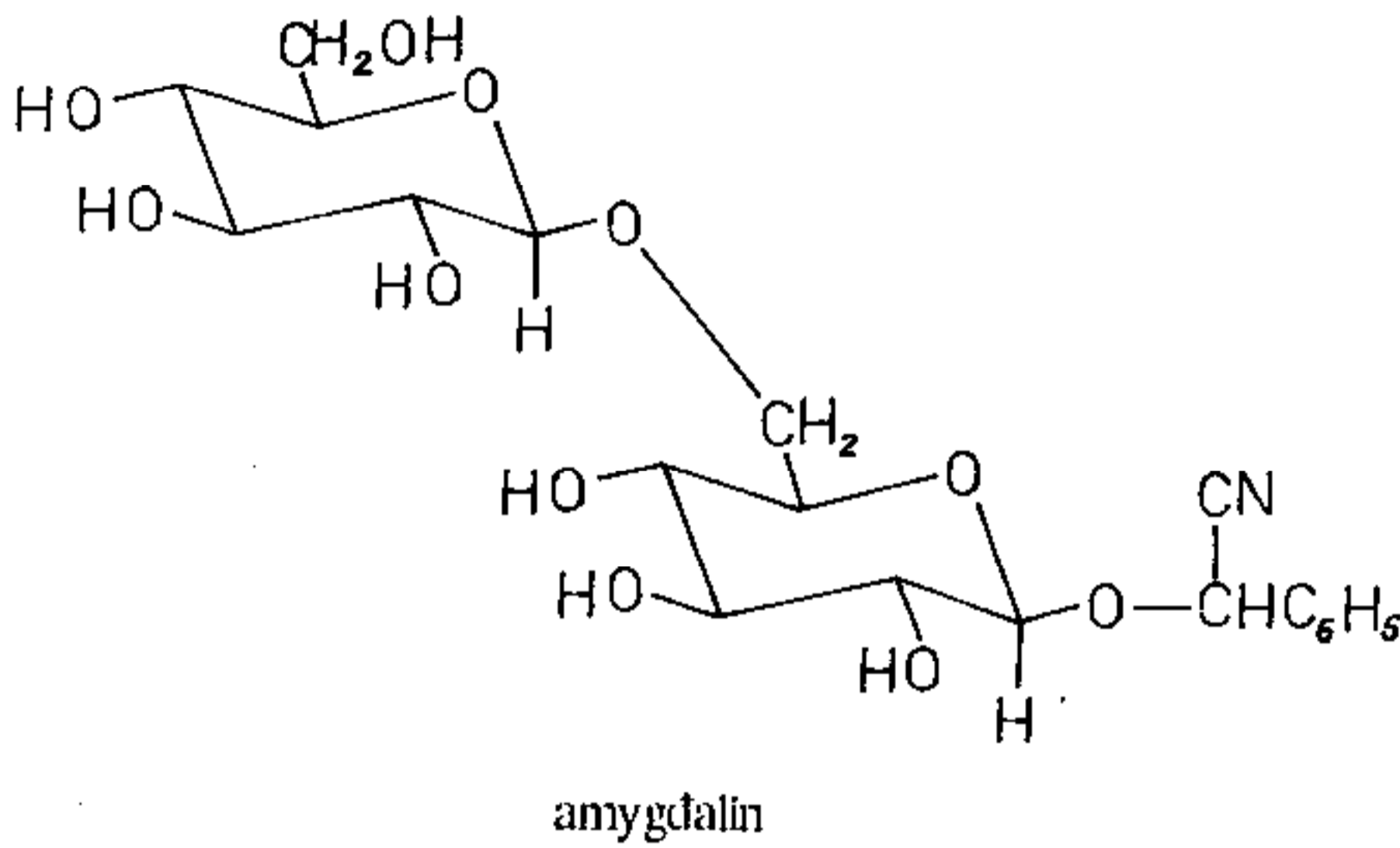


Quá trình chuyển hóa tiếp từ photphatglyxeric bằng men dehidro hóa NAD và các hệ men enol hóa, decacboxyl hóa, ADP, ATP,... để thu được ancol etylic.

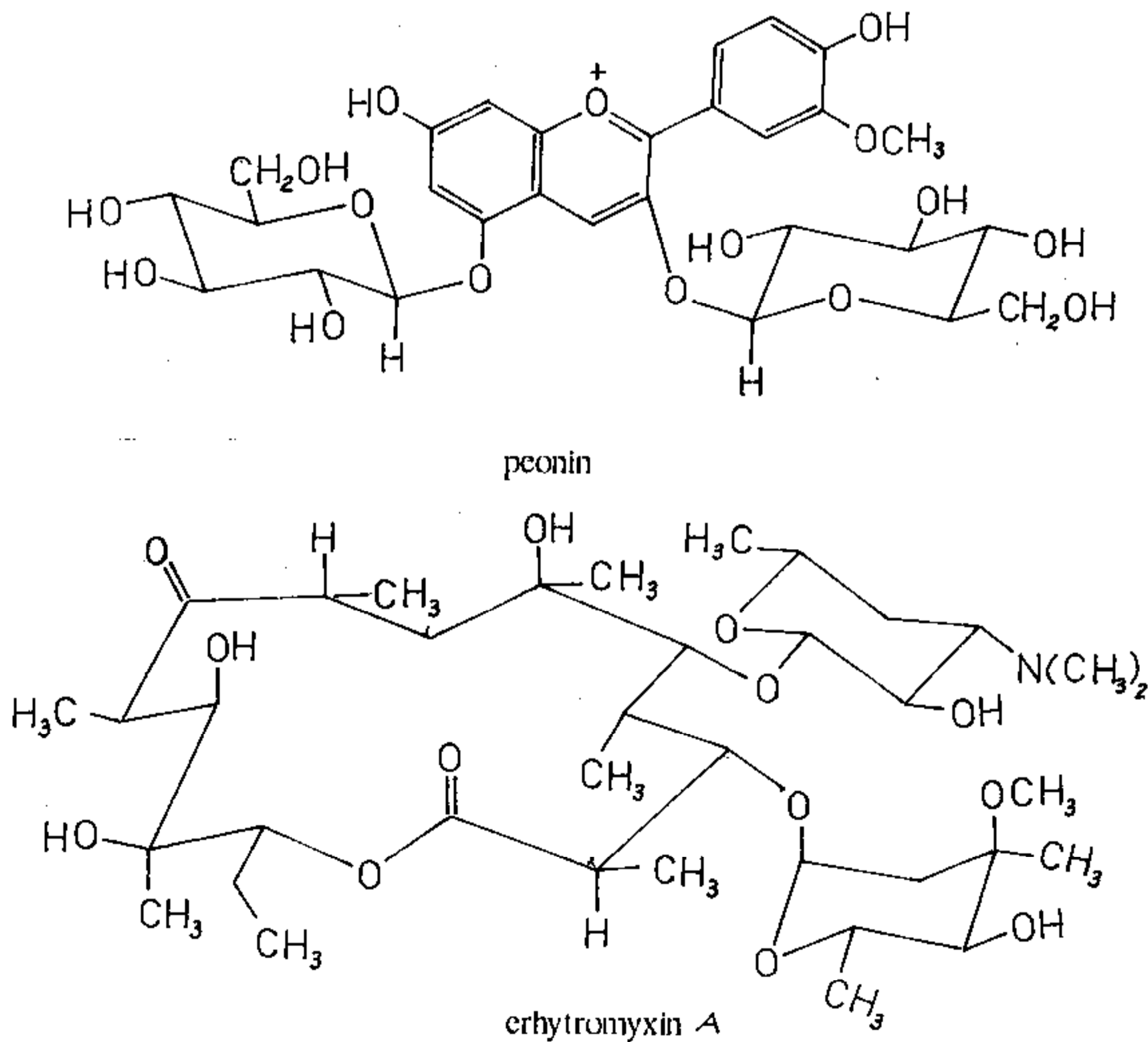




Trong cơ thể sinh vật cũng đã tìm thấy đường dạng amygdalin là thành phần chủ yếu của lactrin, song hiện nay cho rằng amygdalin có thể là chất độc do phóng thả HCN khi thủy phân:



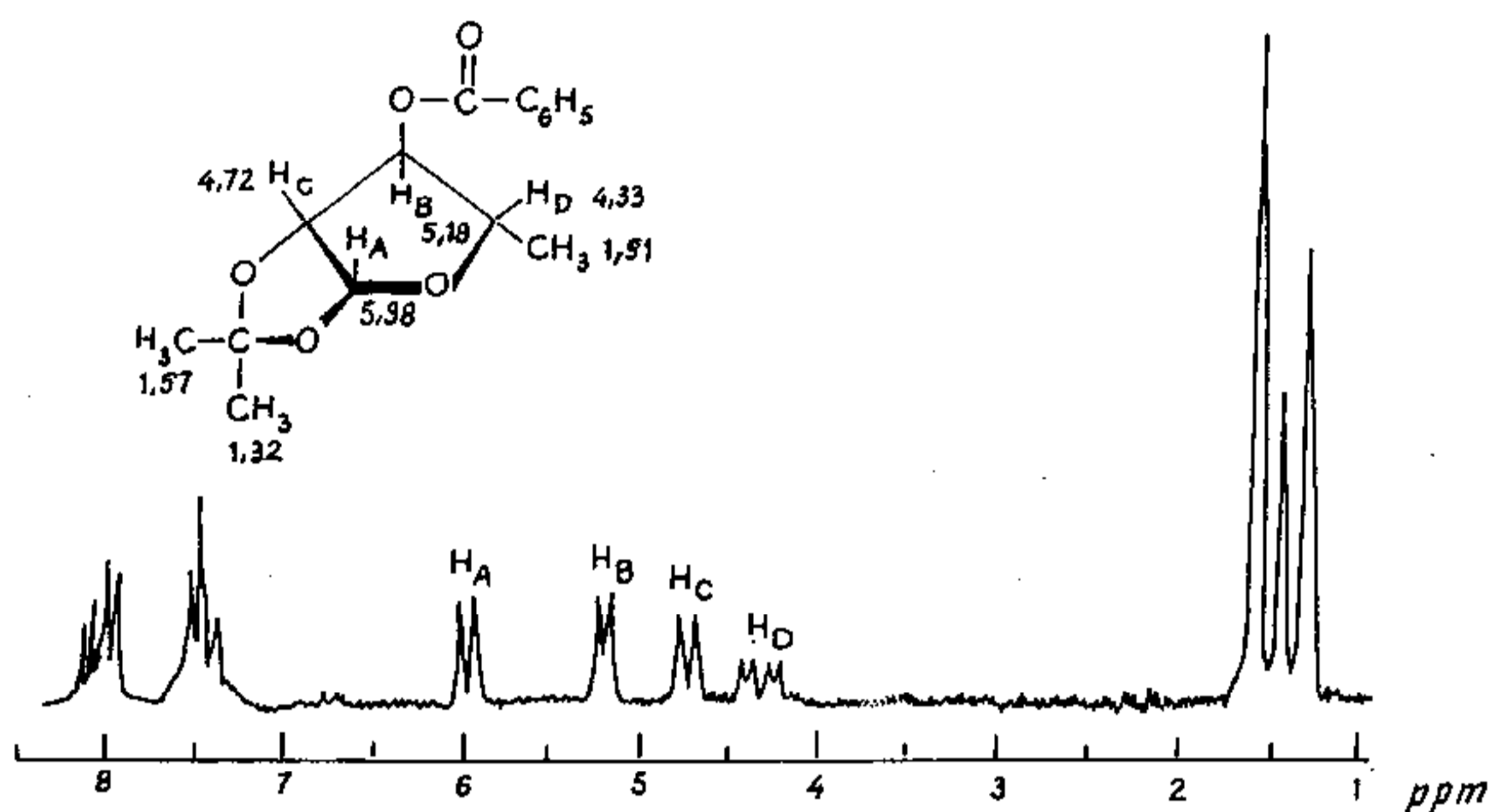
và peonin là glucozit có màu đỏ sẫm và erythromyxin A:



7. Phương pháp xác định các hợp chất đường

Đối với các cacbohidrat đơn giản, có thể xác định bằng các nhóm chức ancol, andehit hay cacbonyl xeton như các hợp chất ancol và andehit-xeton, và cũng dùng phổ IR và NMR như khi dùng cho ancol và andehit-xeton.

Để phân tích các cacbohidrat, thường dùng phương pháp sắc ký đơn giản như sắc ký giấy, và sắc ký khí-lỏng. Khi dùng phổ NMR cho nhiều thông tin về cấu trúc cacbohidrat nhưng giải phổ rất phức tạp. Chẳng hạn, phổ của 1,2-isopropyliden-3-benzoyl-5-desoxy- β -L-arabinozơ:



Hình 15.4 Phổ NMR của 1,2-isopropyliden-3-benzoyl-5-desoxy- β -L-arabinozơ.

Cho thấy trong trường mạnh có các tín hiệu của proton của nhóm isopropyl cũng như nhóm metyl ở vị trí 5. Tín hiệu của proton dính với vòng furan ở vị trí 5 là quadriplet, còn các proton khác là dublet. Các tín hiệu ở trường yếu trong vùng 7,5÷8,1 ppm là tín hiệu của các proton của nhân phenyl.

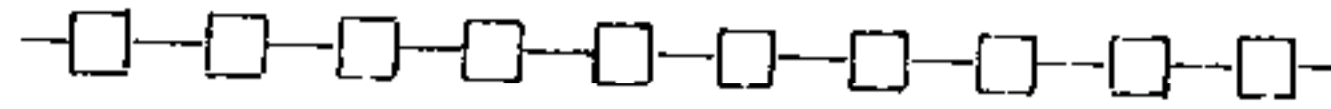
Tương tác spin-spin là $J_{AC} = 4,2$ Hz, $J_{BC} = 0,5$ Hz, $J_{BD} = 1,8$ Hz.

15.2.3. Polysaccarit

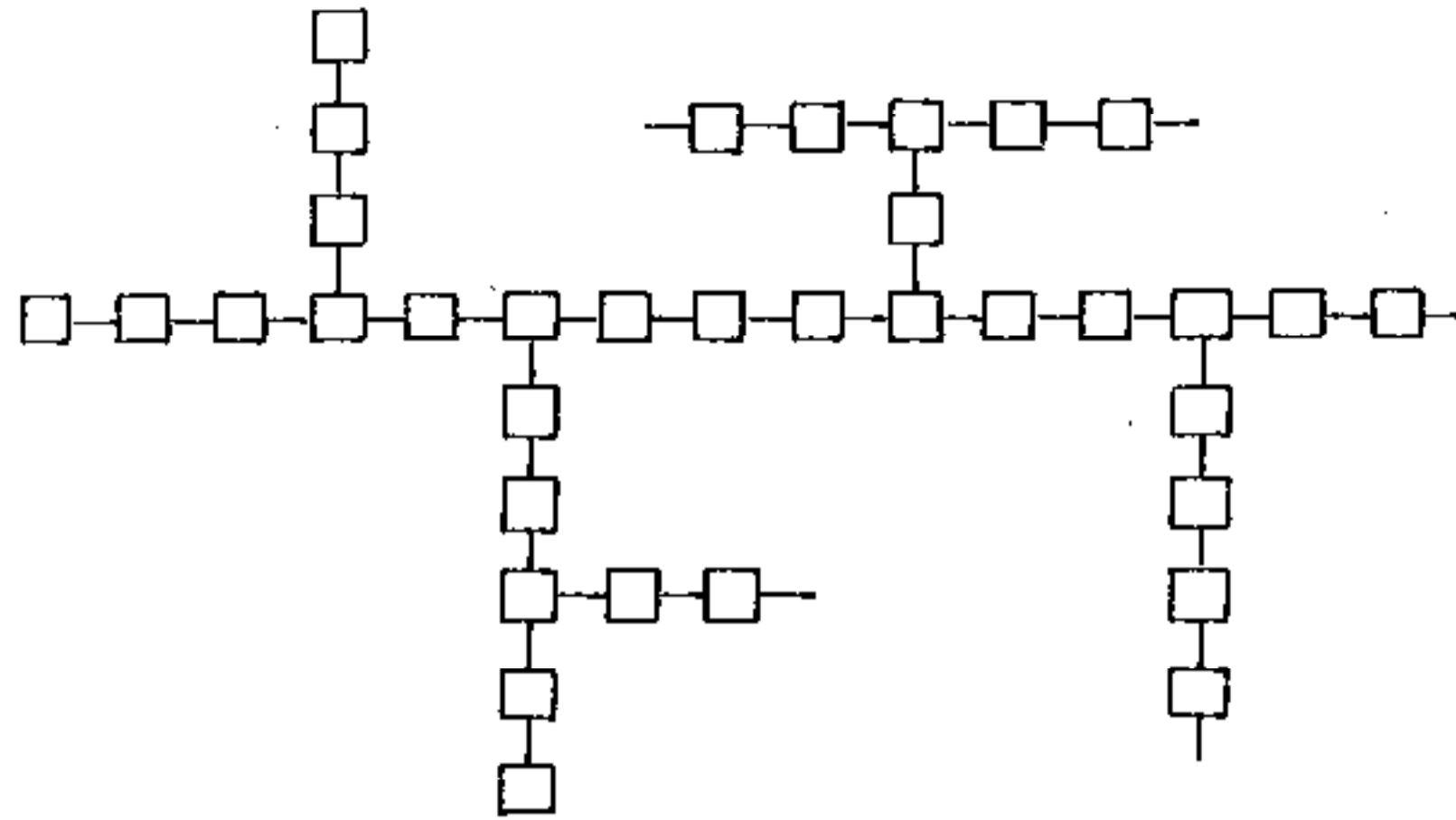
Polysaccarit có khối lượng phân tử rất lớn, đại đa số các polysaccarit chứa từ 80 đến 100 gốc monosaccarit, có một số chứa tới 3000 gốc monosaccarit trong phân tử.

Nói chung, các polysaccarit có cấu trúc mạch hở do sự kết hợp của gốc monosaccarit với nhau bằng liên kết glycozit, ngoài ra mạch có thể có mạch nhánh do liên kết OH của mạch này với liên kết glycozit của mạch khác. Cũng đã tìm thấy có một vài polysaccarit có cấu trúc mạch vòng.

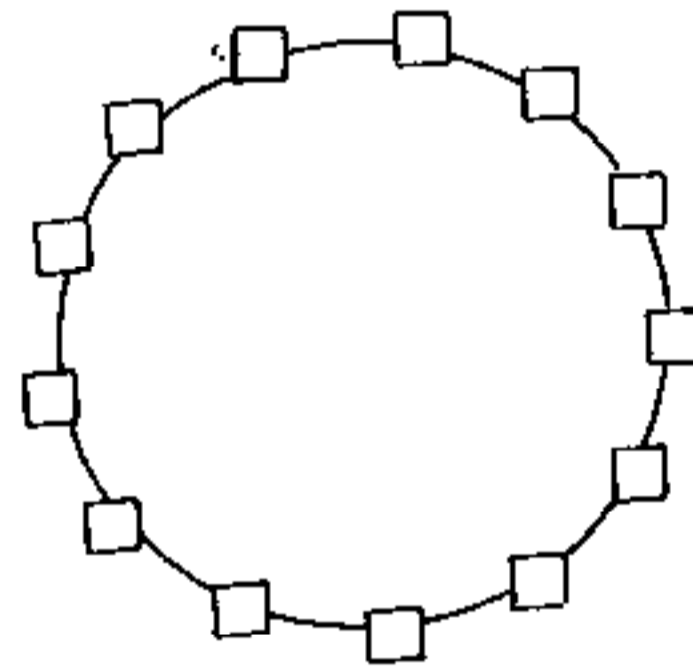
Polysaccarit mạch hở:



Polysaccarit mạch nhánh:

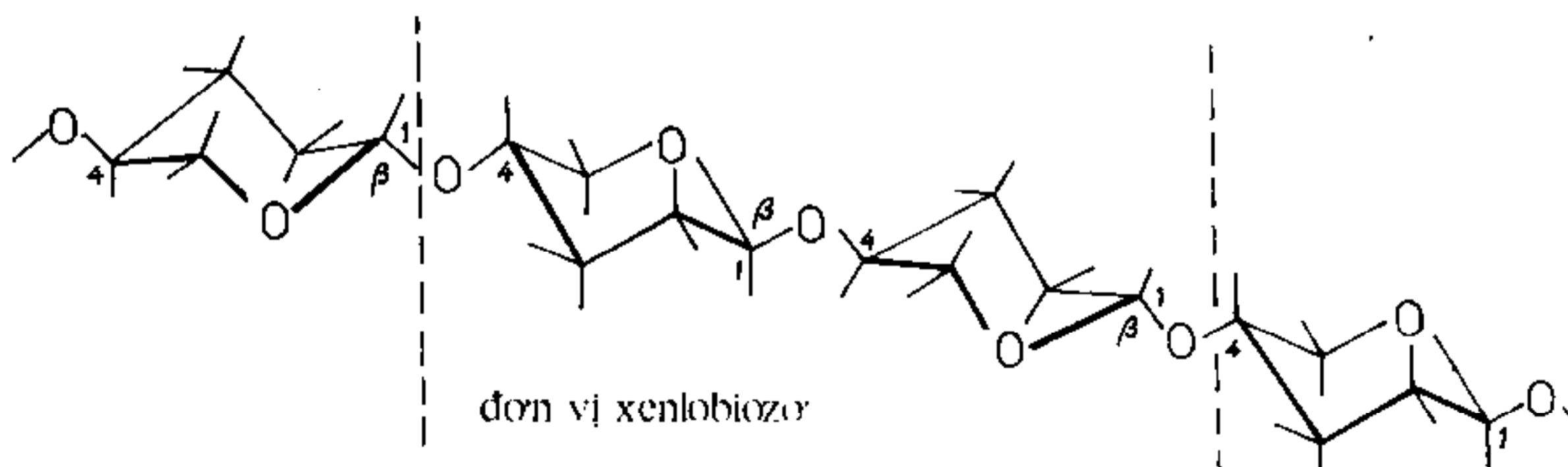


Polysaccarit mạch vòng:

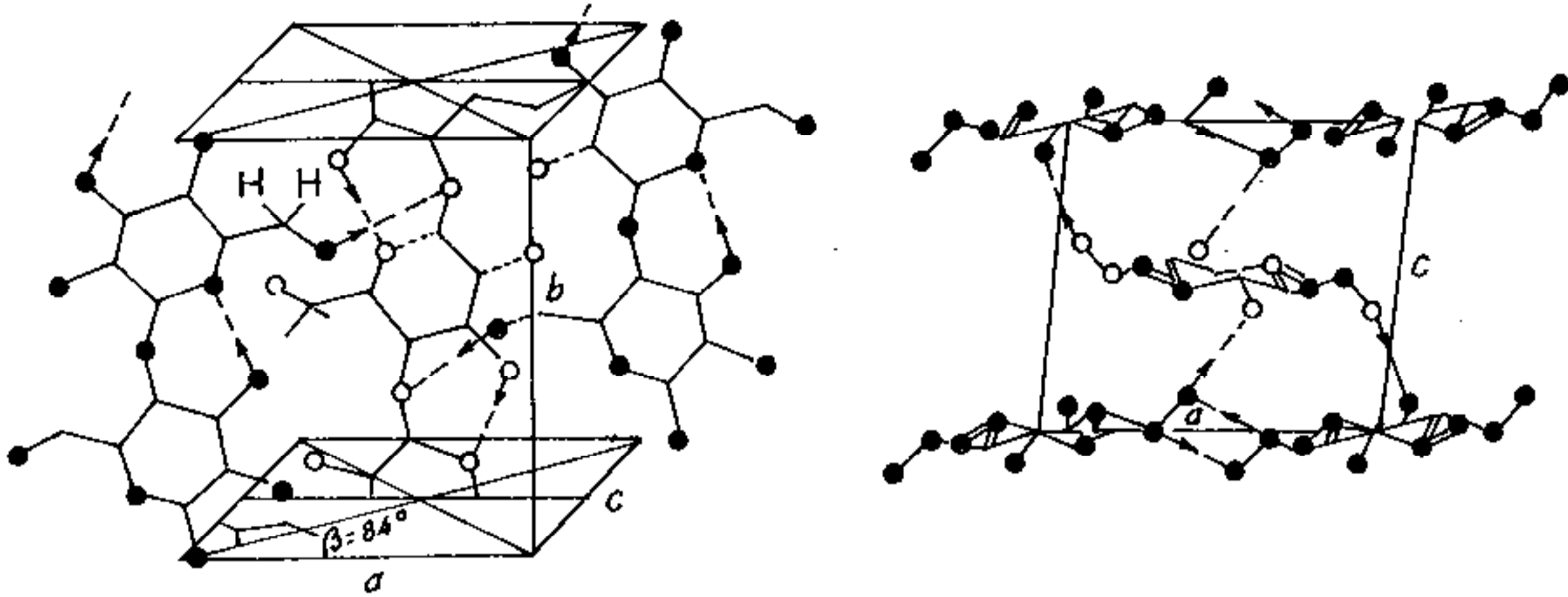


1. Xenlulozơ

Xenlulozơ là thành phần chính của thực vật. Bông là xenlulozơ hầu như tinh khiết. Xenlulozơ là polysaccarit không có tính khử, không tan trong nước, không vị, có công thức chung là $[C_6H_{10}O_5]_n$, thủy phân hoàn toàn xenlulozơ trong axit cho *D*(+) glucozơ và khi thủy phân xenlulozơ đã metyl hóa hoàn toàn cho 2,3,6-tri-O-metyl-*D*-glucozơ, chứng tỏ xenlulozơ có cấu trúc mạch hở do các gốc *D*-glucozơ kết hợp với nhau bằng liên kết β -glycozit với O-H ở C_4 . Khối lượng phân tử từ 250.000 đến 1.000.000 hoặc lớn hơn. Mỗi phân tử có khoảng 1500 đến 3000 gốc glucozơ. Khi thủy phân xenlulozơ bằng men sẽ thu được disaccarit là xenlobiozơ:



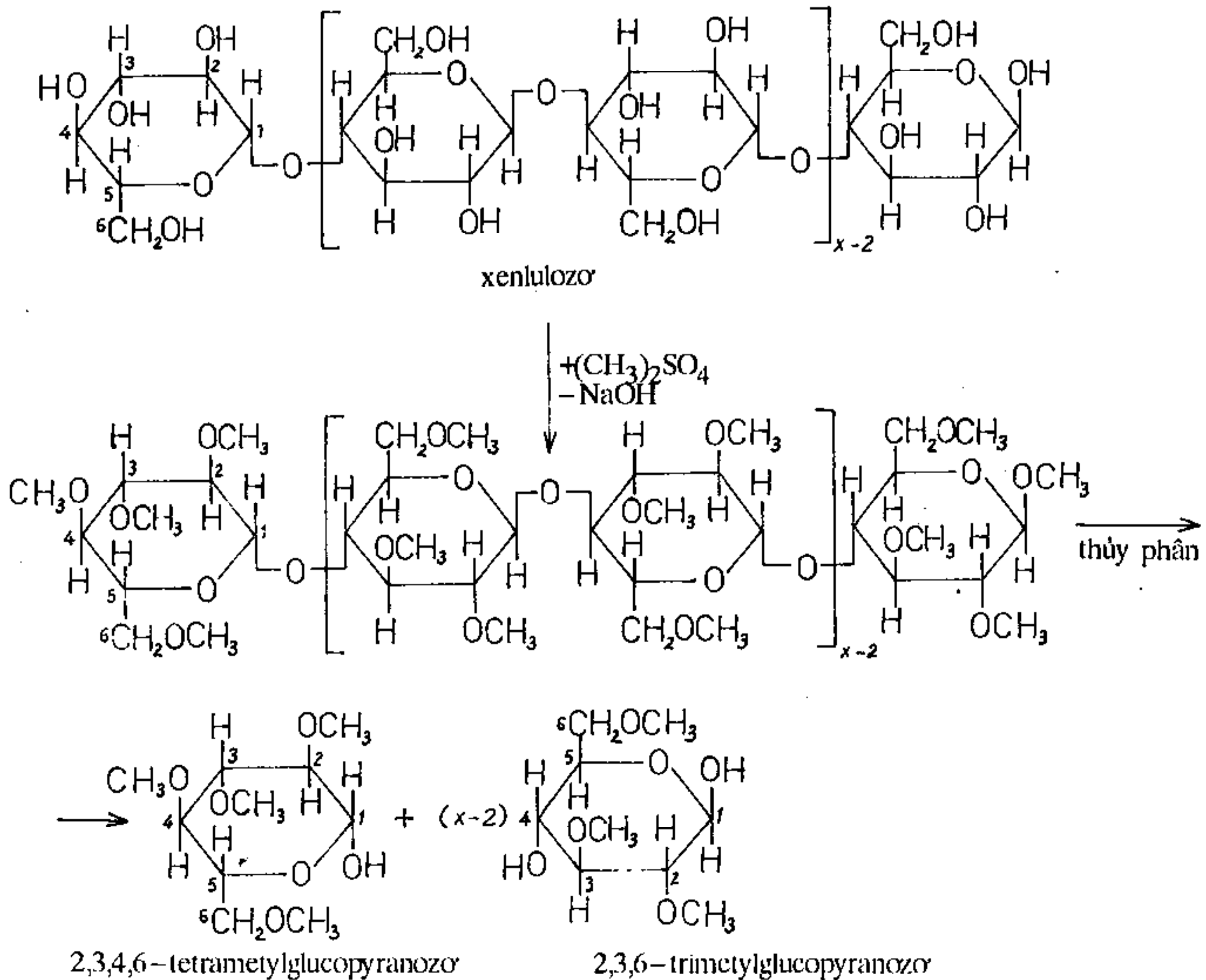
Xenlulozơ tạo thành bó do sự sắp xếp của các sợi polysaccarit với nhau và giữa chúng có liên kết hidro: liên kết hidro nhóm OH ở C₃ với O trong vòng của đơn vị bên cạnh và OH ở C₆ với O cầu của mạch bên cạnh:



Hình 15.4. Cấu trúc của đơn vị xenlulozơ.

Khi este hóa hoàn toàn xenlulozơ sẽ thu được dẫn xuất trieste xenlulozơ ở mỗi gốc glucozơ, do đó, mỗi gốc glucozơ chỉ có ba nhóm hydroxyl và cũng chứng tỏ các gốc glucozơ trong phân tử xenlulozơ tồn tại ở dạng vòng.

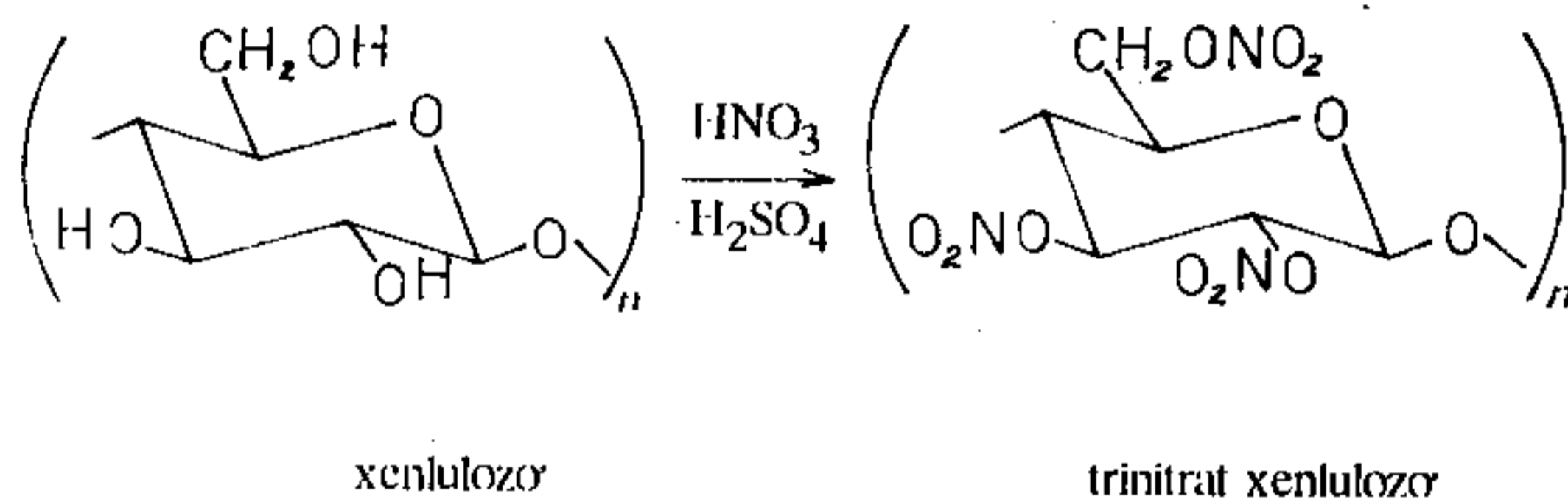
Xenlulozơ cũng dễ bị metyl hóa bằng đimetylsunfat hay iodua metyl và thường dùng để nghiên cứu cấu trúc xenlulozơ. Khi thủy phân hoàn toàn trimetylxenlulozơ sẽ thu được 2,3,6-trimetylglucopyranozơ và một lượng nhỏ 2,3,4,6-tetrametylglucopyranozơ, tương ứng với liên kết 1,4- của xenlobiozơ:



Kết quả trên cũng chứng tỏ phân tử xenlulozơ được cấu trúc từ các gốc glucozơ kết hợp với nhau bằng liên kết 1,4 ở dạng mạch hở dài và cũng chứng tỏ phân tử xenlulozơ không có cấu trúc mạch nhánh.

Do có liên kết (1,4-) β -glucozit, mạch phân tử xenlulozơ có cấu trúc hầu như thẳng nên tăng khả năng sắp xếp song song các phân tử trong bó hay sợi, tăng khả năng tạo liên kết hidro, tăng tính bền của xenlulozơ.

Sự tồn tại của các nhóm OH làm tăng khả năng chuyển hóa của xenlulozơ. Khi tác dụng với axit nitric, xenlulozơ chuyển thành nitrat xenlulozơ:



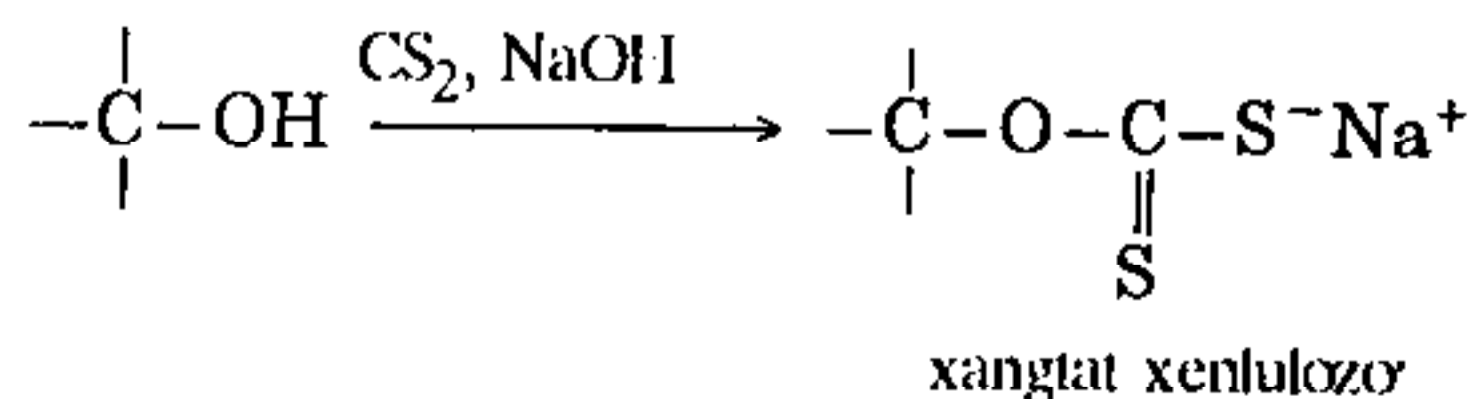
Tính chất của nitrat xenlulozơ phụ thuộc vào số lượng nhóm nitro đã được thế. Nếu nitro hóa đến cùng sẽ thu được trinitroxenlulozơ, thường thu được nitrat xenlulozơ với 2,5–2,7 nhóm OH ở một gốc glucozơ bị nitro hóa.

Các nitrat xenlulozơ này thường có tính dễ cháy và dễ nổ nên dùng làm thuốc súng gọi là colloxin hay guncotton.

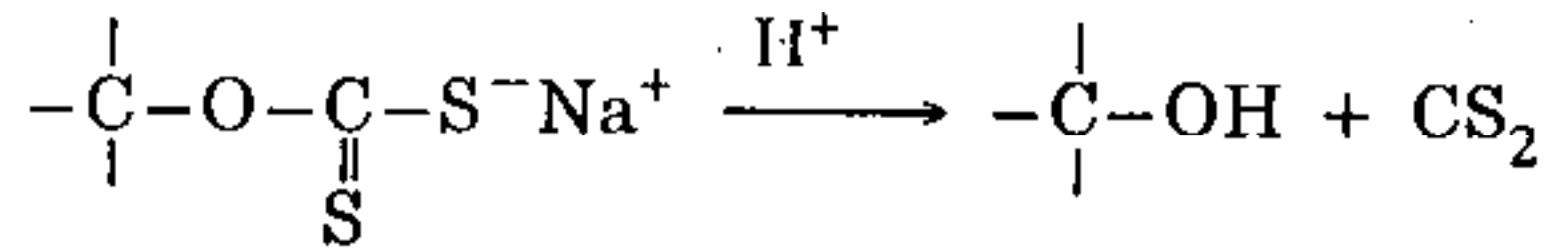
Nếu nitro hóa đến mức chứa 2,1–2,5 nhóm OH của một gốc glucozơ bị nitro hóa, nghĩa là nằm giữa dinitro và trinitroxenlulozơ thì dùng làm chất dẻo như làm phim ảnh hoặc làm sơn, thường gọi là pyroxylin. Loại này tan được trong ete là dung dịch collodion. Nitrat xenlulozơ cũng dùng để chế tạo sợi, chiều dài sợi khoảng 10–40 μ , song ít dùng vì dễ cháy.

Xenlulozơ cũng phản ứng với axit axetic hay anhidrit axetic thu được axetat xenlulozơ. Nếu axetyl hóa đến cùng sẽ thu được triaxetat xenlulozơ, song thường người ta cắt ngắn mạch đến còn 200–300 đơn vị monosaccarit và một phần các nhóm axetat để sử dụng. Axetat xenlulozơ kém cháy hơn nitrat xenlulozơ nên thường dùng làm phim, tan được trong axeton, kéo sợi chứa khoảng 250 đơn vị monosaccarit gọi là tơ axetat.

Xenlulozơ không tan hoàn toàn trong kiềm nhưng tan được trong CS_2 tương tự như ancol:



tạo nên dung dịch nhớt gọi là dung dịch visco, là dạng dung dịch khuếch tán keo. Khi cho dung dịch này chảy qua khe nhỏ tạo nên sợi đi vào dung dịch axit sẽ tái tạo ra sợi xenlulozơ.



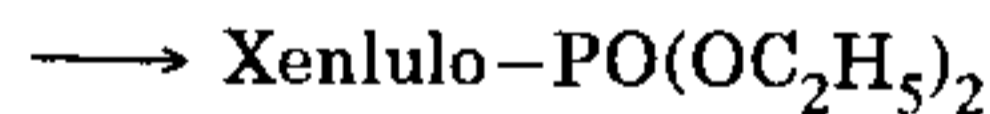
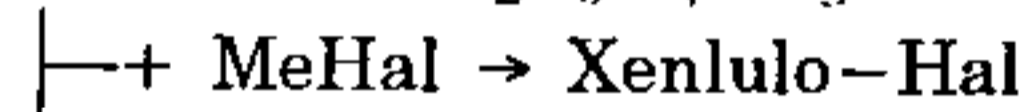
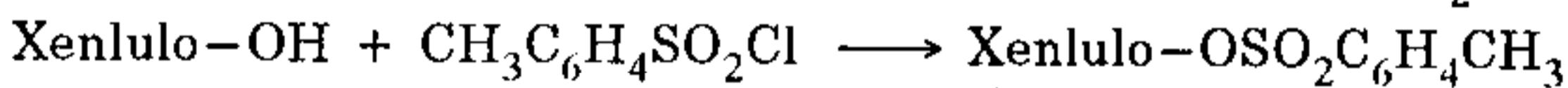
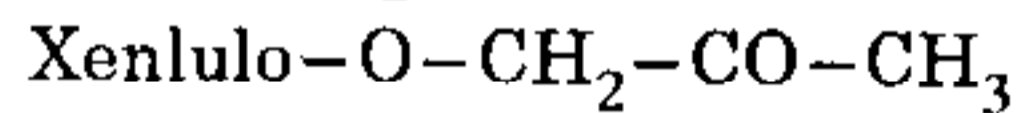
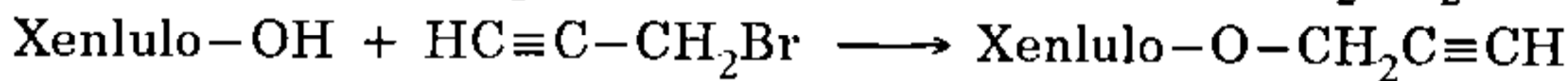
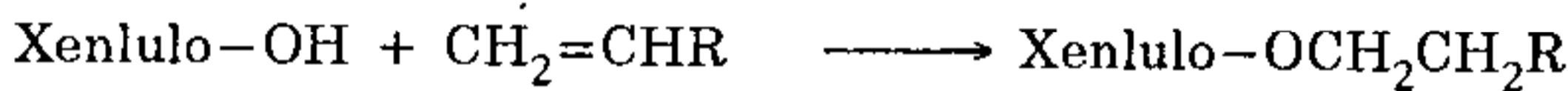
Sợi xenlulozơ này được làm mềm trong glyxerin gọi là xenlofan.

Sợi xenlulozơ thu được theo phương pháp này bao giờ cũng có chiều dài mạch phân tử thấp hơn xenlulozơ ban đầu do ảnh hưởng thủy phân của kiềm.

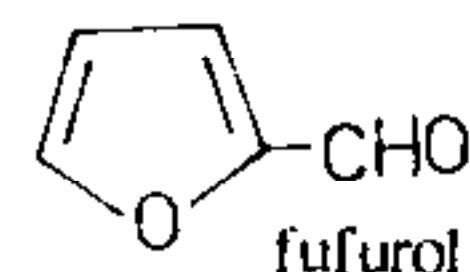
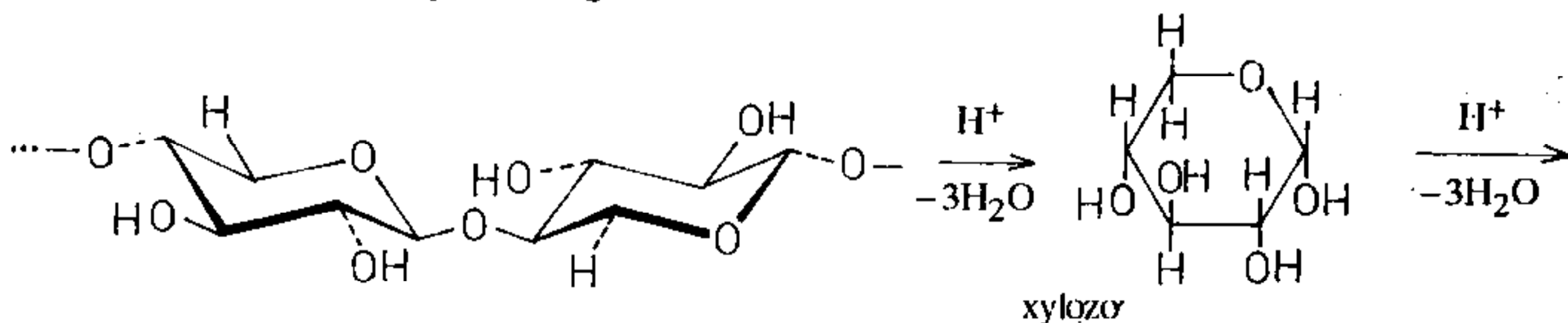
Ete xenlulozơ thu được khi ete hóa xenlulozơ bằng metyl hóa hay ankyl hóa, dùng làm sợi, phim và chất dẻo.

Sự thay thế hidro của nhóm OH của phân tử xenlulozơ bằng các gốc axit hay ancol làm thay đổi tính chất cơ học, tính cháy và tính tan. Chẳng hạn, thế bằng gốc metyl làm tăng tính tan của dẫn xuất trong nước, gốc-ONO₂, OCOCH₃ và benzyl làm tăng tính tan trong dung môi hữu cơ và chất dẻo. Các nhóm kiềm như nhóm amin, kiềm amoni bậc bốn hay gốc có tính chất axit như -CH₂COOH, gốc axit sunfuric hay photphoric làm cho dẫn xuất có tính chất trao đổi ion gọi là xenluloionit.

Nhóm ete làm tăng tính bền hóa học, bền nhiệt và bền lạnh. Sự biến tính này cũng có khi không làm thay đổi thành phần hóa học của xenlulozơ mà chỉ làm thay đổi cấu trúc phân tử, chẳng hạn, hidrat xenlulozơ thu được sau khi thủy phân xangtogenat xenlulozơ có các gốc glucozơ nằm trong một mặt phẳng, trong khi đó bản thân xenlulozơ tự nhiên có các gốc glucozơ phân bố với nhau một góc 90°. Ngoài ra có thể thực hiện các chuyển hóa sau:



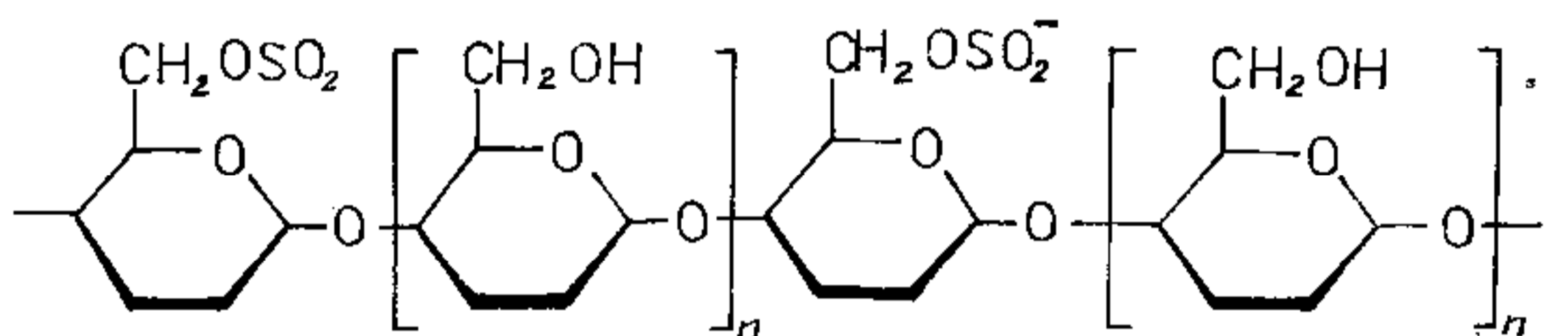
Trong thực vật, ngoài xenlulozơ còn có một polysaccarit khác gọi là hemixenlulozơ mà chính xác hơn là các pentozan. Các pentozan này khi thủy phân trong axit sẽ cho xylozơ là chủ yếu rồi chuyển sang fufurol:



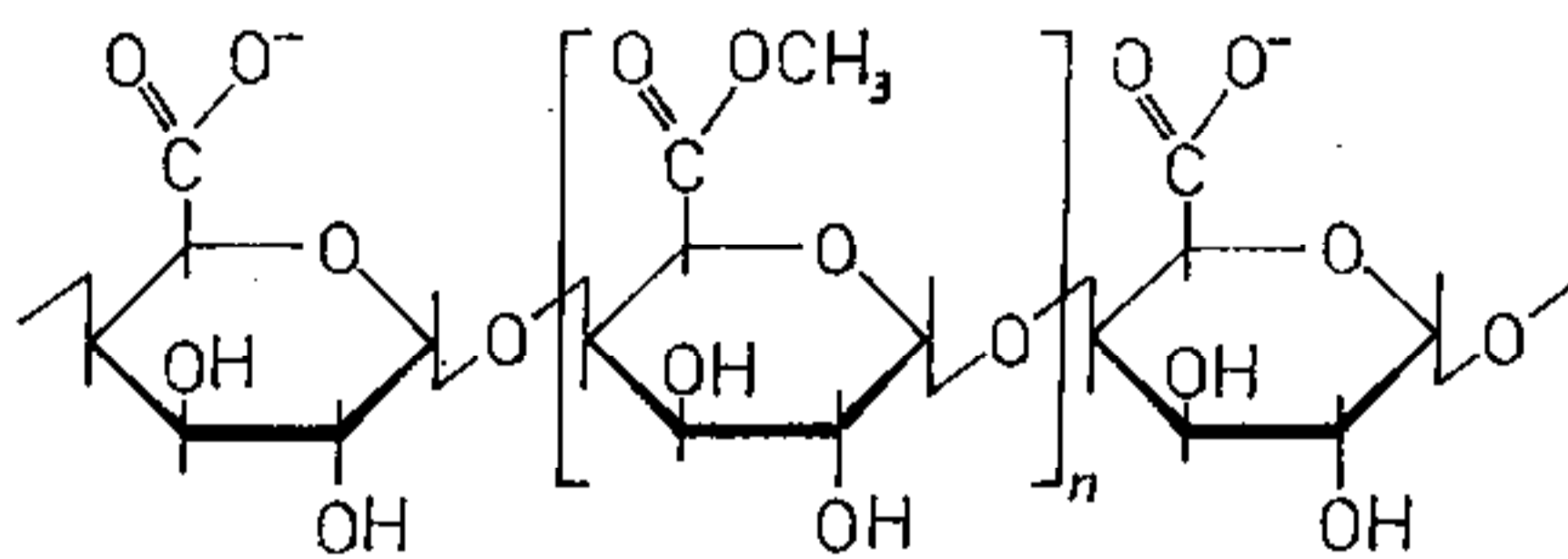
Ngoài ra còn có những polysaccarit tự nhiên sau:

Polysaccarit	Mắt xích cơ bản	Liên kết	Dạng phân tử	Độ trùng hợp	Nguồn gốc
Araban	<i>L</i> -arabo furanozơ	α -1,3- và 1,5-	phân nhánh	50	trong cây và chất pectin
Xylan	<i>D</i> -xylopyranozơ	β -1,4-	thẳng	100-150	thực vật
Inulin	<i>D</i> -fructofuranozơ	1,2-	thẳng	30	cây cúc vu
Galactan	<i>D</i> -galactopyranozơ	1,3 và 1,6	phân nhánh	-	trong nho
Axit pectinic	axit <i>D</i> -galacturic	α -1,4	thẳng	140-280	trong chất pectin
Axit anginic	axit <i>D</i> -mannuric	β -1,4	thẳng	80	trong rong biển

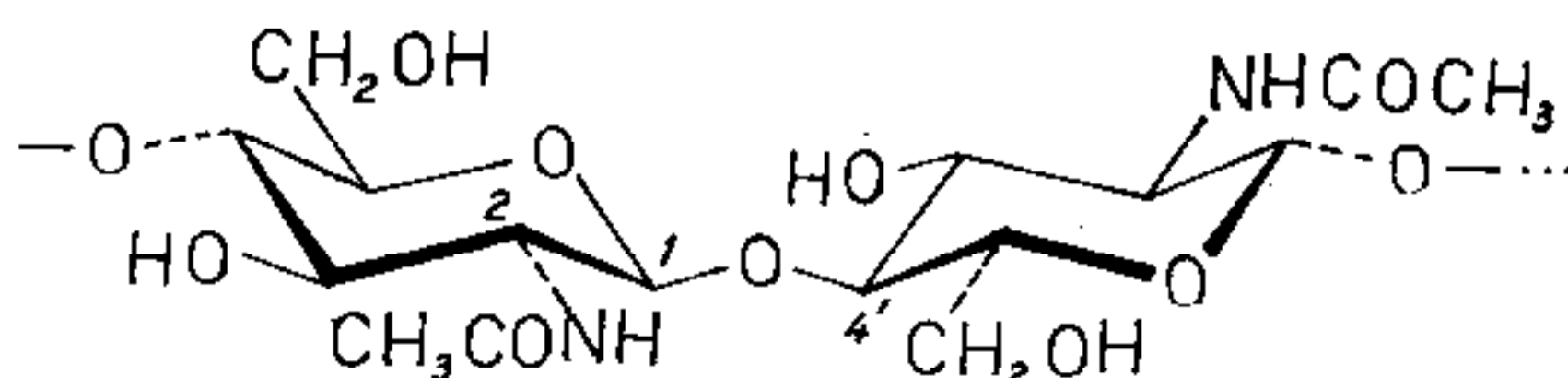
Một số dẫn xuất tự nhiên có tính chất ionit như agar-agar là axit mạnh:



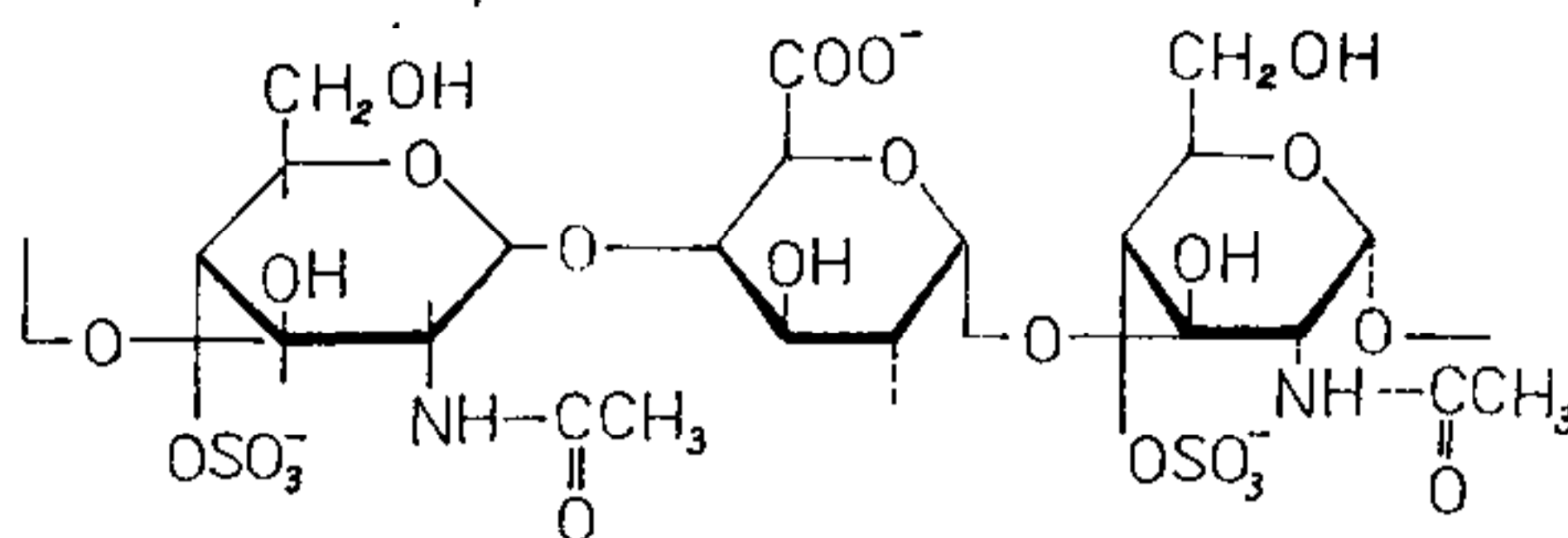
Còn pectin là axit yếu:



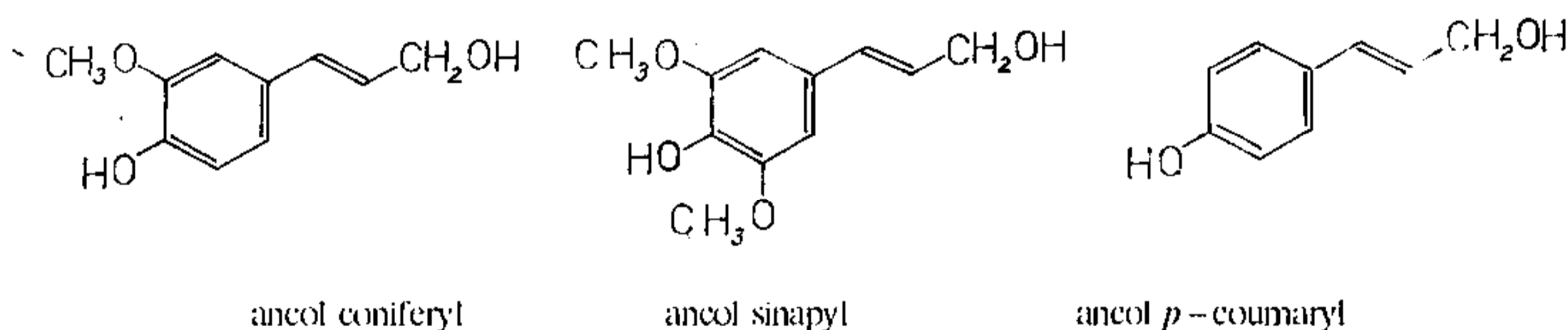
Polysaccarit có nguồn gốc động vật như quitin:



Henorin làm chất chống đông ngăn cản sự đông máu:



và lignin là thành phần quan trọng của thực vật, là hợp chất polyme tự nhiên có bản chất thơm: bao gồm ba thành phần chính:



ancol coniferyl

ancol sinapyl

ancol *p*-coumaryl

Guaicyl lignin là dẫn xuất của ancol coniferyl. Guaiacyl-syngyl lignin cũng là dẫn xuất chủ yếu của ancol coniferyl nhưng cũng chứa một lượng ancol sinapyl. Ancol *p*-coumaryl chỉ chiếm 1-5% trong tổng lignin. Cấu trúc polyme thực của lignin là sự tổ hợp giữa ancol phenolic với các đơn vị xenlulozơ trong gỗ.

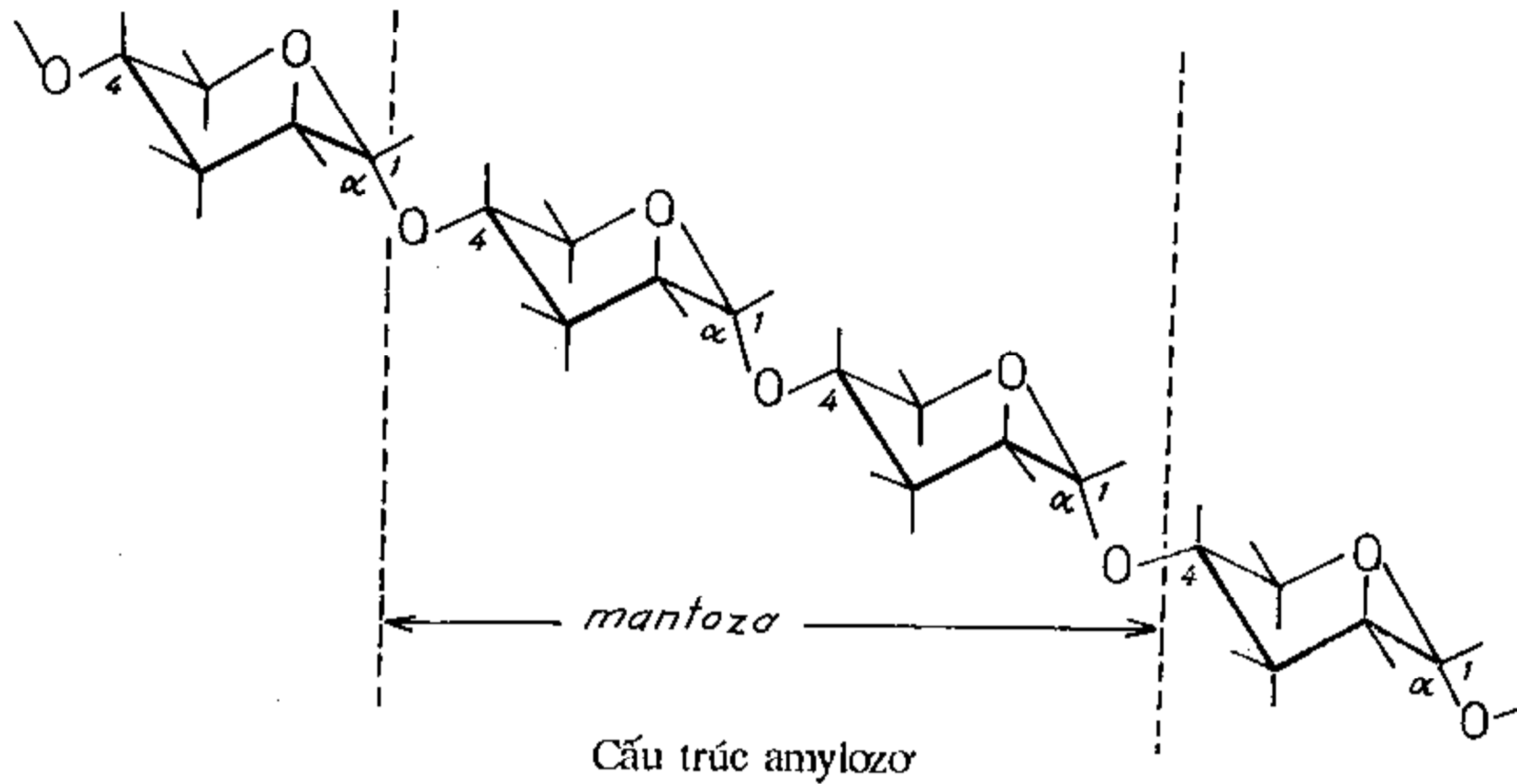
2. Tinh bột

Tinh bột có công thức chung là $(C_6H_{10}O_5)_n$ gồm hai phần: amylozơ và amylopectin.

a) Amylozơ

Amylozơ là phần tinh bột tan trong nước, gọi là tinh bột tan. Amylozơ được cấu trúc lặp đi lặp lại của những đơn vị 1,4-glucozơ bằng liên kết glycozit của α -OH ở C₁ của phân tử glucozơ này với OH ở C₄ của phân tử khác, gọi là liên kết α -1,4.

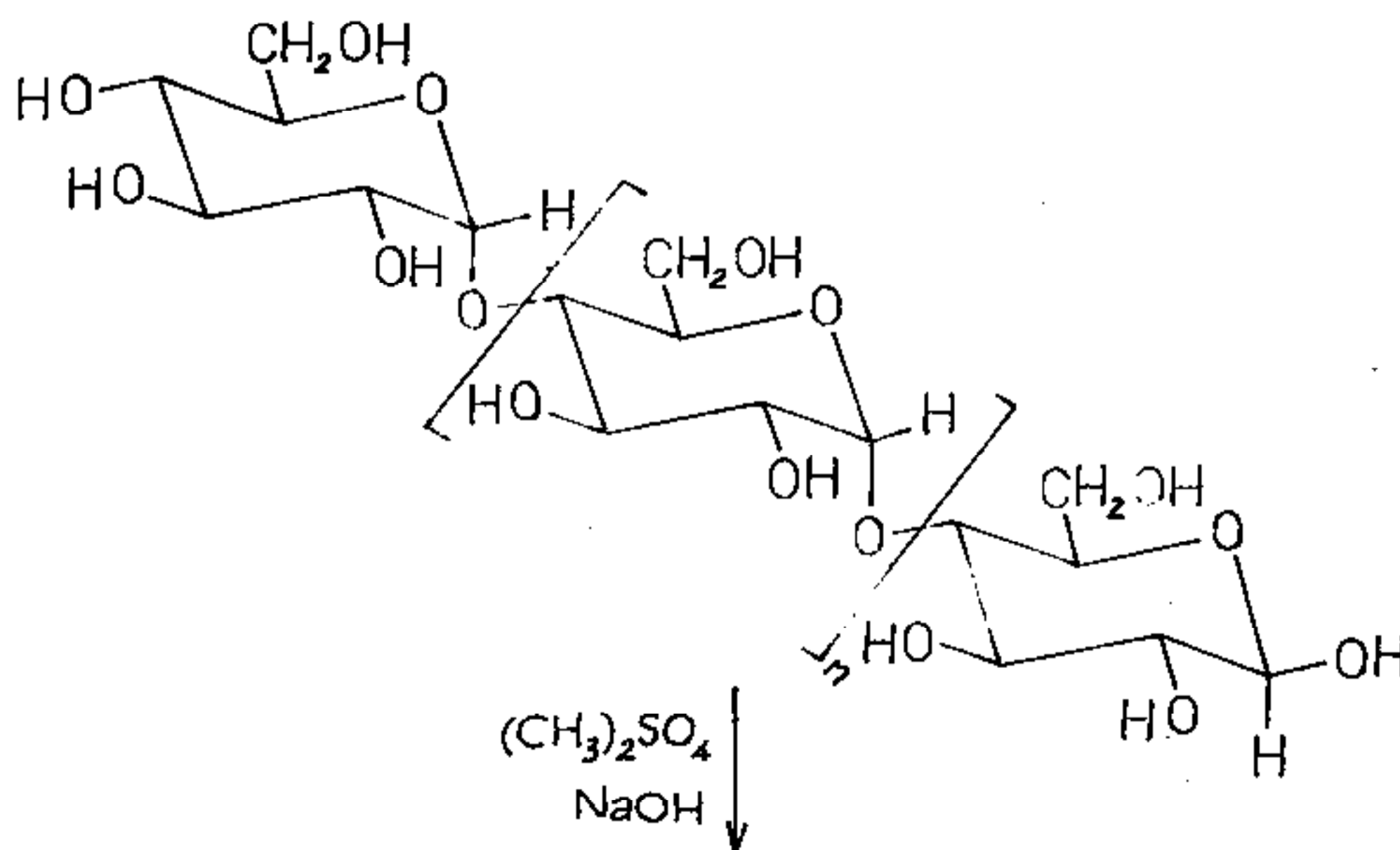
Khi thủy phân bằng men diastaza sẽ cho mantozơ:

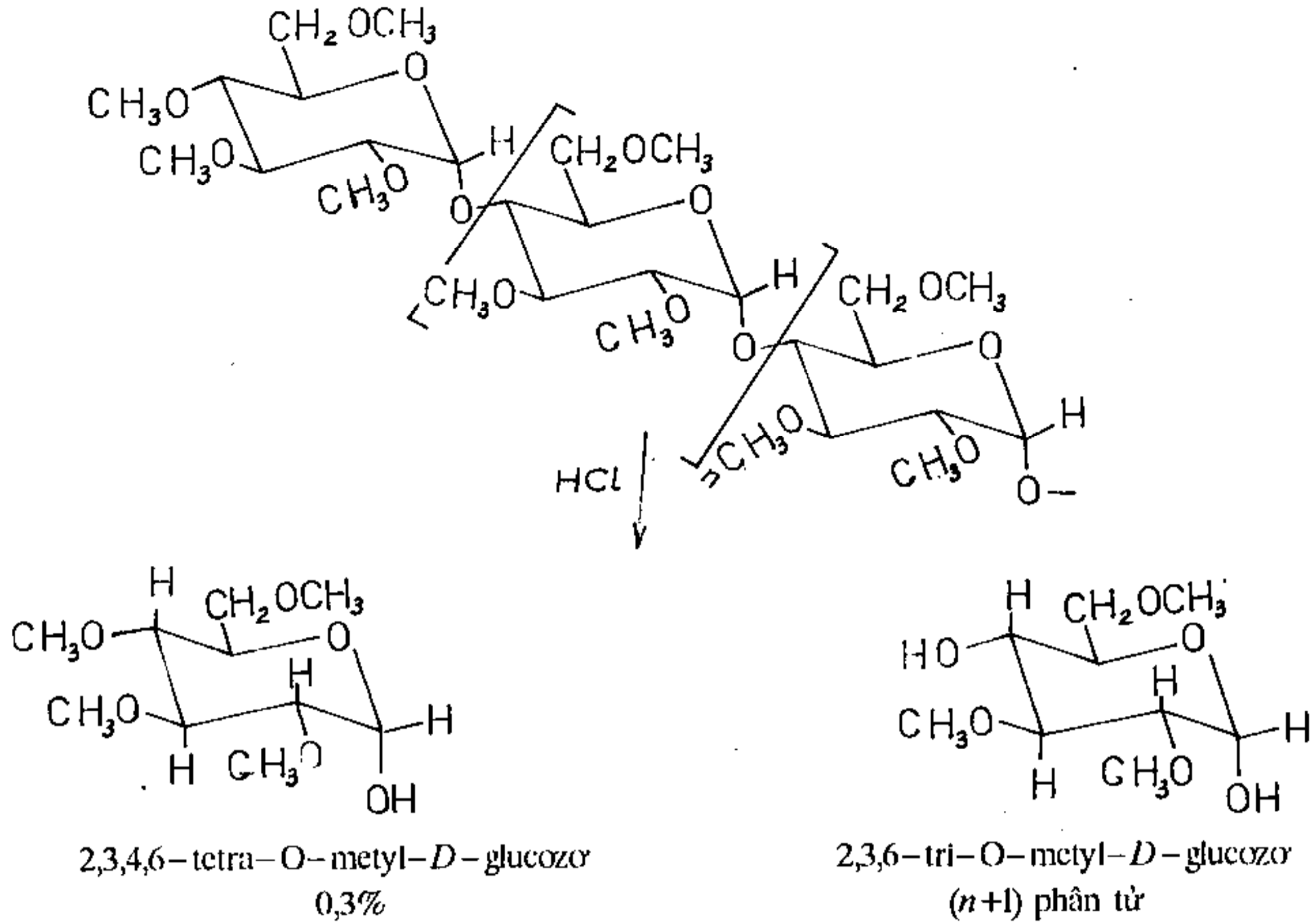


còn khi thủy phân bằng axit hoàn toàn sẽ cho *D*-glucozo.

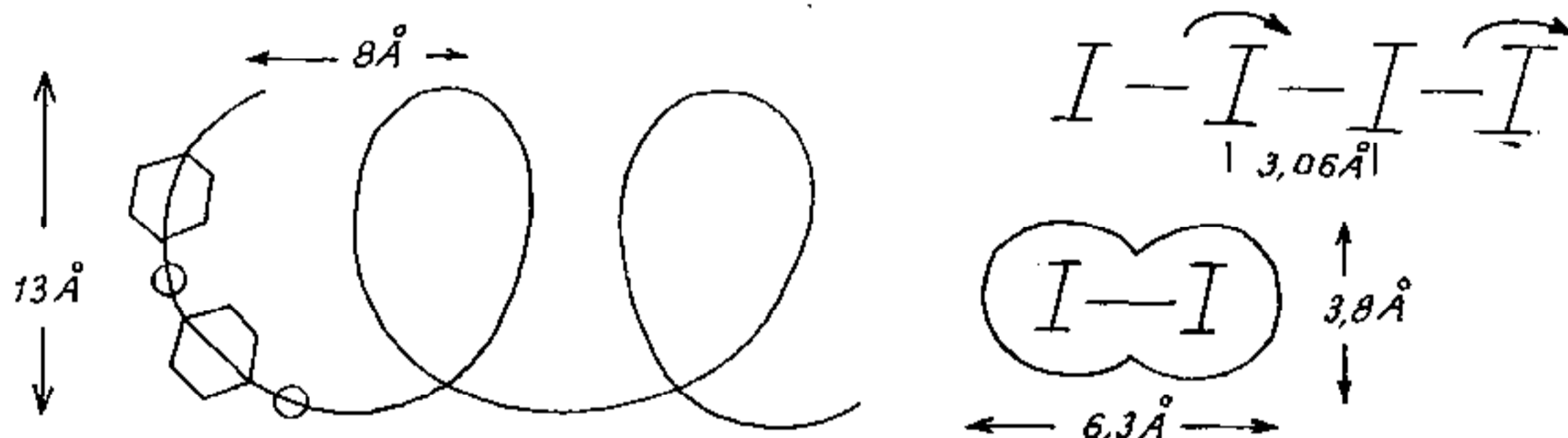
Amylozo có thể bị metyl hóa và khi thủy phân sản phẩm này sẽ thu được phần lớn là tri-O-metylglucozo và một lượng nhỏ tetra-O-metylglucozo ở đầu mạch. Mỗi phân tử amylozo khi thủy phân sẽ cho một phân tử tetra-O-metylglucozo. So sánh với lượng tri-O-metylglucozo và số phân tử amylozo, có thể tính được độ dài phân tử. Chẳng hạn, bằng cách phân tích này, gọi là phương pháp phân tích nhóm cuối mạch, nếu thu được 0,25% hợp chất tetra-O-metylglucozo với tổng lượng amylozo thì phân tử amylozo chứa tới khoảng 400 gốc glucozo, song phương pháp vật lý lại cho thấy rằng, chiều dài phân tử amylozo dài hơn nhiều, thường nằm trong khoảng 150.000 đến 600.000 tương ứng với từ 1000 đến 4000 gốc glucozo. Điều đó chứng tỏ trong quá trình metyl hóa đã có sự thủy phân mạch phân tử.

Như vậy, chứng tỏ amylozo chứa số gốc glucozo đến 1000 hay nhiều hơn, liên kết với nhau bằng liên kết α -glucozit như trong mantoza:





Amylozơ có cấu trúc dạng xoắn với mỗi vòng xoắn là 6 gốc glucozơ có các nguyên tử hiđro ở C_1-C_4 định hướng vào trong.



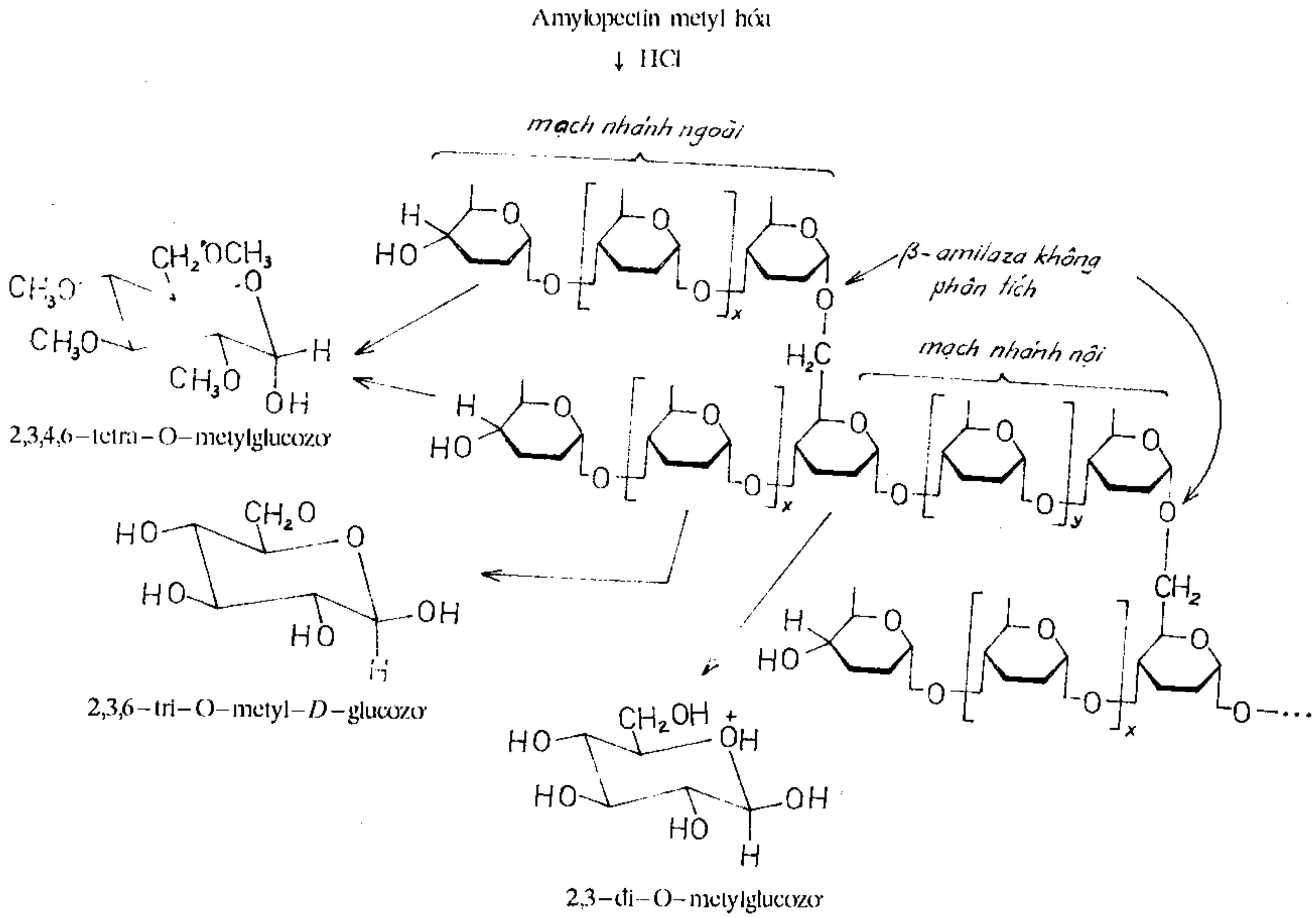
Vòng xoắn có khả năng hấp thụ I_2 ở nhiệt độ thường, tạo nên phức hấp thụ màu xanh, trong đó I_2 chỉ có va chạm với H của các gốc glucozơ gây ra màu xanh tương tự như I_2 tan trong hidrocarbon.

Phức của I_2 với polysaccarit có màu khác nhau phụ thuộc vào khối lượng phân tử của polysaccarit, thường có màu xanh tím đến đỏ, đỏ da cam hay vàng.

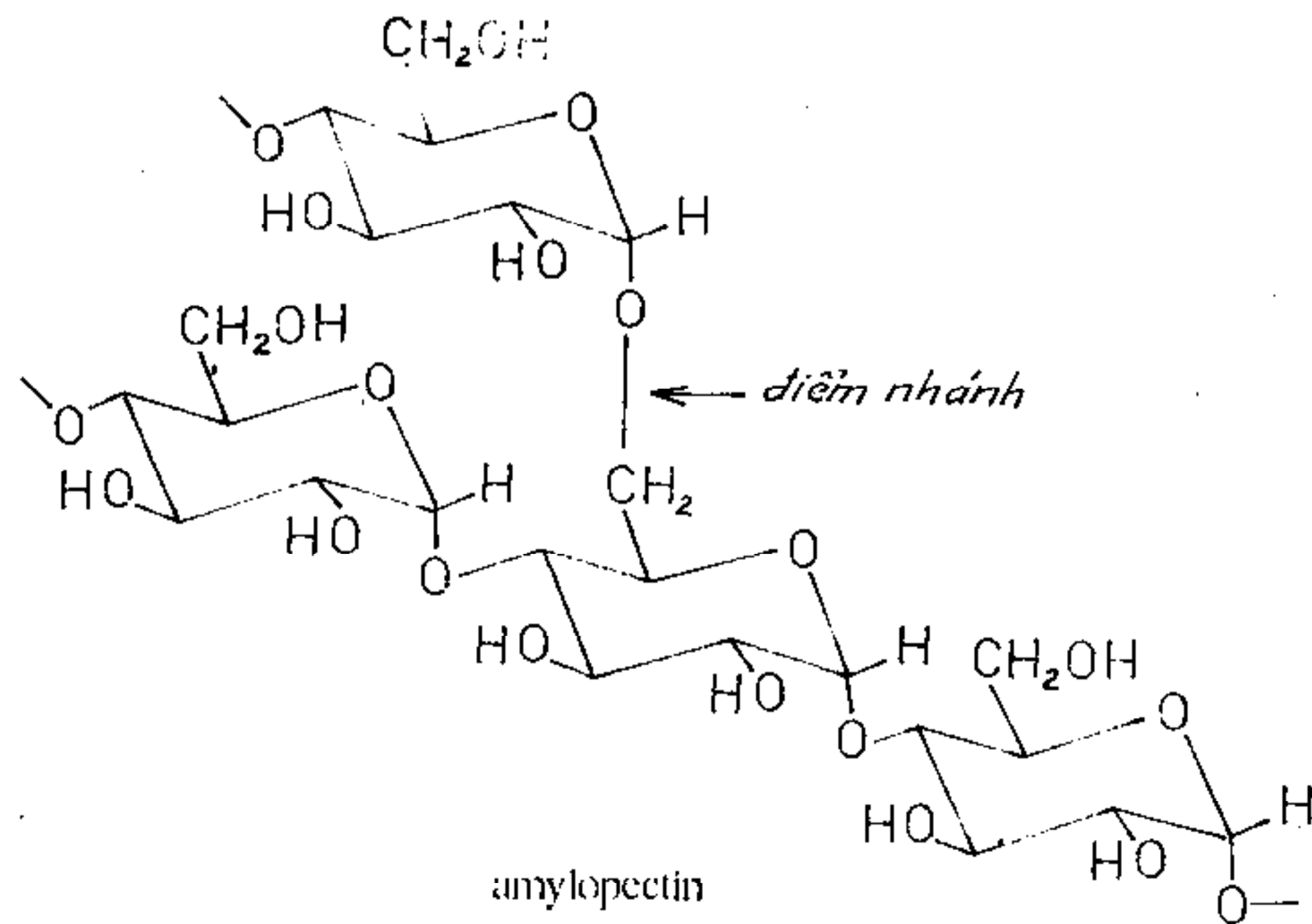
b) Amylopectin

Amylopectin thủy phân dẫn đến disaccarit cũng cho sản phẩm (+)-matozơ và khi thủy phân hoàn toàn cũng cho D-glucozơ. Nếu thủy phân sản phẩm metyl hóa hoàn toàn của amylopectin thì cũng chủ yếu thu được tri-O-metylglucozơ. Giống như amylozơ, amylopectin cấu tạo từ glucozit với liên kết $\alpha-1,4$, nhưng thực tế cấu trúc phức tạp hơn nhiều.

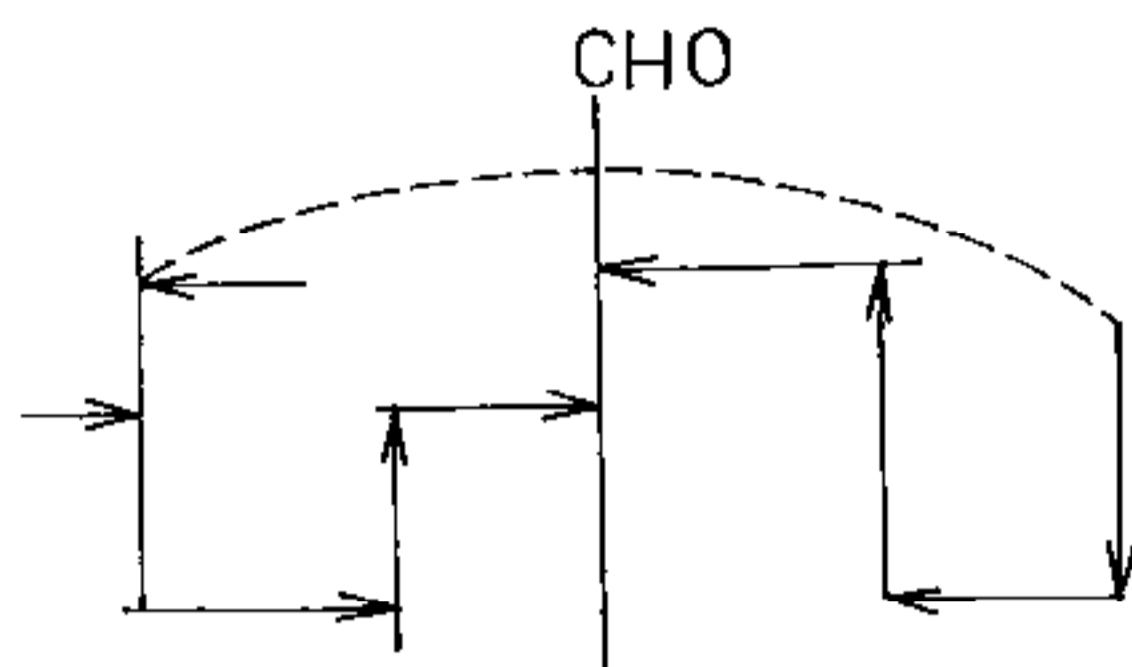
Theo phương pháp vật lý, khối lượng phân tử của amylopectin rất lớn, đến vài triệu mà nếu xác định theo phương pháp nhóm cuối thì từ 5% tetra-O-glucozơ so với toàn khối lượng sẽ thu được cấu trúc phân tử với 20 đơn vị glucozơ mà thôi. Thực tế khi thủy phân amylopectin cũng thu được một lượng 2,3-dimetyl-O-glucozơ tương tự như lượng tetra-O-metylglucozơ. Thường thu được 5% 2,3-di-O-metylglucozơ và cũng 5% 2,3,4,6-tetra-O-metylglucozơ và 90% 2,3,6-tri-O-metylglucozơ:



Điều đó chứng tỏ amylopectin có cấu trúc phân nhánh rất lớn, gồm hàng trăm mạch nhánh có độ dài gồm 20-25 gốc glucozor. Mạch nhánh do sự kết hợp bằng liên kết O ở C₁ cuối mạch này với OH ở C₆ của mạch khác.



Và có thể biểu diễn bằng sơ đồ chung như sau:



Amylopectin cũng cho phức có màu với I_2 , thường có màu từ xanh đến đỏ phụ thuộc vào khối lượng phân tử.

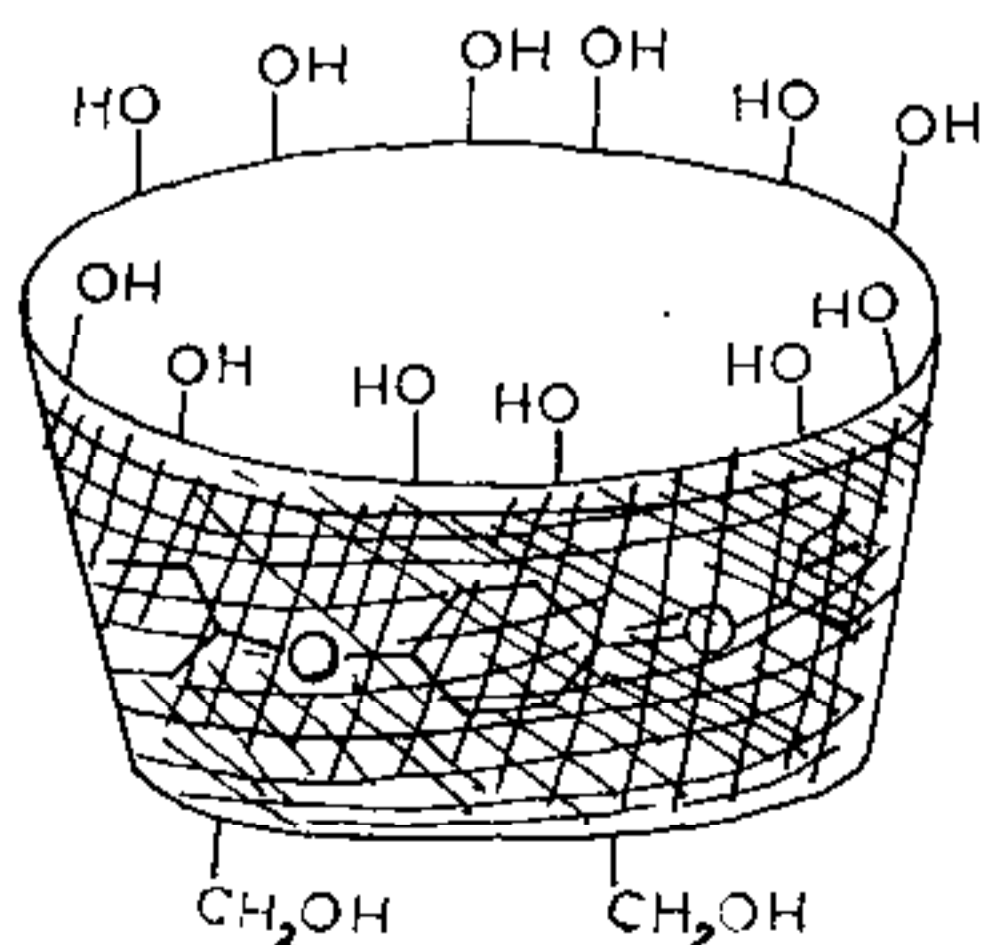
c) Xyclodextrin

Tinh bột khi có tác dụng của enzym như enzym amylaza của *Bacillus macerans* sẽ bị thủy phân tạo nên một hỗn hợp oligosaccarit, trong đó có oligosaccarit dạng vòng gọi là xyclodextrin.

Xyclodextrin gồm có 6,7,8 hay nhiều hơn các gốc glucozơ kết hợp với nhau bằng liên kết $\alpha-1,4$ là vòng của các pyranozơ sáu cạnh khác nhau về số gốc glucozơ. Cấu trúc của xyclodextrin cũng giống như cấu trúc của ete crown.

Hợp chất xyclodextrin nhỏ nhất có đường kính giống như ete 18-crown-6. Vòng α -xyclodextrin này có đường kính gấp hai lần đường kính của 18-crown-6 với chiều cao của vòng là 4,54Å.

Vòng xyclodextrin, giống như 18-crown có vòng với 6 gốc glucopyranozơ xung quanh, các nhóm OH là bậc hai ở C_2 và C_3 nằm ở phía trên vòng, còn nhóm OH bậc một của CH_2OH nằm ở phía dưới vòng. Các vòng glucopyranozơ nằm ở trên chu vi mặt phẳng của vòng tạo nên một chu vi của 6 hay nhiều vòng 6 cạnh. Mặt ngoài của vòng, ở phía trên gồm các nhóm OH bậc hai nên vòng rộng hơn là phía dưới có các nhóm CH_2OH . Mặt trong vòng gồm có ba dải: hai dải của các liên kết C-H và một dải của O-glycozit nằm ở giữa hai dải trên.



Hình 15.5. Cấu trúc của xyclodextrin.

Khác với ete crown, xyclodextrin có mặt ngoài phân cực là háo nước (hidrophin) còn mặt trong kém phân cực là kỵ nước (lipophin). Do đó, xyclodextrin có hai đặc tính: phần trong lipophin như là phân tử khách, không phải là ion mà là phân tử hữu cơ không phân cực hay đầu cuối không phân cực của phân tử hữu cơ, còn phần ngoài tan trong nước do tạo phức.

Xyclodextrin có thể dùng làm xúc tác cho các phản ứng hữu cơ, thường là các phản ứng chọn lọc vị trí hay chọn lọc lập thể, nhất là dùng để nghiên cứu các enzym.

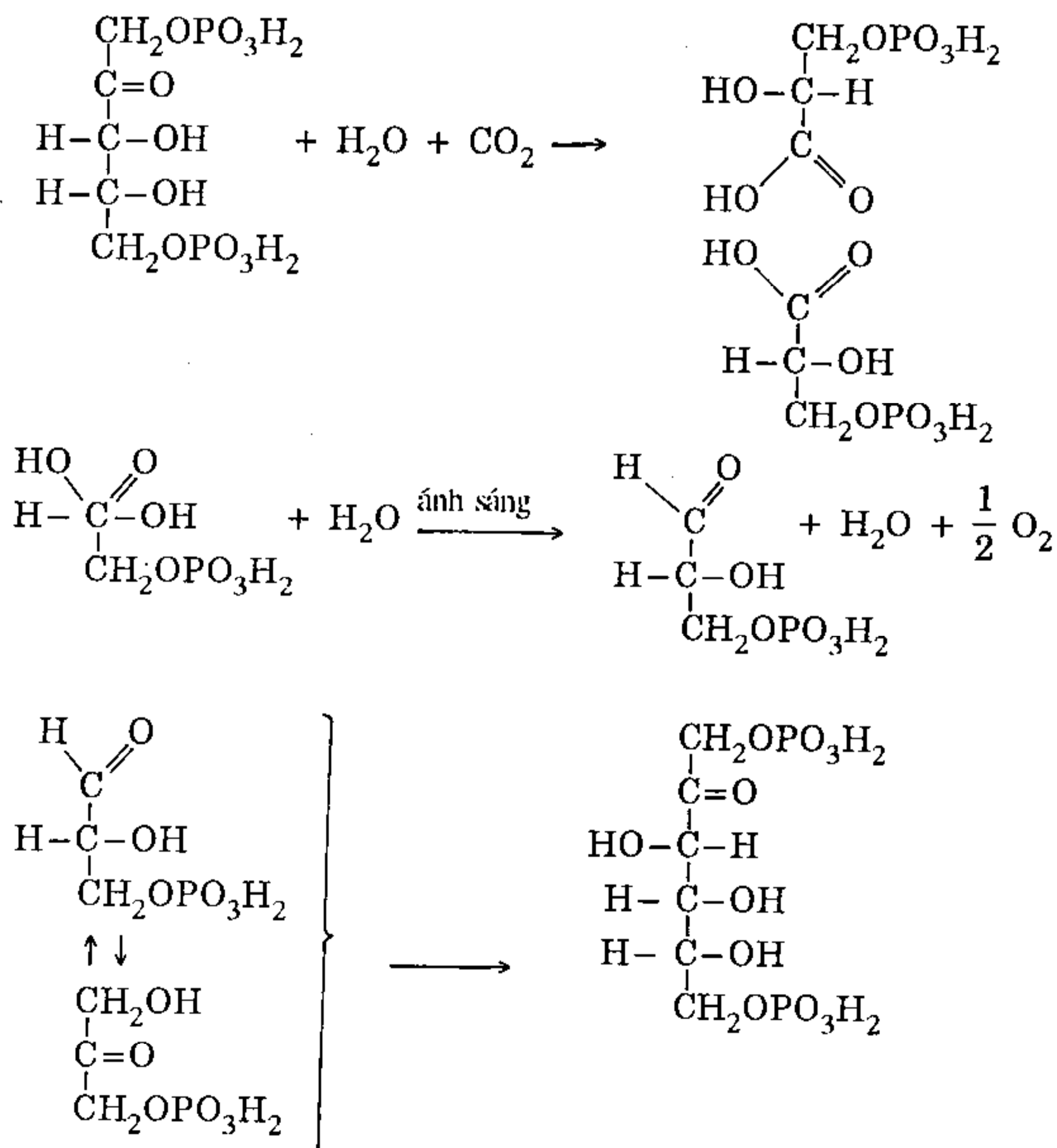
Hiệu ứng của cyclodextrin có thể tác dụng như sau:

- Có thể giấu ẩn một phần các phân tử khách và phơi bày một số phân tử khách.
- Có thể thay đổi cấu dạng các phân tử khách.
- Phần lipophin làm môi trường không phân cực cho phân tử khách nhưng phía trong là dung môi phân cực.
- Các nhóm OH có thể tham gia các phản ứng thông thường.

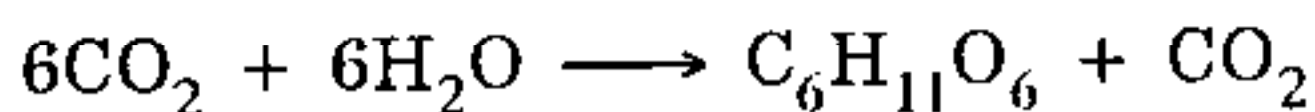
15.3. QUANG TỔNG HỢP CÁC CHẤT ĐƯỜNG

Quá trình tổng hợp các chất đường trong thực vật cũng là quá trình quang hợp như tổng hợp các tecpen đã nói trước đây mà có thể tóm tắt qua các quá trình sau:

Phản ứng tổng hợp dưới năng lượng của ánh sáng mặt trời do tác dụng của sắc tố xanh—chlorophin. CO₂ phản ứng với este diphosphoric của xetopentozơ—ribulozơ theo quá trình sau:



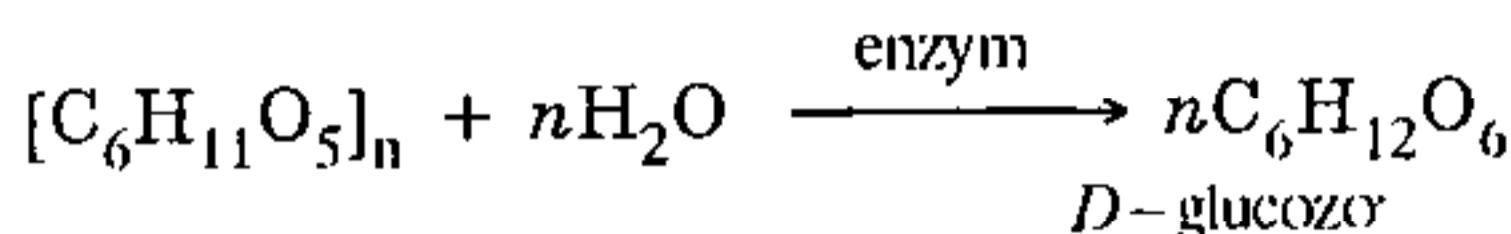
Phương trình chung là:



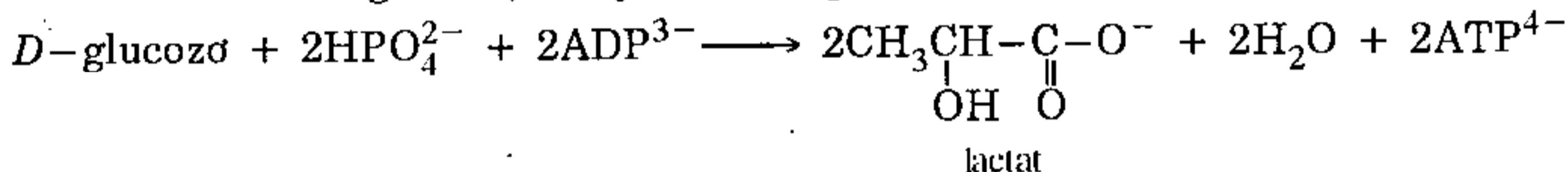
15.4. QUÁ TRÌNH CHUYỂN HÓA CỦA GLUXIT

Quá trình chuyển hóa gluxit trong cơ thể sinh vật là một quá trình dài và phức tạp. Chẳng hạn, quá trình chuyển hóa glycogen tới axit cacbonic và nước bao gồm hàng tá phản ứng, mà mỗi phản ứng được xúc tác bằng một hệ enzym. Song có thể chia quá trình ra làm ba giai đoạn cơ bản sau:

1. Phân cắt glycogen bằng thủy phân đơn giản liên kết axetal dưới tác dụng của enzym để thành glucozơ:



2. Giai đoạn phân tích glucozơ gọi là glycol phân, bao gồm 11 phản ứng với 11 loại enzym khác nhau. Các giai đoạn này cuối cùng cho sản phẩm tổng quát sau:

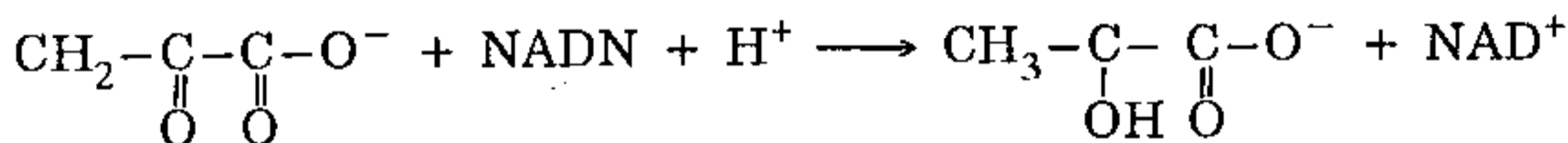


Trong giai đoạn này, không có sự tiêu thụ oxi nhưng đã tiêu thụ hai phân tử ATP cho mỗi phân tử glucozơ.

3. Giai đoạn hô hấp, nghĩa là giai đoạn tác dụng của oxi, cũng là một hệ phản ứng phức tạp, trong đó các sản phẩm hình thành khi glycol phân bị oxi hóa. Oxi bị tiêu thụ, axit cacbonic và nước hình thành đồng thời giải phóng ra năng lượng.

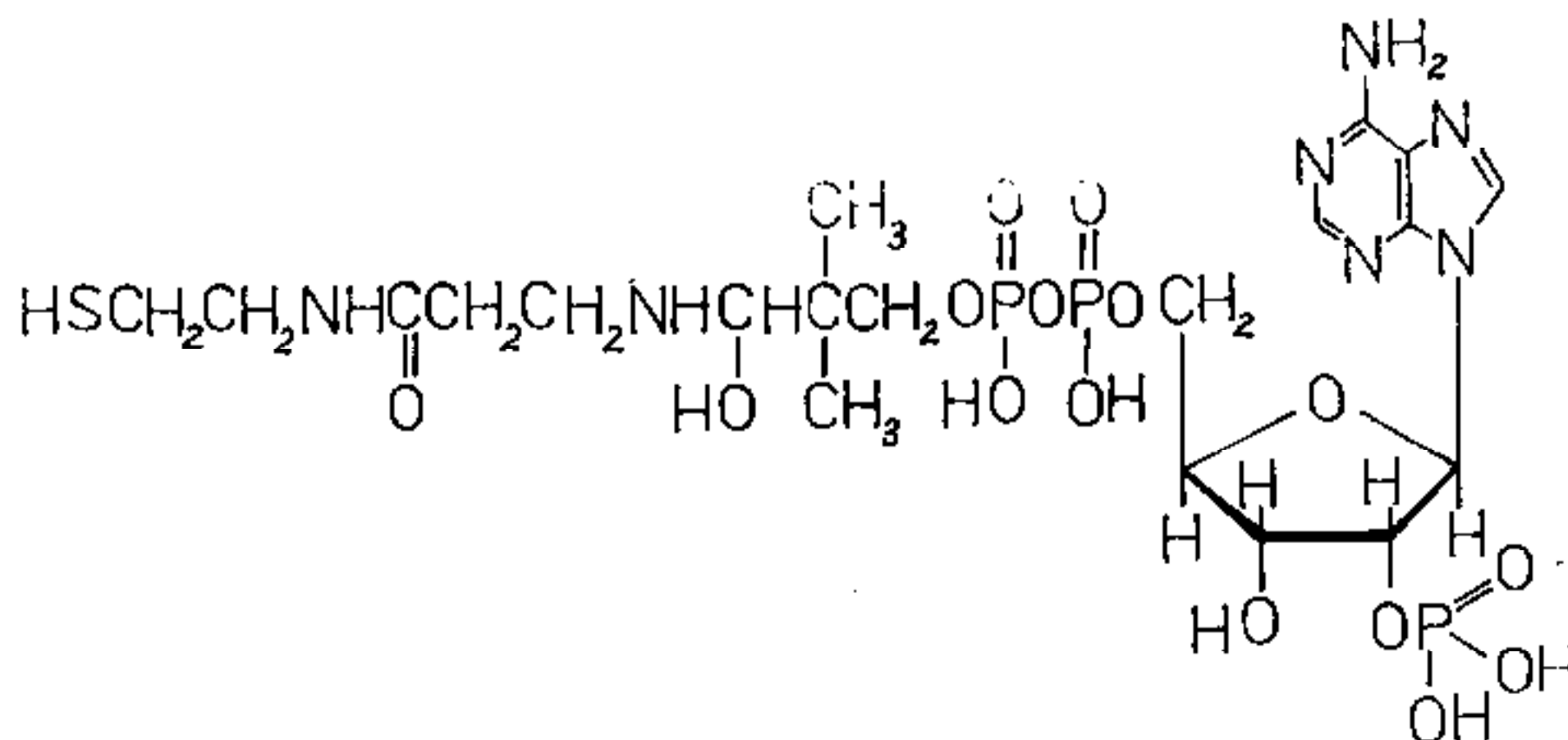
Ở đây, ta chỉ chú ý hai quá trình quan trọng nhất và cũng được nghiên cứu rõ nhất trong chu trình chuyển hóa.

Giai đoạn cuối cùng để hình thành axit lactic là quá trình khử axit piruvic thành axit lactic. Tác nhân khử ở đây là NADN (nicotinamid adenin dinucleotit) hay NADP.

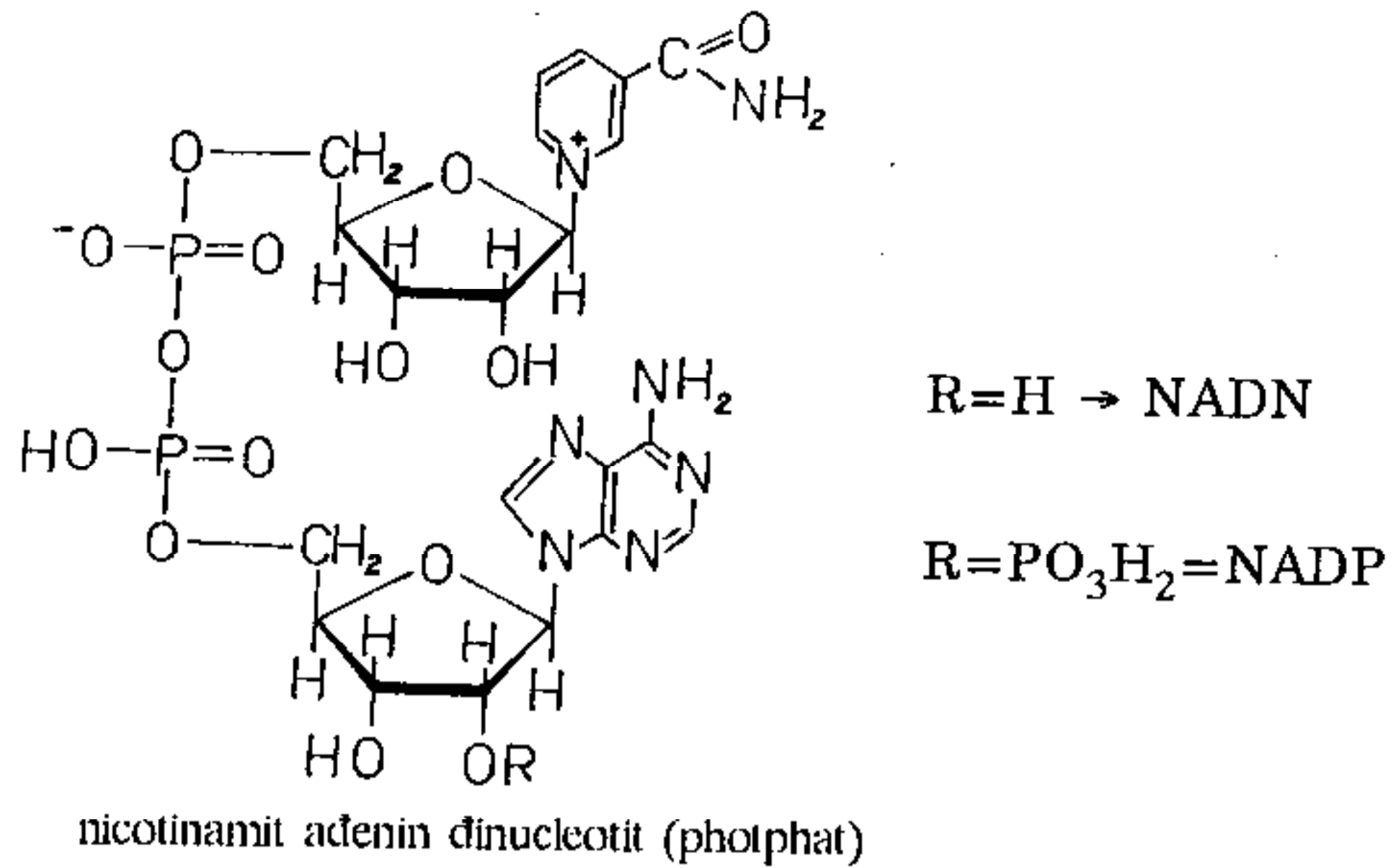


Trong khi đó, axit piruvic cũng bị oxi hóa thành axit axetic dưới dạng thioeste của CoA gọi là axetyl CoA.

Axetyl CoA là sản phẩm của glycol phân sẽ đi vào chu trình hô hấp:

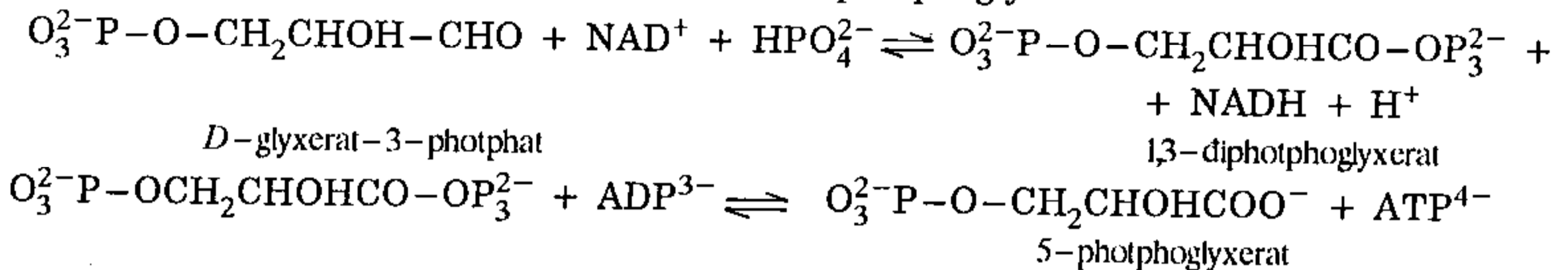


Coenzym A (CoA)

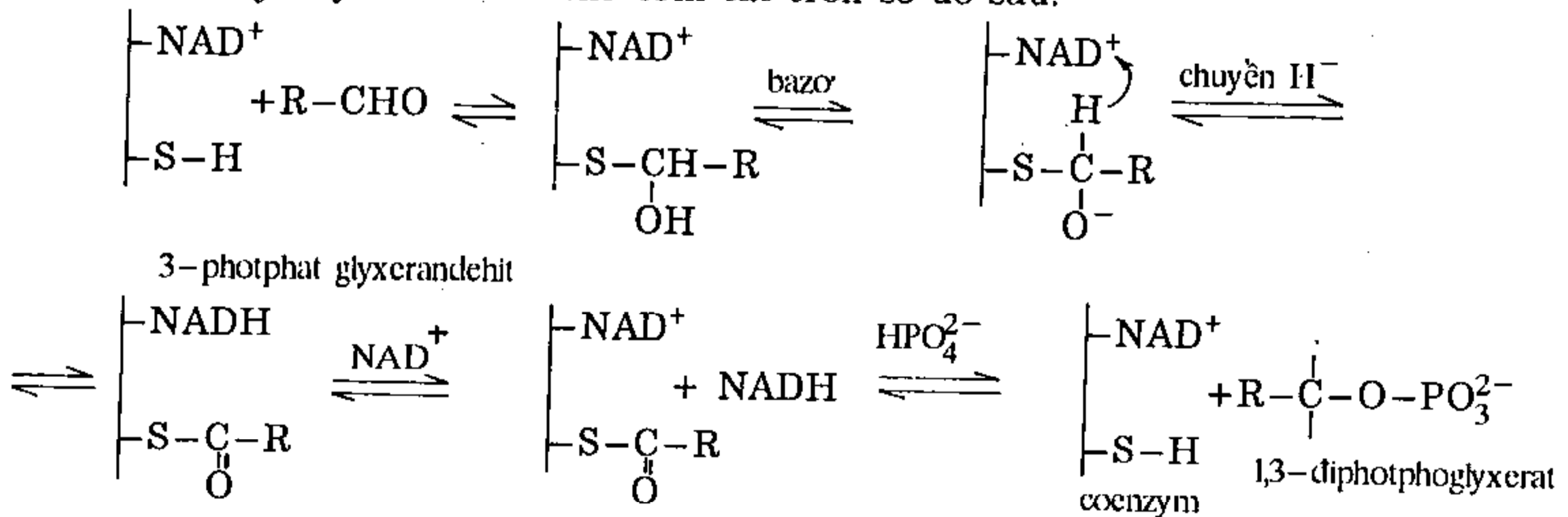


Axetyl CoA không chỉ là sản phẩm từ gluxit mà cũng từ axit béo hay protit, đi vào chu trình hô hấp và giải phóng ra năng lượng.

Trong quá trình chuyển hóa, giai đoạn oxi hóa sinh học đóng vai trò quan trọng. Quá trình bao gồm cả oxi hóa và khử, bắt đầu từ *D*-glyxerandehit-3-phosphat qua hợp chất trung gian 1,3-diphosphoglyxerat để thành 3-phosphoglyxerat:



Trong quá trình trên, glyxerandehit-3-phosphat là men loại hidro (dehidrogenaza) cộng hợp với nhóm SH của CoA để tạo thành thioeste là hợp chất dễ dàng oxi hóa cho nhóm cacbonyl. Quá trình có thể tóm tắt trên sơ đồ sau:

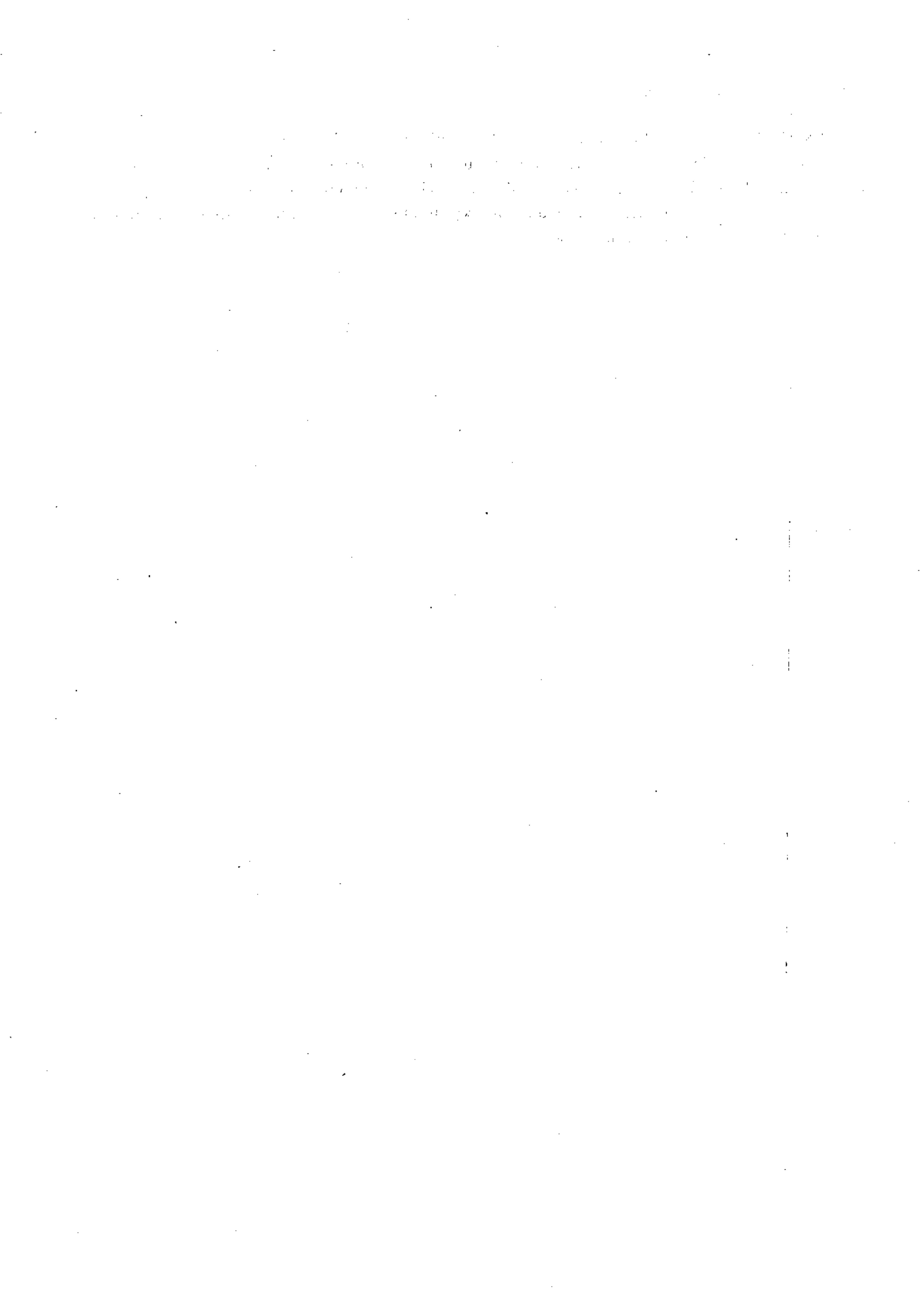


Sự oxi hóa cho hemiaxetal trong thioeste là axetyl CoA.

Phản ứng này cũng giống như phản ứng thế nucleophin axyl hóa.

Nhóm photphoryl anhidrit rất dễ chuyển đổi khi có phản ứng men xúc tác, nên 1,3-diphosphat glyxerat phản ứng với ADP cho 3-phospho glyxerat và ATP, để 3-phosphat glyxerat lại đi vào chu trình glycol phân. ATP là tác nhân photpho hóa, bắt đầu từ photpho hóa glucozơ thành glucophosphat ở vị trí 6, nghĩa là axit photphoric có vai trò trong quá trình thủy phân dưới dạng ATP.

ANDH là tác nhân khử, chẳng hạn, khử axit purivic thành lactat. Nói chung, quá trình sinh học ở đây cũng là quá trình nhiều giai đoạn phức tạp của các phản ứng tạo thành sản phẩm: hemiacetal, este, anhidrit, axit cacboxylic với các phản ứng cộng nucleophin vào cacbonyl, chuyển hidrua, thế axyl nucleophin. Các quá trình xảy ra nhanh, có tính chọn lọc và đặc thù lập thể.



CHƯƠNG 16

AMINOAXIT – PROTIT

Chương này trình bày các hợp chất tạp chức bao gồm hai nhóm chức: amin và axit như là sản phẩm thế của hidrocacbon song có nhiều trong tự nhiên và có tầm quan trọng nhất trong sự sống của con người.

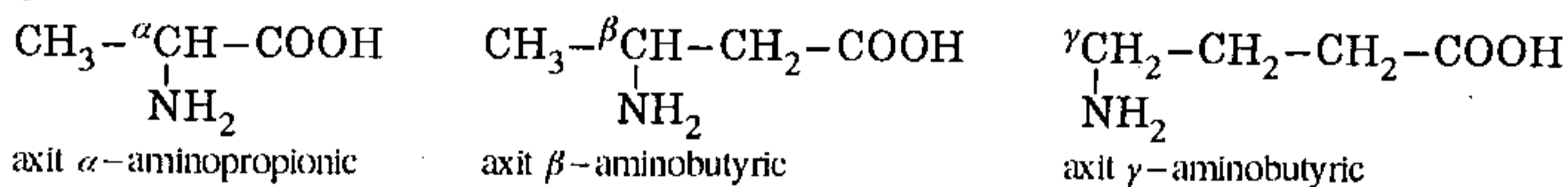
16.1. AMINOAXIT

Aminoaxit là hợp chất tạp chức chứa hai nhóm chức amin và axit trong phân tử hidrocacbon mạch hở, mạch vòng hay thơm loại benzoit hay thơm dị vòng. Song aminoaxit phổ biến nhất trong tự nhiên là aminoaxit mạch hở:



16.1.1. Danh pháp

Aminoaxit thường được gọi theo dẫn xuất thế hydro của axit cacboxylic bằng nhóm amino, nên gọi chung là aminocacboxylic. Vị trí của nhóm amino được đánh số bằng chữ Hy Lạp:

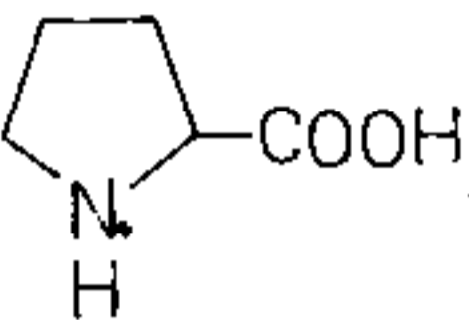
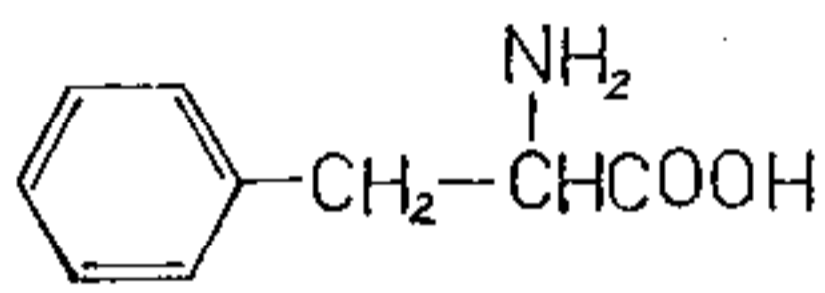
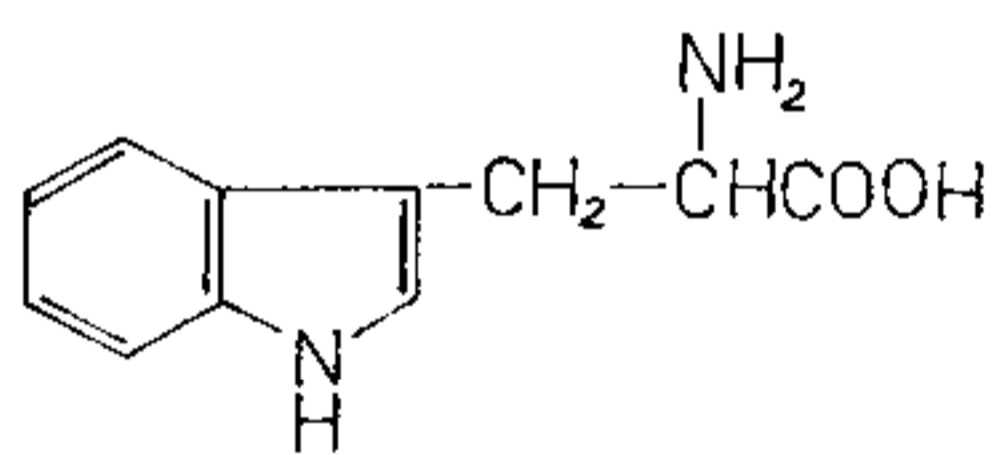
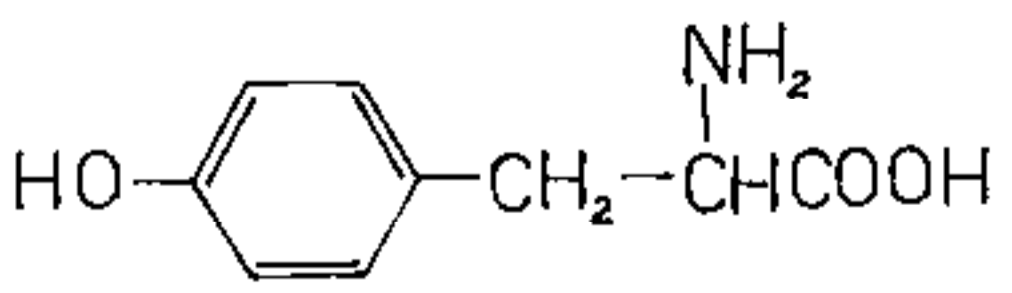


Các aminoaxit trong tự nhiên đều là các α -aminoaxit nên thường dùng các tên riêng và biểu diễn theo vắn đầu của tên aminoaxit trong protit.

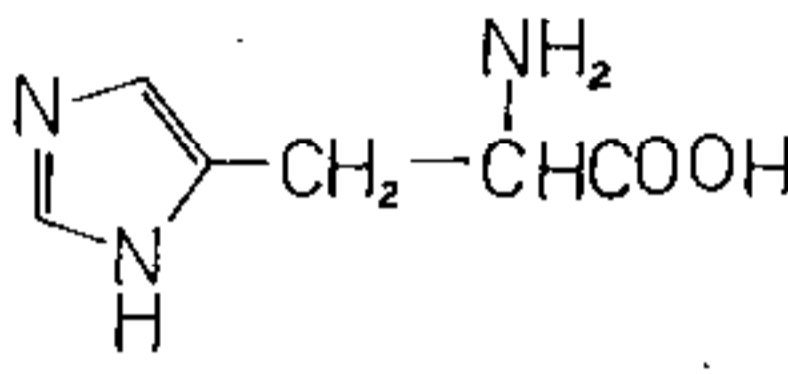
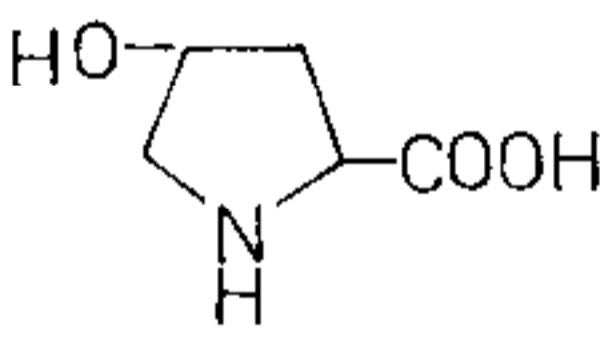
Bảng 16.1. Tên của aminoaxit tự nhiên

TT	NH_2 $\text{R}-\text{CHCOOH}$	Tên riêng	Chữ viết tắt
1	NH_2 $\text{H}-\text{CHCOOH}$	glyxin	Gly
2	NH_2 $\text{CH}_3-\text{CHCOOH}$	(+) alanin	Ala

Bảng 1.16 (tiếp)

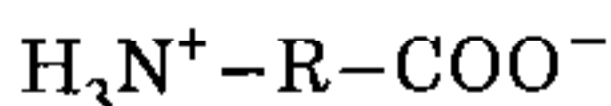
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCOOH} \end{array}$	(+) valin *	Val
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2-\text{CHCOOH} \end{array}$	(+) leuxin*	Leu
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{CHCOOH} \end{array}$	(+) isoleuxin*	Ile
6	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	(-) methionin*	Met
7		(-) prolin	Pro
8		(-) phenylalanin*	Phe
9		(-) tryptophan *	Trp
10	$\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	(-) serin	Ser
11	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCOOH} \end{array}$	(-) threonin*	Thr
12	$\text{HSCH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	cystein	Cys
13		(-) tyrosin	Tyr
14	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	asparagin	Asn

Bảng 1.16 (tiếp)

15	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{NH}_2 \\ \parallel \qquad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	glutamin	Gln
16	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{NH}_2 \\ \parallel \qquad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	(+) aspartic axit	Asp
17	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{NH}_2 \\ \parallel \qquad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	(+) glutamic axit	Glu
18	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	(+) lysin*	Lys
19	$\begin{array}{c} \text{NH} \qquad \text{NH}_2 \\ \parallel \qquad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	(-) arginin	Arg
20		(-) histidin*	His
21	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S} \end{array}$	(-) cystin	Cys-Cys
22	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	orinithin	Orn
23	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	(-) hydroxylyzin	Hyl
24		(-) hydroxyprolin	Hyp

Các aminoaxit có trong thành phần protit rất đa dạng, bao gồm các aminoaxit thơm mạch vòng no, mạch hở, dị vòng, ngoài nhóm amin và axit còn chứa các nhóm khác: CO, SH, S-S, OH, thường là monoaminomonoaxit, còn có loại diaminomonoaxit hoặc monoaminodi axit. Cũng có một vài aminoaxit là triaminomonoaxit. Trong các hợp chất trên, monoaminomonoaxit có tính đặc trưng và phổ biến hơn.

Các công thức ở trên viết dưới dạng trung tính, trong thực tế, các aminoaxit tồn tại ở dạng muối ion lưỡng cực:



Trong cơ thể, thường cần 24 aminoaxit, trong đó có những aminoaxit do cơ thể tổng hợp được, còn một số khác phải đưa từ thức ăn ngoài vào cơ thể (những aminoaxit có đánh dấu sao ở trên).

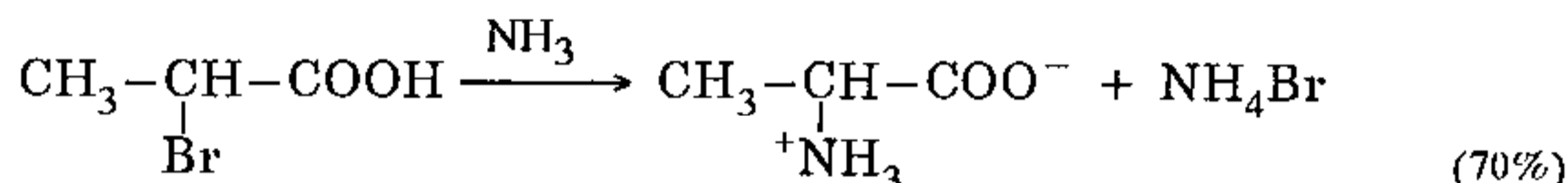
Gần đây từ các dịch lên men cũng đã tách ra được một số aminoaxit đặc biệt có thành phần gồm *L*-lysin, axit glutamic được gọi là *L*-saccaropin và một số dạng

aminoaxit khác (bảng 16.1)

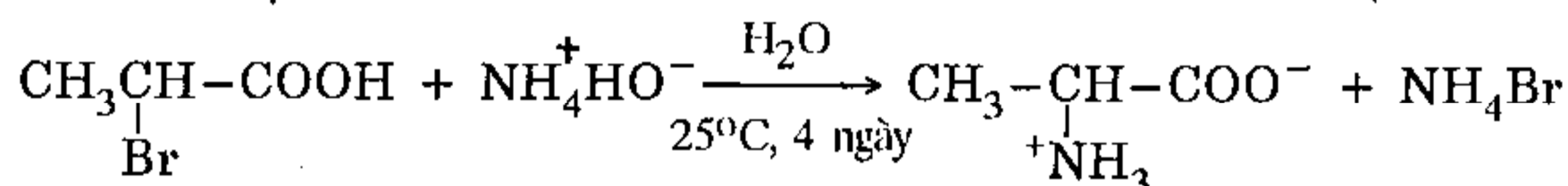
16.1.2. Phương pháp tổng hợp

1. Amin hóa các halogenua axit

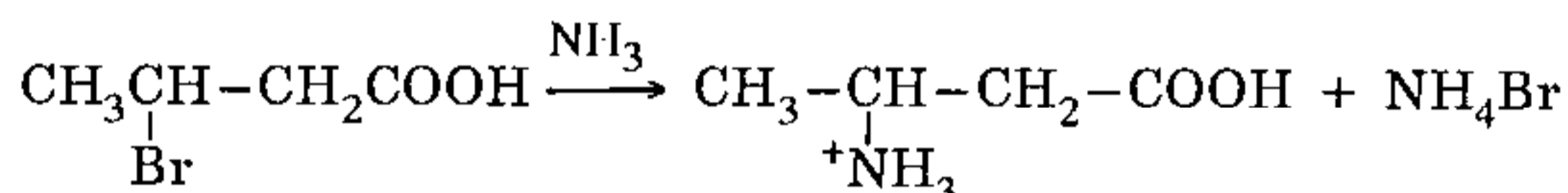
Một phương pháp chung và thường dùng để tổng hợp các aminoaxit là tác dụng dẫn xuất halogen với amoniac lấy dư:



Thường dùng NH_4OH :

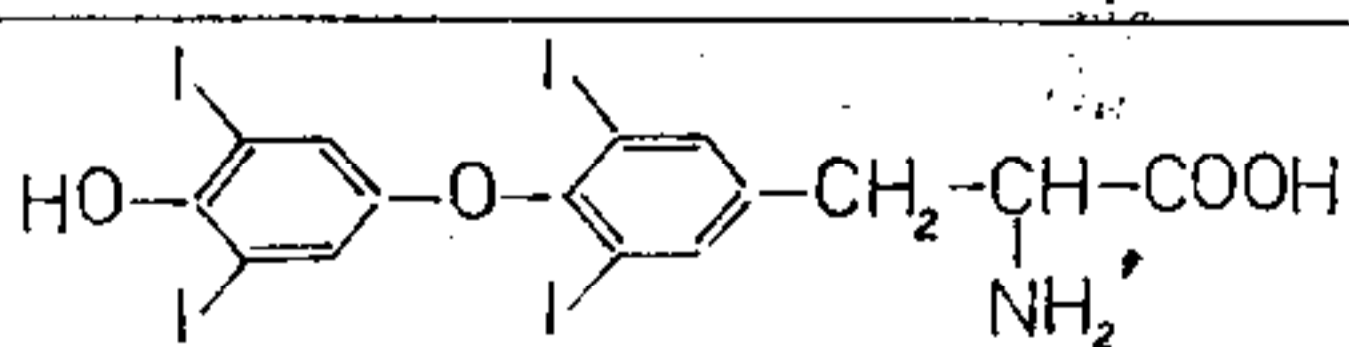
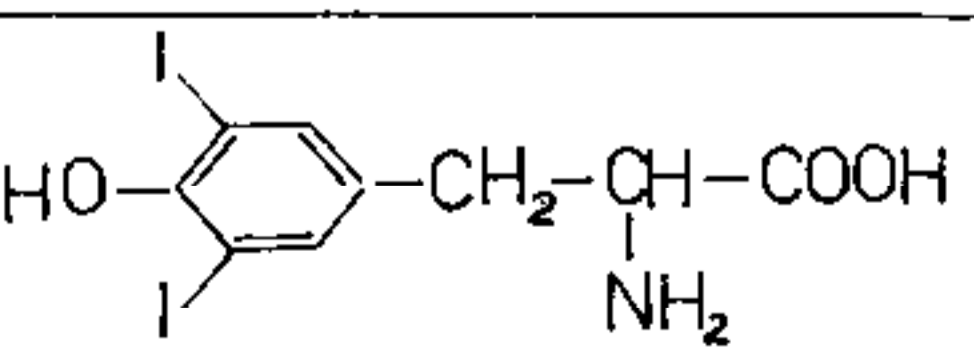


Phản ứng trên cũng dùng để tổng hợp các aminoaxit như β , δ , γ ,... từ dẫn xuất halogen tương ứng:



Song dùng để tổng hợp các α -aminoaxit thuận lợi hơn vì tính bazơ của aminoaxit hình thành nhỏ hơn tính bazơ của tác nhân ban đầu nhiều (chỉ bằng 0,8 đơn vị pK_a của amin).

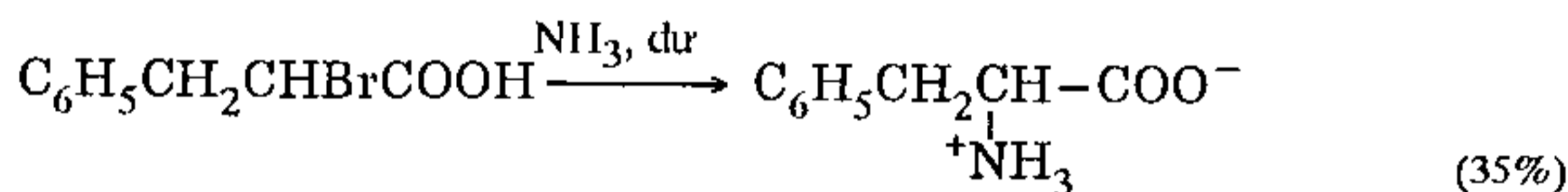
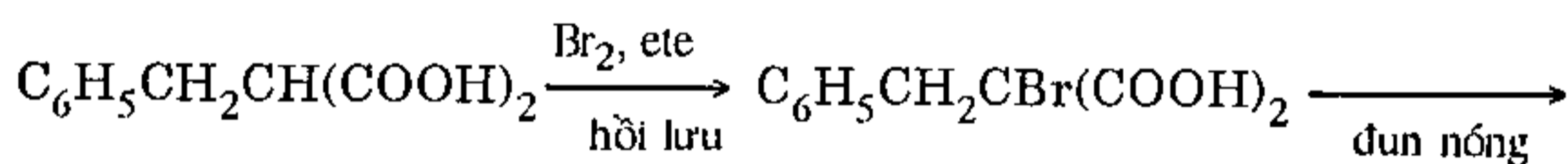
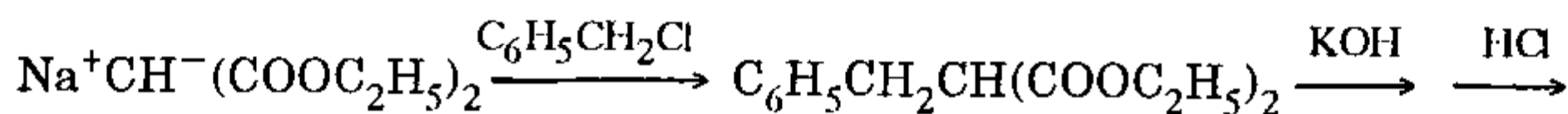
Bảng 16.2. Một số aminoaxit đặc biệt

Aminoaxit	Công thức	Nguồn gốc
β -alanin	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	axit pantotenic
axit α -aminobutyric	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	<i>Corynebacterium diphtheriae</i>
axit γ -aminobutyric	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	men, vi khuẩn
axit α, ϵ -diaminopimelinic	$\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	<i>Coryn-diphth.</i>
tyroxin		tyreoglobin
diotyroxin		tyreoglobin
β -thiovalin	$(\text{CH}_3)_2\underset{\text{HS}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	penixylin

Bảng 2.16 (tiếp)

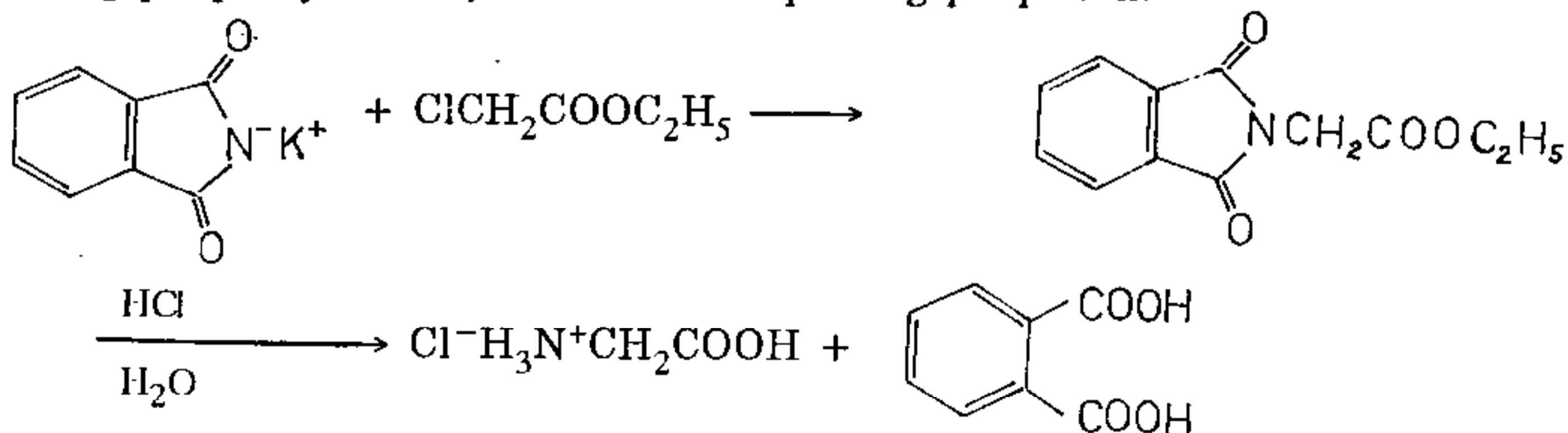
lanthionin	$\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	suptilin
axit denkolic	$\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	cây đậu
axit γ -metylidenglutamic	$\text{HOOC}-\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	lạc
axit $\alpha\gamma$ -diaminobutyric	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	polymixin
ornitin	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	polypeptit
hydroxylysin	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	collagen
cytrullin	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	dưa hấu, casein
kanavarin	$\begin{array}{c} \text{HN} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} - \text{NH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	đậu nành

Các halogen axit thường điều chế bằng halogen hóa axit khi có P hoặc bằng phương pháp tổng hợp este malonic:

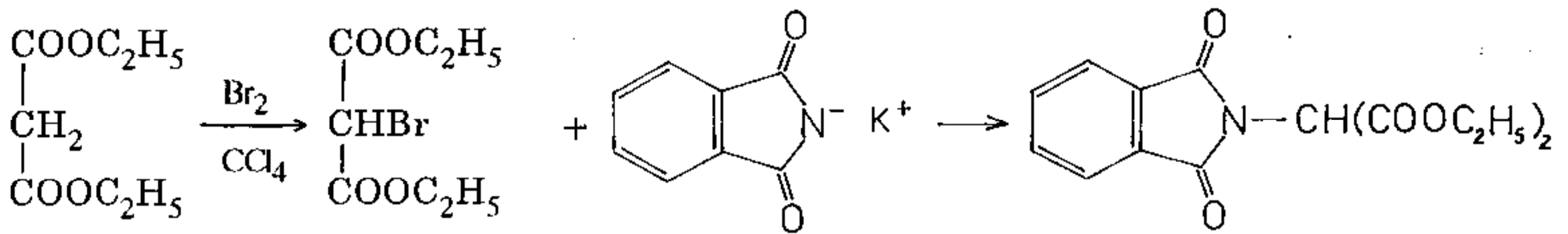


2. Phương pháp este phtalimidomalonic của Gabriel

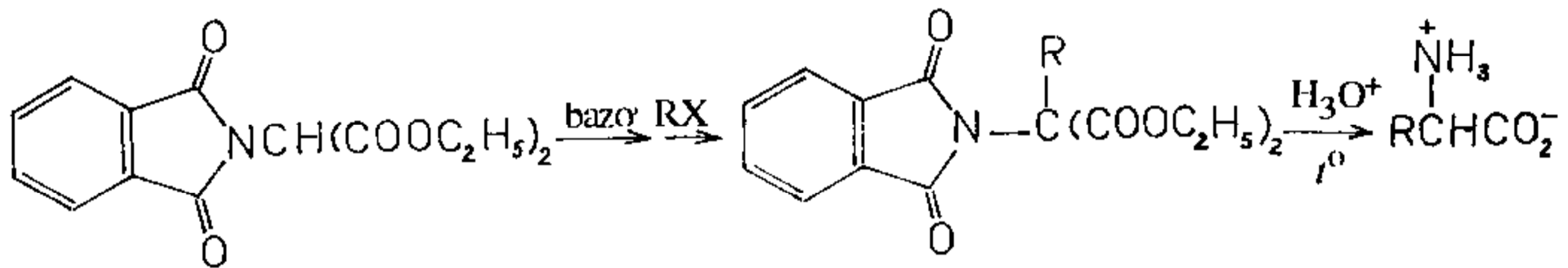
Phương pháp này cho hiệu suất tốt hơn phương pháp trên:



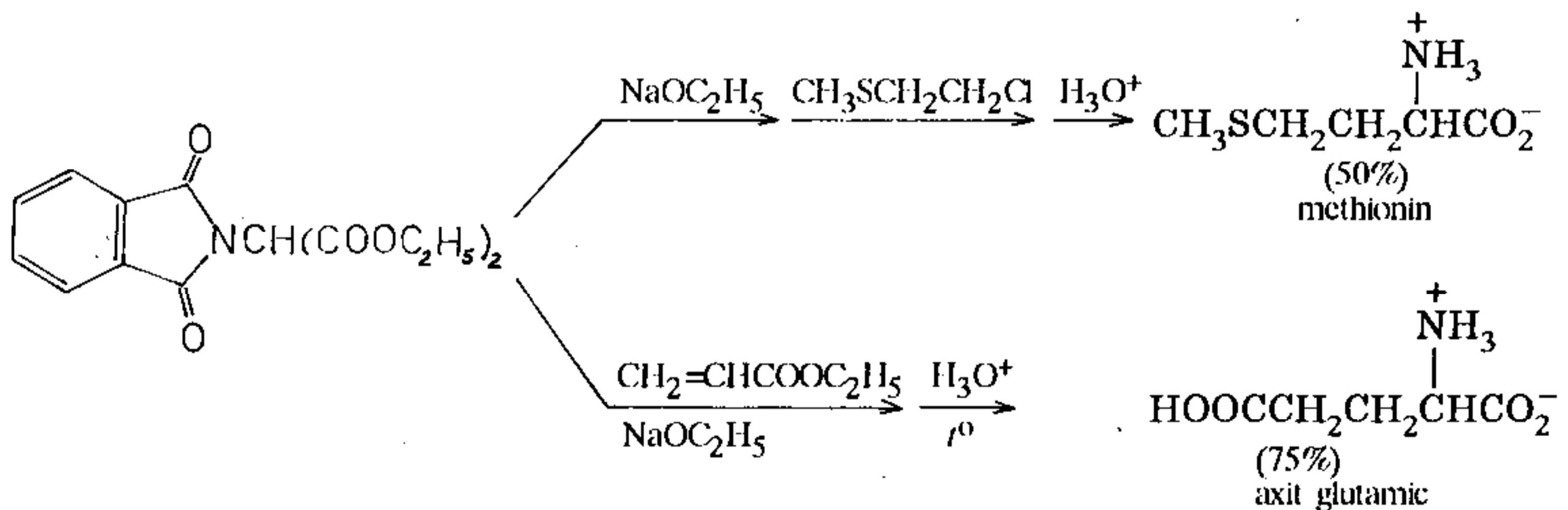
Phương pháp tốt hơn là dùng phản ứng ankylation của este N-thế của aminomalonic để điều chế từ brom hóa diethylmalonat theo S_N2 :



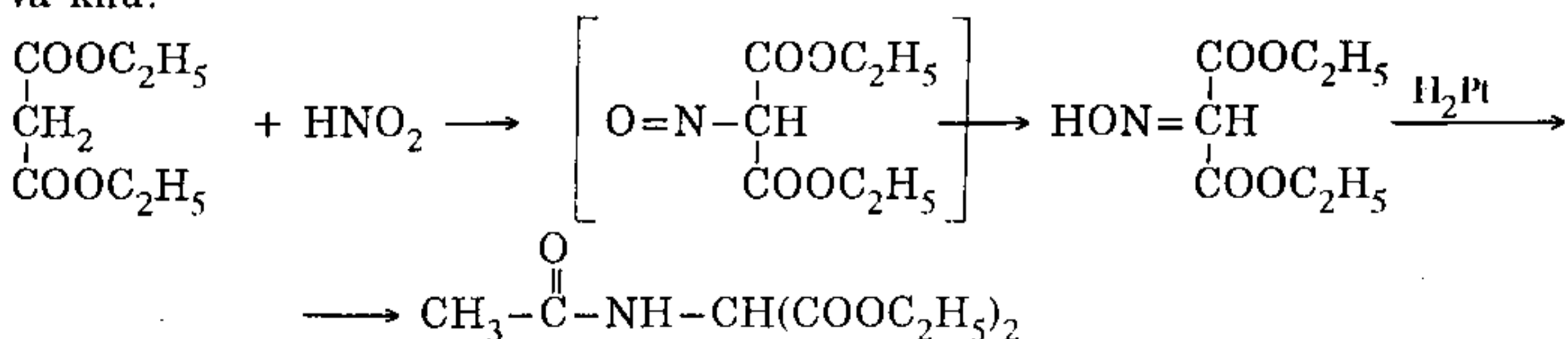
Este này dễ ankylation trong kiềm với RX hay hợp chất cacbonyl α, β -chứa no. Thủy phân cả hai nhóm este và nhóm phthalimit trong axit mạnh rồi decarboxyl hóa. Sản phẩm thu được là α -aminoaxit racemic hóa.



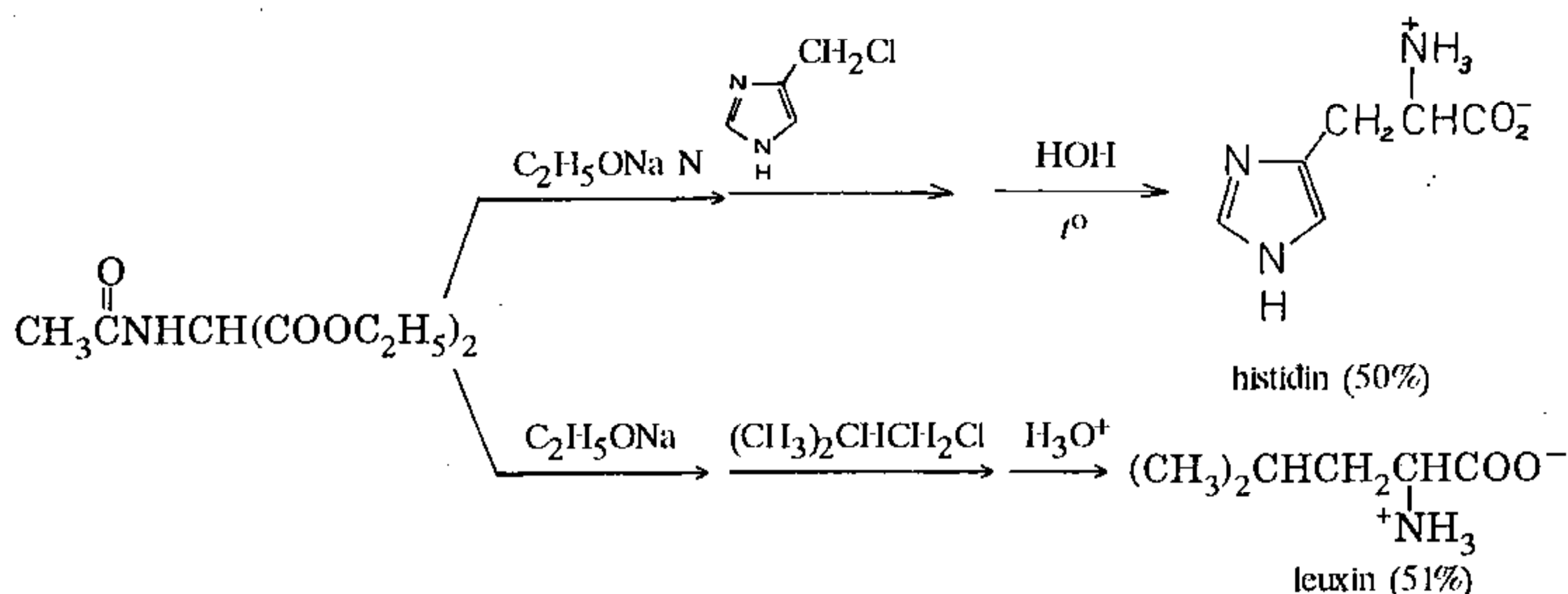
Chẳng hạn:



Hiệu quả phản ứng sẽ tốt hơn nếu dùng dẫn xuất N-axetamid thay cho N-phthalimit. Ở đây sản phẩm N-axetamid được điều chế bằng nitro hóa axit malonic, chuyển vị oxim và khử:

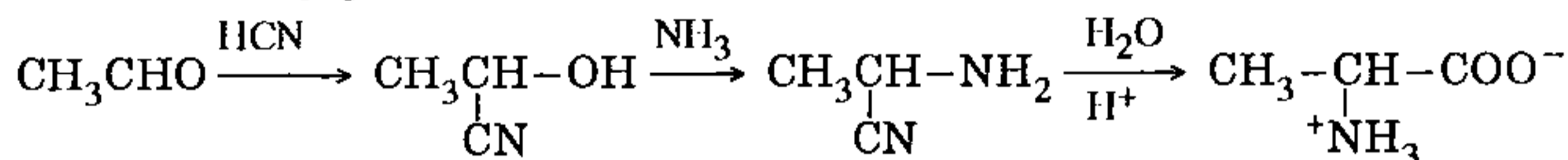


Este axetamidomalonic cũng dễ ankyl hóa và sản phẩm ankyl hóa cũng được thủy phân và decarboxyl hóa như trên:

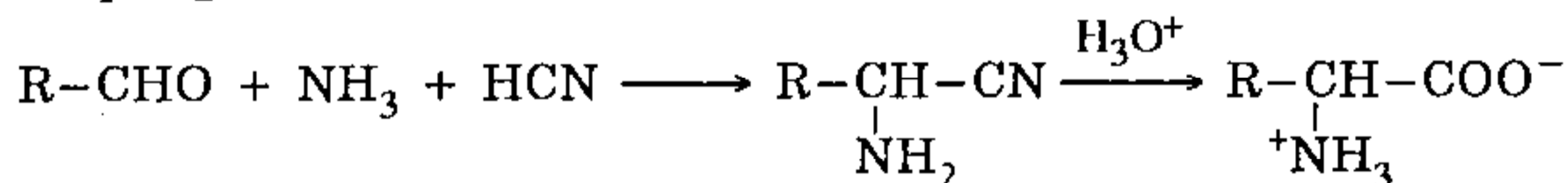


3. Phương pháp xyanhidrin

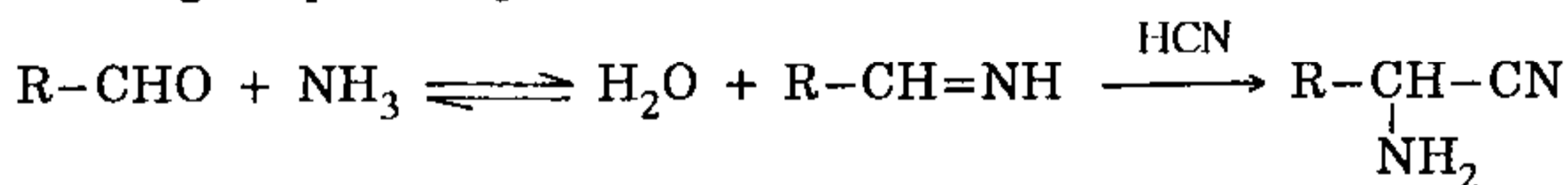
α -Aminoaxit thu được khi tác dụng α -hidroxynitrin với amoniac để tạo thành aminonitrin rồi thủy phân cho α -aminoaxit:



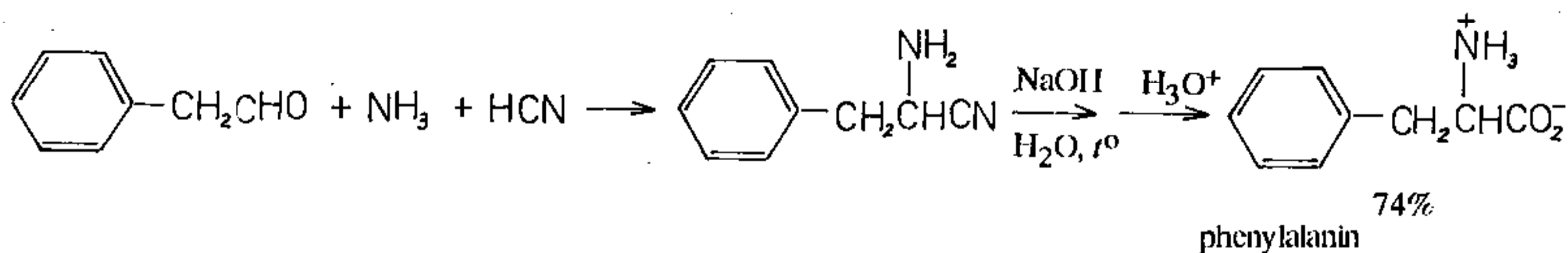
Phản ứng có thể tiến hành trong hỗn hợp andehit, amoniac và HCN theo phản ứng Stricker qua giai đoạn hình thành α -aminonitrin.



Phản ứng đi qua sản phẩm imin cộng hợp với HCN:



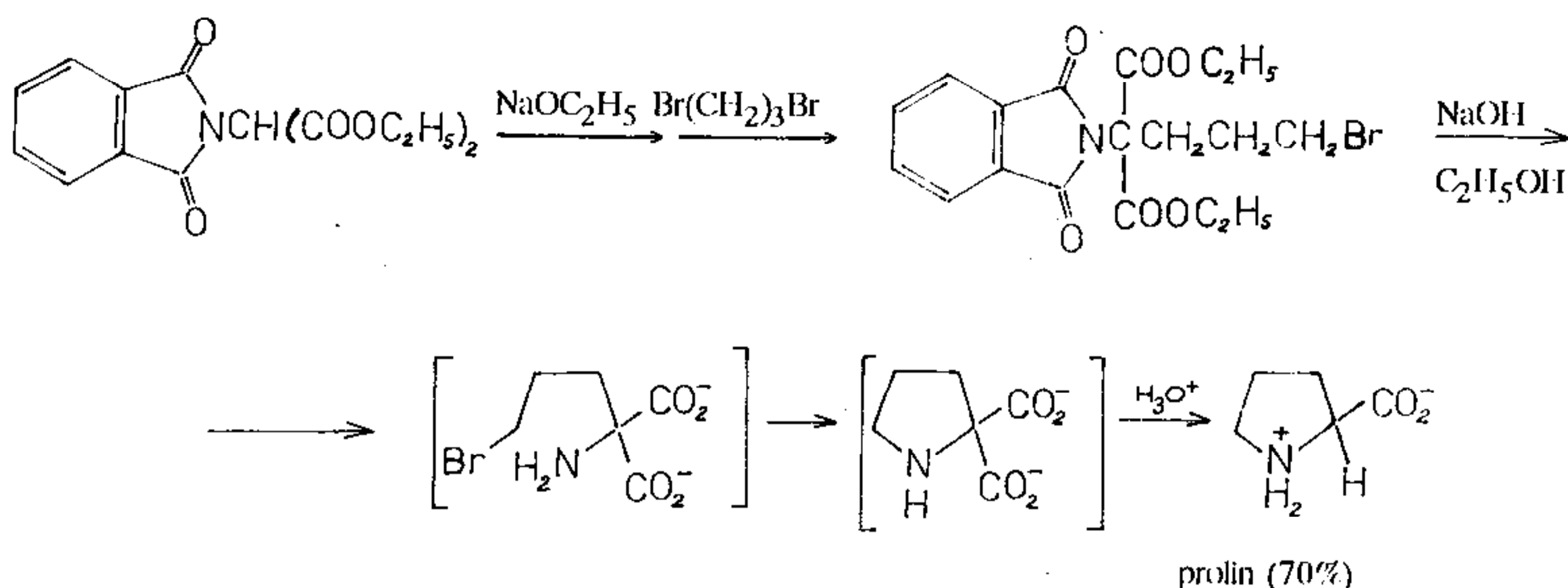
Chẳng hạn, phản ứng Stricker tổng hợp phenylalanin:



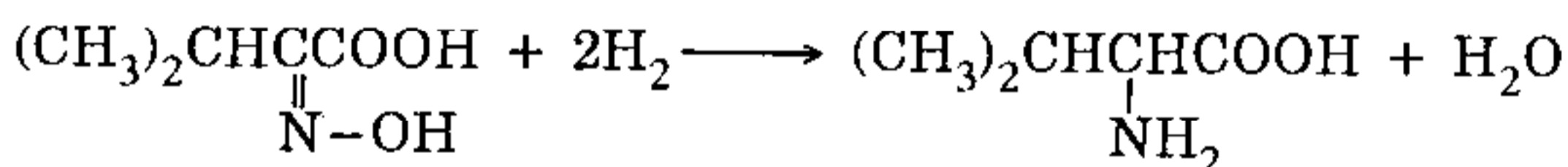
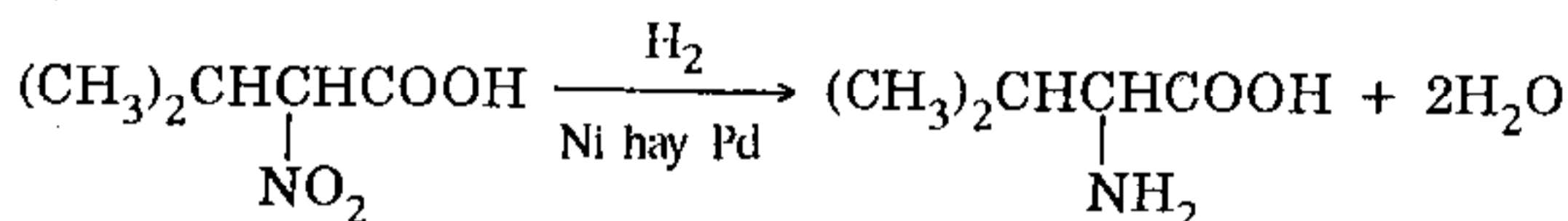
4. Phương pháp Miscellaneous

Phương pháp cũng đi từ este-N-phtalimit phản ứng với dihalogen, chủ yếu dùng để tổng hợp aminoaxit vòng.

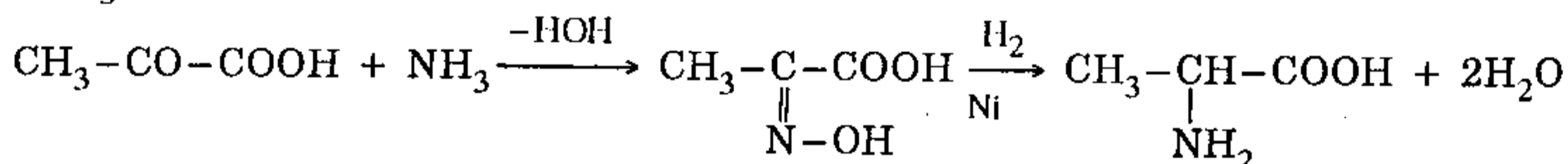
Chẳng hạn tổng hợp aminoaxit dị vòng sau:



5. Khử các hợp chất nitro, oxim hay hidrazon của α -andehitaxit hay α -xetoaxit:



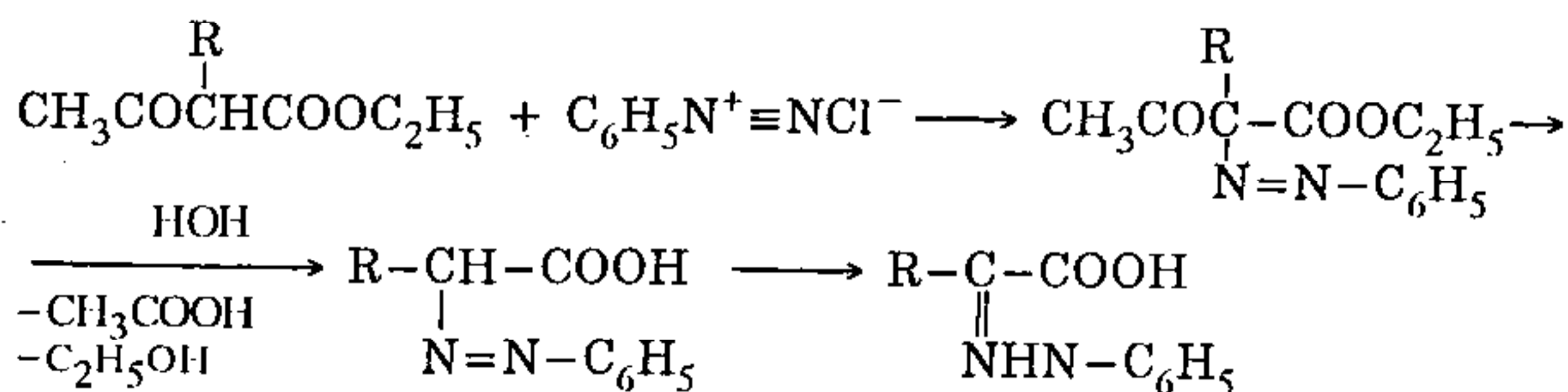
α -Aminoaxit cũng có thể thu được bằng cách khử xúc tác axit xetocacboxylic bằng H_2 khi có NH_3 :



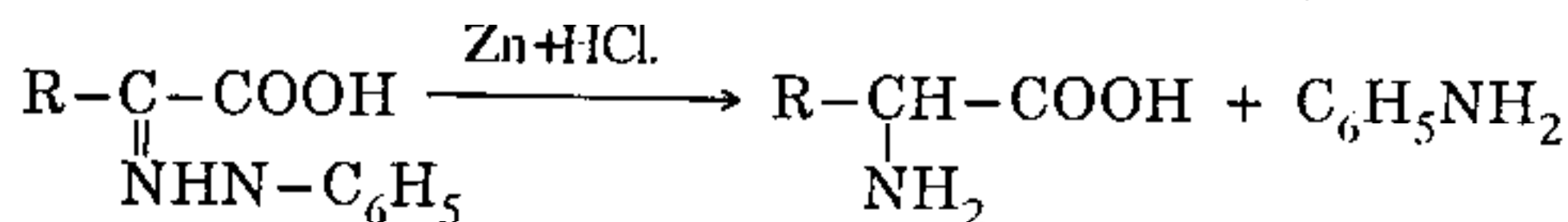
Nếu dùng các hợp chất nitro hay oxim cũng như hidrazon của các andehitaxit hay xetoaxit ở vị trí xa hơn cũng sẽ thu được các aminoaxit α , β ... tương ứng.

6. Tác dụng este axetoaxetic thế với muối phenyldiazoni

Chẳng hạn, phản ứng tạo thành α -aminoaxit:

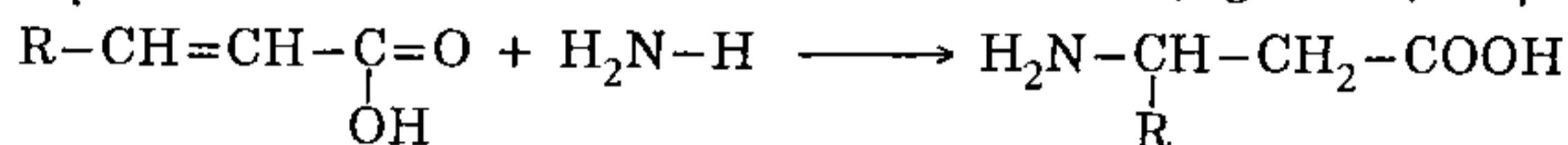


Khử phenylhidrazon của xetoaxit bằng $\text{Zn}+\text{HCl}$ sẽ tạo thành α -aminoaxit:



7. Cộng amoniac vào axit chưa no

Phản ứng tạo thành β -aminoaxit khi tác dụng NH_3 với axit α, β -không no hoặc este tương ứng trong dung dịch rượu sẽ có nhóm amin cộng vào vị trí β :

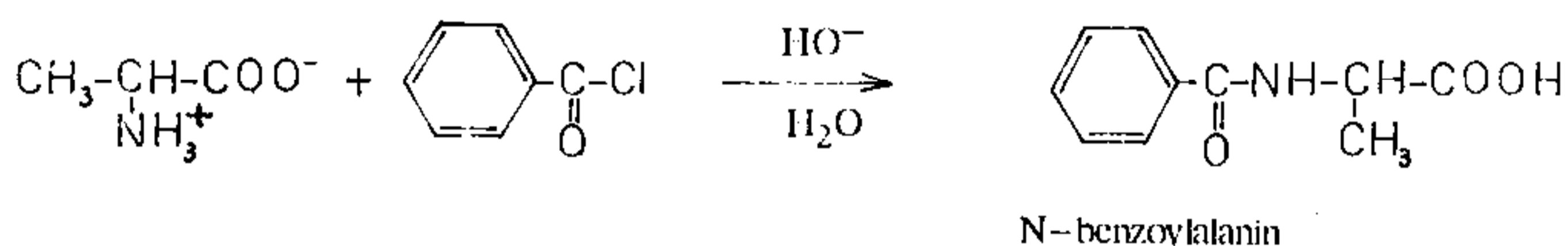


8. Sự phân giải các hợp chất amoni axit quang hoạt

Trong quá trình tổng hợp các hợp chất quang hoạt, người ta thu được hỗn hợp các hợp chất raxemic D, L .

Quá trình tách biệt các hợp chất này thành hợp chất tinh khiết dạng D hay L là một quá trình hết sức khó khăn, thường gặp trong quá trình tổng hợp các hidroxyaxit và aminoaxit.

Một trong các phương pháp tách hay phân giải aminoaxit là sự hình thành muối đồng phân địa. Nhóm amino chuyển thành nhóm amit không có tính chất lưỡng tính, thường dùng clorua benzoyl:

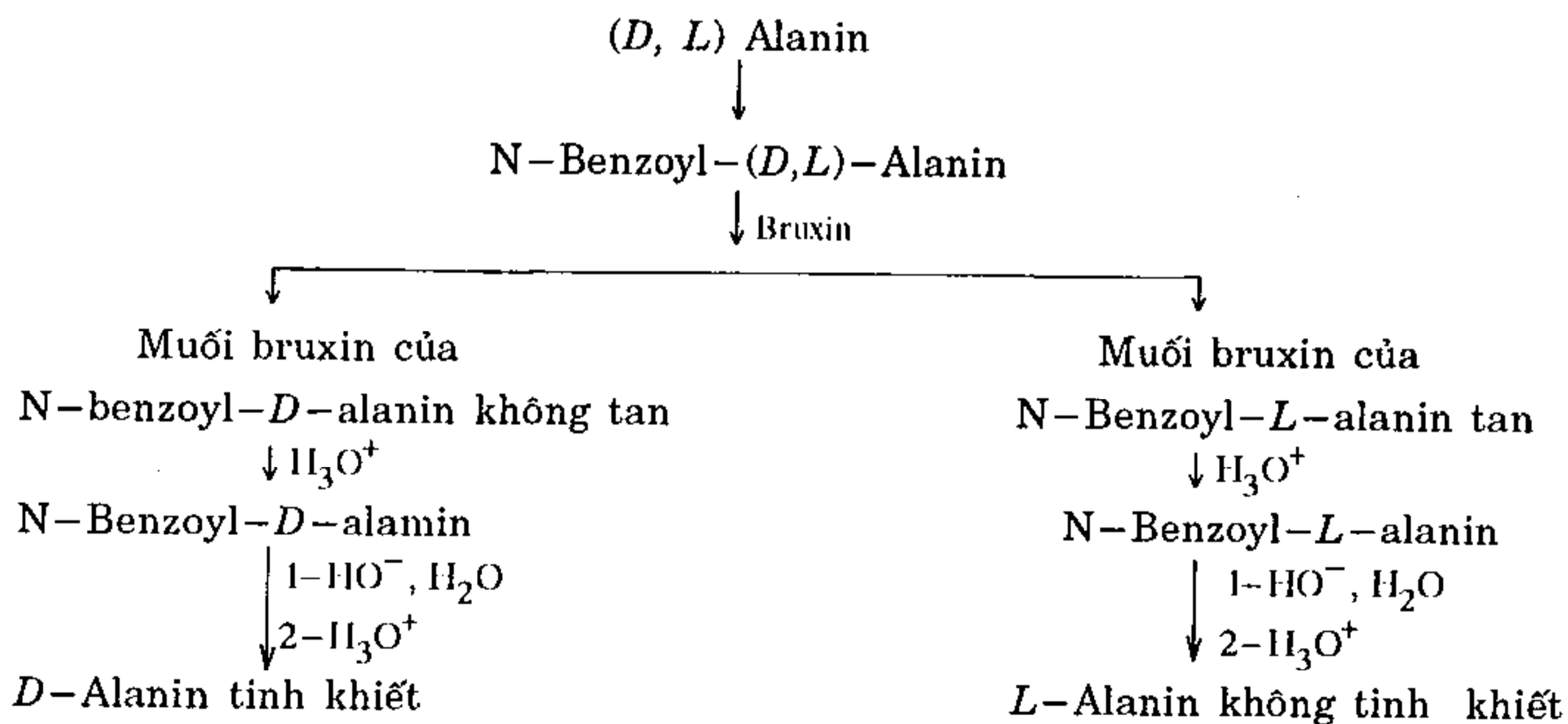


N-Benzoylalanin raxemic được tách ra bằng bruxin ($\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$) hay strichnin ($\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$)

Nếu dùng bruxin, muối của D -alanin khó tan.

Nếu dùng strichnin, muối strichnin của L -alanin kết tinh.

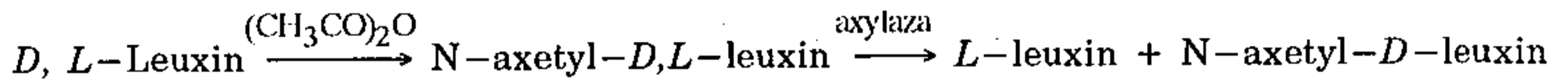
Quá trình được tiến hành theo sơ đồ sau:



N-Benzoyl-L-alanin không tinh khiết này được tinh chế bằng cách đun nóng với strichnin để tạo thành muối không tan. Từ đó, tách ra được dạng L tinh khiết.

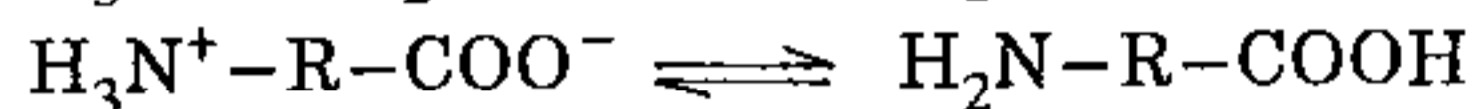
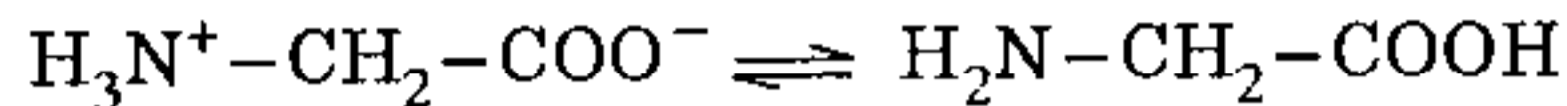
Phương pháp khác để phân giải aminoaxit là phương pháp sinh học, tương tự sự tiêu thụ chọn lọc của cơ thể sinh vật, nghĩa là quá trình phân giải bằng men có trong sinh

vật. Chẳng hạn, phân giải *D, L*-leuxin trong thận bằng men axylaza trong thận có chức năng thủy phân amit của *D, L*-leuxin, trong đó enzym thủy phân *N*-axetyl-*L*-leuxin để thu được *L*-leuxin, còn dẫn xuất khác không thay đổi ở dạng lưỡng tính:



16.1.3. Cấu trúc của aminoaxit và tính chất vật lý

Aminoaxit vừa có nhóm amin có tính bazơ và nhóm axit có tính axit nên aminoaxit là chất lưỡng tính, thực tế tồn tại ion lưỡng tính hay là muối nội:



Sự hình thành muối nội gây ra những tính chất vật lý bất thường so với các hợp chất hữu cơ thông thường.

Trái với axit cacboxylic và amin, aminoaxit là chất rắn kết tinh, không bay hơi, có nhiệt độ nóng chảy cao kèm theo phân hủy.

Aminoaxit dễ tan trong nước, không tan trong dung môi không phân cực.

Dung dịch nước của aminoaxit giống như dung dịch của những chất có tính phân cực cao.

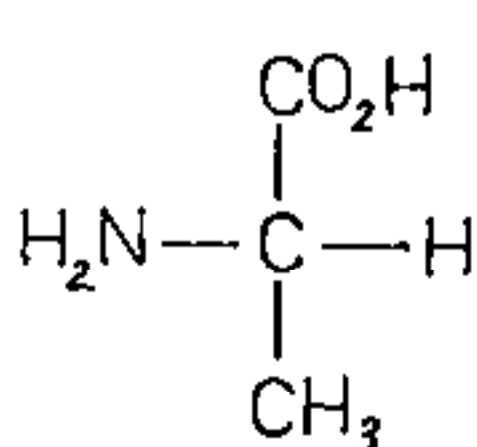
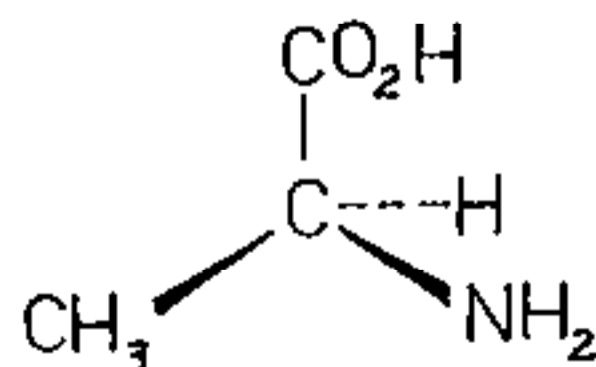
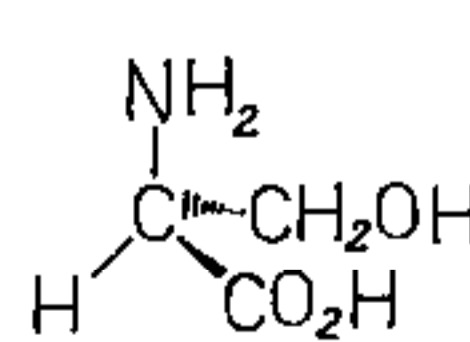
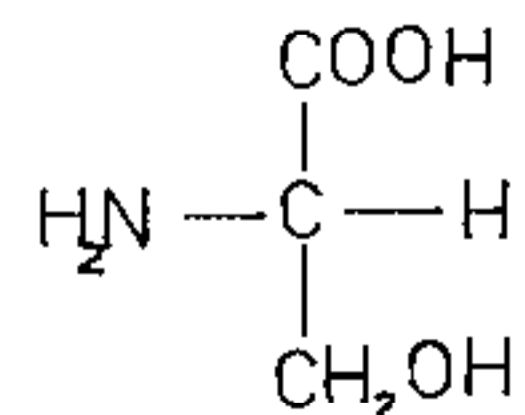
Tính axit thấp hơn rất nhiều so với tính axit của axit cacboxylic và tính bazơ cũng thấp hơn rất nhiều so với amin. Chẳng hạn, glyxin có $K_a = 1,6 \cdot 10^{-10}$, $K_b = 2,5 \cdot 10^{-12}$, còn tính axit của axit cacboxylic là khoảng 10^{-5} và tính bazơ của amin khoảng 10^{-4} .

Tất cả những tính chất đó chứng minh cho cấu trúc muối của aminoaxit ở trên.

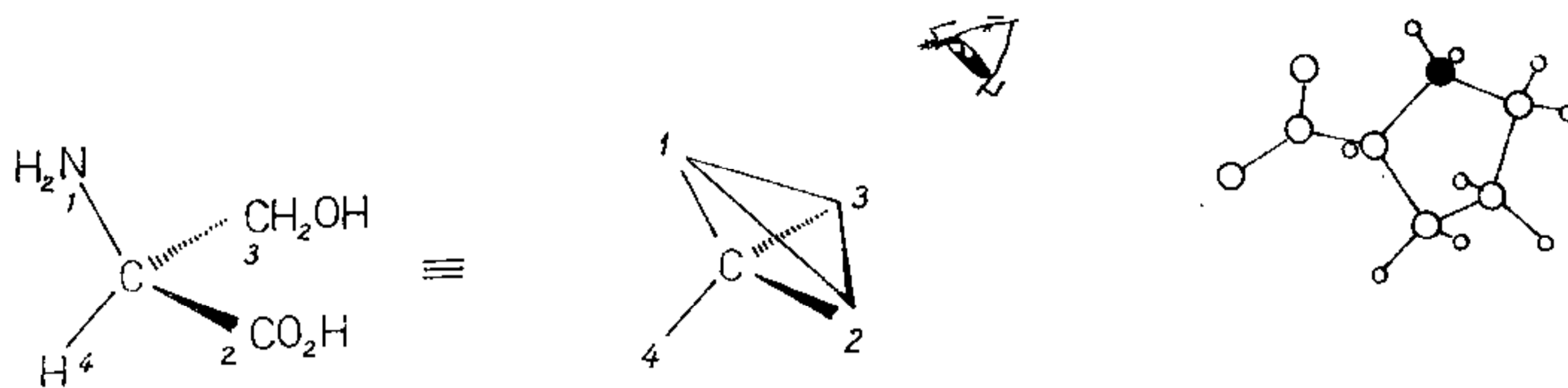
Muối nội hay ion lưỡng cực là chất có tính phân cực cao, do đó, có tương tác tĩnh điện giữa các phân tử, nhất là khi ở dạng tinh thể nên nhiệt độ nóng chảy cao và tính tan tốt trong nước trừ khi mức tương tác giữa các phân tử quá lớn trong tinh thể.

Trừ glyxin, tất cả các aminoaxit đều là những phân tử chiral không trùng ảnh vật. Tất cả các aminoaxit tìm thấy trong tự nhiên đều có cùng cấu hình tuyệt đối ở trung tâm lập thể như nhau, là cấu hình *L* theo Fischer, tương tự *L*-andehit glyxeric.

Trong công thức Fischer, trung tâm không trùng ảnh vật là nguyên tử cacbon α bên cạnh nhóm cacboxyl nên trung tâm được chọn để xác định cấu hình của aminoaxit là trung tâm chiral ở gần nhóm có tính oxi hóa cao nhất (đối với gluxit là trung tâm ở xa nhất), chẳng hạn như cấu hình của:

*L*-alanin*S*-alanin*S*-serin*L*-serin

Theo danh pháp Cahn-Ingold-Prelog thì đại đa số aminoaxit có cấu hình tuyệt đối là *S*:



Cấu hình S của serin

Cấu trúc lập thể của L-prolin

Bảng 16.2. Tính chất vật lý của aminoaxit

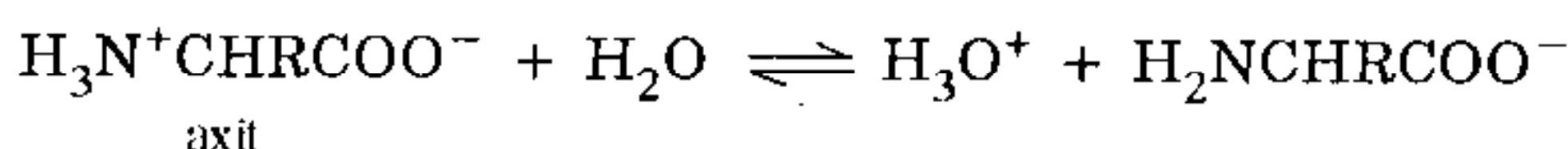
Aminoaxit	t° phân hủy, $^{\circ}\text{C}$	Độ tan g/100g	$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$	pK_1	pK_2	pK_3
Glyxin	233	25		2,35	9,78	
Alanin	297	16,7	+ 5,5	2,35	9,87	
Valin	315	8,9	+ 13,9	2,29	9,72	
Leuxin	293	2,4	- 10,8	2,33	9,74	
Isoleuxin	284	4,1	+ 11,3	2,32	9,76	
Methionin	280	3,4	- 8,2	2,17	9,27	
Prolin	220	16,2	- 85,0	1,95	10,64	
Phenylalanin	283	3,0	- 35,1	2,58	9,24	
Tryptophan	289	1,1	- 31,5	2,43	9,44	
Serin	228	5,0	- 6,8	2,18	9,44	
Threonin	225	lớn	- 28,3	2,09	9,10	
Cystein			+ 6,5	1,86	8,35	10,34
Tyrozín	342	0,04	- 10,6	2,20	9,11	10,07
Asparagin	234	3,5	- 5,4	2,02	8,80	
Glutamin	185	3,7	+ 6,1	2,17	9,13	
Axit aspartic	270	0,54	+ 25,0	1,99	3,90	10,00
Axit glutamic	247	0,86	+ 31,4	2,13	4,32	9,95
Lysin	225	lớn	+ 14,6	2,16	9,20	10,80
Arginin	244	15	+ 12,5	1,82	8,99	13,20
Histidin	287	42	- 39,7	1,81	6,06	9,15

16.1.4. Tính chất hóa học

1. Tính axit-bazo của aminoaxit

Aminoaxit vừa có nhóm amin và axit nên là chất lưỡng tính.

Trong dung dịch nước, tính axit biểu hiện bằng nhóm NH_3^+ :



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{NCHR}\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CHR}\text{COO}^-]}$$

còn K_b biểu hiện bằng nhóm COO^- :

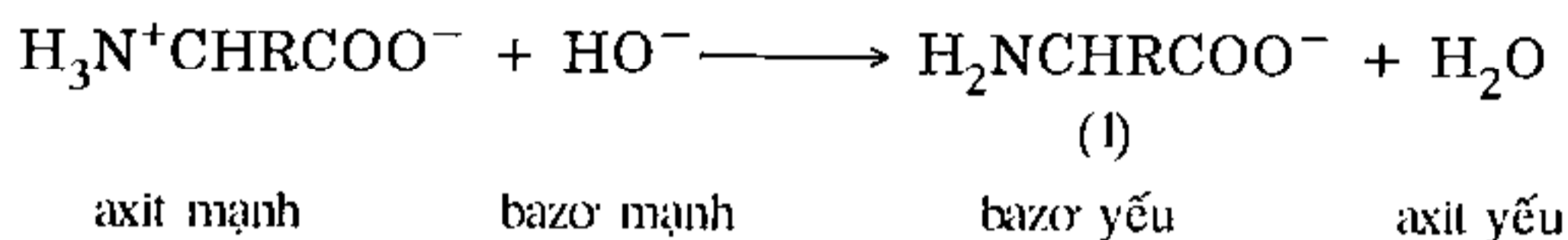


$$K_b = \frac{[\text{HO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CHR}\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CHR}\text{COOH}]}$$

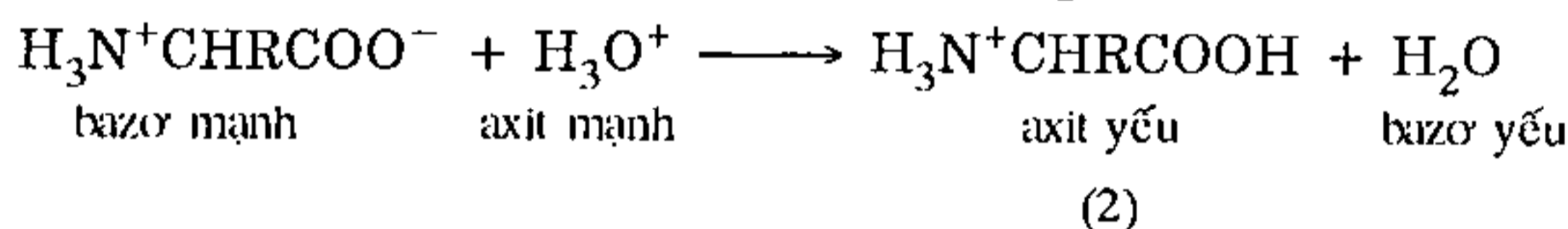
Trong dung dịch nước, tính axit và tính bazơ của một axit và bazơ liên hợp của nó có mối quan hệ: $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$, từ đó có thể tính được K_a và K_b .

Chẳng hạn, K_a của nhóm NH_3^+ của glyxin là $1,6 \cdot 10^{-10}$ thì tính được tính bazơ K_b của NH_2 của nó là $K_b = 6,3 \cdot 10^{-5}$, với giá trị tương ứng khá hợp lý cho một amin mạch thẳng. Tương tự, K_b của COO^- là $2,5 \cdot 10^{-12}$ thì tính được K_a của COOH là $4 \cdot 10^{-3}$ với giá trị hợp lý cho một axit chứa nhóm hút electron NH_3^+ .

Trong môi trường bazơ, aminoaxit tồn tại ở dạng ion (1):

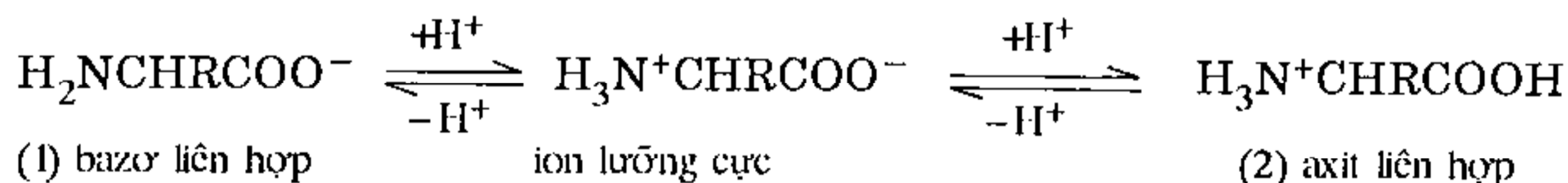


Trong môi trường axit, aminoaxit tồn tại ở dạng ion (2):



Như vậy, nhóm axit trong aminoaxit là nhóm NH_3^+ không phải nhóm COOH và nhóm bazơ là COO^- chứ không phải là nhóm NH_2 .

Do đó, khi tham gia phản ứng của nhóm NH_2 tự do hay nhóm COOH tự do phải phụ thuộc vào môi trường:

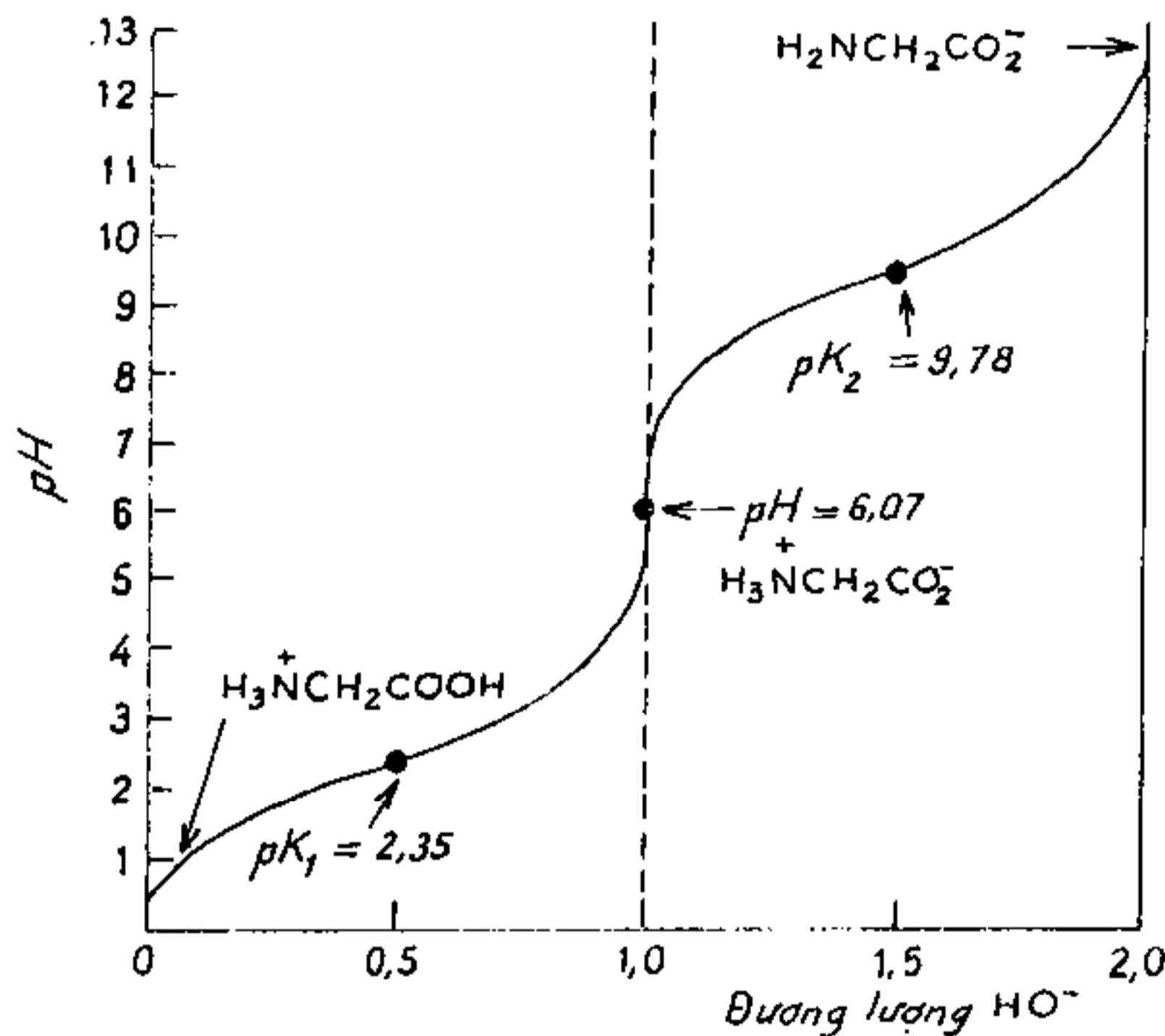
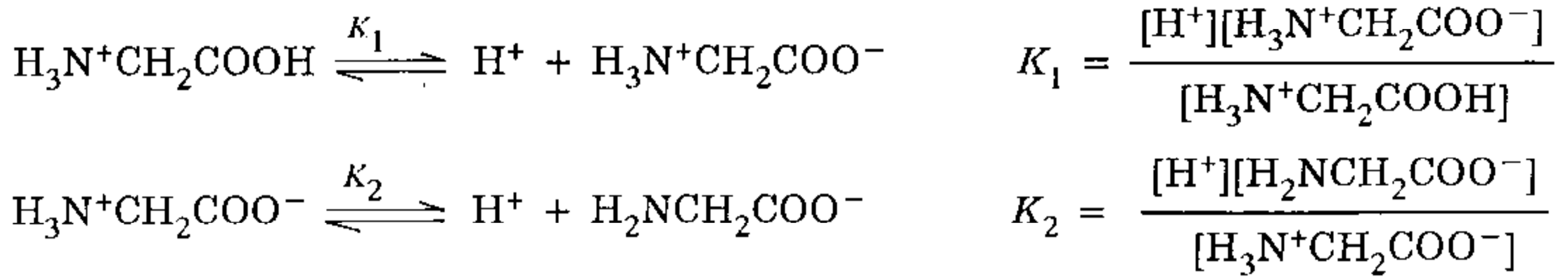


Trong dung dịch kiềm, ion (1) nhiều hơn ion (2), nên có sự dời chuyển ion tới anot, trong môi trường axit ion (2) dư nhiều hơn nên có sự dời chuyển ion tới catot khi có dòng điện chạy qua. Nếu ion (1) cân bằng với ion (2), aminoaxit tồn tại ở dạng ion lưỡng cực. Mỗi phân tử có đầu điện tích dương bằng đầu điện tích âm nên không có sự dời chuyển ion về điện cực.

Nồng độ ion H^+ hay giá trị pH của dung dịch mà không có sự di chuyển của ion về điện cực khi có dòng điện đi qua gọi là điểm đẳng điện.

Đối với monoaminomonoaxit, thường tính axit lớn hơn tính bazơ, nghĩa là khi hòa tan tinh thể aminoaxit vào dung dịch, lượng ion (2) lớn hơn lượng ion (1). Sự ion hóa dư của ion amoni tới amin có thể biểu thị bằng cộng thêm axit, nghĩa là $(1) + \text{H}^+ =$ ion lưỡng cực, do đó thường điểm đẳng điện đều nhỏ hơn 7.

Chẳng hạn, glyxin có $K_1 = 1,6 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-12}$, còn pH của điểm đẳng điện là 6,1. Điểm đẳng điện có thể xác định trên đường cong chuẩn độ của aminoaxit. Chẳng hạn, đường cong chuẩn độ của glyxin clorua:



Hình 16.1. Đường cong chuẩn độ của glyxin clorua.

Khi lượng HCl đã trung hòa một nửa, lượng $[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}]$ bằng lượng $[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-]$, giá trị pH ở điểm đó là pK_1 , sự phân ly đầu tiên ở đây là ion hóa nhóm COOH.

Sau khi cộng một đương lượng bazơ, aminoaxit tồn tại ở dạng ion lưỡng cực của bản thân aminoaxit. Giá trị pH ở điểm này là giá trị pH của dung dịch của aminoaxit là cực tiểu và giá trị pH ở điểm này gọi là điểm đẳng điện.

Tiếp tục thêm bazơ cho tới trung hòa một nửa axit $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, ở pH này lượng $[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-]$ bằng lượng $[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-]$ và bằng pK_2 là hằng số phân ly của nhóm NH_3^+ .

Chú ý rằng, pK_1 của COOH trong glyxin có tính axit hơn COOH trong CH_3COOH , còn pK_2 của NH_3^+ nhỏ hơn muối amoni một ít.

Mặt khác cũng cần chú ý thêm rằng, ion lưỡng cực trong dung dịch kém ổn định hơn là hợp chất đơn ion do có sự bù trừ hút và đẩy của ion lưỡng cực với lưỡng cực của dung môi.

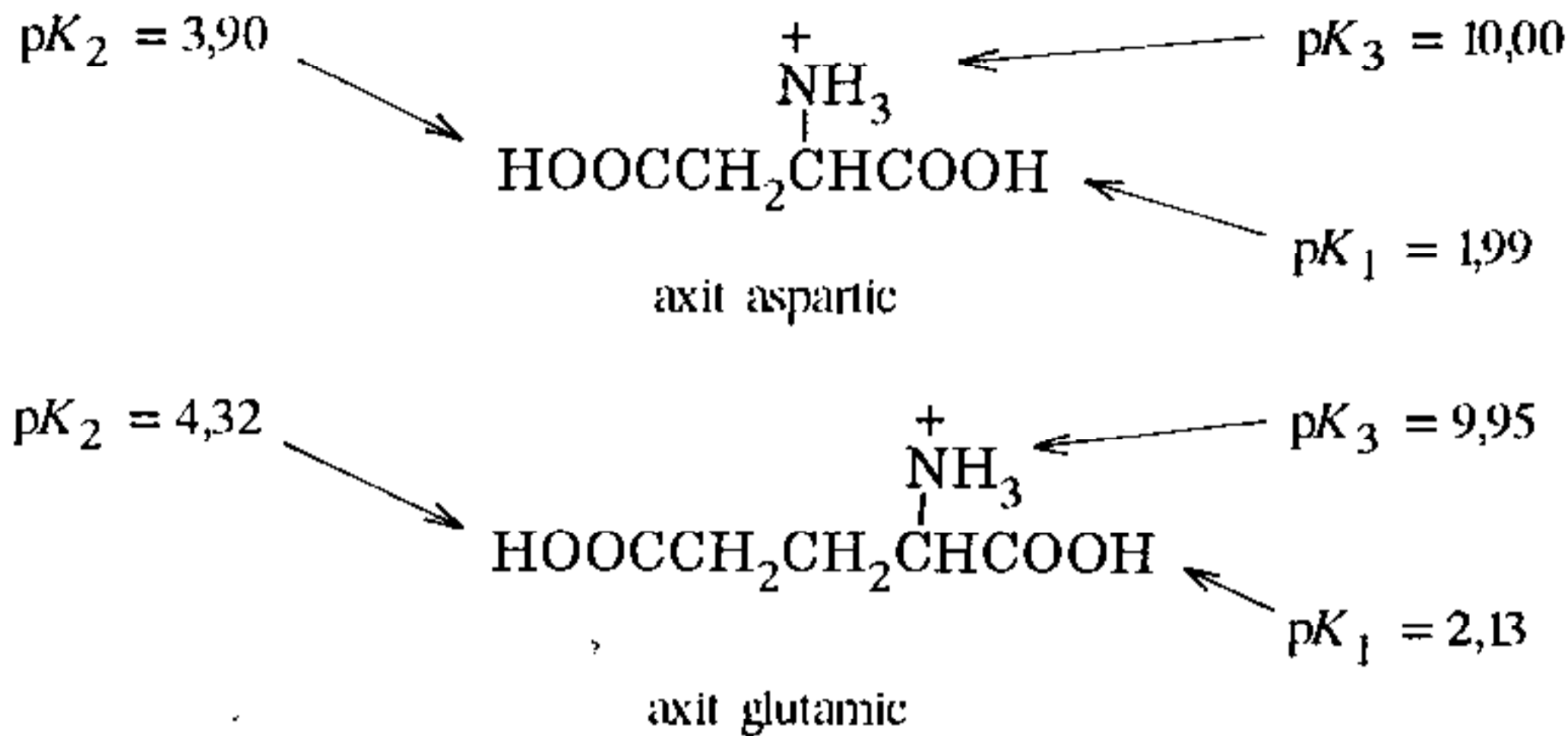
Nói chung, đối với monoaminomonoaxit, thường giá trị pH của điểm đẳng điện, có

khi ký hiệu là pH_1 , có tài liệu ký hiệu là pI , bằng nửa giá trị pK_1 và pK_2 :

$$pH_1 = (pK_1 + pK_2)/2$$

Đối với glyxin clorua ở trên, giá trị $pH_1 = (9,78 + 2,35)/2 = 12,13/2 = 6,06$

Những aminodi axit có pH_1 đẳng điện ở giá trị thấp hơn, chẳng hạn lysin có điểm đẳng điện là 3,9, axit glutamic có điểm đẳng điện bằng 4,32.



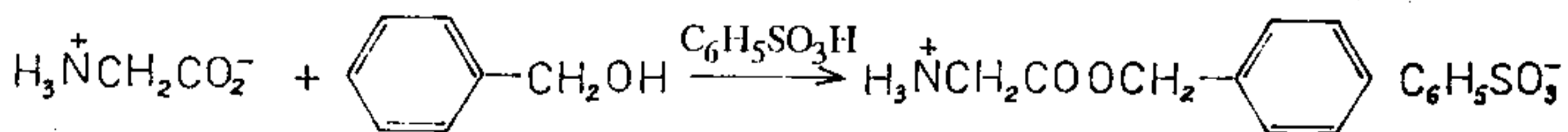
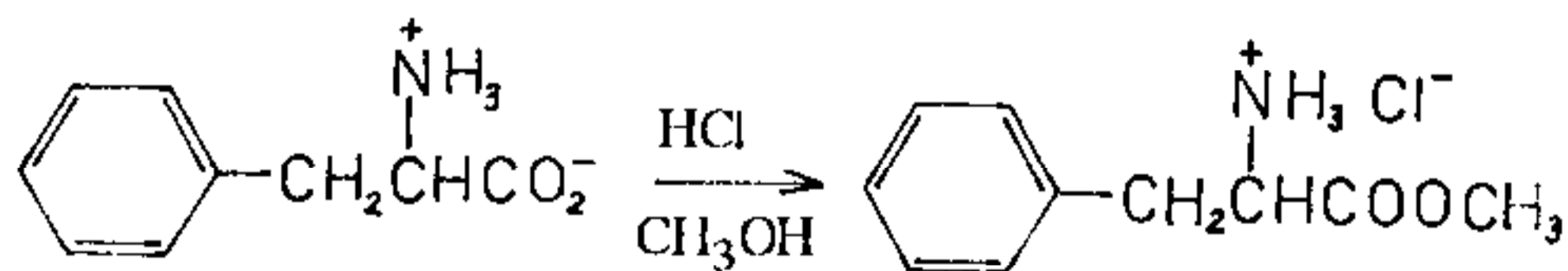
Những diaminomono axit có điểm đẳng điện ở giá trị pH cao hơn, chẳng hạn, lysin có pH đẳng điện ở 9,2 và 10,8, còn arginin có nhóm guanidin bazơ mạnh thì giá trị pH ở 13,2.



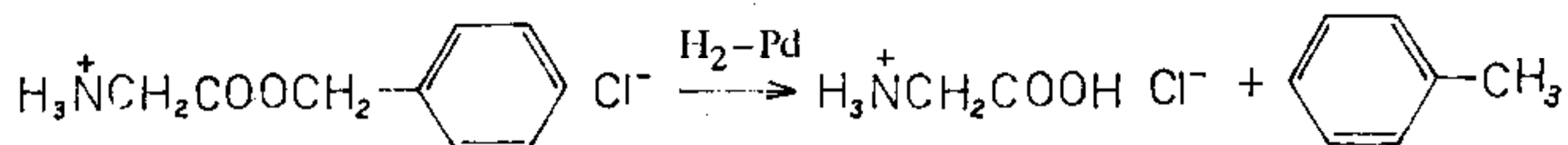
Tyrosin có điểm đẳng điện ở 10,07, histidin ở 6,05, cystein có nhóm SH có điểm đẳng điện ở 10,34.

2. Tính chất của nhóm-COOH

Nhóm cacboxyl có những phản ứng chung của nhóm cacboxyl của axit cacboxylic, như phản ứng cloranhydrit hóa, este hóa, amit hóa, khử hóa, ... trong đó thường dùng trong hóa học protit là phản ứng este hóa:



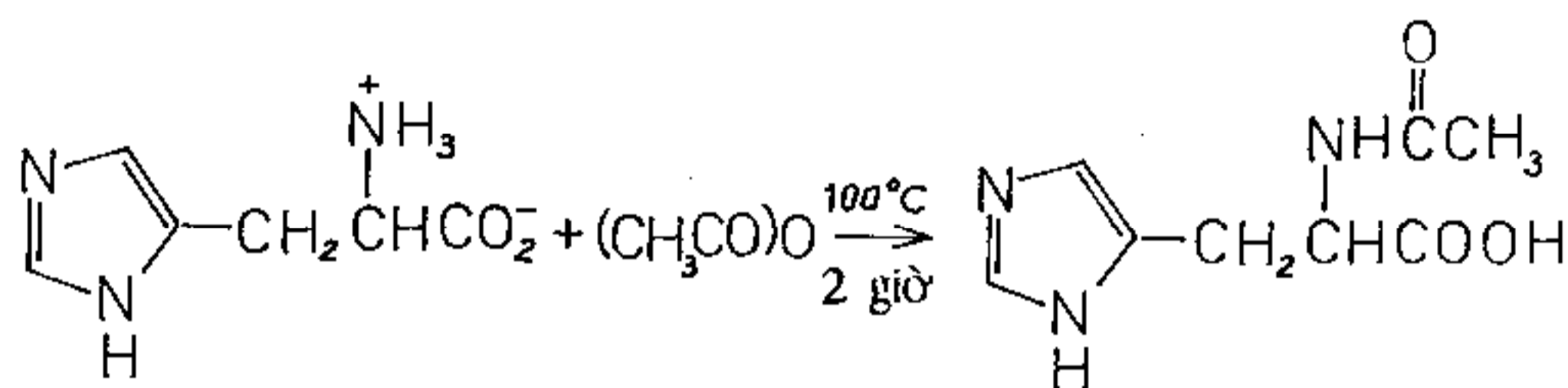
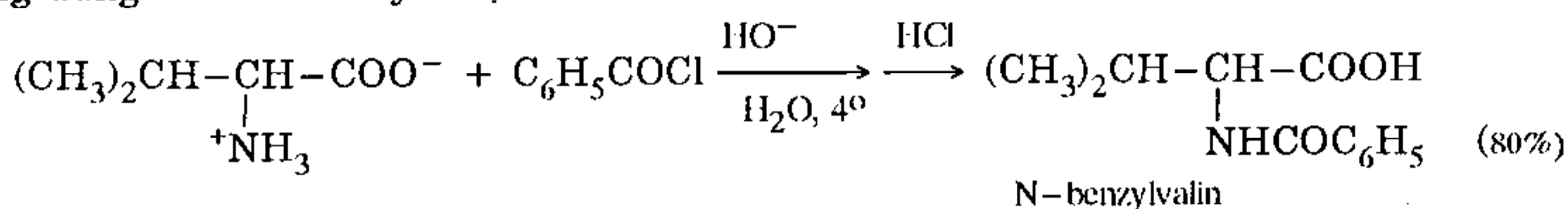
Các benzyl este của aminoaxit thường dùng để tái tạo aminoaxit không phải bằng phương pháp thủy phân mà bằng phương pháp khử bằng H_2/Pd để cho aminoaxit.



3. Tính chất của nhóm amin

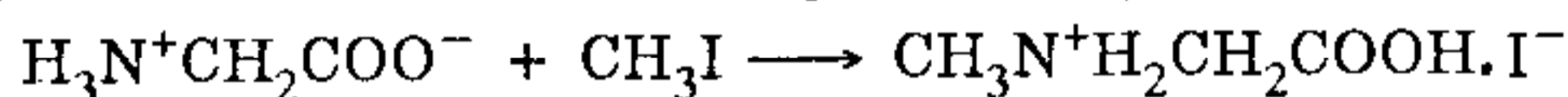
Nhóm amin của aminoaxit cũng có những phản ứng chung của nhóm amin, thường dùng các phản ứng sau.

a) Axyl hóa nhóm amin thành amit trong điều kiện kiềm (để có dạng NH_2 tự do), thường dùng clorua benzoyl hoặc anhidrit axetic:

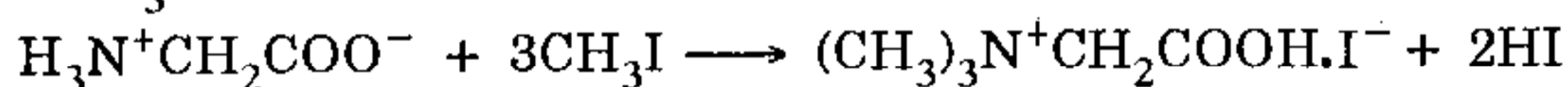


N-acetylhistidin (80%)

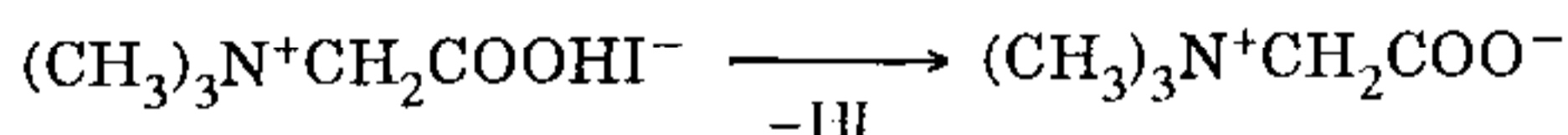
b) Ankyli hóa nhóm amin bằng CH_3I hay $(CH_3)_2SO_4$ khi có kiềm:



và khi có dư CH_3I :



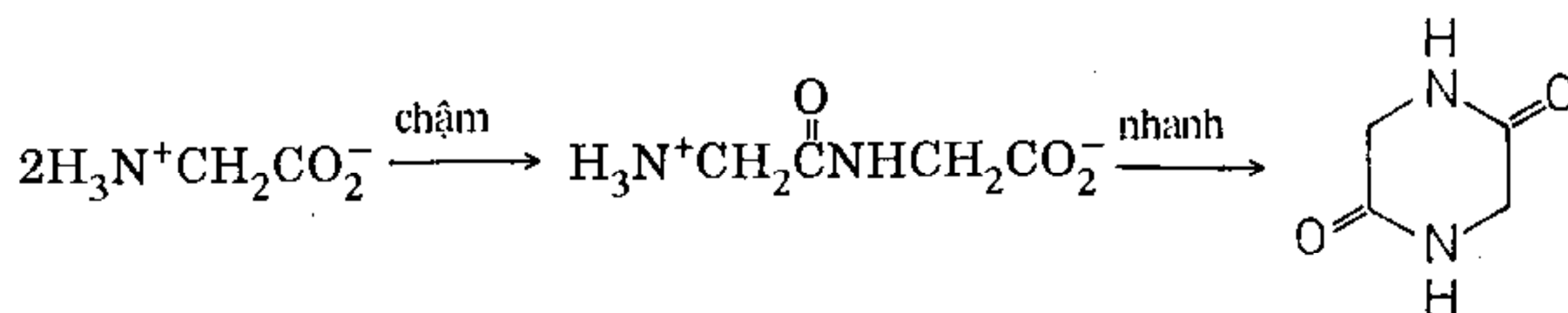
mà khi loại HI thì thu được betain có trong các ancaloit:



4. Tác dụng của nhiệt

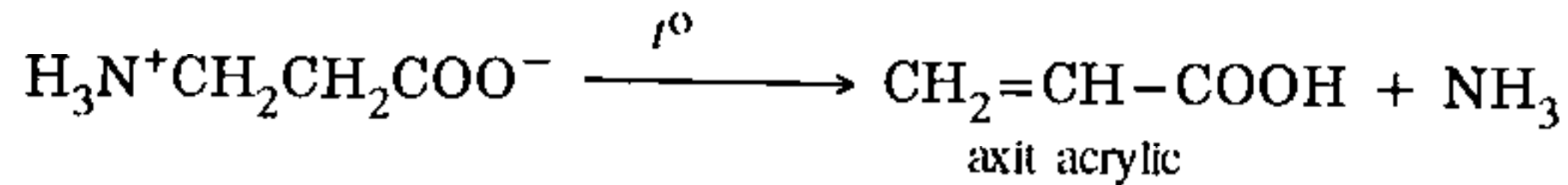
Phản ứng này thường được dùng để phân biệt các loại aminoaxit khác nhau.

Dưới tác dụng của nhiệt, các α -aminoaxit sẽ loại nước giữa hai phân tử α -aminoaxit để tạo thành dixeton vòng:

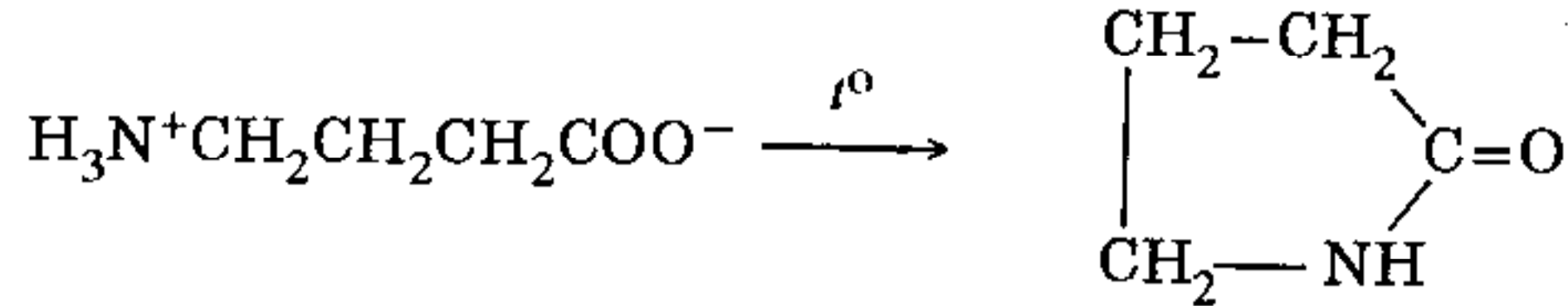


dixetopiperazin

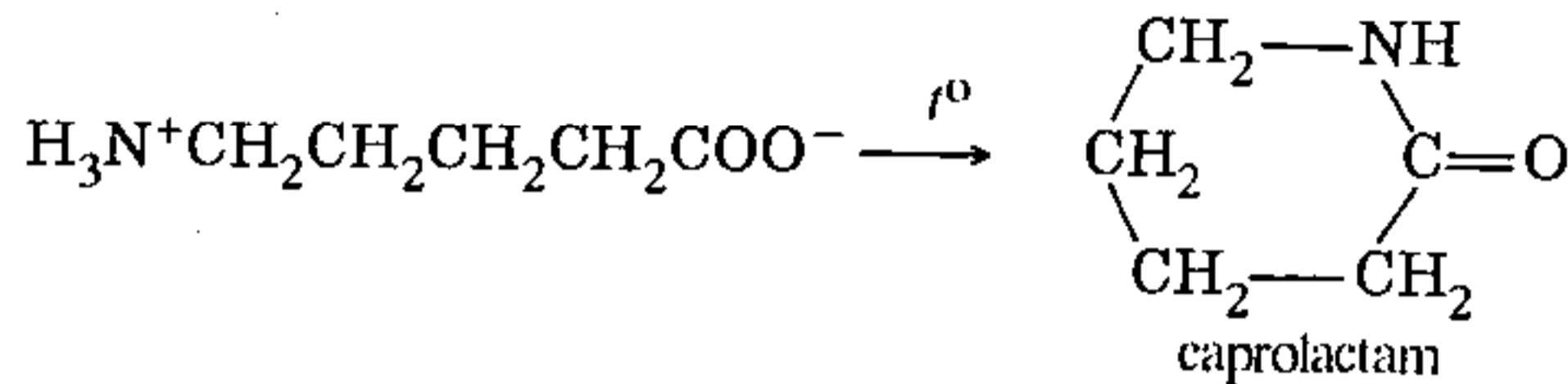
Các β -aminoaxit sẽ loại NH_3 trong nội phân tử thành axit chưa no:



Các γ -aminoaxit sẽ loại nước trong nội phân tử để tạo thành lactam vòng:



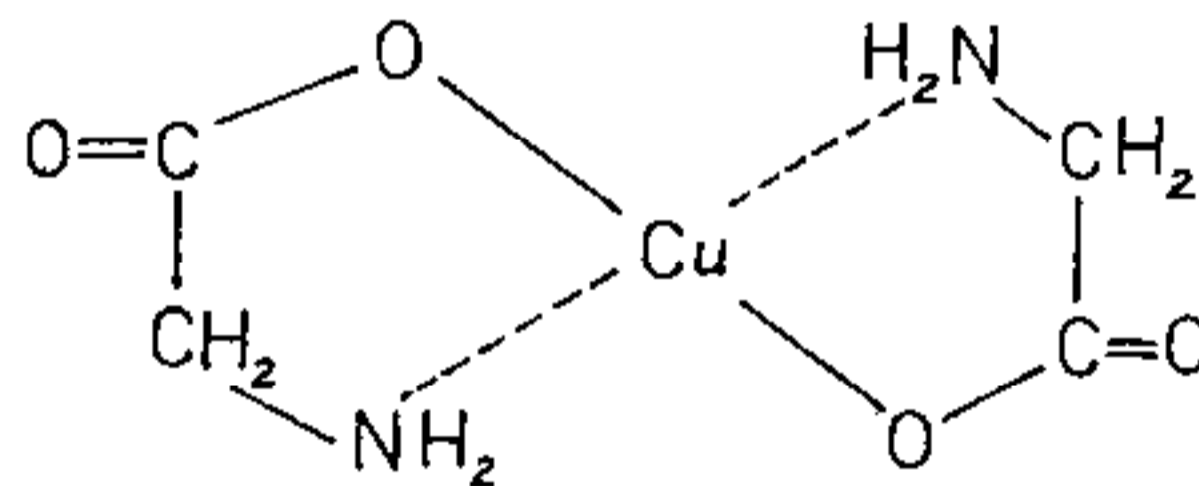
Điều kiện để tạo thành các vòng là các vòng 5 hay 6 cạnh, do đó, các ϵ -aminoaxit cũng loại được nước thành lactam vòng 6 cạnh:



5. Phản ứng màu của aminoaxit

a) Phản ứng biuret

Phản ứng biuret là phản ứng của aminoaxit với muối đồng trong môi trường kiềm cho phức màu tím:



b) Phản ứng xangtoproteit

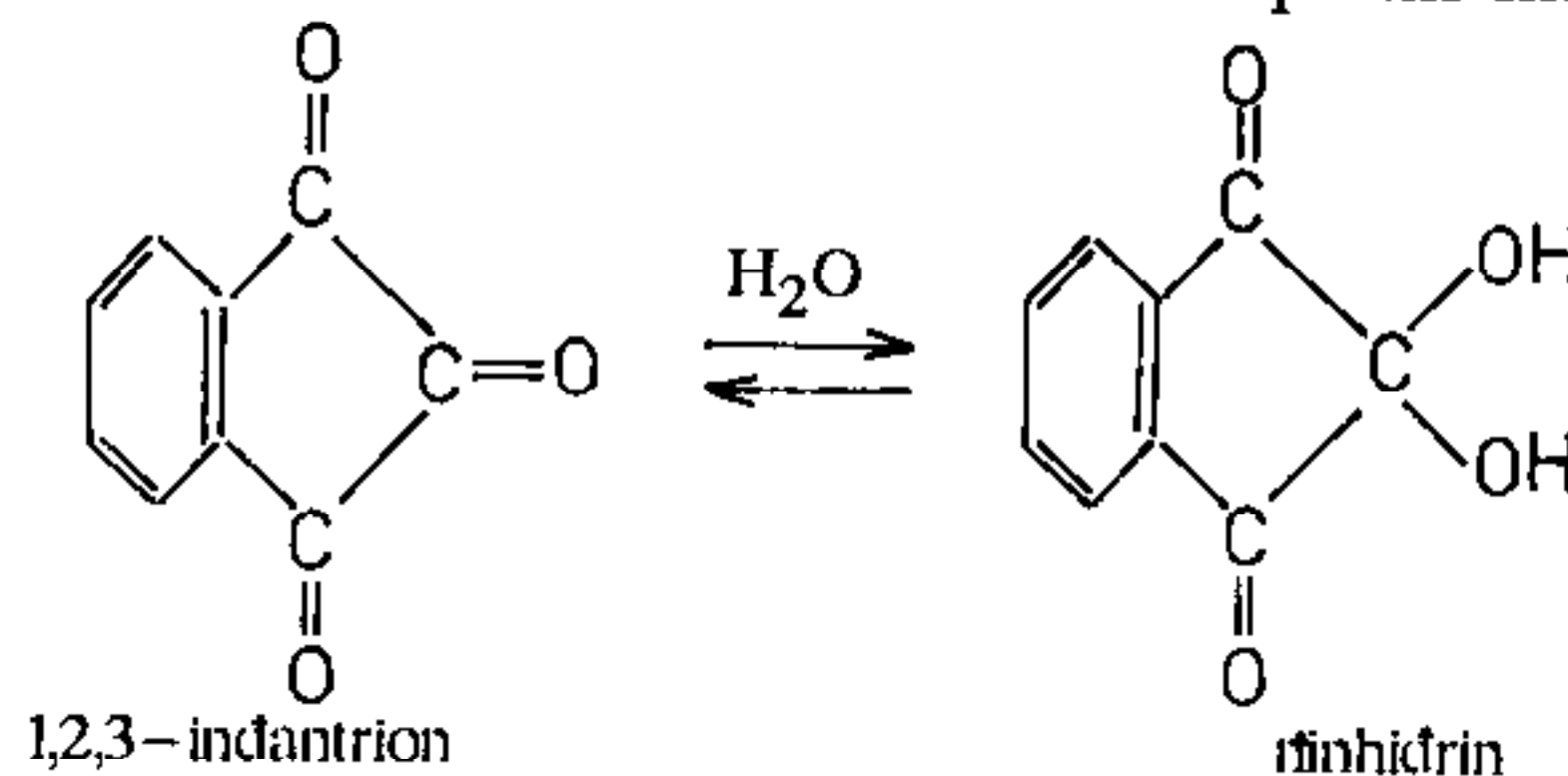
Phản ứng của aminoaxit với axit nitric đặc cho màu vàng rồi chuyển thành da cam khi tác dụng với amoniac. Thực tế, phản ứng này là phản ứng nitro hóa các nhân benzen của các aminoaxit có chứa nhân benzen, nên chỉ dùng cho các aminoaxit có nhân thơm.

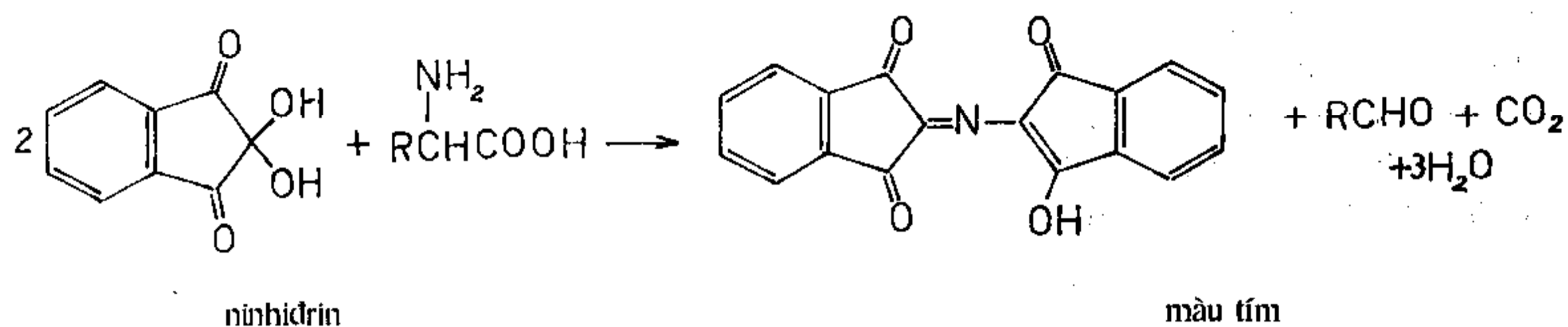
c) Phản ứng Milon

Phản ứng của aminoaxit với dung dịch $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ khi đun sôi trong hỗn hợp axit nitric và nitơ sẽ tách ra kết tủa nâu đỏ.

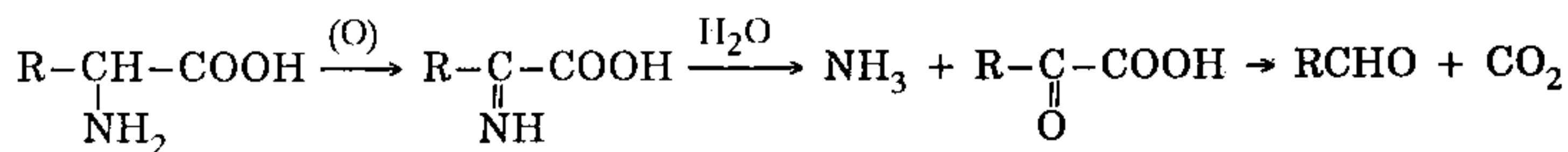
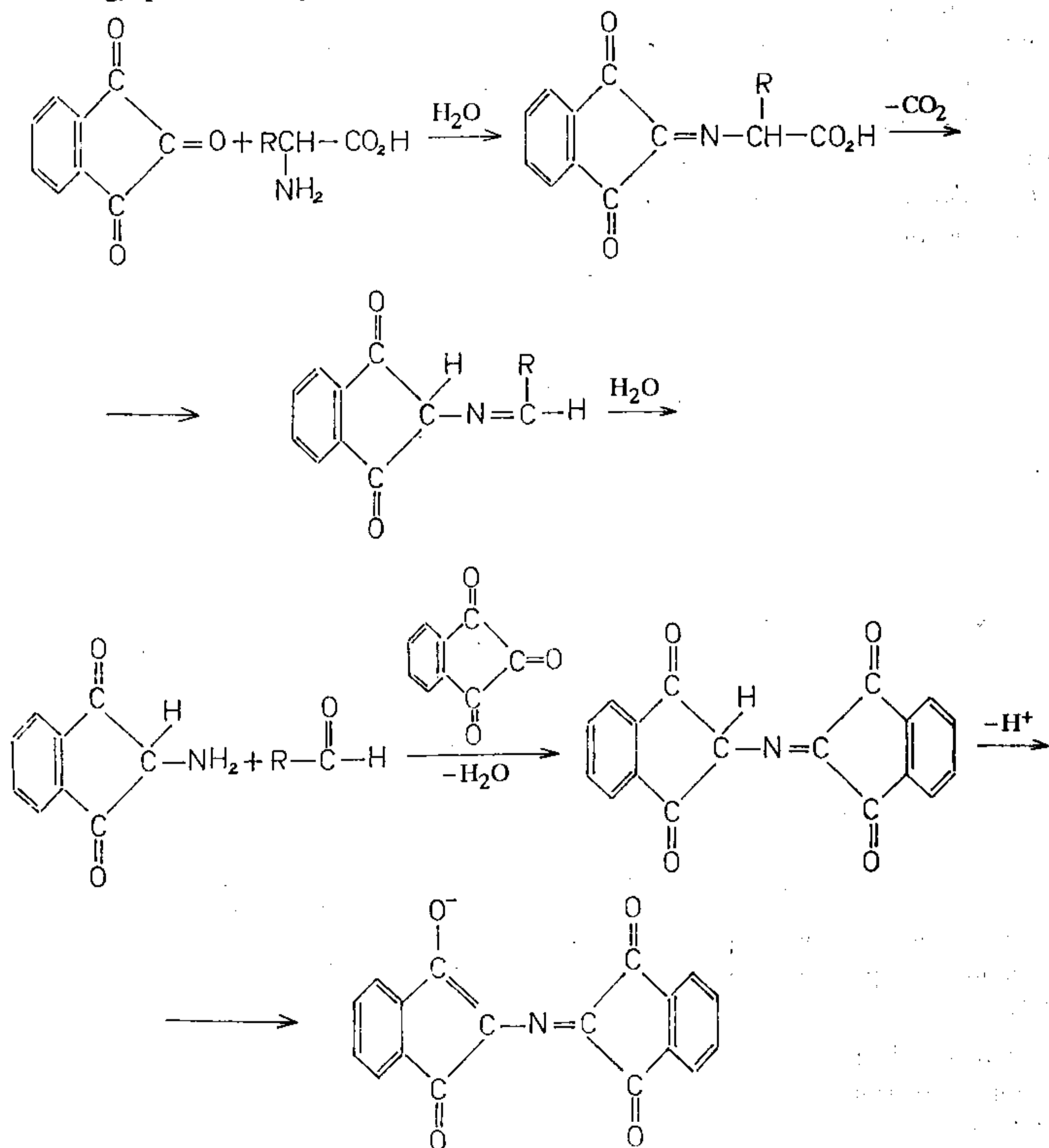
d) Phản ứng với ninhidrin

Ninhidrin là hidrat của triketohidrinden, phản ứng với aminoaxit bằng phản ứng deamin - oxi hóa của aminoaxit với ninhidrin - cho sản phẩm màu tím.





Nói chung, quá trình xảy ra như sau:



Quá trình deamin-oxi hóa này có vai trò quan trọng trong quá trình chuyển hóa sinh học của α -aminoaxit.

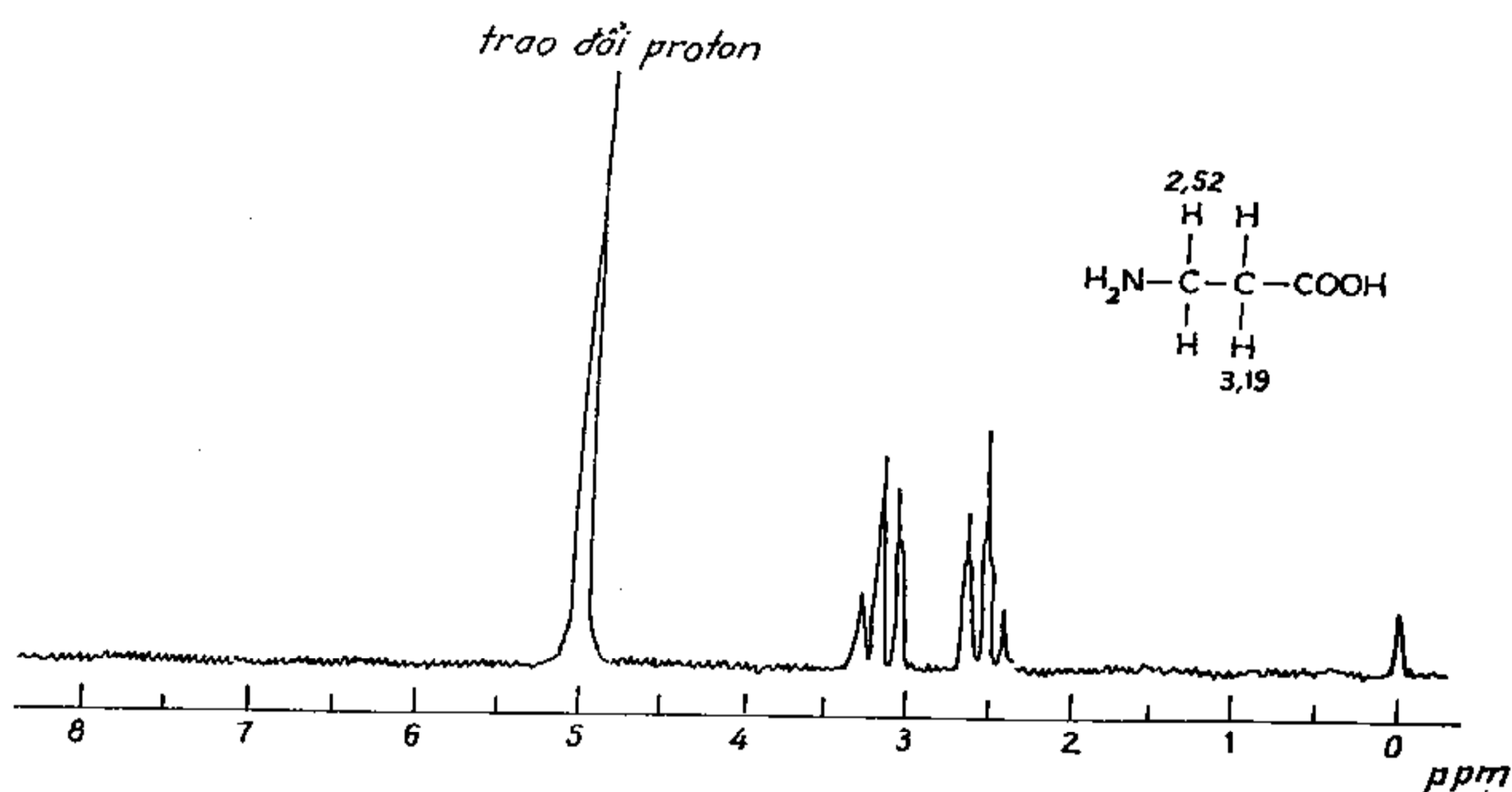
Phản ứng màu của aminoaxit với ninhidrin có ứng dụng trong phân tích các α -aminoaxit với màu tím có cực hấp thụ ở 570 nm và cường độ tỷ lệ với hàm lượng của α -aminoaxit có trong dung dịch. Phản ứng chỉ dùng cho aminoaxit bậc nhất, nên không dùng để xác định prolin vì prolin là amin bậc hai.

6. Phản ứng đặc trưng của aminoaxit

Các aminoaxit khác nhau có thể phân biệt bằng nhiệt. Các α -aminoaxit tự nhiên hay tổng hợp được phân tách bằng sắc ký giấy hay điện di có độ tin cậy cao. Các α -aminoaxit đặc trưng bằng các phản ứng màu với ninhidrin, với dung dịch nước FeCl_3 không bền trong môi trường axit HCl.

Phương pháp IR và UV cũng chứng minh sự tồn tại của hai nhóm chức như hợp chất đơn chức.

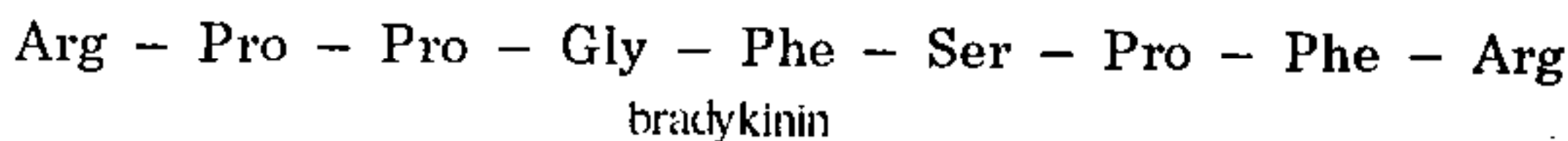
Các phổ NMR của aminoaxit thường được chụp trong dung môi D_2O , trong đó có sự trao đổi proton với hidro cacboxyl.

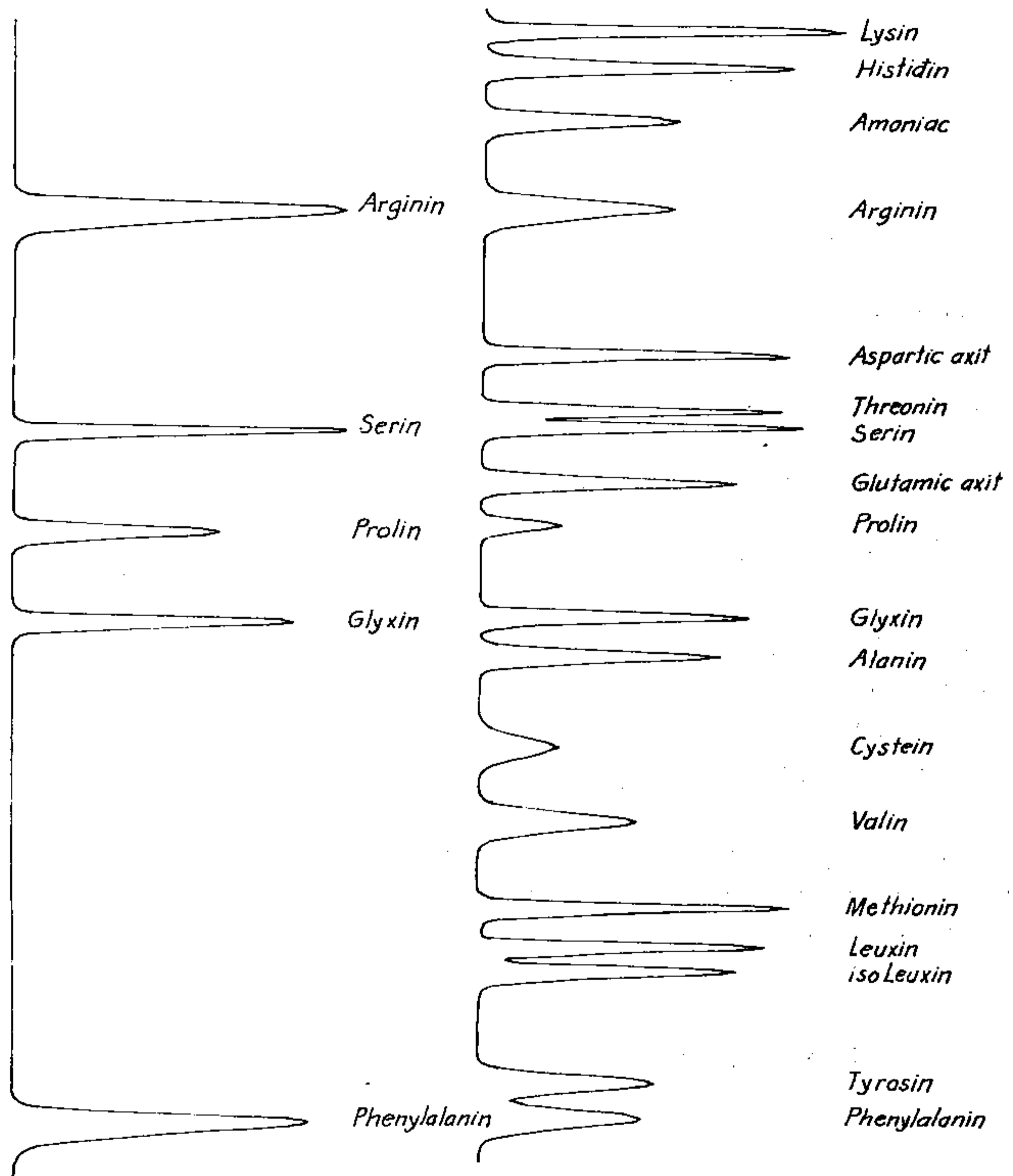


Hình 16.2. Phổ NMR của β -alanin.

Trong phổ trên, proton của cacboxyl và amin trong D_2O bị trao đổi proton và không tách riêng, còn proton của CH_2 là triplet, trong trường yếu là nhóm CH_2 ở gần nhóm COOH .

Hiện nay để phân tích các aminoaxit thường dùng sắc ký để tìm các vết aminoaxit của hợp chất thủy phân so với vết của hỗn hợp chuẩn. Chẳng hạn khi thủy phân bradykinin:

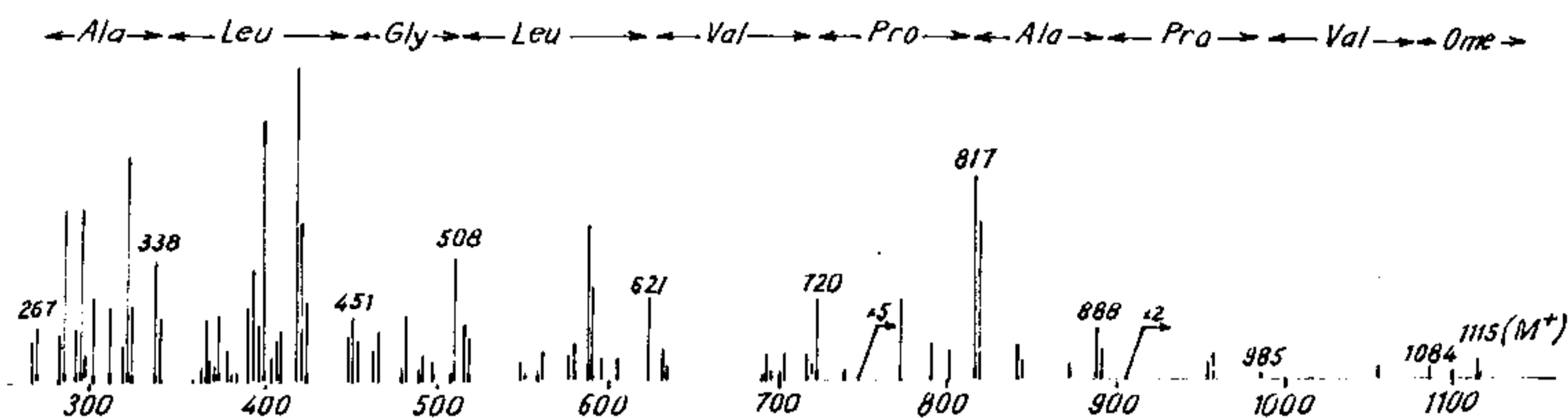




aminoaxit của bradykinin

aminoaxit trong hỗn hợp chuẩn

Ngoài phổ IR, NMR, phổ khối cũng được áp dụng trong nghiên cứu protit, chẳng hạn, phổ khối của dẫn xuất polypeptit sau:



Khối phổ của polypeptit: $C_{17}H_{25}CO-Ala-Leu-Gly-Leu-Val-Pro-Ala-Pro-Val-OCH_3$

16.2. PEPTIT

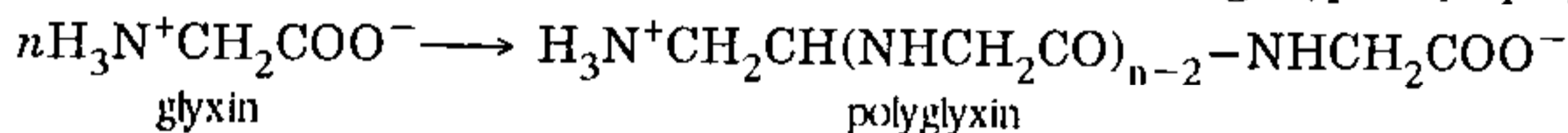
Peptit là sản phẩm ngưng tụ của các aminoaxit bằng phản ứng loại nước giữa nhóm amin và nhóm cacboxyl của aminoaxit tạo nên phân tử có liên kết amit $-NH-CO-$ gọi là liên kết peptit.

Peptit dùng để chỉ những phân tử do ngưng tụ từ 3 đến 10 phân tử aminoaxit.

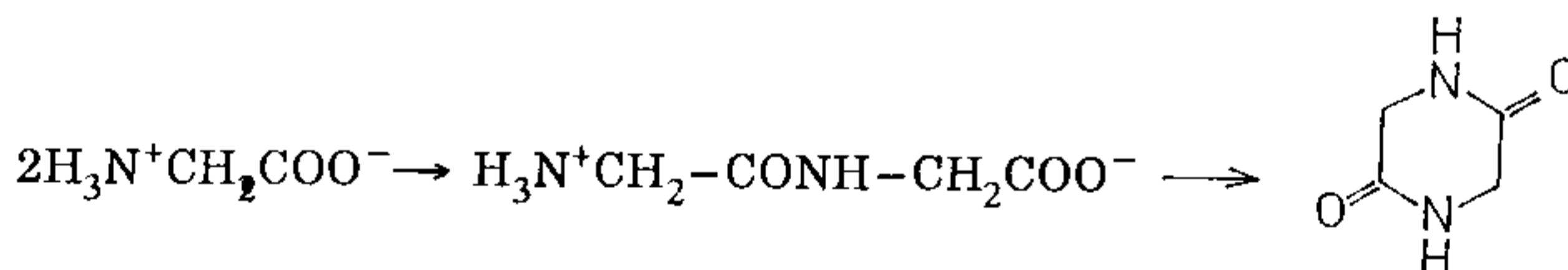
16.2.1. Phương pháp tổng hợp peptit

Phương pháp chung tổng hợp peptit là phản ứng trùng ngưng các aminoaxit, song các homopolyme của peptit không có trong tự nhiên nên thực tế là trùng ngưng giữa các aminoaxit khác nhau.

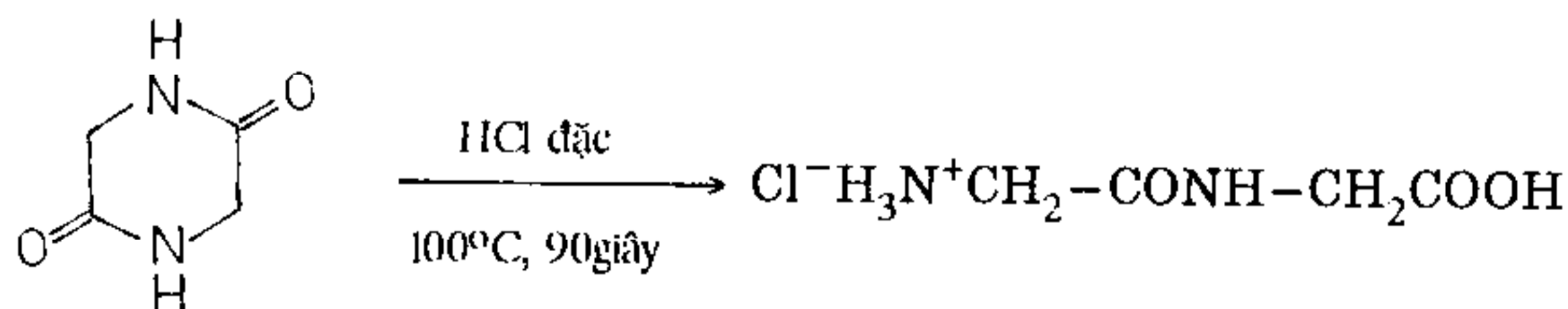
Với một loại aminoaxit, chẳng hạn, glyxin có thể tổng hợp được polyglyxin:



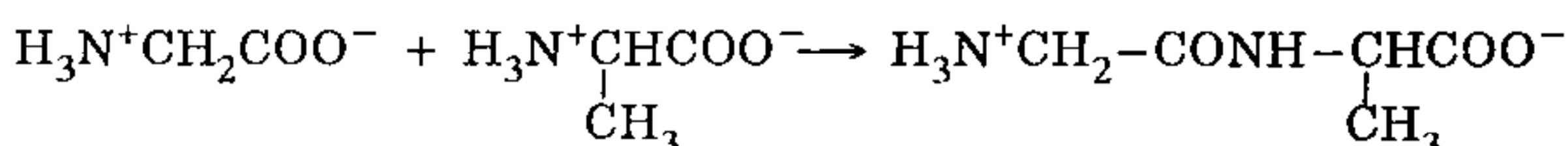
Sản phẩm đầu tiên của phản ứng là sự hình thành dipeptit, song dipeptit này do có nhóm $-NH_2$ và $-COOH$ ở hai đầu cuối mạch nên có thể vòng hóa tạo thành amit vòng dạng dioxetopiperazin:



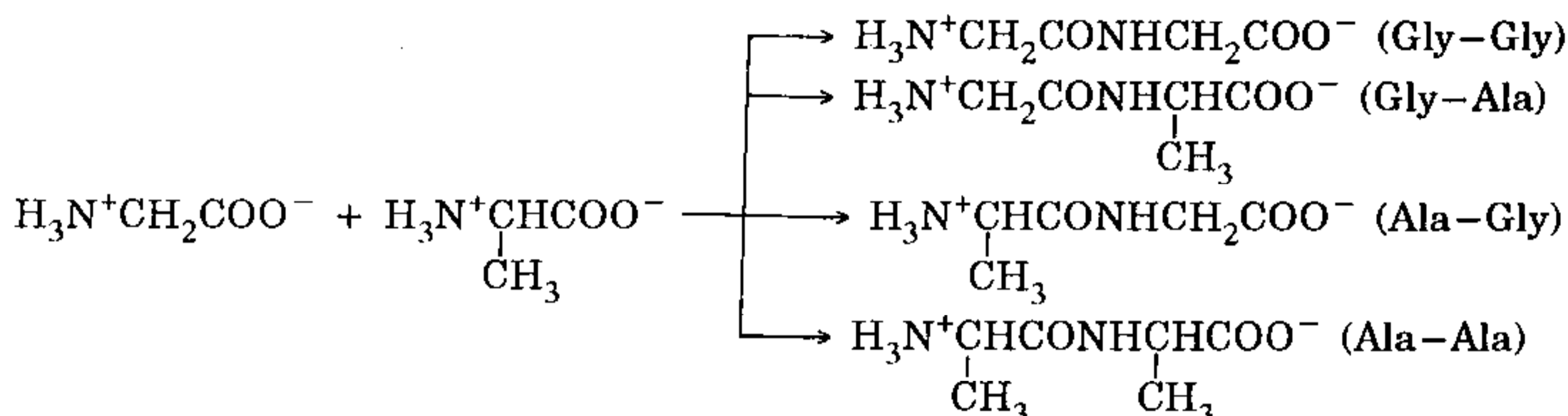
Thủy phân một liên kết amit của sản phẩm này sẽ thu được dipeptit:



Song nếu tổng hợp từ hai aminoaxit khác nhau, chẳng hạn, glyxin và alanin để thu được dipeptit glyxylalanin thì phải tạo liên kết amit giữa nhóm $-\text{COOH}$ của glyxin với nhóm NH_2 của alanin.



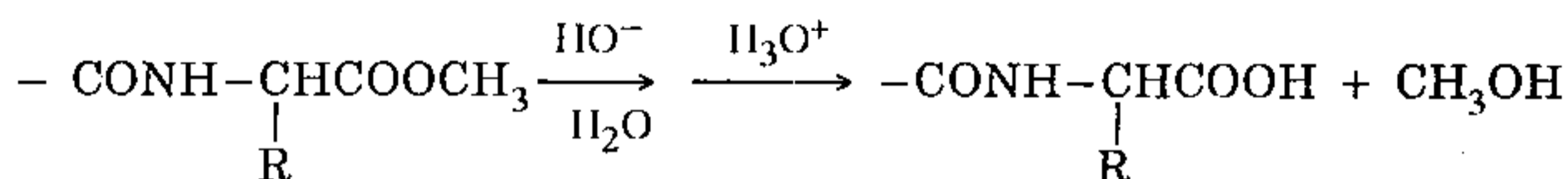
Song trong thực tế thì có thể hình thành bốn loại dipeptit:



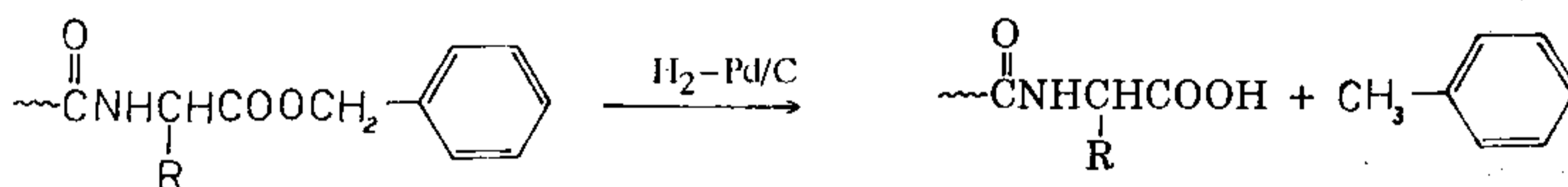
Để tránh hiện tượng khó khăn này, người ta dùng nhóm bảo vệ thích hợp cho cả hai nhóm amin và cacboxyl. Nhóm bảo vệ cần phải có những tiêu chuẩn sau:

- Nhóm bảo vệ phải dễ dàng đi vào phân tử
- Nhóm bảo vệ phải bảo vệ được nhóm chức ở điều kiện hình thành liên kết amit.
- Nhóm bảo vệ đi ra khỏi phân tử ở điều kiện phản ứng đó mà vẫn giữ được liên kết amit.

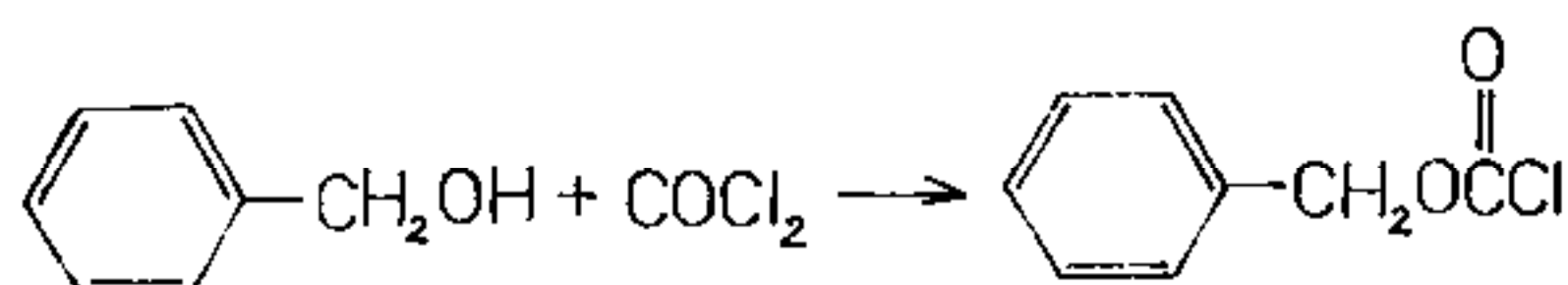
Nhóm cacboxyl được bảo vệ bằng phản ứng este hóa như metyl, etyl hay benzyl este hóa. Nhóm este dễ thủy phân hơn nhóm amit, có thể tái tạo lại trong điều kiện thủy phân kiềm:



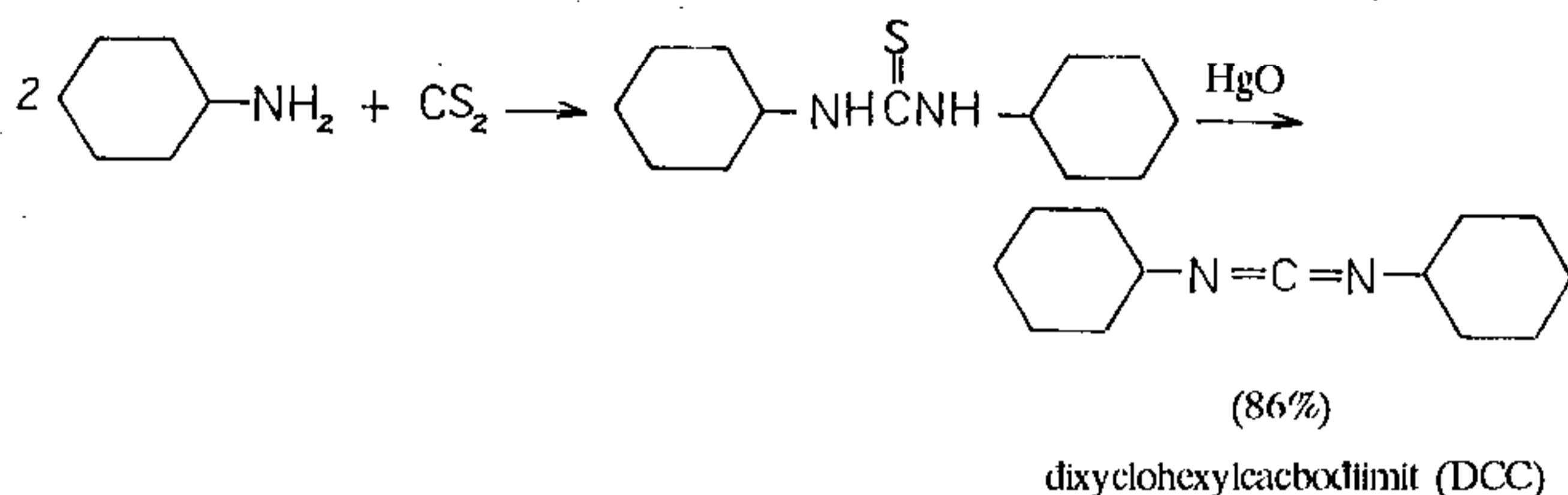
còn nhóm benzyl este bị phân cắt bằng hidro hóa:



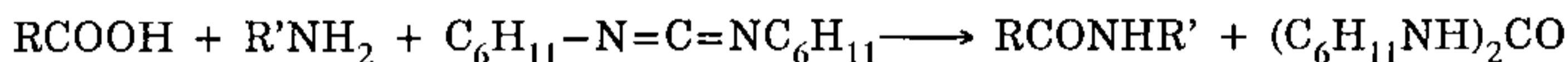
Nhóm amin được bảo vệ bằng nhiều tác nhân khác nhau nhưng phổ biến là dùng hai nhóm: benzyloxycarbonyl (Cbz-cacbobenzoxy) và nhóm *tert*-butoxycarbonyl (Boc). Nhóm benzyloxycarbonyl đưa vào bằng phản ứng của aminoaxit với benzylclofomat. Benzylclofomat điều chế bằng tác dụng của ancol benzylic với fotgen:



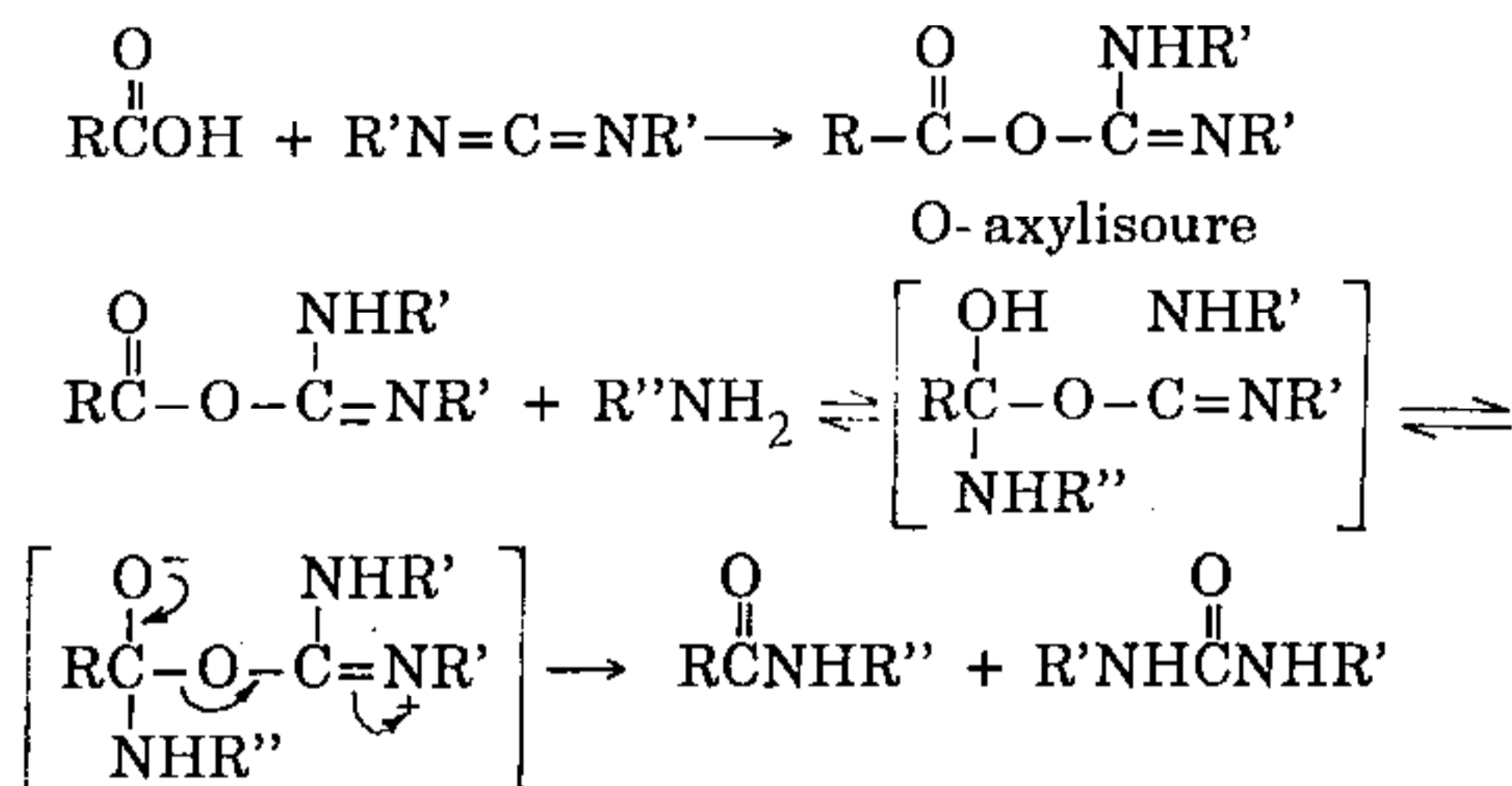
được tổng hợp từ xyclohexylamin và disunfua cacbon...



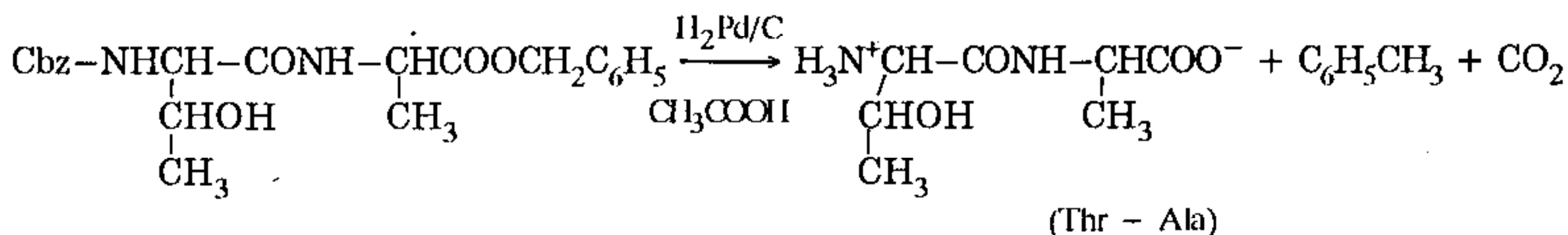
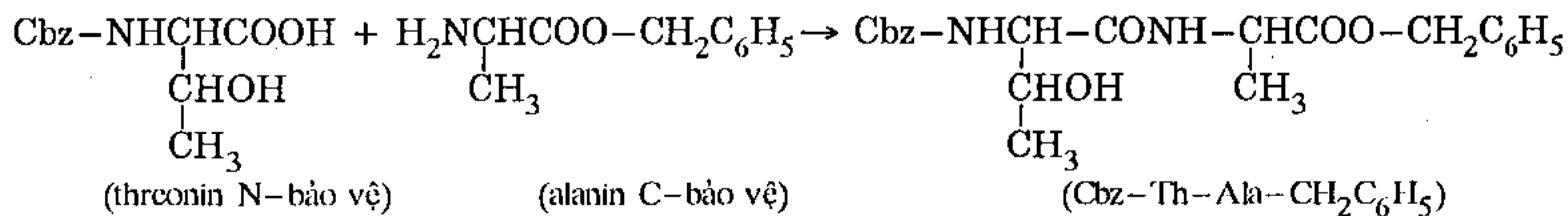
DCC là xúc tác hiệu dụng để ngưng tụ axit với ancol hay amin với chức năng hoạt hóa nhóm cacboxylic của aminoaxit đã bảo vệ. Với tỷ lệ đương lượng của nhóm axit, nhóm amin và DCC, liên kết amit sẽ hình thành và dicyclohexylure không tan tách ra:



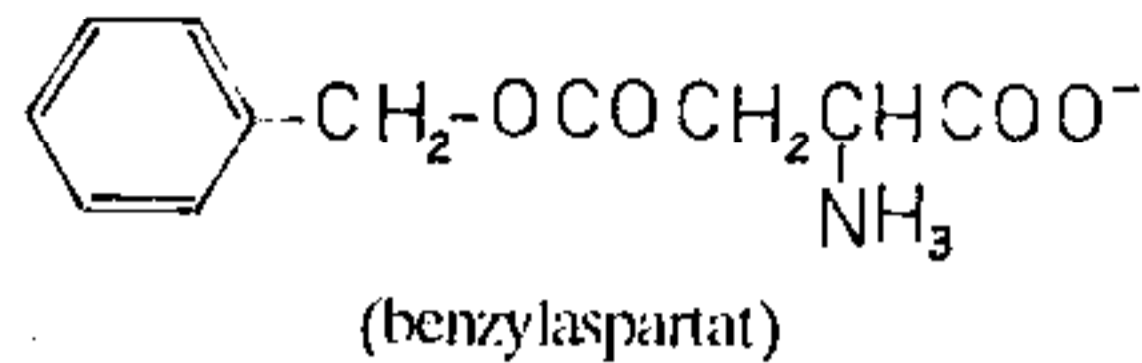
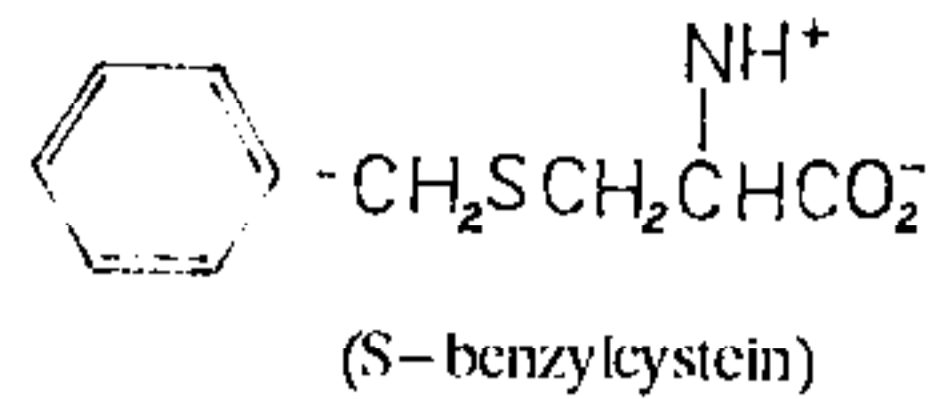
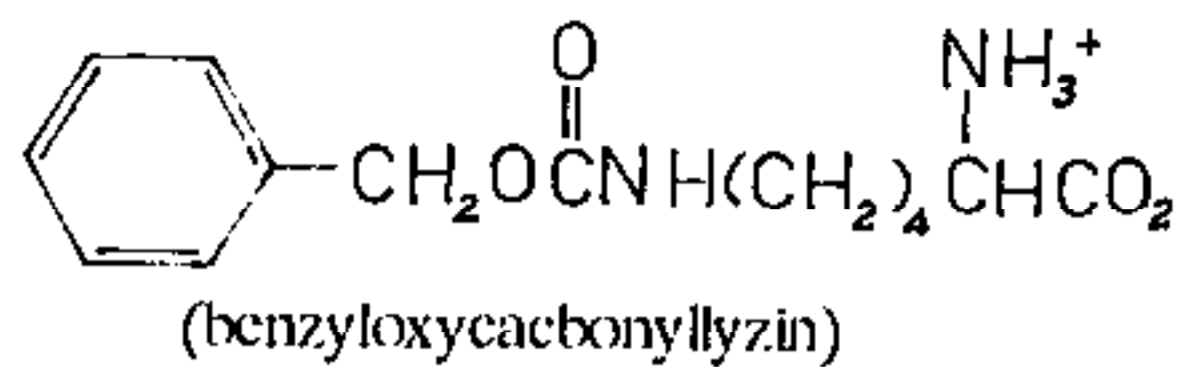
Phản ứng ngưng tụ này gồm giai đoạn cộng của axit và DCC tạo thành dẫn xuất hoạt động cho amin tấn công nucleophin dễ dàng:



Dùng phương pháp nhóm bảo vệ, có thể tổng hợp được dipeptit, chẳng hạn tổng hợp dipeptit từ threonin và alanin:

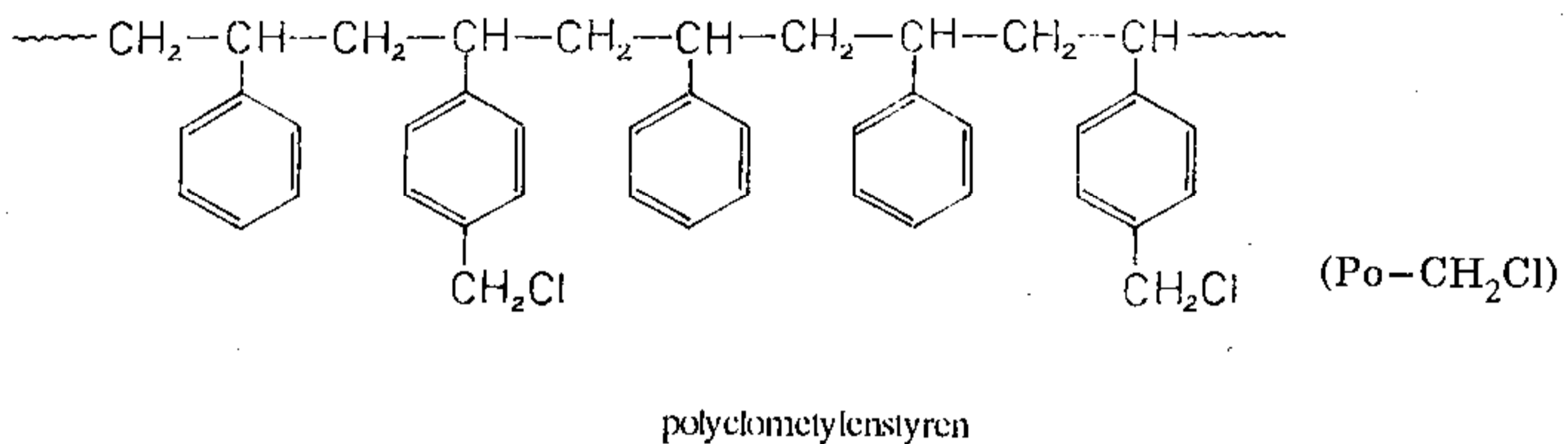


Nếu phân tử ban đầu có thêm nhóm chức khác như diamin thì nhóm amin được bảo vệ bằng benzyloxycarbonyl, nhóm COOH trong điaxit bảo vệ bằng metyl hay benzyl este, nhóm SH bảo vệ bằng S-benzyl:

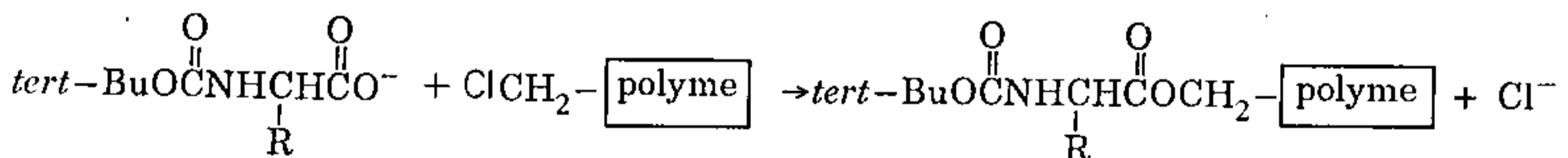


Các nhóm bảo vệ này cũng bị phân cắt khi thủy phân hay với axit khan trong axit axetic. Phương pháp kỹ thuật hiện đại là tổng hợp peptit hay protit với nhóm bảo vệ là một polyme như phương pháp của Merrifield.

Thường dùng polystyren có khoảng 10 đến 100 gốc phenyl được thế bằng nhóm CH_2Cl (clometylen polystyren) để bảo vệ nhóm COOH .

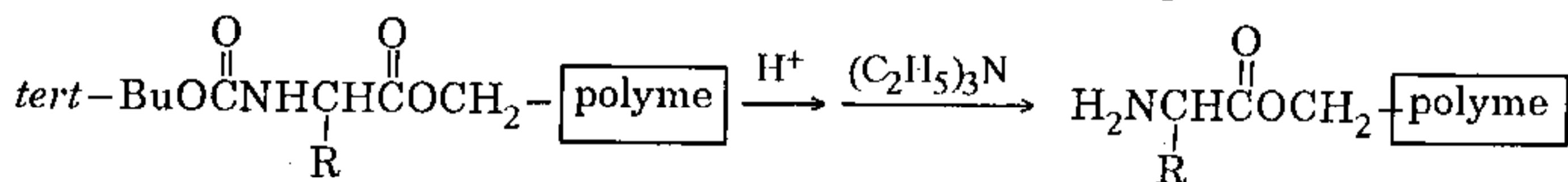


Phản ứng được tiến hành giữa dung dịch của aminoaxit đã bảo vệ nhóm amin với polyme trong dung môi hữu cơ, thường dùng DMF. Sản phẩm là este của aminoaxit có nhóm ankoxy của este là polyme:



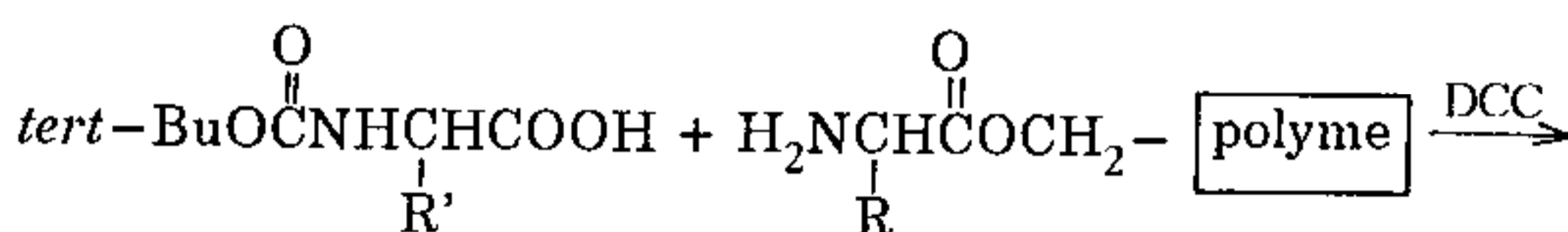
aminoaxit-polyme khóa nhóm amin

Lọc kết tủa rồi cho tác dụng với axit để tách Boc cho NH_2 tự do:



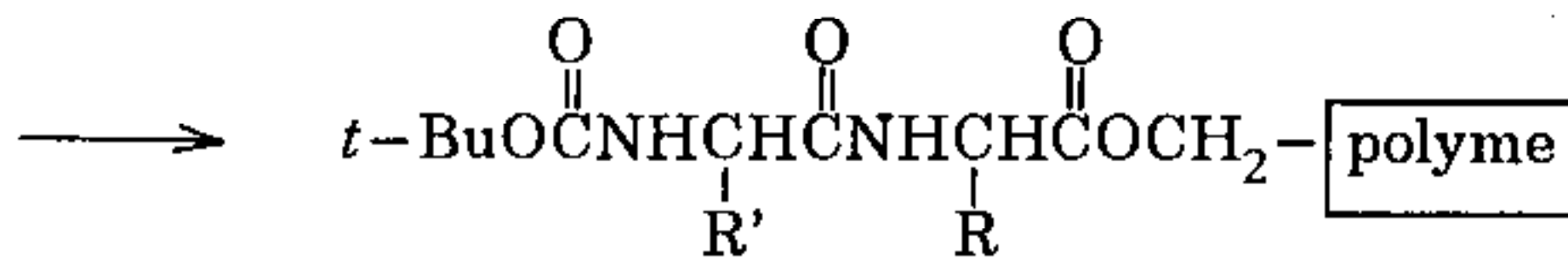
aminoaxit-polyme khóa nhóm axit

Ngưng tụ ghép tiểu phân có NH_2 và COO^- tự do với xúc tác DCC sẽ thu được peptit:



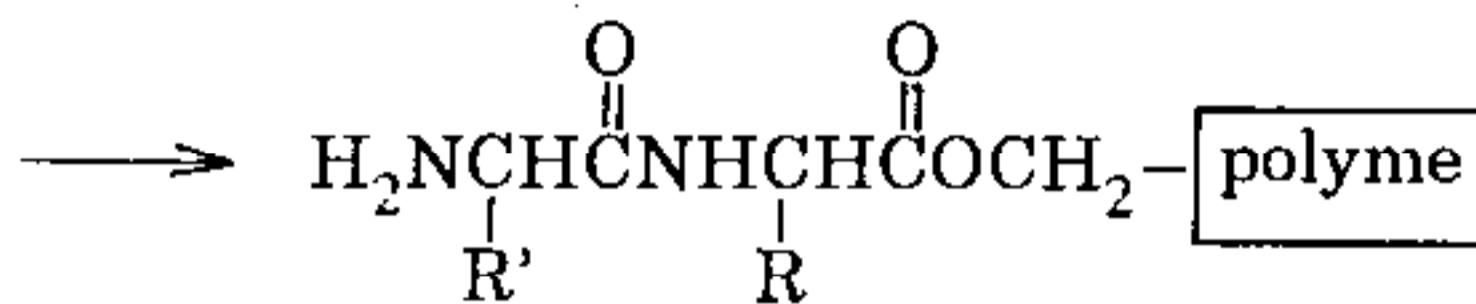
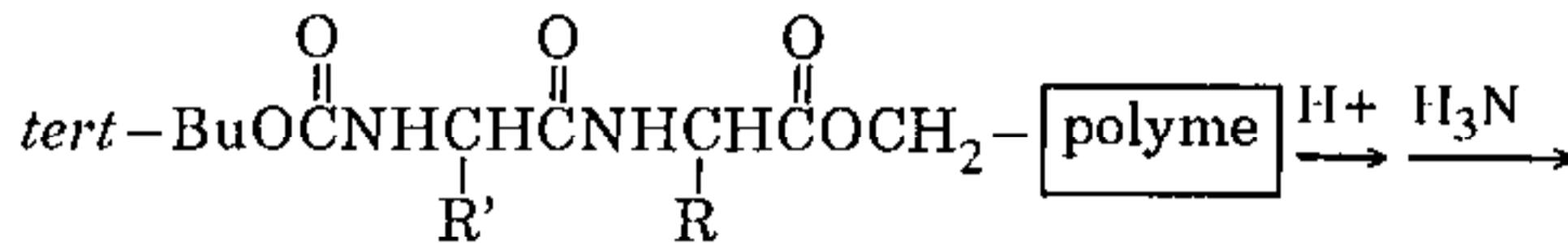
aminoaxit khóa N-amin

polyme khóa nhóm axit



dipeptit có polyme khóa *nhóm axit*

Lọc sản phẩm, rửa rồi tác dụng với axit khan để loại nhóm bảo vệ:



dipeptit khóa bằng polyme

Quá trình có thể lặp lại với aminoaxit thứ ba,.. để thu được mạch peptit dài hơn. Sản phẩm cuối cùng có nhóm polyme được tách ra bằng axit flohidric mà không ảnh hưởng tới liên kết peptit. Phương pháp tổng hợp tương rần này cho hiệu suất cao nên hiện nay thường dùng phương pháp tương rần này để tổng hợp protit.

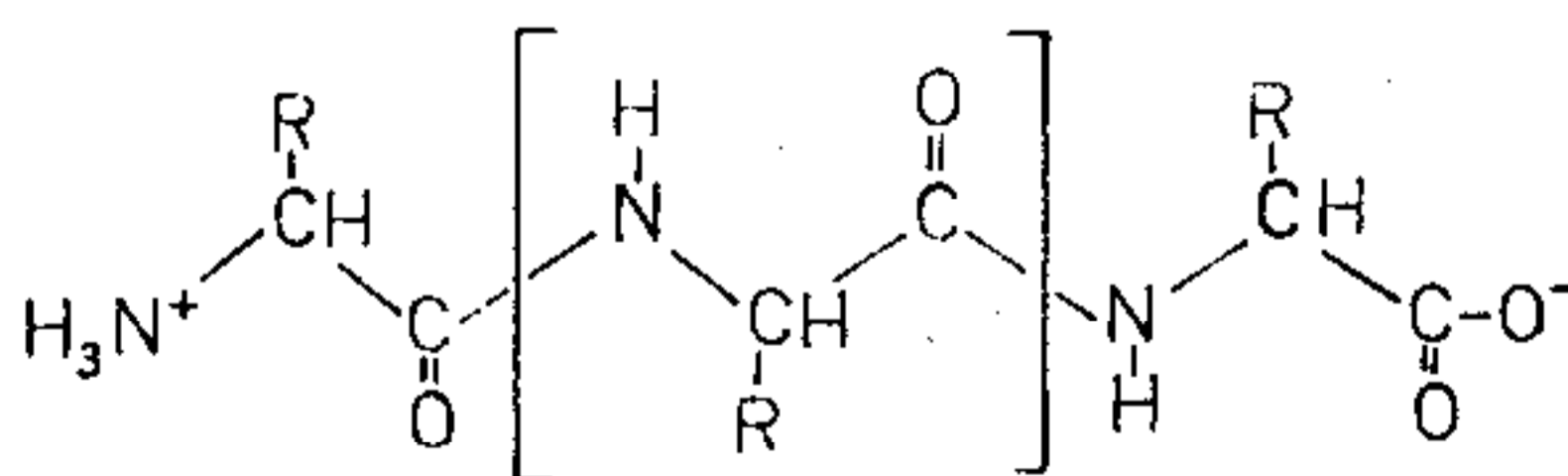
16.2.2. Cấu trúc của peptit

Peptit là sản phẩm trùng ngưng của các aminoaxit đặc trưng bằng nhóm liên kết amit -CO-NH- gọi là liên kết peptit.

Phụ thuộc vào số lượng aminoaxit có trong phân tử, người ta phân chia ra; dipeptit, tripeptit, tetrapeptit,... polypeptit.

Theo quy ước, một peptit có khối lượng phân tử trên 10.000 đã là một polypeptit nên peptit thường dùng để chỉ những hợp chất có từ 3 đến 10 aminoaxit.

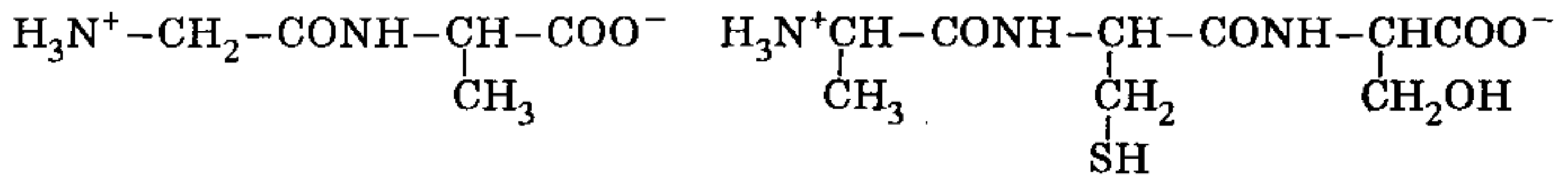
Một phân tử peptit có một đầu mạch là nhóm NH₃⁺ và một đầu là nhóm COO⁻. Theo quy ước, đầu mạch có nhóm NH₃⁺ được viết bên trái, còn đầu có nhóm COO⁻ được viết bên phải:



nhóm amino
cuối mạch (N-cuối mạch)

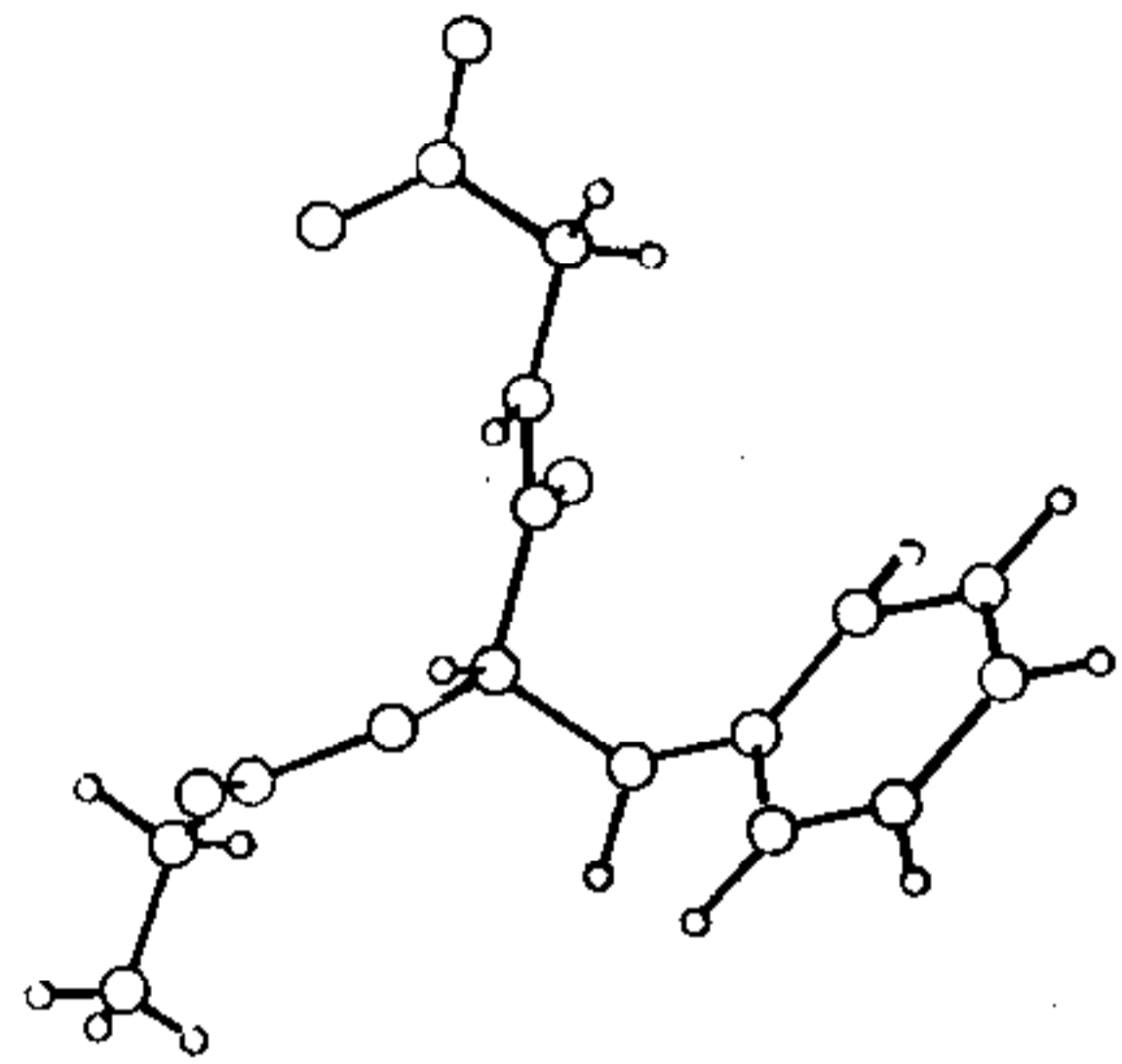
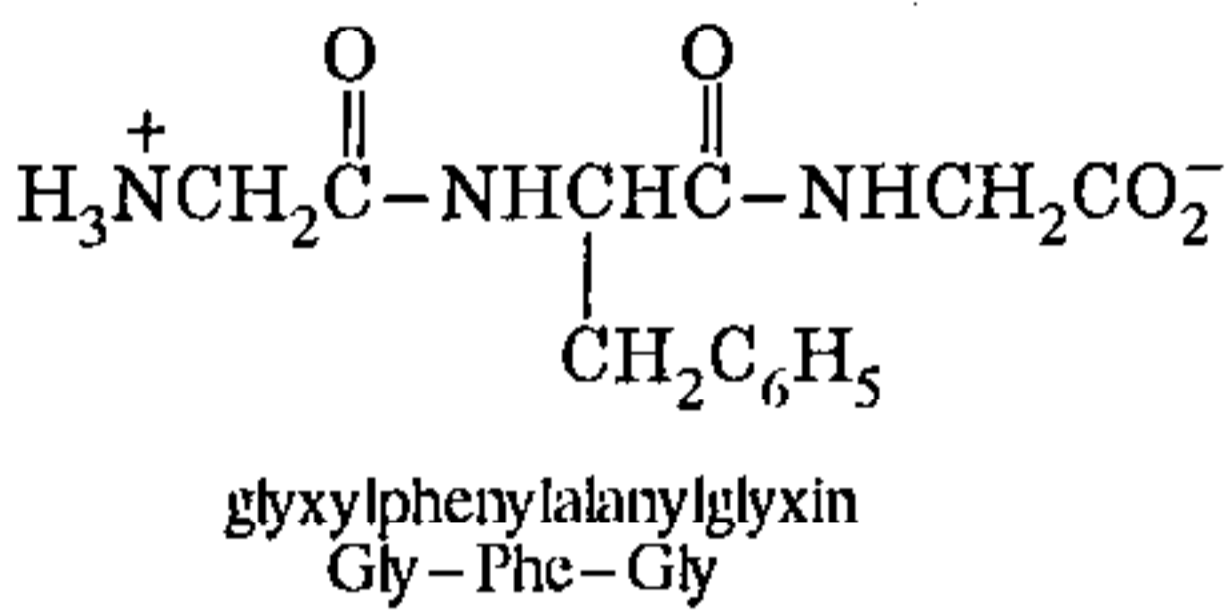
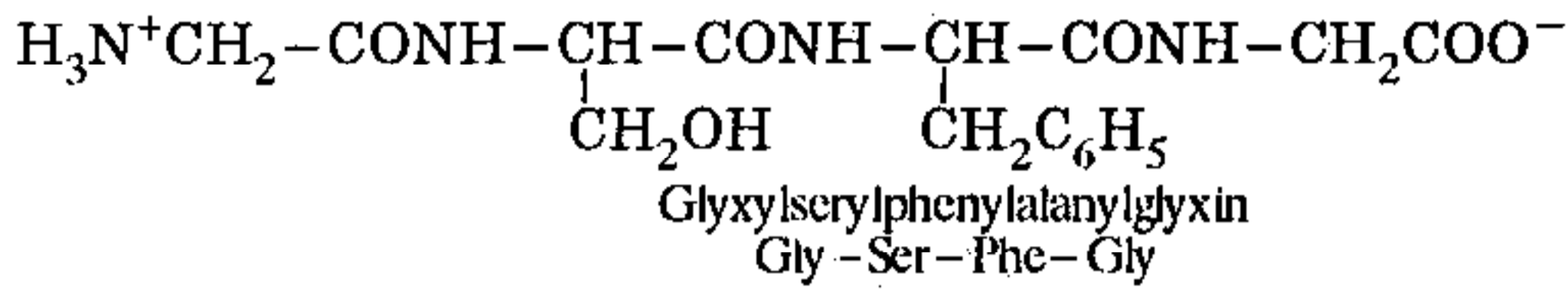
nhóm cacboxyl
cuối mạch (C-cuối mạch)

Tên gọi của các peptit được gọi theo tên các aminaxit với tiếp vĩ của aminoaxit đứng trước là "in" đổi thành "yl", còn aminoaxit cuối mạch được giữ nguyên tên:



glyxylalanin
H-Gly-Ala-OH
Gly-Ala

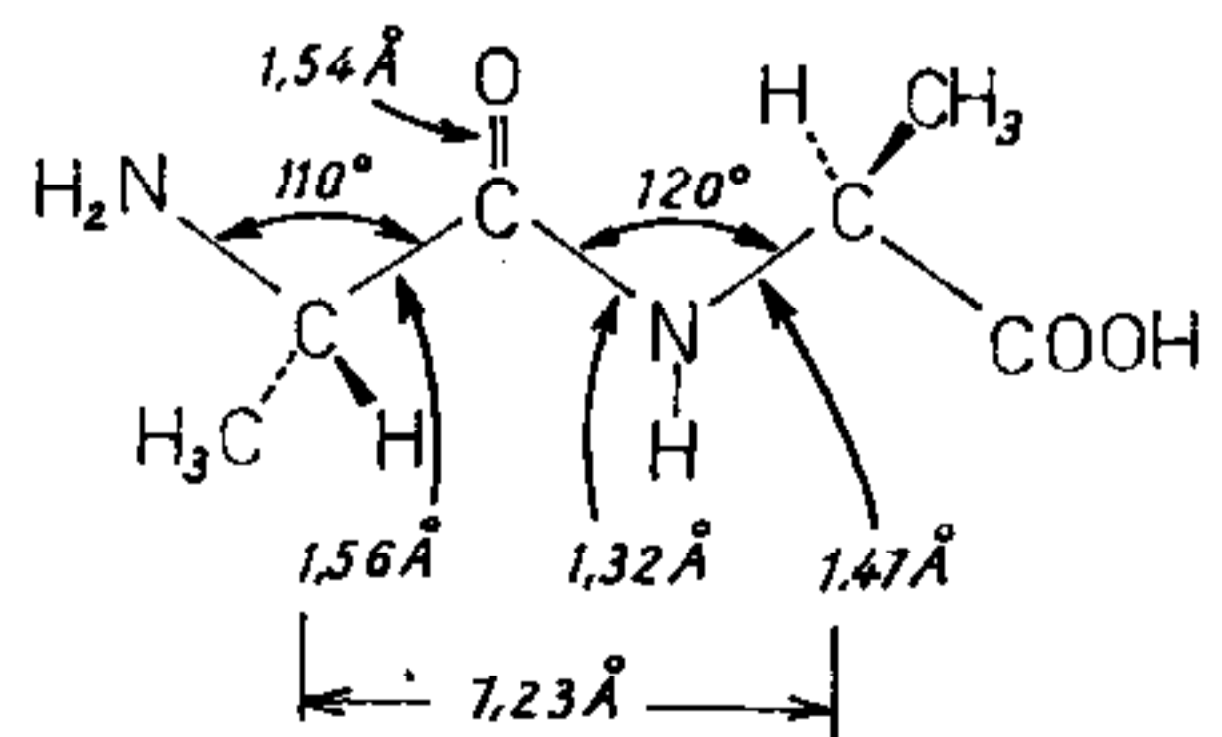
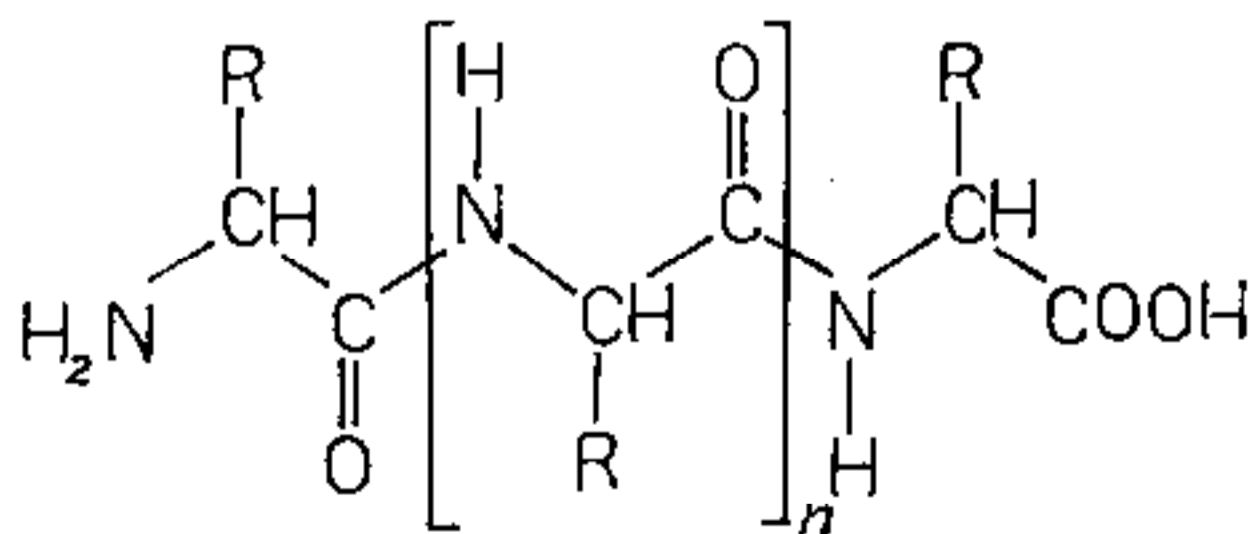
alanyl cysteiny lserin
H-Ala-Cys-Ser-OH
Ala-Cys-Ser



Hình 16.3. Cấu trúc lập thể của Gly-Phe-Gly.

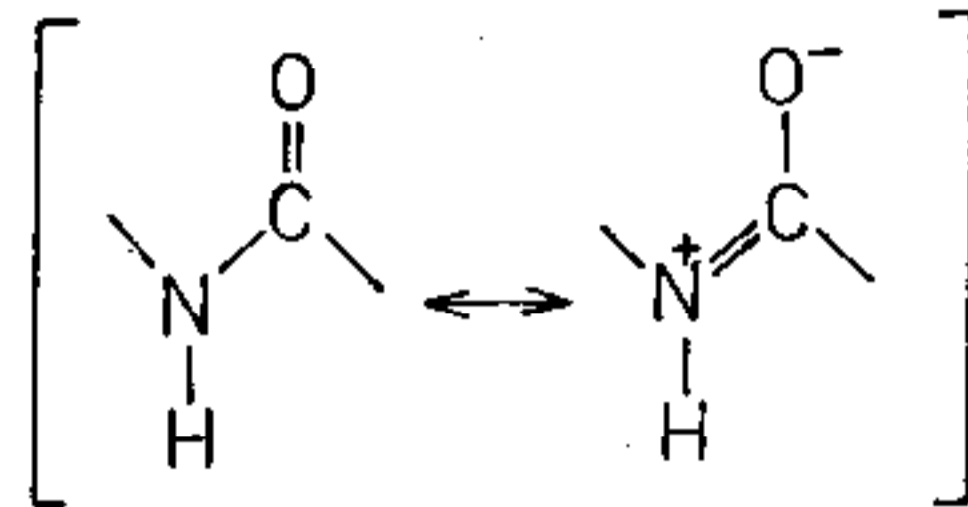
Theo quy ước, công thức của peptit, cũng như của protit, được dùng các chữ viết tắt của các aminoaxit theo thứ tự từ trái sang phải của công thức.

Sự nghiên cứu tia X cho thấy, nhóm amit có cấu trúc phẳng, nghĩa là cacbon cacbonyl, nitơ và bốn nguyên tử liên kết với nó đều nằm trong một mặt phẳng.



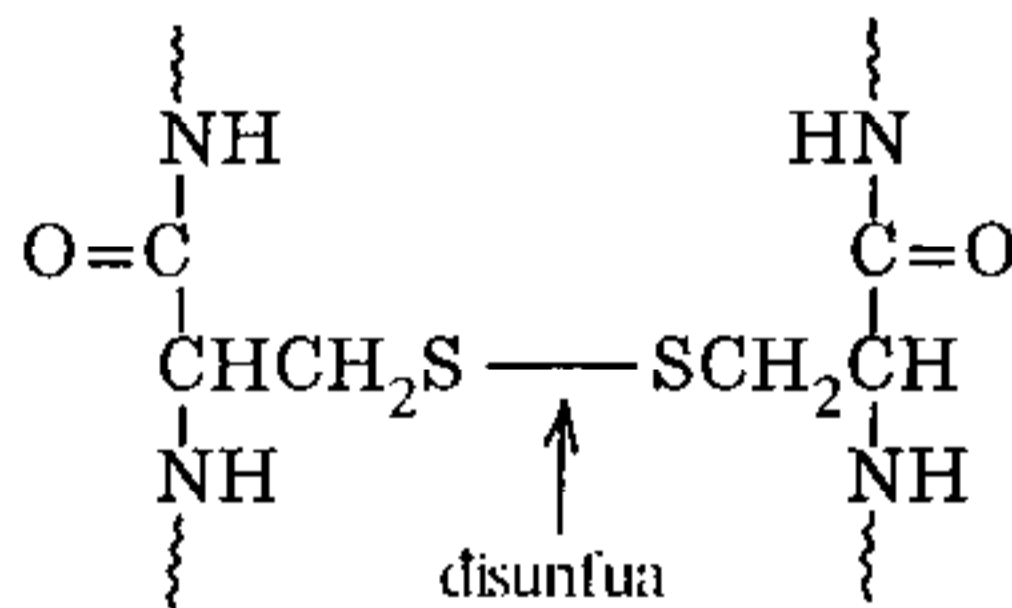
Chiều dài liên kết C-N là 1,32Å, ngắn hơn so với chiều dài C-N bình thường (1,47Å), chứng tỏ liên kết C-N trong nhóm amit có bản chất của liên kết đôi, khoảng 50%, do đó, góc của nitơ gần bằng góc của cacbon lai hóa sp^2

Do bản chất liên kết đôi của C-N nên có sự giải tỏa electron n của nitơ tới nhóm cacbonyl. Sự giải tỏa này đã làm giảm tính bazơ của nitơ và hạn chế sự quay của liên kết C-N:

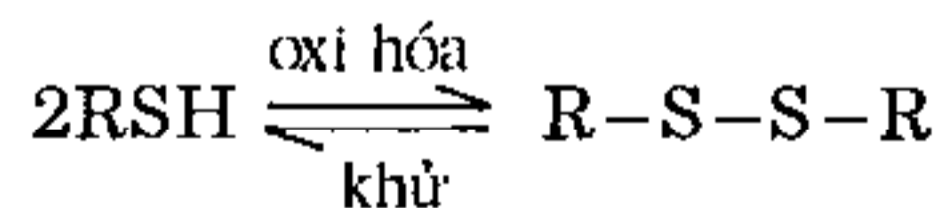


Sự quay hạn chế này có hiệu ứng quan trọng trong cấu trúc ba chiều của phân tử protit sau này.

Ngoài các liên kết có trong mạch peptit, còn có liên kết disunfua hình thành giữa hai đơn vị cystein:



tương tự như khi oxi hóa nhẹ thiol:



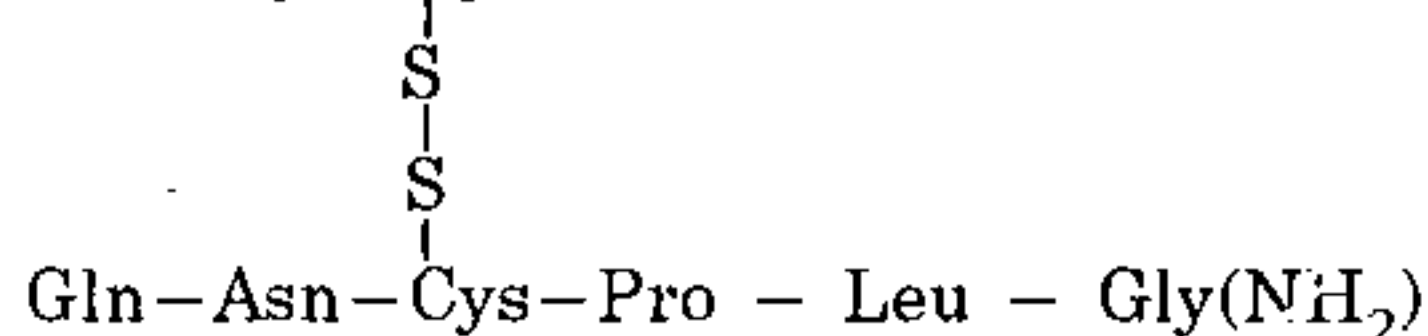
16.2.3. Tính chất của peptit

Các peptit đơn giản có những tính chất giống tính chất của aminoaxit. Đa số peptit tan trong nước, ngay khi chúng được tạo thành từ những aminoaxit khó tan, không tan trong rượu tuyệt đối. Các peptit cũng tồn tại ở dạng ion lưỡng cực, cũng là hợp chất lưỡng tính. Các peptit có khối lượng phân tử lớn thường có tính chất giống protit, thường chứa 30 đến 50 gốc aminoaxit.

• Các peptit quan trọng trong tự nhiên thường gặp là:

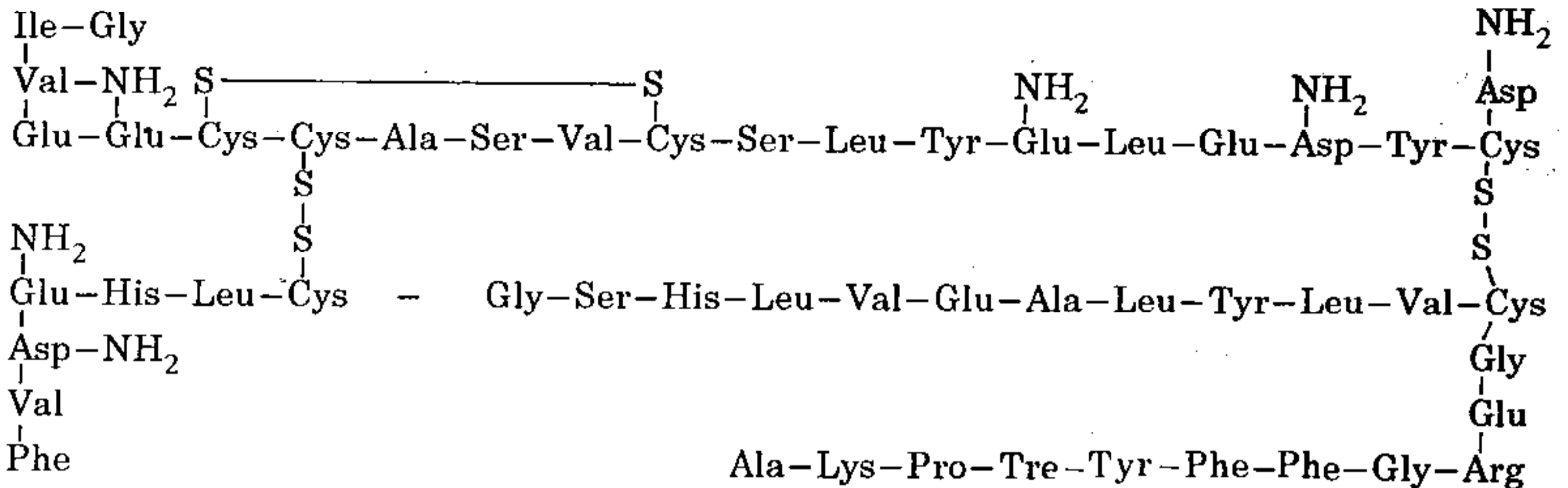
– Glutation: Glu-Cys-Gly

– Oxytoxin: Ile-Tyr-Cys

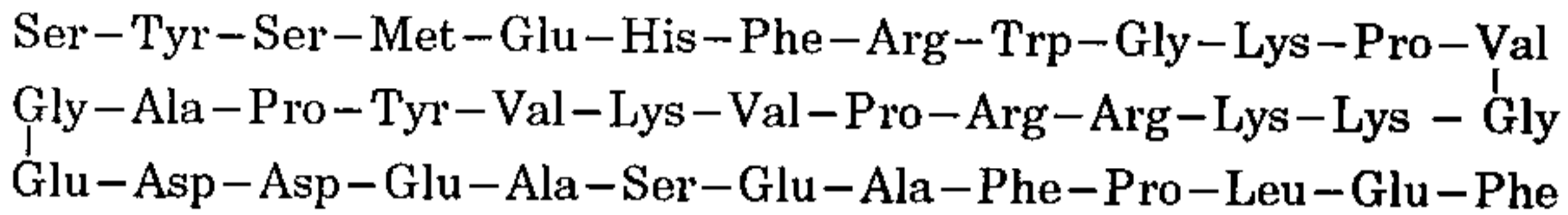


– Bradykinin: Arg–Pro–Pro–Gly–Phe–Ser–Pro–Phe–Arg

– Insulin:



– Corticotropin:



Các peptit trên chủ yếu là các hocmon trong cơ thể sinh vật.

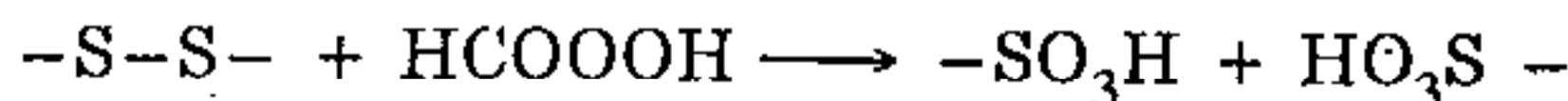
Tính chất của một số peptit

Peptit	$pK_1(\text{COOH})$	$pK_2(\text{NH}_2)$	pH_1 (đẳng điện)
Gly-Gly	3,14	8,25	5,7
Gly-Ala	3,15	8,23	5,6
Ala-Gly	3,17	8,18	5,68
Gly-Gly-Gly	3,23	8,09	5,66
Ala-Ala-Ala-Ala	3,42	7,94	5,68

16.2.4. Phương pháp xác định cấu trúc peptit

Để xác định cấu trúc của peptit hay protit, cần phải tiến hành qua nhiều giai đoạn phức tạp sau đây:

a) Giai đoạn đầu là phân cắt liên kết –S–S– bằng cách đun nóng peptit với axit peoxyfomic để chuyển nhóm disulfua –S–S– thành nhóm sunfonic –SO₃H:



b) Xác định tổng thành phần của peptit hay protit bằng cách thủy phân hoàn toàn peptit với HCl 6N ở 112°C trong 24–72 giờ. Sản phẩm thủy phân được phân tích bằng sắc ký khí hay bằng các phương pháp sắc ký khác.

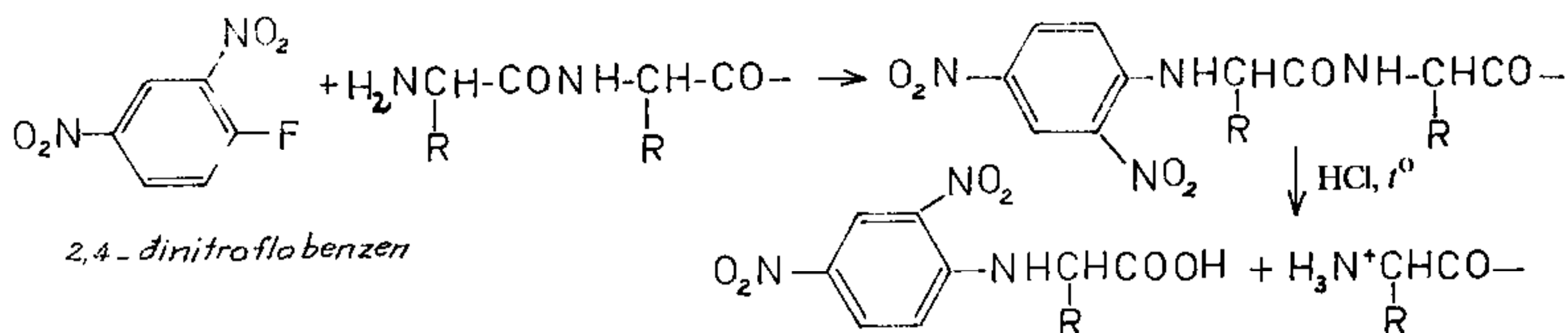
c) Có thể dùng phương pháp thủy phân các gốc cuối mạch hoặc N–cuối mạch hay C–cuối mạch.

• Phân tích nhóm amin cuối mạch bằng hai phương pháp:

– Phương pháp Sanger

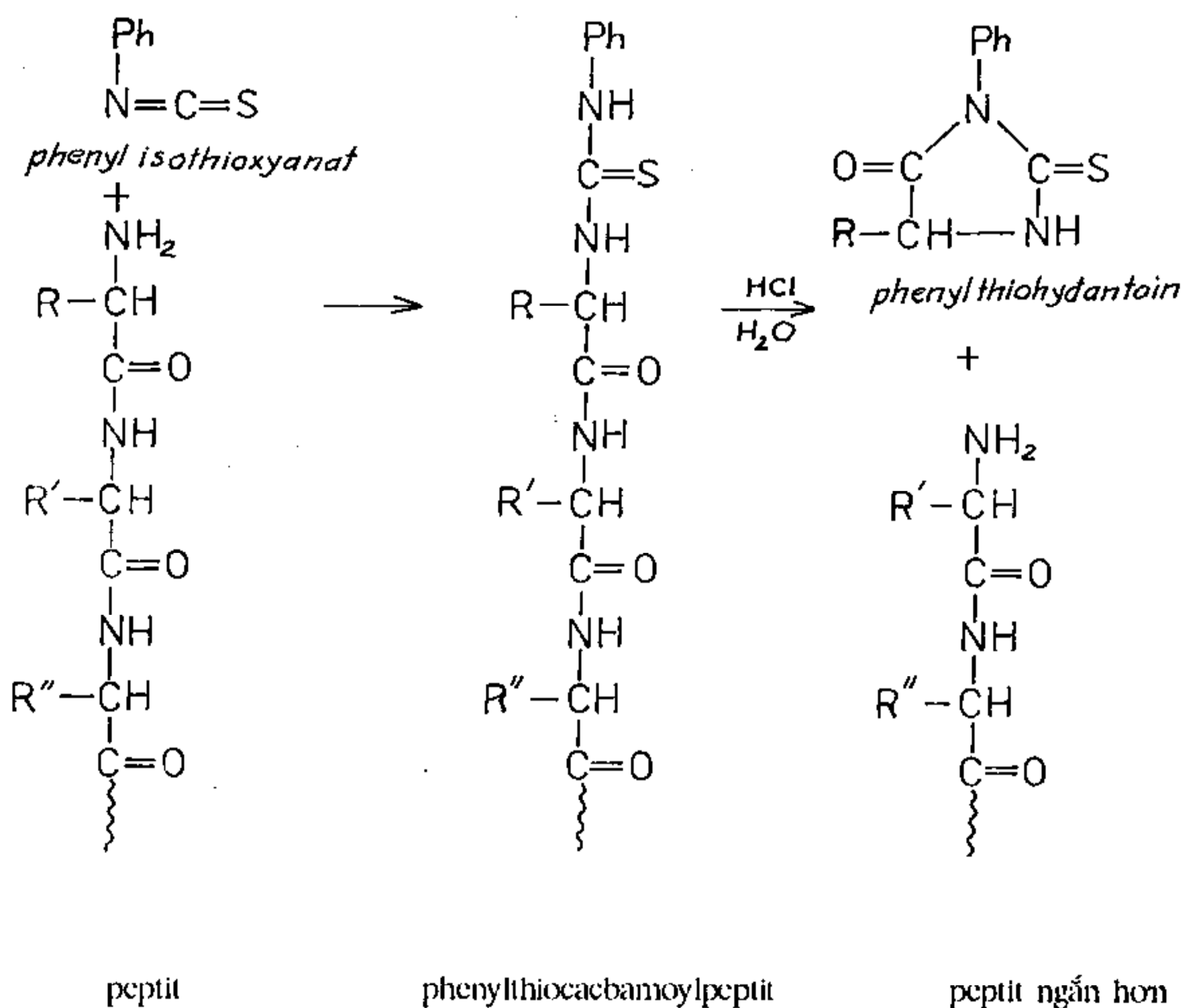
Cho aminoaxit tác dụng với dẫn xuất 2,4–dinitrophenyl (DNP), nhóm amin tự do

cuối mạch phản ứng với DNP, sau đó, thủy phân hoàn toàn peptit, tách dẫn xuất aminoaxit thế DNP để định phân:



– Phương pháp Edman

Cho nhóm amin cuối được thủy phân với clorua hidro trong dung môi hữu cơ (hay trong H₂O, HCl). Ở điều kiện này, liên kết amit vẫn bảo toàn, aminoaxit thế sẽ phân cắt ra ở dạng vòng phenylthiohidantoin và peptit mạch ngắn hơn. Tách lấy aminoaxit và định phân bằng sắc ký.

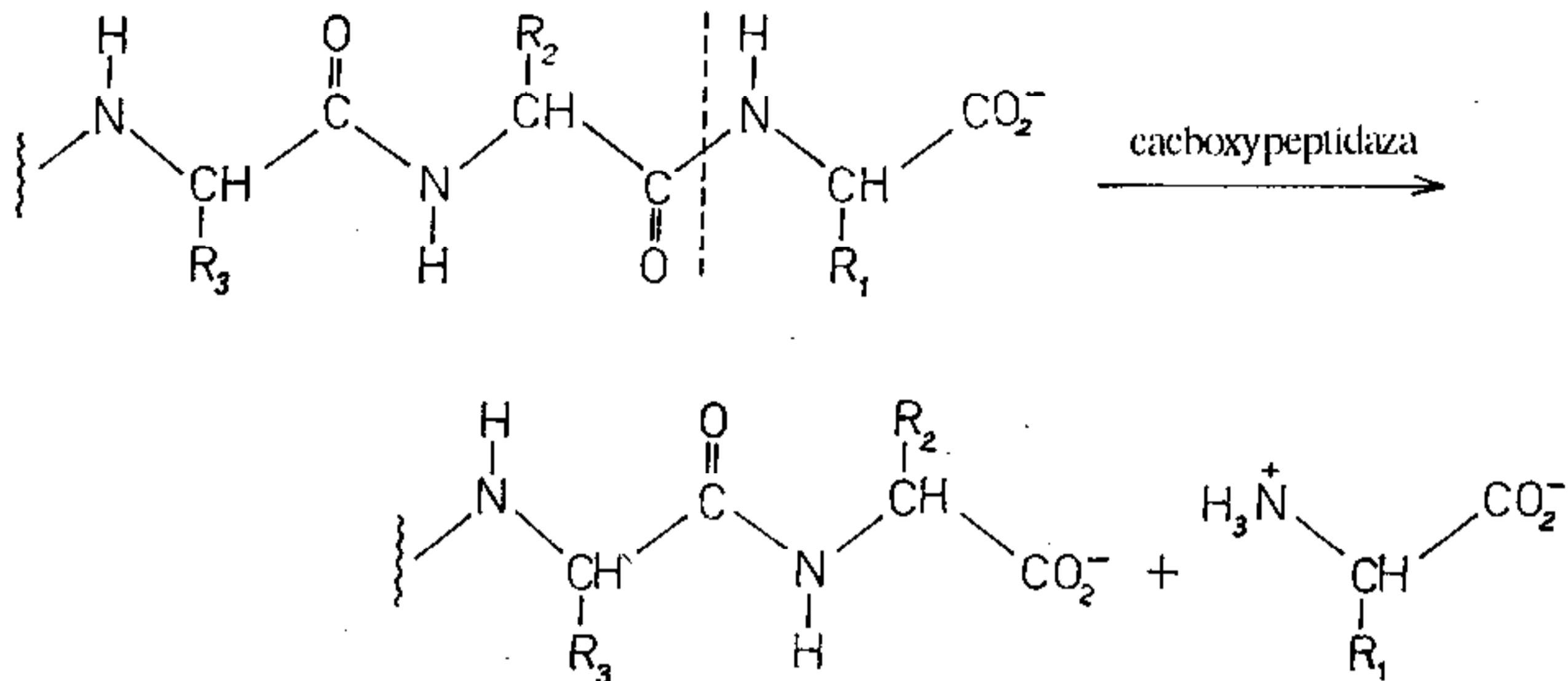


Phương pháp này đã phân tích được nhiều peptit như myoglobin có đến 60 aminoaxit.

• Phương pháp phân tích nhóm cuối C-cuối mạch:

Phương pháp này dựa trên phương pháp thủy phân bằng men cacboxypeptidaza, là

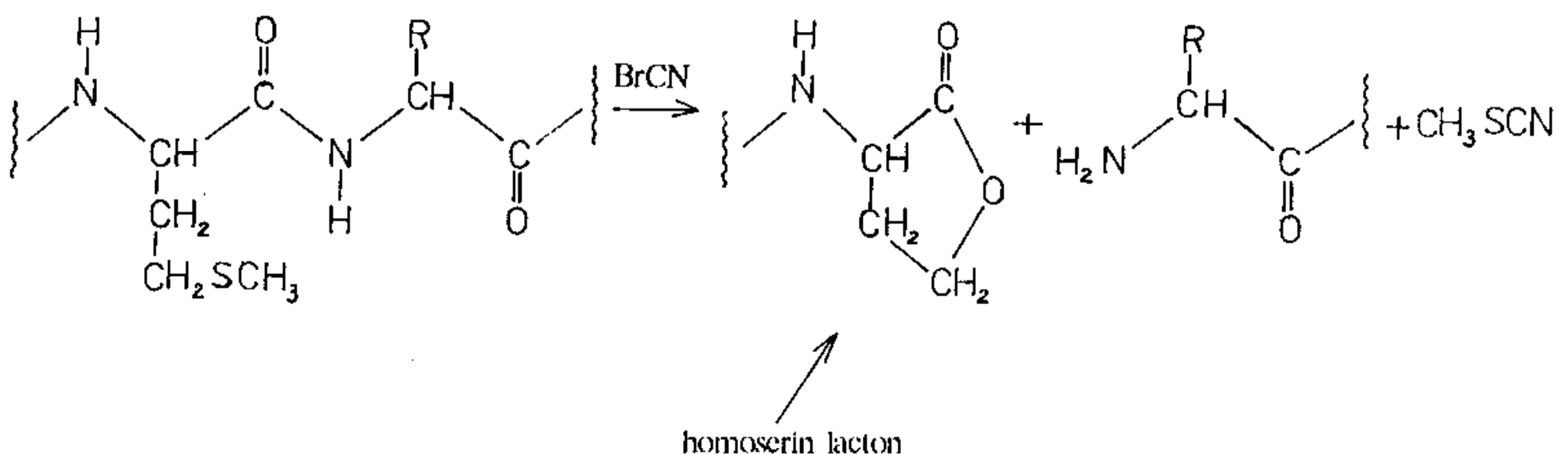
loại men xúc tác phân cắt chọn lọc liên kết amit của aminoaxit có nhóm COO^- tự do trong mạch peptit:



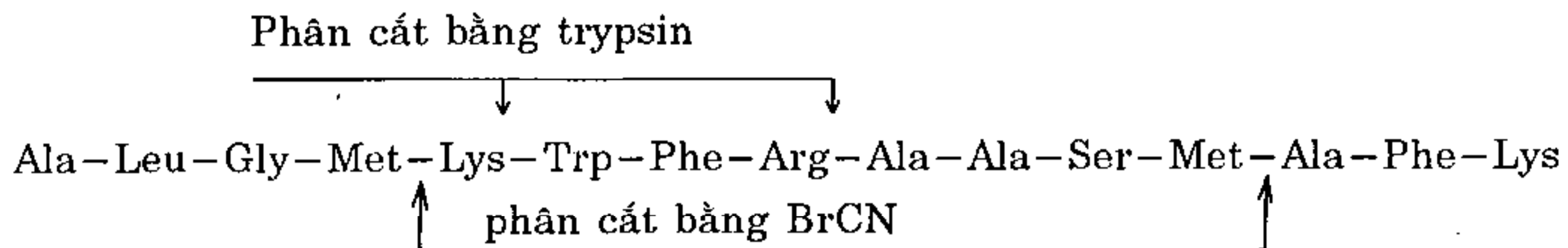
Peptit còn lại có mạch ngắn hơn, có nhóm COO^- cuối mạch lại tiếp tục cắt mạch như trên. Phương pháp này thường dùng cho peptit có 3 hay 4 đơn vị aminoaxit.

Phương pháp chung để phân đoạn mạch peptit là thủy phân bằng men. Các enzym thường gọi là proteaza, thủy phân chọn lọc các liên kết peptit. Chẳng hạn, enzym trypsin phân cắt liên kết khi nhóm cacboxyl là của lysin hay arginin, enzym chymotrypsin xúc tác thủy phân phenylalanin, tryptophan và tyrosin, còn enzym pepsin thủy phân kém chọn lọc hơn, cắt mạch có phenylalanin, tryptophan, tyrosin, leuxin, axit aspartic và glutamic (Trypsin, chymotrypsin là enzym trong ruột, pepsin là enzym trong dạ dày).

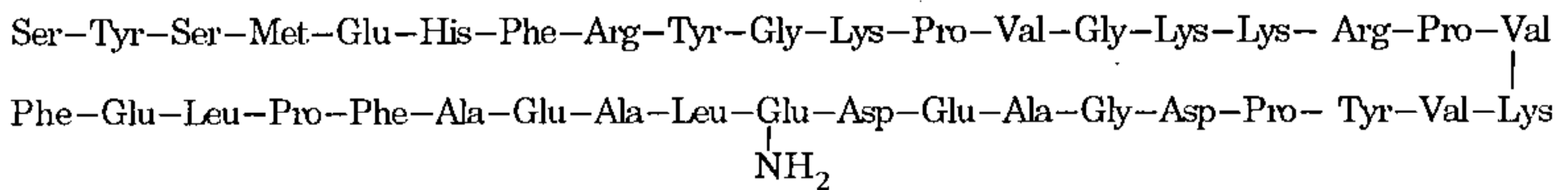
Phụ thuộc vào thành phần peptit, các enzym sẽ phân cắt cho những phân đoạn khác nhau. Một phương pháp khác là dùng BrCN (xyanobromua) phân cắt mạch chỉ ở nhóm cacbonyl của methionin và methionin ở cuối mạch tồn tại ở dạng lacton homoserin.



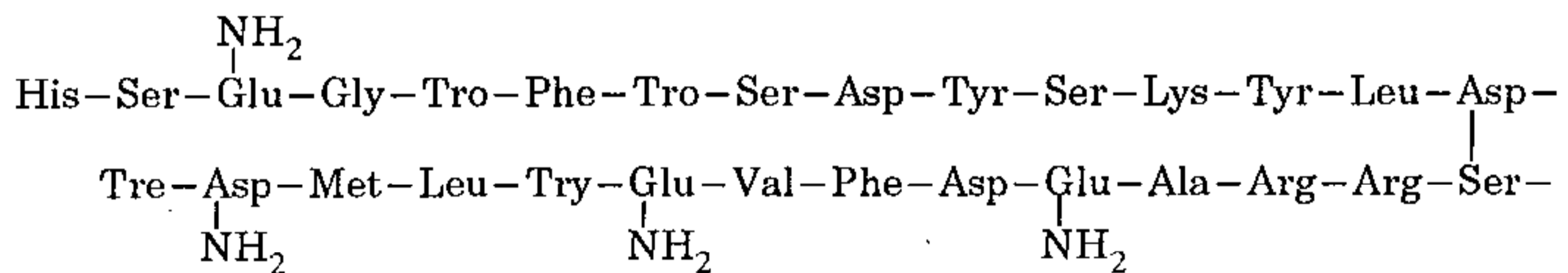
Đối với một mạch peptit, nếu dùng các xúc tác phân cắt mạch khác nhau sẽ thu được những phân đoạn khác nhau. Chẳng hạn phân cắt đoạn mạch sau:



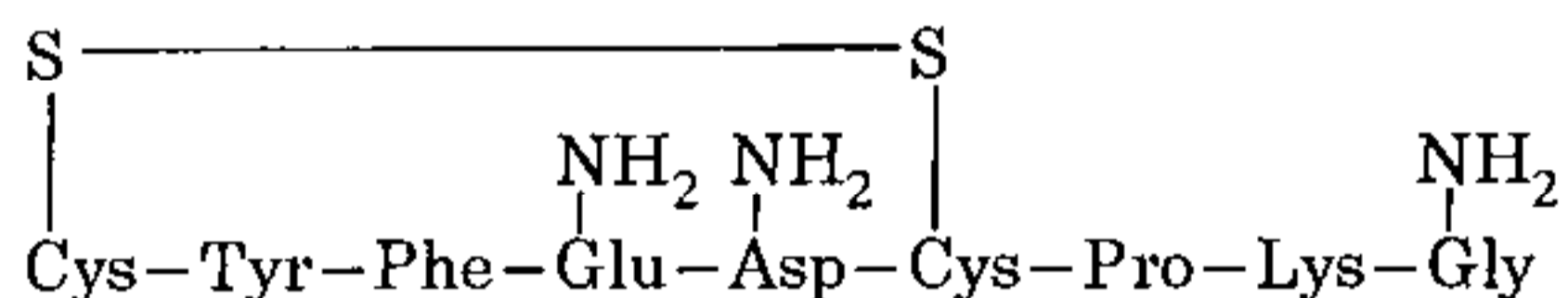
Bằng phương pháp này đã xác định thành phần của một số hoocmon như adrenokortiko:



và glucagon:



Cũng xác định được hoocmon của lợn là varoprexin:



và hoocmon của ngựa là hypertensin:



16.3. PROTIT

Protit là hợp chất cao phân tử sinh học, có trong cơ thể động vật và thực vật, chủ yếu là trong động vật. Thực vật tổng hợp protit từ CO₂ và H₂O bằng quang hợp cùng với các nguyên tố khác như N, P, S, Fe, Mg có trong muối tan của đất, còn cơ thể động vật có thể tự tổng hợp được một số aminoaxit, gọi là aminoaxit thế, còn đại đa số aminoaxit là đưa từ ngoài vào cơ thể, từ đó có thể tổng hợp ra protit.

Khi thủy phân đến cùng sẽ tạo thành các α -aminoaxit, thường protit có khối lượng phân tử khoảng 10⁴ đến 10⁷.

16.3.1. Phân loại protit

Protit được chia ra làm hai loại chính: protein và proteit:

1. Protein

Protein là loại protit đơn giản, cấu trúc chỉ từ những α -aminoaxit khác nhau. Protein bao gồm hai loại chủ yếu:

a) Protein tan trong nước: thường kết tủa khi đun nóng, khó kết tủa trong dung dịch muối.

Anbumin có trong lòng trắng trứng, mô bắp thịt, sữa. Anbumin chứa trong sữa cùng

Bảng 16.4. Thành phần aminoaxit của một số protit
(g aminoaxit/100g protit)

Protit	glyxin	alanin	valin	leuxin	isoleuxin	cystein và cystin	methionin	phenyl alanin	prolin	serin	treonin	tyrosin	tryptophan	axit aspartic	axit glutamic	arginin	lysin	histidin	Tổng số
tơ tằm	43,6	29,7	3,6	0,91	1,1	-	-	3,36	0,74	16,2	1,6	12,8	0	2,76	2,16	1,1	0,68	0,36	120,6
len keratin	65,3	4,14	4,64	11,3	-	11,9	0,7	3,65	9,5	10,01	6,42	4,65	1,8	7,2	14,1	10,4	2,76	1,1	110,8
collagen	27,2	9,5	3,4	3,4	1,8	-	0,8	2,5	15,1	3,37	2,28	1,0	-	6,3	11,3	8,50	4,47	0,74	101,7
salimin (protamin)	2,95	1,12	3,14	0	1,64	-	-	-	5,80	9,1	-	-	-	-	-	85,2	-	-	108,9
histon (gà)	5,07	6,9	3,22	5,21	20,5	-	-	4,08	4,04	4,71	4,80	3,30	-	5,71	4,30	17,4	10,23	2,69	102,2
ribonucleaza	1,3	-	7,3	-	3,1	7,11	4,43	3,6	3,6	12,0	9,0	7,93	-	14,2	13,0	5,16	10,4	4,22	106,3
albumin (trứng)	3,05	6,72	7,05	9,2	7,0	1,86	5,2	7,66	3,6	8,15	4,03	3,68	1,20	9,30	16,50	5,72	6,30	2,35	108,6
β -lactoglobulin	1,50	7,07	5,67	15,48	5,88	3,39	3,21	3,86	5,27	4,07	5,15	3,69	1,92	11,46	19,10	2,88	11,30	1,60	112,5
α -kasein	2,26	3,81	6,3	7,9	6,4	0,43	2,5	4,6	7,57	6,3	4,9	8,1	1,6	8,4	22,5	4,3	8,9	2,9	109,7
hemoglobulin (ngựa)	5,60	7,40	9,10	15,40	-	1,01	1,0	7,70	3,90	5,80	4,36	3,03	1,70	10,60	8,50	3,65	8,51	8,71	106,0
albumin huyết thanh (người)	1,60	-	7,70	11,0	1,70	6,30	1,30	7,80	5,10	3,34	4,60	4,70	0,2	8,95	17,0	6,20	12,30	3,50	103,3
fibrinogen	5,60	3,70	4,10	7,10	4,80	2,70	2,60	4,60	5,70	7,0	6,10	5,50	3,30	13,10	14,50	7,80	9,20	2,50	110,0
γ -globulin	4,2	-	9,7	9,3	2,7	3,1	1,1	4,6	8,1	11,4	8,4	6,8	2,9	8,8	11,8	4,8	8,1	2,5	108,3
edestin	-	4,31	6,5	7,5	4,7	1,43	2,4	5,45	1,25	6,30	3,85	4,34	1,48	12,0	20,7	16,7	2,4	2,5	106,8
insulin (bò)	4,3	4,5	7,8	13,2	2,8	12,5	-	8,1	2,5	5,2	2,1	13,0	-	6,8	18,6	3,1	2,5	4,9	113,6
hormon AKT	8,0	-	3,4	7,8	3,1	7,2	1,9	4,0	8,2	6,0	3,2	2,4	-	6,7	15,6	8,7	5,0	1,3	92,5
tiroglobulin (bò)	3,7	7,4	1,45	12,80	-	3,60	1,30	6,68	-	10,8	-	3,12	2,08	-	-	12,72	3,42	2,23	71,3
hormon tăng trưởng	3,8	-	3,9	12,1	4,0	2,5	2,9	7,9	3,4	5,7	6,1	5,2	0,84	9,0	13,0	9,1	7,1	2,65	99,2

với protit khác gọi là casein, bột nổi lên khi đun sôi sữa chủ yếu là anbumin.

Anbumin trung tính, tương đối khó kết tủa trong dung dịch muối, vón lại khi đun nóng.

b) Protein không tan trong nước, có tính axit hoặc bazơ yếu, không tan trong dung dịch muối. Loại này có vài nhóm sau:

- Globulin không tan trong nước, là axit yếu, tan trong dung dịch muối loãng, kết tủa trong dung dịch muối đặc hơn. Globulin có trong protit của lòng đỏ trứng, trong máu, cơ bắp thịt, thường là chất đầu để hình thành protit thực vật.

- Histon là protit có tính bazơ, có trong hồng cầu, trong các nucleoproteit leucocit.

- Protamin có tính bazơ mạnh, không chứa S, có trong cá nhà táng được coi là chất protit đơn giản nhất trong protit, cho muối kết tinh.

- Prolamin có trong ngũ cốc, tan trong rượu 80%. Chất tiêu biểu là glyadin, là thành phần chính của gluten. Gluten (protit dính, tách được khi lọc tinh bột) là hỗn hợp protit, ưu tiên có glyadin tan trong rượu còn các protit khác không tan trong rượu.

- Keratin có trong tóc, sừng, có chứa nhiều S.

- Collagen có trong cơ bắp, xương,...

2. Proteit

Proteit là loại protit phức tạp, ngoài thành phần protein còn có các thành phần khác gọi là phi protein.

- Photphoproteit: Photphoproteit là proteit chứa axit photphoric, có tính axit. Chất phổ biến là casein có trong sữa, vitelin có trong lòng đỏ trứng.

- Nucleoproteit có trong nhân tế bào, khi thủy phân cho protein và axit nucleic.

- Chromoproteit là proteit bao gồm protein và chất có màu, chẳng hạn như hemoglobin.

- Glucoproteit có nhiều trong tuyến thận, gan, khi thủy phân cho protein và các chất đường olygo-hay polysaccarit.

- Lipoproteit khi thủy phân cho protein và chất béo.

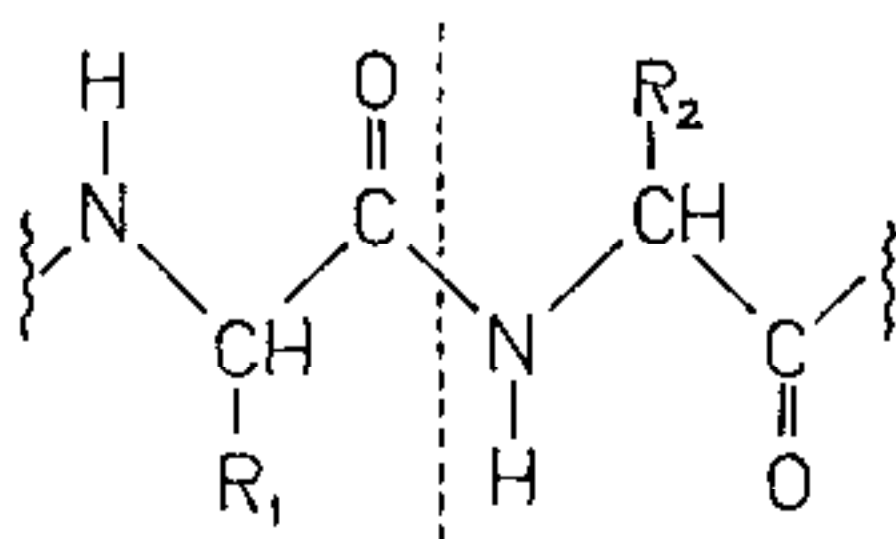
Về mặt cấu trúc, protit được chia ra làm hai loại: protit dạng sợi và protit dạng hạt cầu.

16.3.2. Cấu trúc của protit

Cấu trúc của protit rất phức tạp, nhất là các proteit, song về cơ bản gồm các loại khác nhau phụ thuộc vào mạch phân tử và tương tác giữa các phân tử.

1. Cấu trúc bậc nhất

Protit là một chuỗi aminoaxit kết hợp với nhau bằng liên kết peptit tạo nên một chuỗi mạch dài polypeptit gọi là cấu trúc bậc nhất.



Cấu trúc bậc nhất được thiết lập bằng phương pháp phân tích nhóm cuối.

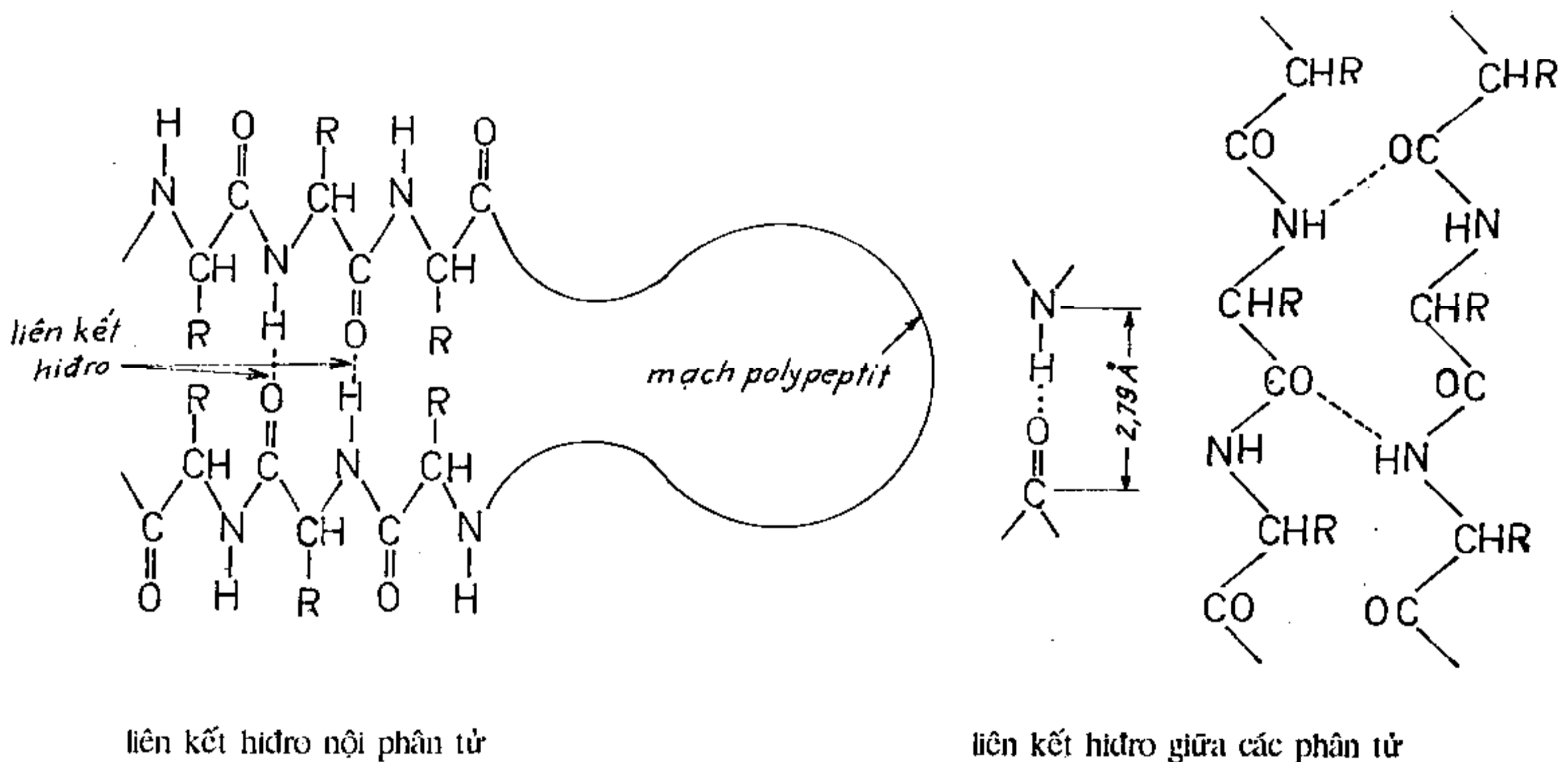
Trong mạch peptit, ngoài liên kết bình thường trong mạch còn có liên kết sunfua giữa các phần của mạch, gọi là liên kết sunfua nội phân tử, thường là giữa hai gốc cystein trong cùng mạch.

2. Cấu trúc bậc hai

Tính cứng của mạch peptit do hạn chế khả năng quay của liên kết như trên đã nói, ngoài ra cấu trúc ba chiều của phân tử peptit còn do hai nhân tố khác: liên kết giữa các mạch và tương tác van der Waals hay tương tác Coulomb.

Liên kết giữa các mạch là liên kết disunfua giữa hai mạch, chẳng hạn giữa hai đơn vị cystein của hai mạch như trong insulin ở trên, đã hạn chế sự quay của phân tử.

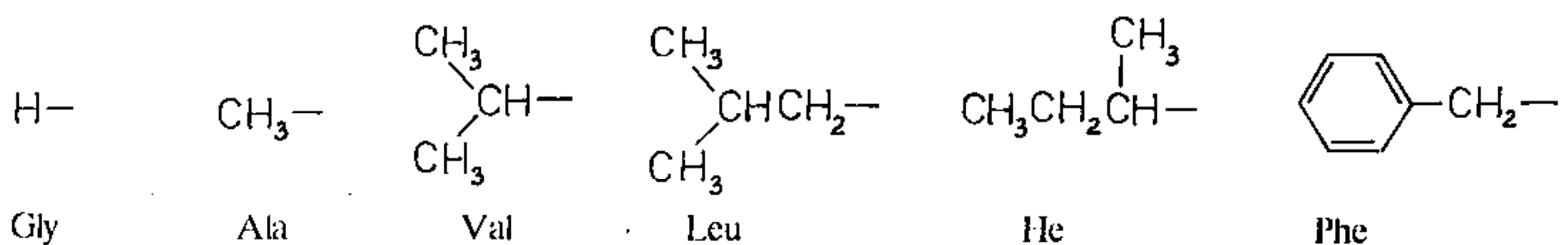
Liên kết hidro giữa hai phân tử hay trong nội bộ phân tử do mạch peptit có chứa nhóm CO và NH. Liên kết hidro giữa oxi của CO với H của NH.

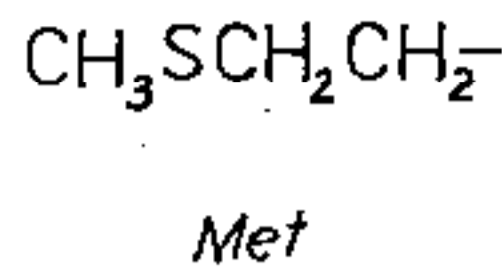
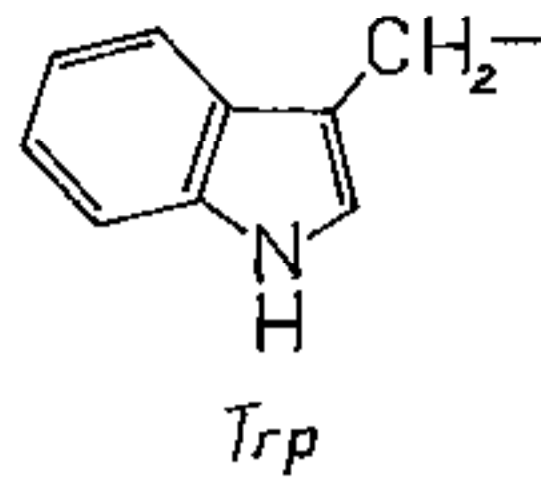


Liên kết sunfua và hidro làm cho peptit có cấu dạng gọi là cấu trúc bậc hai (có tài liệu gộp cấu trúc bậc một và hai thành cấu trúc chung bậc nhất).

Nhân tố khác cũng quan trọng là bản chất phân cực và không phân cực của những nhóm thế làm cho bộ khung peptit trở thành phân cực hay háo nước (hidrophin) hoặc không phân cực hay kỵ nước (hidrophob). Các nhóm hidrophin có chứa điện tích âm hoặc điện tích dương.

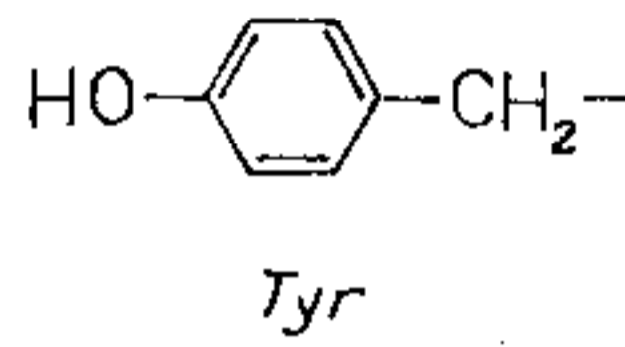
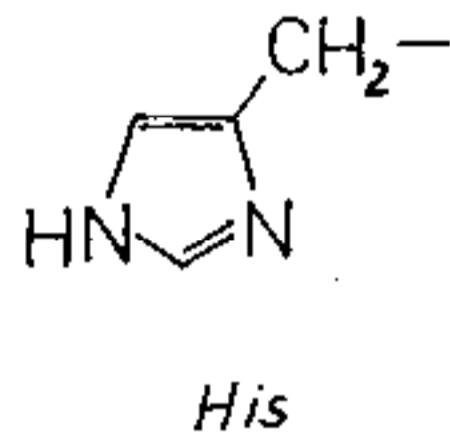
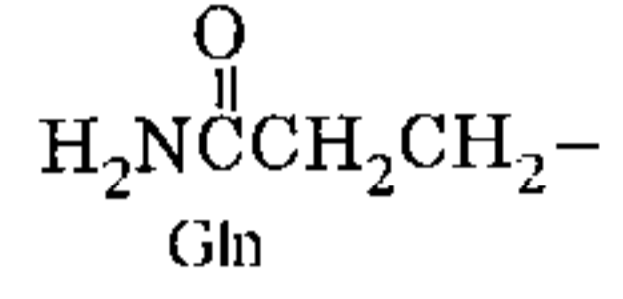
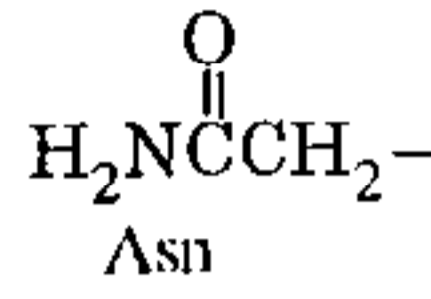
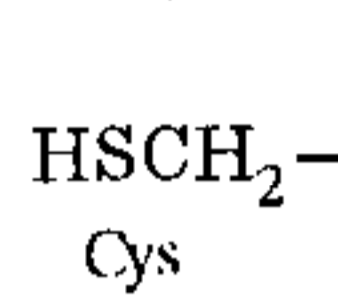
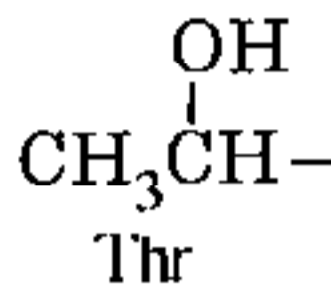
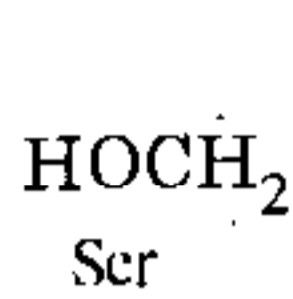
- Các nhóm không phân cực (hidrophob):



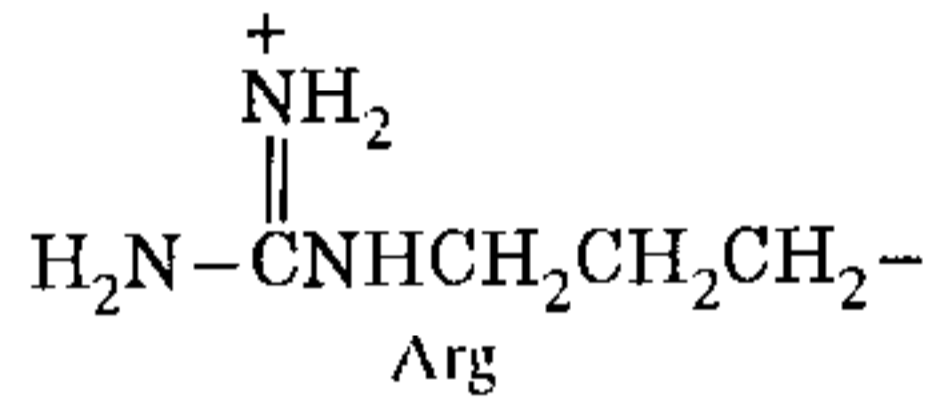
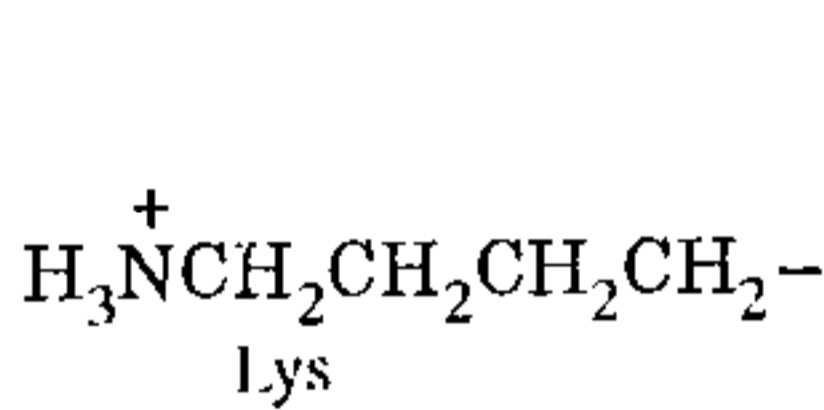


• Các nhóm phân cực (hidrophin)

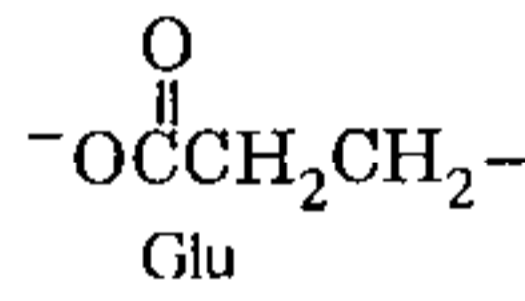
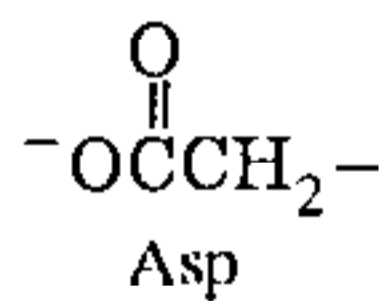
– Nhóm trung tính



– Nhóm điện tích dương:

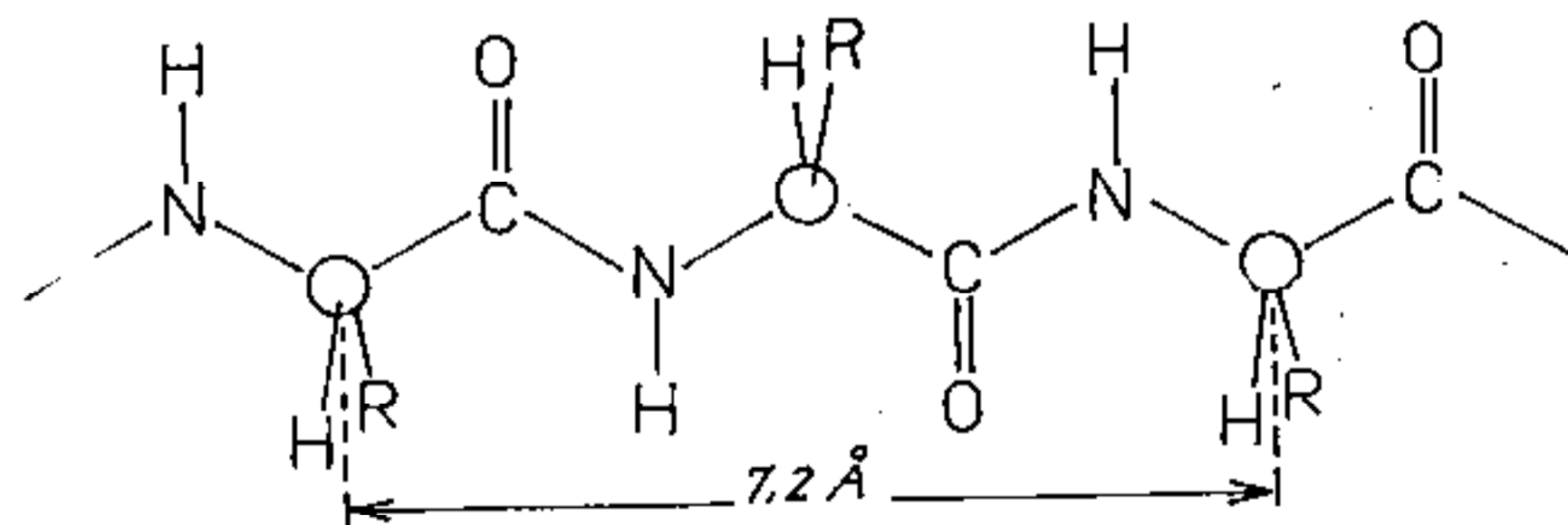


– Nhóm điện tích âm:



Hiệu ứng tổ hợp của các tương tác nhỏ của aminoaxit khác nhau và với mạch nhánh khác nhau là nhân tố đảm bảo cho sự tồn tại của cấu dạng phân tử peptit. Cấu trúc phân tử do ảnh hưởng của các tương tác hút và đẩy electron đưa phân tử peptit tới cấu dạng bậc ba.

Cấu trúc bậc hai có mạch hình thành tấm phẳng với liên kết hidro giữa các mạch và mạch có thể gù thẳng tạo nên hình zicac với chu kỳ đồng nhất (hay chu kỳ lặp lại) là 7,2Å

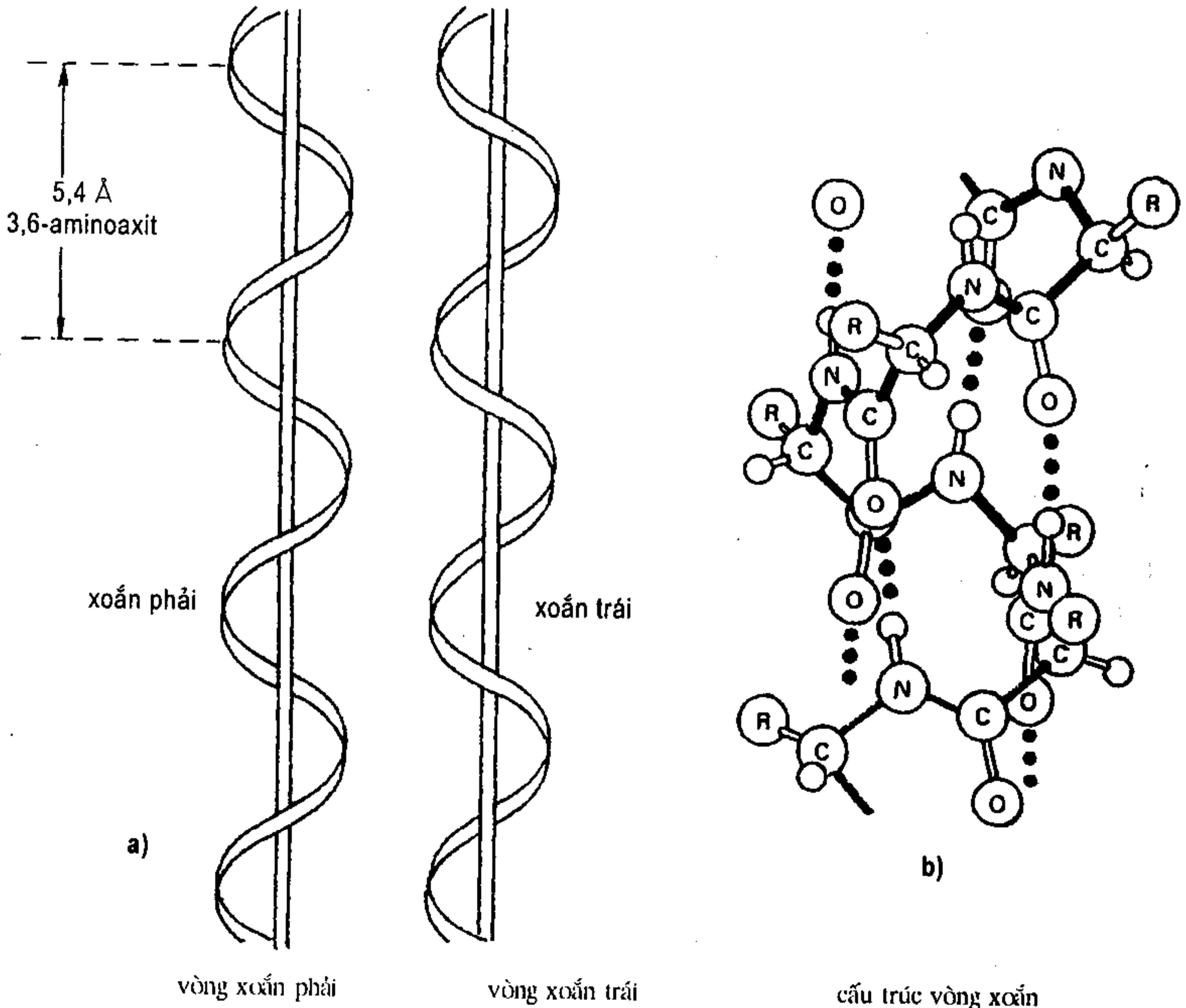


song do có mạch nhánh nên thực tế cấu trúc phẳng trên không thực hiện được, trừ trường hợp polyglyxin, mà có một phần bị gấp lại làm cho khoảng cách của chu kỳ đồng nhất nhỏ hơn $7,2\text{Å}$, tạo nên bộ khung gấp và có liên kết hidro giữa các mạch. Cấu trúc này gọi là cấu trúc β hay cách sắp xếp β , chẳng hạn như cấu trúc của tơ tằm với chu kỳ đồng nhất là $7,0\text{Å}$. Điều này có thể hiểu được vì các nhóm thế trong tơ tằm nhỏ, chỉ gồm 46% gốc glyxin, 38% alanin và serin, đều có mạch nhánh là CH_3 và CH_2OH .

3. Cấu trúc bậc ba và cao hơn

Do tương tác của các nhóm thế hay mạch nhánh, do có tương tác đẩy và hút electron, cấu hình của phân tử protit thích hợp là cấu trúc bậc ba. Cấu trúc bậc ba này rất phụ thuộc vào từng loại protit: protit dạng sợi hay protit dạng hạt cầu.

Như sợi tơ tằm trên, cấu trúc β cũng thuộc loại cấu trúc bậc ba, còn những protit khác mà các mạch nhánh lớn, mạch protit có uốn lại thành vòng xoắn, gọi là vòng xoắn α . Liên kết hidro ở đây là liên kết giữa các phần khác nhau trong cùng một mạch phân tử.



Hình 16.4. Giản đồ và cấu trúc vòng xoắn α .

Vòng xoắn α là quay phải và mỗi vòng chứa 3,6 gốc aminoaxit với chu kỳ đồng nhất là 5,4Å, tạo nên từ các gốc *D*- hay *L*-aminoaxit khác nhau (không phải là *D*, *L*), song trong tự nhiên tồn tại vòng bền hơn là từ *L*-aminoaxit. Trong vòng xoắn, tất cả các gốc aminoaxit đều bảo toàn cấu hình.

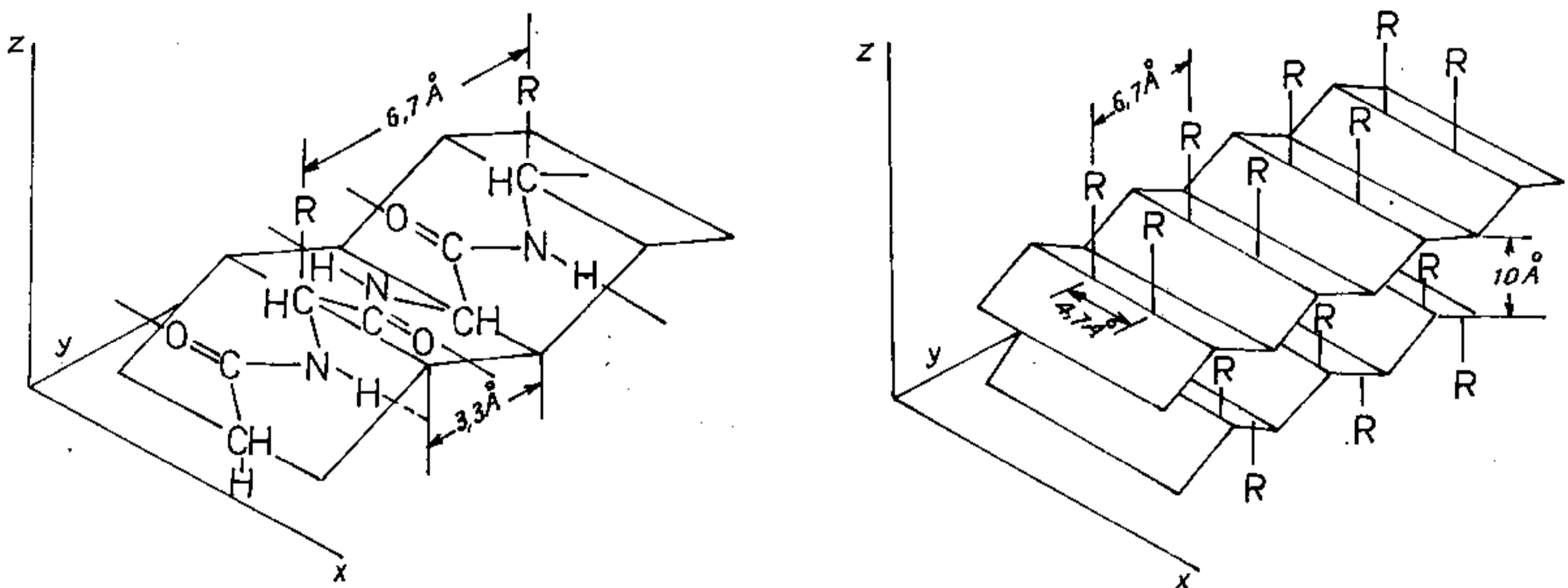
Tính bền của vòng α phụ thuộc vào bản chất và cách sắp xếp của các mạch nhánh trong mạch. Chẳng hạn, polyalanin có mạch nhánh nhỏ nên có cấu trúc α bền, trong khi đó polylyzin thì không chỉ do nhóm thế lớn, mà còn phụ thuộc vào *pH*. Ở *pH* = 7, các nhóm NH_2 trong mạch nhánh đều proton hóa. Sự đẩy tĩnh điện giữa các nhóm làm giảm tính điều hòa của vòng xoắn và giảm lực tương tác nên polylyzin tạo vòng xoắn ngẫu nhiên. Ở *pH* = 12, các nhóm amino không chứa điện tích, peptit lại tạo thành vòng xoắn tức thời. Tương tự như polyglutamic có cấu dạng xoắn ngẫu nhiên ở *pH* = 7 còn tạo vòng xoắn α ở *pH* = 2.

Polyprolin là protit có vòng năm cạnh, không có khả năng quay liên kết C-N, nitơ trong vòng không có hidro nên không có liên kết hidro, do đó, polyprolin có mạch polypeptit với vòng xoắn α bị phá vỡ và hình thành chỗ uốn nút, hướng tới sự sắp xếp β và cản trở sự hình thành vòng xoắn α .

Trường hợp protit keratin có cấu dạng xoắn α với chu kỳ đồng nhất là 5,1Å, là cấu trúc bậc ba, song các vòng α có thể tự nó xoắn lại tạo thành một siêu xoắn (superhelix), trong đó mỗi vòng có 35 vòng của vòng xoắn α .

Nhiều protit khác, các vòng xoắn α sắp xếp thành mặt phẳng song song giữa vòng này với vòng kia với liên kết hidro giữa các vòng xoắn. Có thể gộp những cấu dạng này thuộc loại cấu trúc bậc bốn.

Dạng α -keratin có thể chuyển thành dạng β -keratin, trong đó các vòng xoắn không xoắn lại mà duỗi thẳng ra, tạo nên cấu trúc gấp dạng β , liên kết hidro của mạch xoắn bị phá vỡ và thay vào đó bằng liên kết hidro giữa các mạch phân tử. Mạch bây giờ có chu kỳ đồng nhất là 6,4Å, ngắn hơn sợi tơ tằm do mạch nhánh lớn.



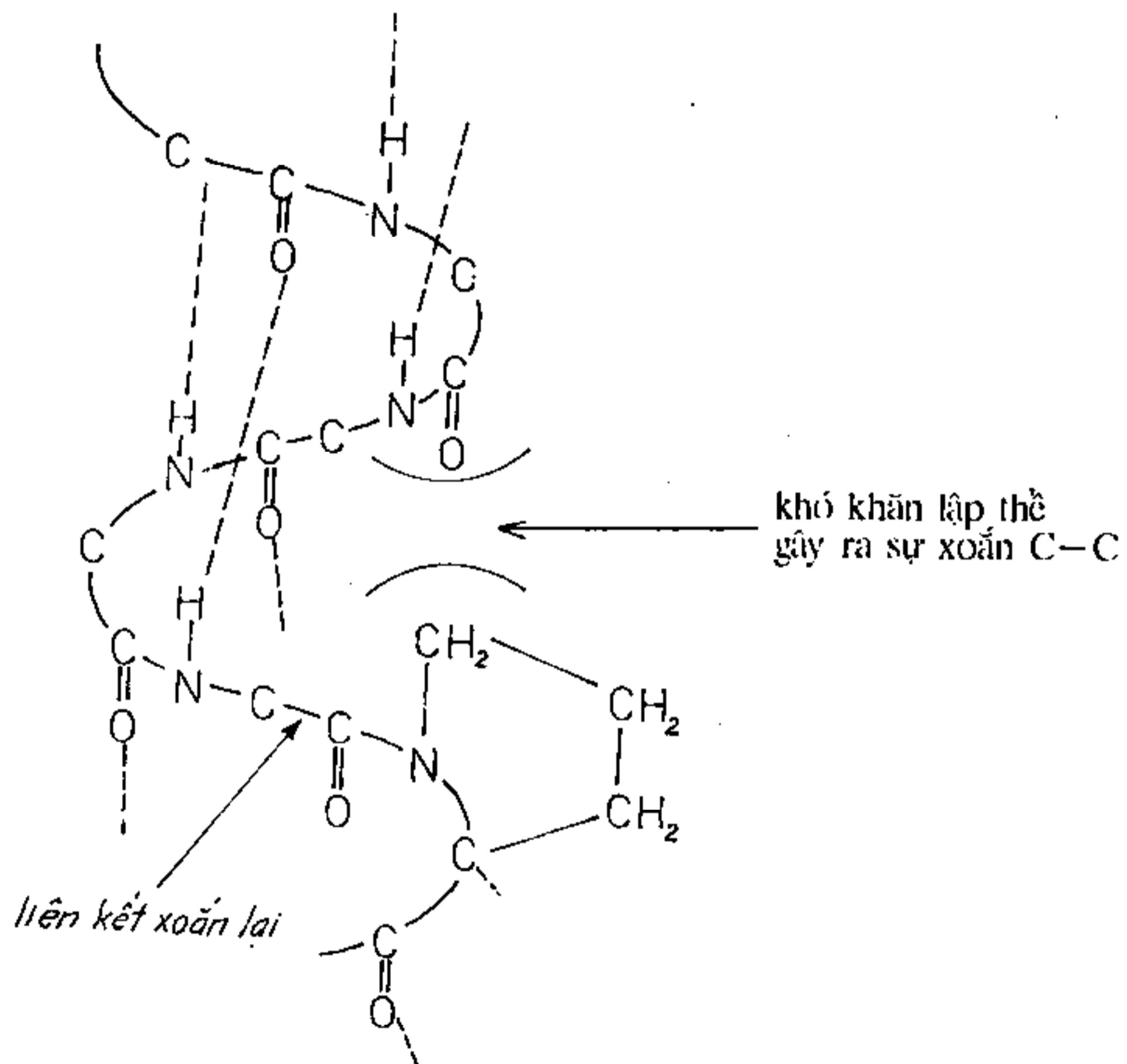
mạch polypeptit duỗi

sự sắp xếp mạch thành tấm

Hình 16.5. Cấu trúc dạng β .

Protit có cấu trúc sợi thường có hai cấu trúc: dạng β và vòng xoắn α . Đối với protit dạng hạt cầu, dạng hạt cầu thường tồn tại ở dạng tan trong chất lỏng bảo vệ hay trong cấu trúc màng gian bào. Tính ổn định hình học cũng phụ thuộc vào tất cả những lực như đã nói trên. Protein hạt cầu trong môi trường nước của chất tế bào, các phân tử tự có xu hướng đưa các nhóm không phân cực hướng vào bên trong của cấu trúc, ở đó, các nhóm hút nhau bằng lực van der Waals, còn các nhóm phân cực hướng ra bề mặt của phân tử, ở đó, chúng có thể tạo được liên kết hydro với phân tử dung môi và thích hợp cho tính tan. Cấu trúc xoắn hay đặc của hạt là do liên kết hydro của liên kết amit nội phân tử trong khối phân tử.

Thực tế, cấu trúc phân tử protit có thể là điều hòa, hay có một phần là dạng xoắn α và một phần là xoắn ngẫu nhiên, có trường hợp khác, mạch có thể ở dạng β hay kiểu tấm gấp.



Hình 16.6. Cấu trúc một đoạn mạch peptit.

16.3.3. Tính chất của protit

1. Tính chất lưỡng tính

Protit cũng là hợp chất lưỡng tính, có điểm đẳng điện đặc trưng cho từng loại protit. Nói chung, điểm đẳng điện của protit nằm trong vùng axit $pH = 4,6 \div 6,3$. Đặc tính của protit là tính chất của dung dịch đệm.

2. Phản ứng màu

Protit cũng có phản ứng màu tương tự như aminoaxit, như phản ứng biuret, milon, xangtoproteit, ninhidrin.

3. Tính tan

Tính tan của protit thay đổi phụ thuộc vào khối lượng phân tử, trật tự kết hợp giữa các phân tử, tương tác giữa các phân tử, nhất là sự hình thành liên kết hidro và disunfua.

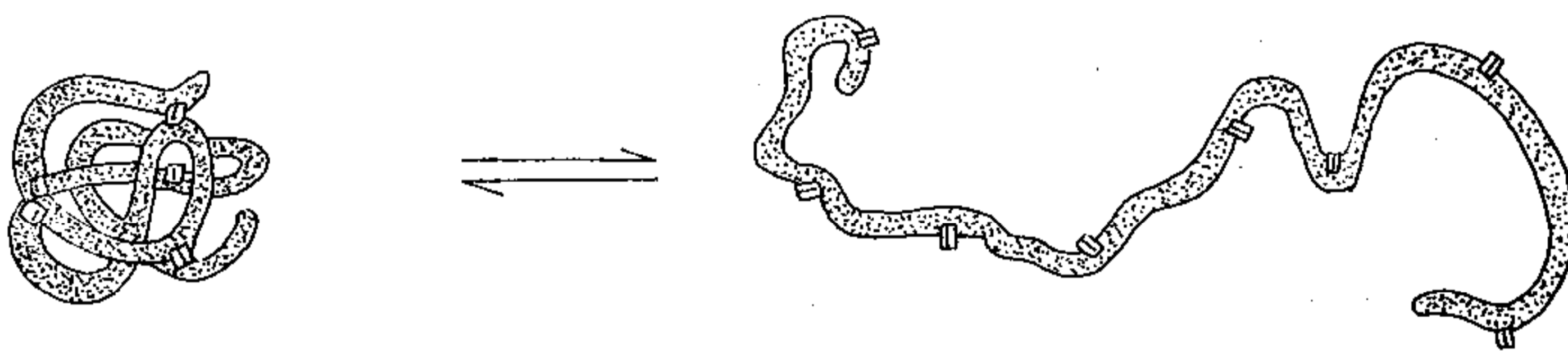
Ngoài ra tính tan của protit còn phụ thuộc vào pH của môi trường, ở pH đẳng điện, tính tan cực tiểu. Tính tan của protit do khả năng solvat hóa của protit với dung môi, nên khi có tác nhân có khả năng tranh giành dung môi với protit thì tính tan của protit giảm.

4. Sự biến tính của protit

Tính chất của protit thay đổi dưới tác động của các tác nhân bên ngoài như nhiệt độ, ánh sáng, tác nhân cơ học,... gọi là sự biến tính protit. Quá trình biến tính đã gây ra sự thay đổi cấu trúc của phân tử protit, làm thay đổi liên kết, chẳng hạn như phân cắt liên kết $-S-S-$ giữa các phân tử hay trong nội bộ phân tử, hoặc làm thay đổi liên kết hidro nội và ngoại phân tử.

Sự biến tính có thể là quá trình thuận nghịch hay không thuận nghịch.

Dưới những tác nhân biến tính làm cho phân tử không quay trở lại cấu trúc ban đầu gọi là sự biến tính không thuận nghịch, chẳng hạn, như khi đun nóng anbumin ở dạng hạt cầu sẽ thay đổi thành dạng duỗi thẳng.



Sự biến tính không thuận nghịch cũng làm giảm tính tan, thường cho sản phẩm kết tủa. Quá trình biến tính mà sản phẩm có thể trở lại cấu trúc ban đầu khi không có tác động của tác nhân biến tính gọi là quá trình biến tính thuận nghịch. Quá trình ngược này gọi là sự tái biến tính (renaturation). Nói chung, quá trình này chỉ làm thay đổi cấu trúc do tương tác giữa các phân tử, còn cấu trúc ba chiều bậc nhất không thay đổi. Quá trình này thường xảy ra dưới điều kiện của sinh học.

5. Sự kết tủa protit

Sự kết tủa của protit xảy ra khi đun nóng hoặc khi có muối kim loại nặng như Fe,

Cu, Hg, Pb. Các tác nhân này thường làm thay đổi lớp vỏ hydrat hóa và lớp vỏ điện tích. Quá trình kết tủa bằng nhiệt là quá trình bất thuận nghịch, còn là quá trình thuận nghịch khi dùng muối trung tính như Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, và là quá trình bất thuận nghịch khi dùng muối kim loại nặng.

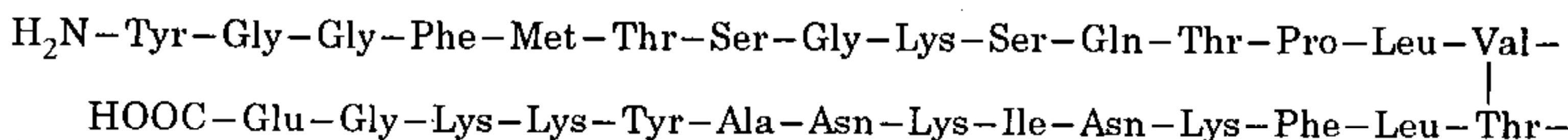
Bảng 16.5. Tính chất của một số protit

Protit	M	Dạng	pH_1	Nguồn	Chức năng
Insulin	6.000	tổ hợp trong dung dịch	5,4	tuyến dạ dày	điều hòa đường trong máu
Ribonucleoza	13.000	–	7,8	–	thủy phân axit ribonucleic
Lizoxim	14.600	dạng bầu dục ít đuôi thẳng	10,7	lòng trắng trứng	phá hủy thành tế bào vi khuẩn thủy phân liên kết β -1,4-glucozit
Chymotrypsin	25.000	tổ hợp trong dung dịch	8,5	tuyến dạ dày	thủy phân este liên kết peptit
Hemoglobin	66.700	gần như dạng hạt cầu	6,7	hồng huyết cầu	chuyên oxi vào các mô
Katala	250.000	dạng khối	–	gan, thận	phá hủy H_2O_2
Phibrogenin	330.000	dạng đuôi dài	6,8	plasma của máu	đông tụ máu

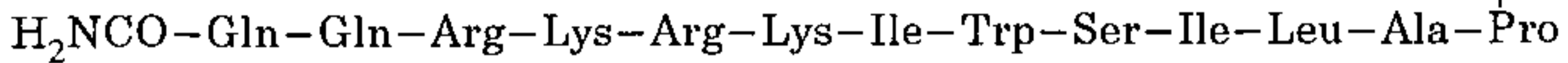
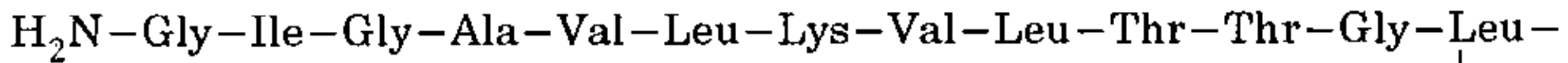
6. Hoạt tính sinh lý

Protein cũng như polypeptit có vai trò rất quan trọng và rất đa dạng trong sự sống của sinh vật. Để đơn giản và vắn tắt, có thể nói vai trò chủ yếu của protein là vai trò cấu trúc hóa. Chẳng hạn, α -keratin là cấu tử cấu trúc nên tóc, da, lông, móng. Collagen là nguyên liệu cấu thành các mô liên kết như xương, sụn, gân. Fibroin là tơ của các mạng nhện và của kén. Bộ khung cứng của côn trùng là thành phần của sclerotin. Cơ bắp cũng gồm hai loại protein cấu trúc quan trọng là: miosin là thành phần tĩnh tại và actin là thành phần co giãn. Protein có vai trò điều hòa sinh học rất đa dạng. Các cacboxypeptidaza, pepsin, trypsin, enzym xúc tác cho quá trình thủy phân mạch polypeptit. Hemoglobin và moyoglobin là chất vận chuyển, làm chức năng mang oxi trong dòng máu tới các cơ bắp. Xytochrom C và xytochrom P-450 cũng có chức năng vận chuyển, là chất mang electron vào chu trình photpho hóa – oxi hóa.

Một số protein là nguồn dự trữ. Ovalbumin có bản chất làm nguồn thức ăn trong lòng trắng trứng. Cazein có vai trò quan trọng trong sữa. Một số protein làm vai trò của hooomon như insulin điều hòa quá trình trao đổi chất của glucozo, β -endorphin, giống như morphin, gây ra sự đau tự nhiên cho cơ thể.



Một polypeptit khác là mellitin có 26 aminoaxit:

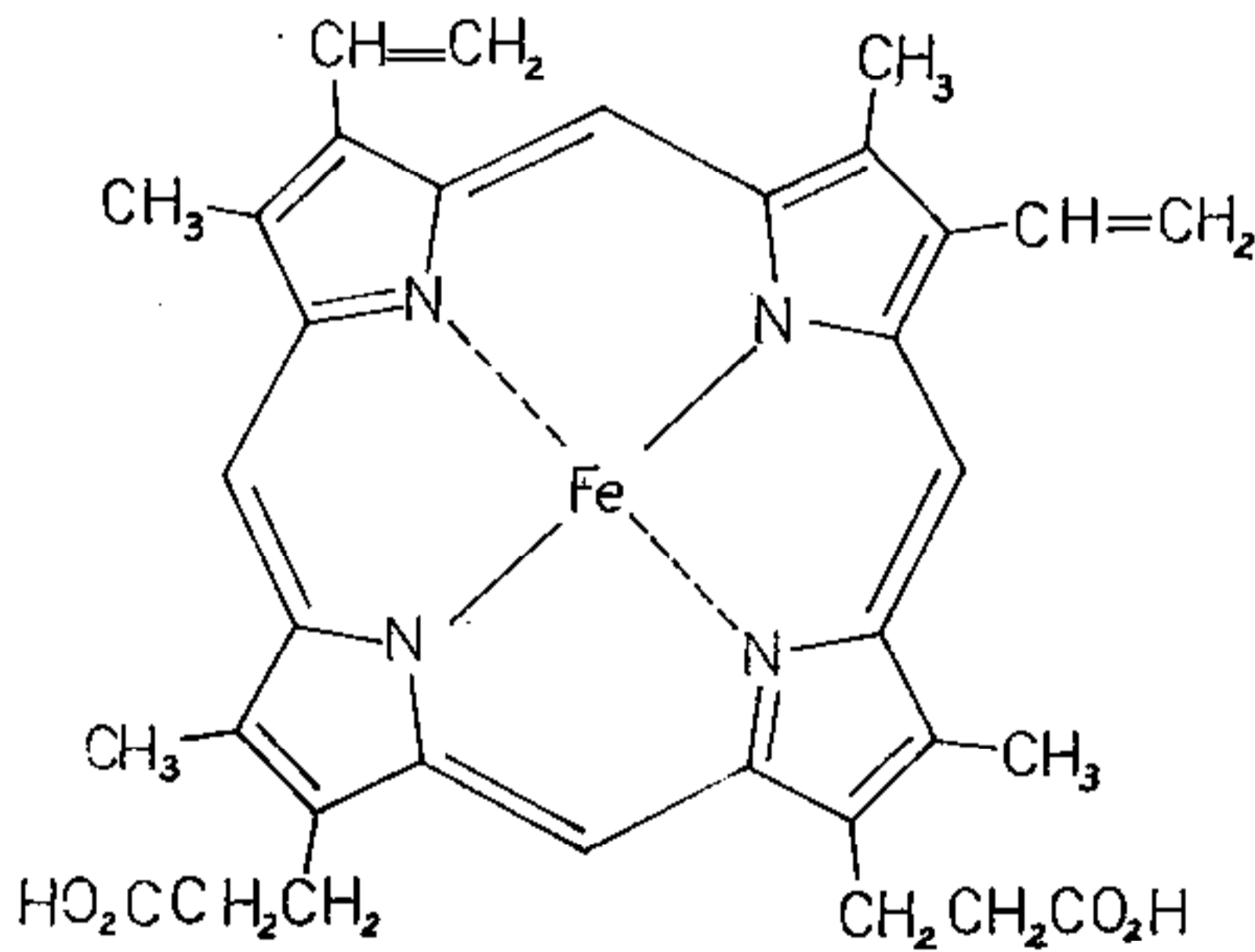


là chất độc của ong, có chức năng sinh học bao gồm các khả năng thấm sâu vào màng tế bào và phân hủy erythrocyt (tế bào máu đỏ).

Mellitin có cấu trúc vòng xoắn α của 20 aminoaxit đầu, còn 6 aminoaxit cuối mạch là một phần của phân tử có hoạt tính phân hủy. Vòng xoắn cũng có 3,6 đơn vị aminoaxit cho mỗi vòng. Vòng xoắn này tạo nên phân tử có hai mặt có tính lưỡng tính: một mặt có khả năng hòa tan trong nước còn mặt khác có khả năng hòa tan vào tương hydrocacbon. Các polypeptit này nhanh bao bọc lấy bề mặt của màng cũng như erythrocyt.

Nhóm $-\text{COOH}$ tạo nên một chùm điện tích dương. Tính chất lưỡng tính của mellitin là hoạt tính của mellitin, nhóm $-\text{NH}_2$ cuối mạch bao lấy màng erythrocyt, còn đầu điện tích dương của 6 aminoaxit cuối mạch thâm nhập vào màng tế bào và cho phép giải phóng hemoglobin đã bị mất khả năng mang oxi.

Hemoglobin cũng như myoglobin đều có nhân gọi là hemin, cả hai đều có chức năng vận chuyển oxi, song myoglobin trong bắp thịt, còn hemoglobin trong máu. Hemin là tiền tố của hemoglobin và myoglobin:

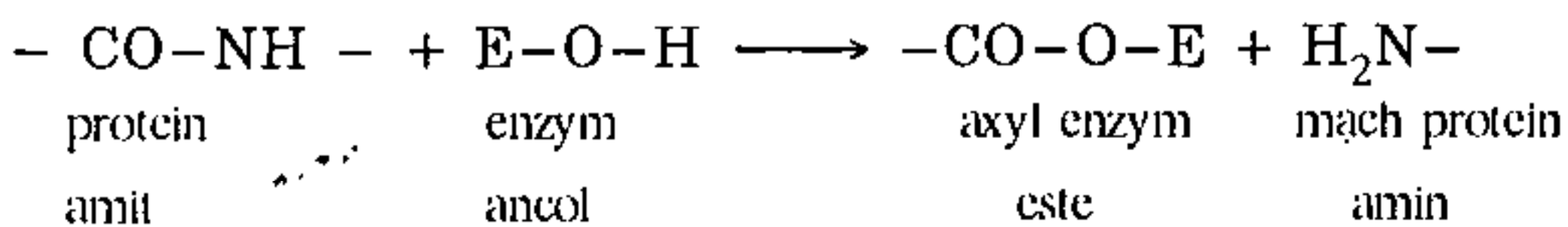


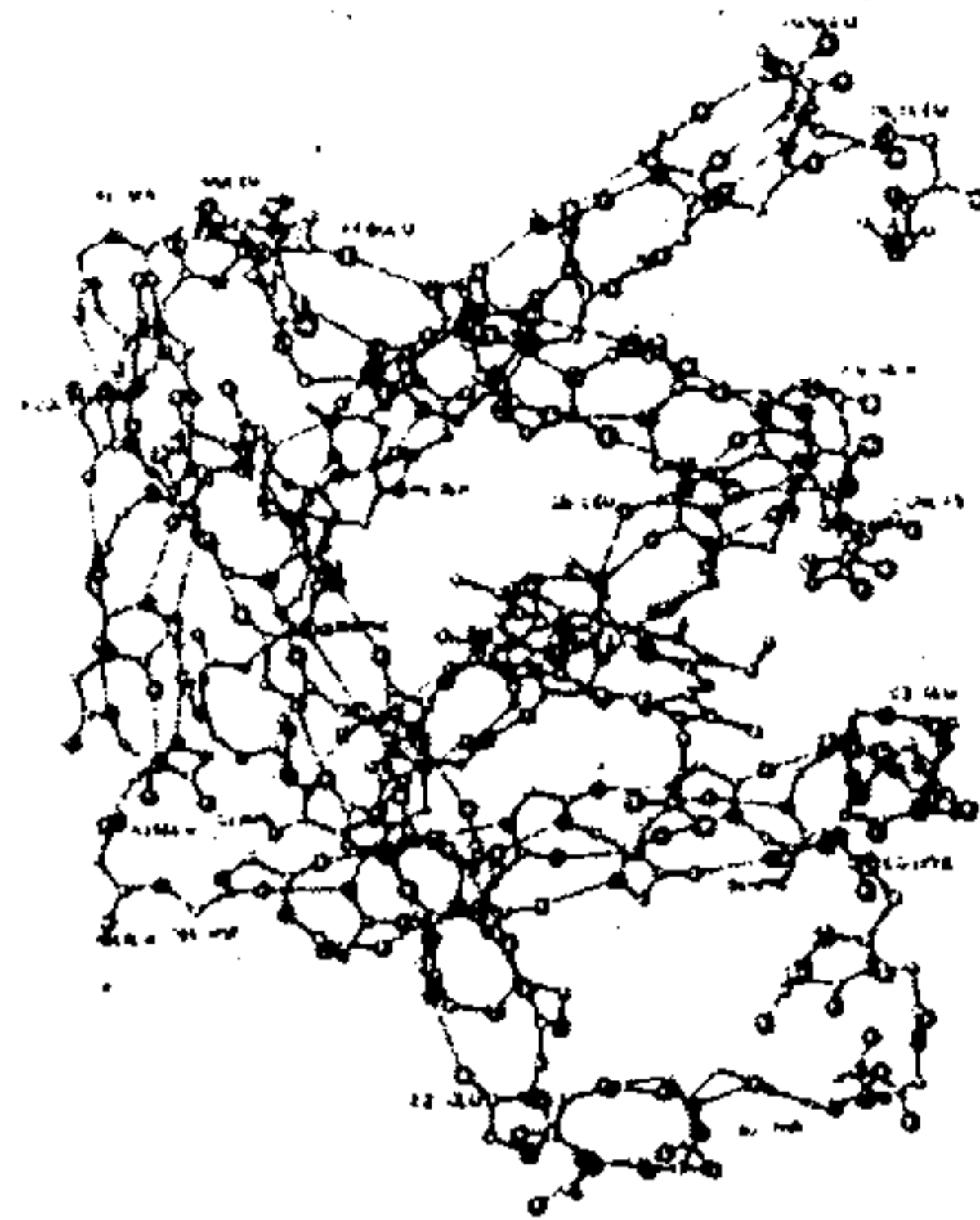
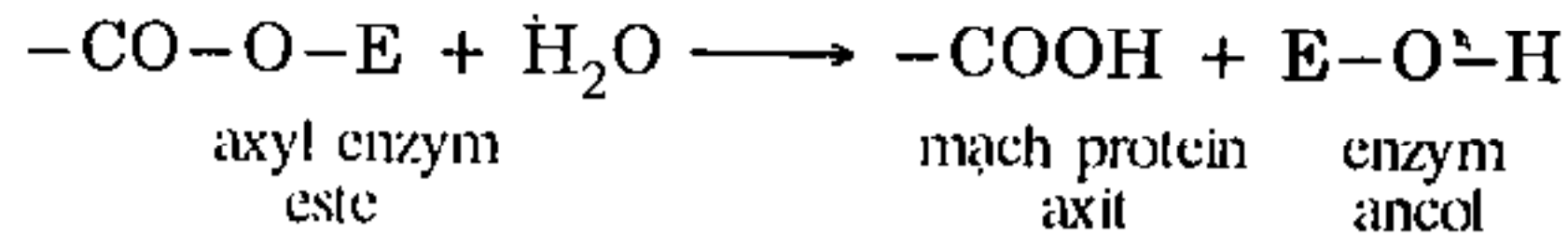
Hình 16.7. Cấu trúc của hemin: tiền tố của hemoglobin và myoglobin.

Protit còn đóng vai trò của enzym, có liên quan tới cấu trúc phân tử, lực tương tác nội và giữa các phân tử, liên quan tới tính chất hóa học của nhóm chức, tính axit và tính bazơ, tính oxi hóa và khử, cũng liên quan tới sự thay đổi năng lượng và tốc độ phản ứng. Do đó, ở đây chủ yếu nói về vai trò xúc tác của enzym.

Enzym là protit đóng vai trò xúc tác trong quá trình sinh học. Chẳng hạn, chymotrypsin là protit gồm 241 aminoaxit, là protein hình hạt cầu xoắn lại để cho các phần lipophin vào trong, còn các phần khác ra ngoài và cách xa nước.

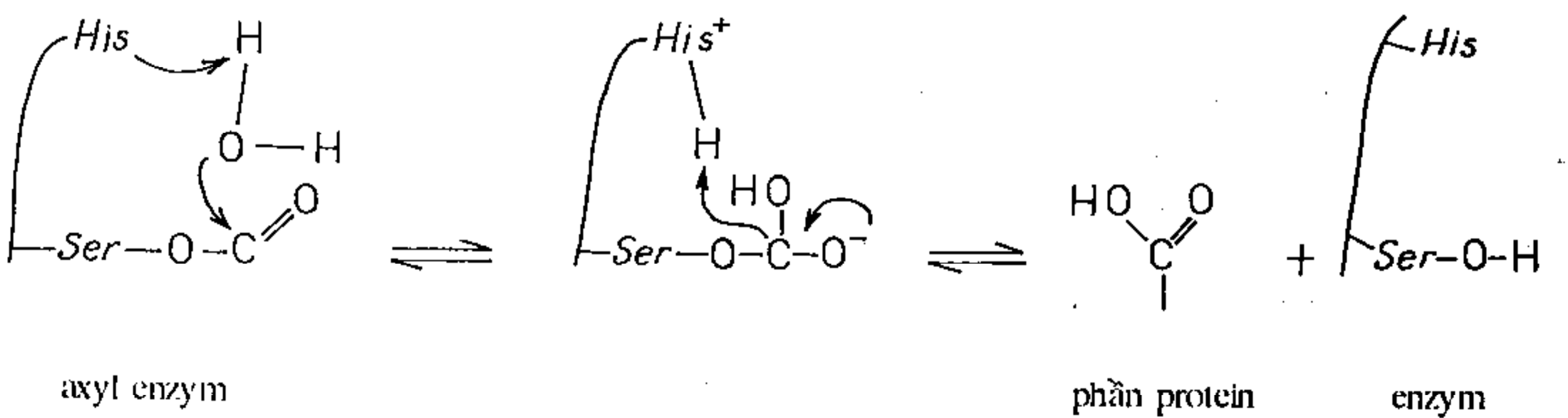
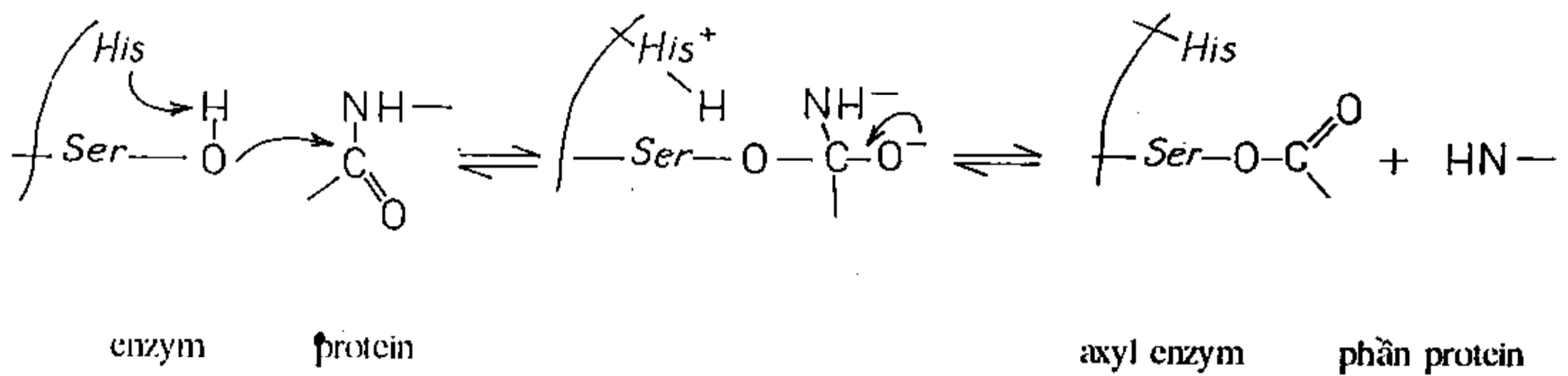
Chymotrypsin xúc tác cho sự phân cắt liên kết este, amit qua hai giai đoạn:





Hình 16.8. Cấu trúc bậc ba và lập thể của myoglobin.

Cơ chế quá trình phân cắt liên kết amit bởi chymotrypsin gây ra bởi những nhóm chức có trong enzym:

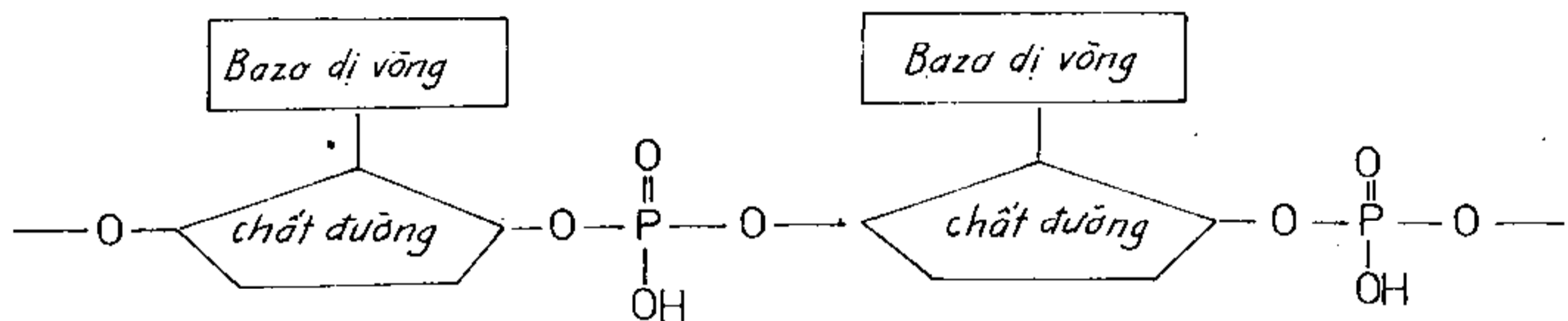


Trong cả hai quá trình, histidin và histidin proton hóa là axit và bazơ cho hai quá trình thế nucleophin: quá trình phân cắt protein để hình thành axyl enzym và phần protein còn lại và quá trình thủy phân axyl enzym để tái tạo ra enzym và phần protein còn lại.

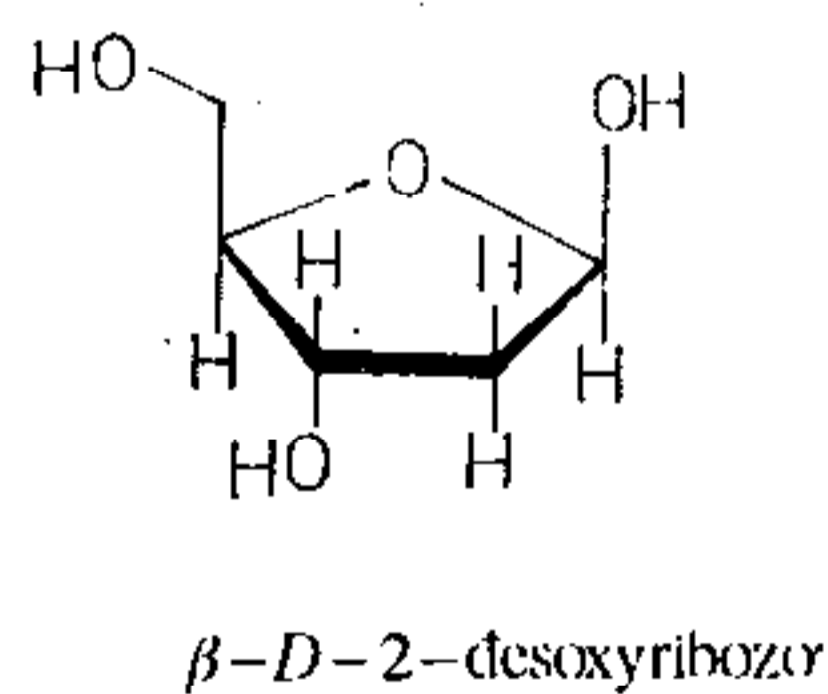
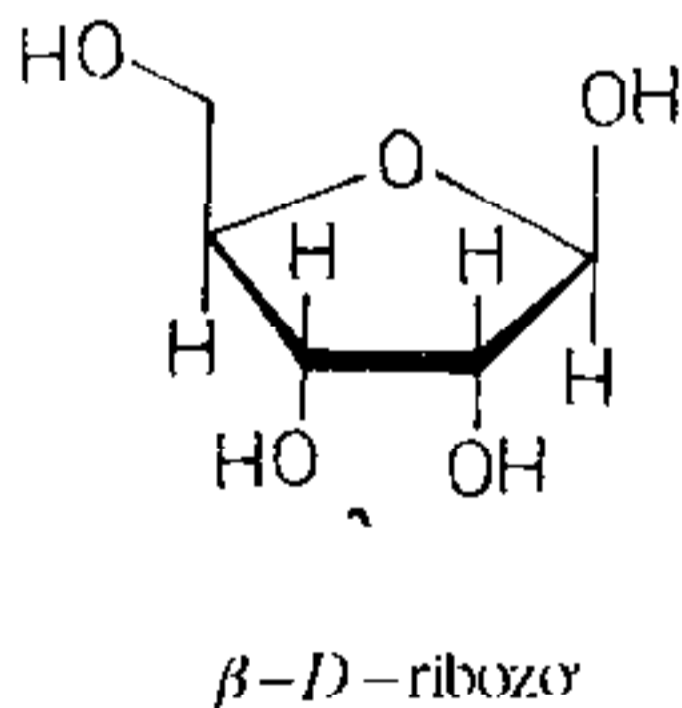
16.4. NUCLEOPROTEIT – AXIT NUCLEIC

16.4.1. Nucleoproteit

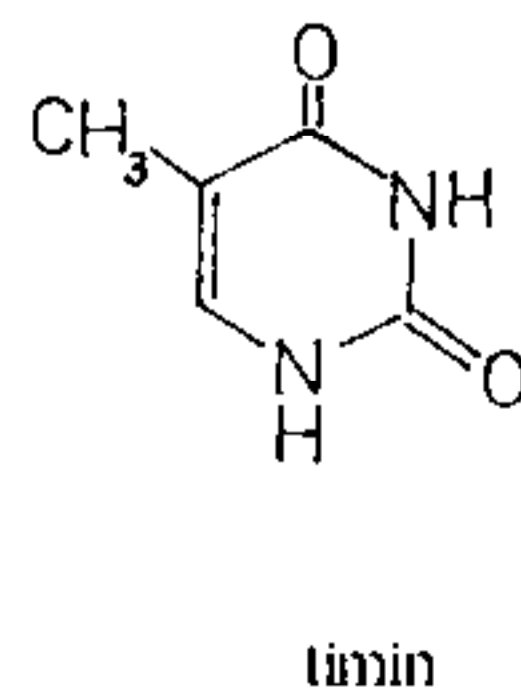
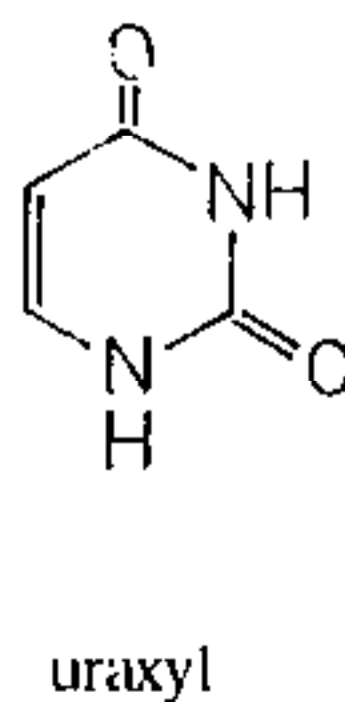
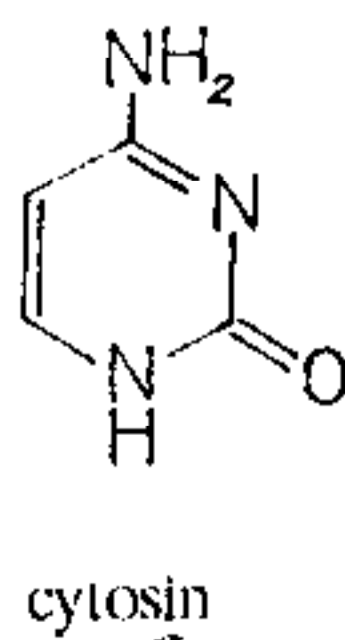
Nucleoproteit là thành phần cơ bản của nhân tế bào và virut. Liên kết của protit có tính bazơ với phân tử axit nucleic (AN) được thực hiện bằng liên kết tạo muối hay liên kết hidro. Liên kết này cũng dễ phân hủy khi làm đông tụ đơn giản protit bằng muối. Trong khi mạch của một phân tử protit là mạch polyamit thì mạch của axit nucleic là mạch polyeste, gọi là mạch polyproteit. Axit nucleic bao gồm những bazơ dị vòng, các chất đường pentozơ liên kết với axit photphoric bằng liên kết este:

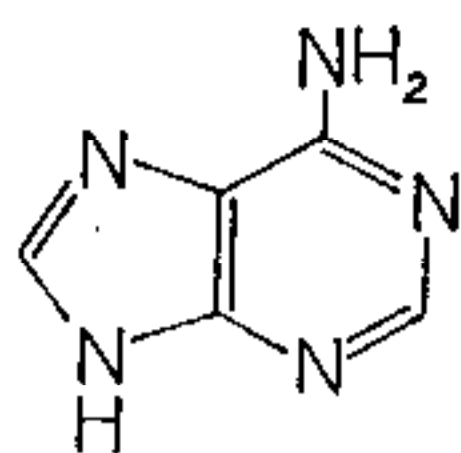


Các chất đường trong axit nucleic là β -D-ribozơ và β -D-2-desoxyribozơ:

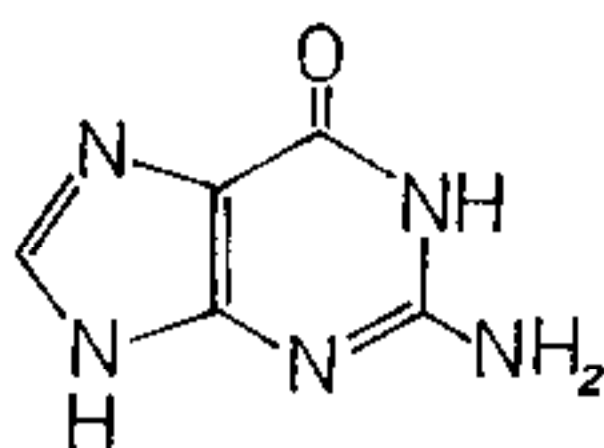


Tiếp đầu như 2-desoxyribozơ chỉ sự thiếu O ở nhóm OH ở vị trí 2 của phân tử ribozơ. Các bazơ dị vòng thường có các loại sau:





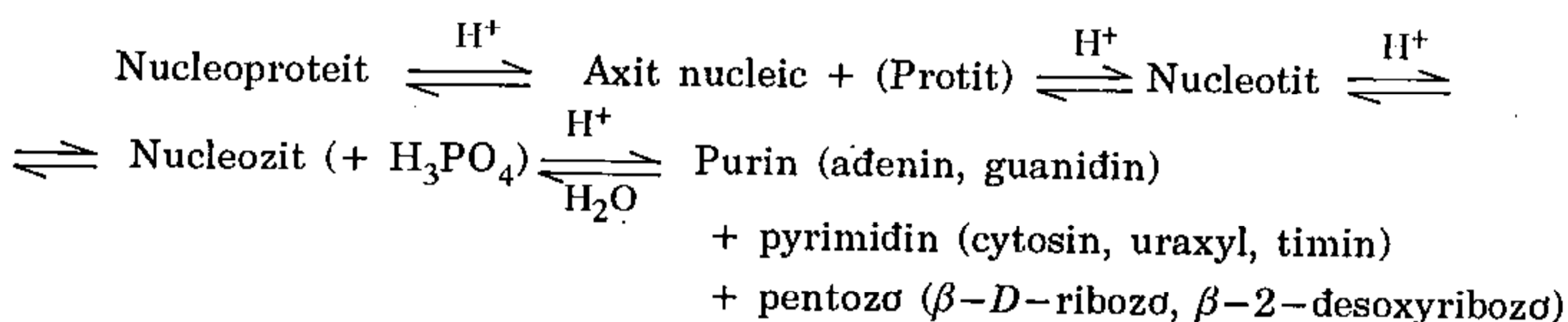
adenin



guanin

Như vậy, các chất đường trong axit nucleic là đường pentozơ và hai loại bazơ: purin và pyrimidin.

Khi thủy phân nucleoprotein, có thể thực hiện được theo từng nấc qua các giai đoạn sau:



Như vậy, có thể chia axit nucleic ra làm hai loại lớn:

+ axit ribonucleic (ARN) khi thủy phân cho *D*-ribozơ, axit photphoric, adenin, guanidin cytosin, uraxyl

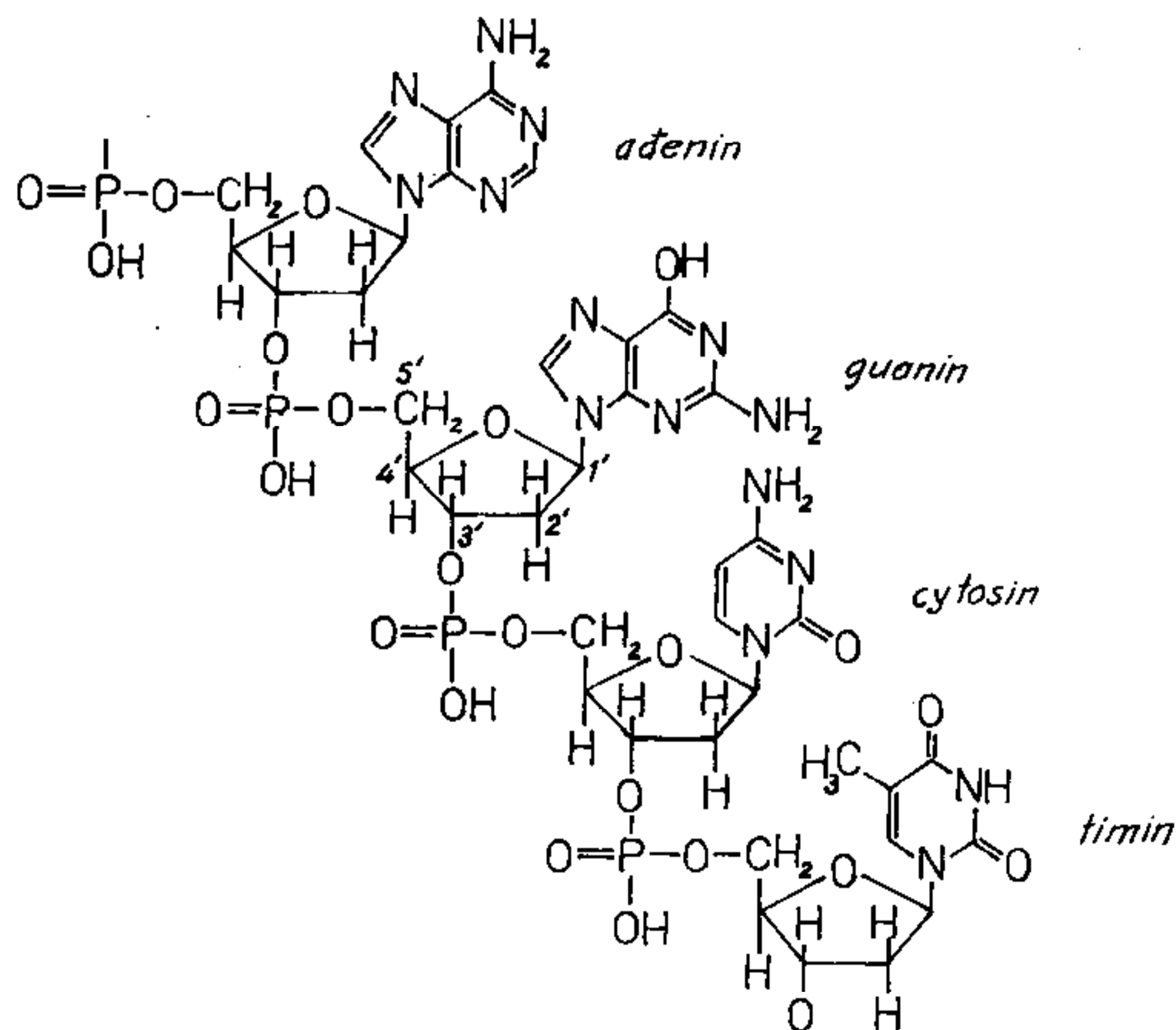
+ axit desoxyribonucleic (ADN) khi thủy phân cho *D*-2-desoxyribozơ, axit photphoric, adenin, guanidin, cytosin, timin.

Hai axit này chỉ khác nhau như sau:

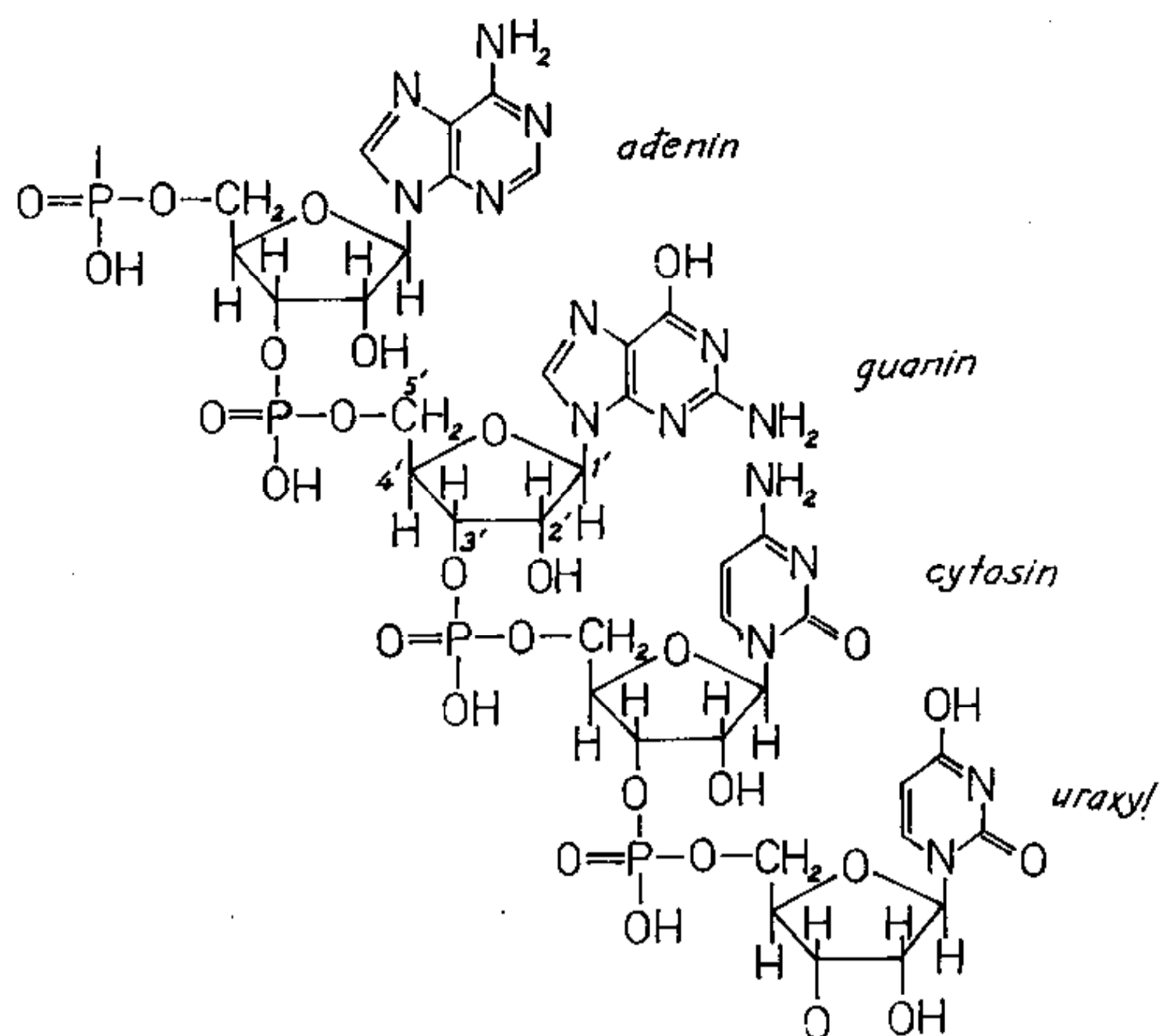
ARN có *D*-ribozơ và không có bazơ dị vòng timin

ADN có *D*-2-desoxyribozơ và không có bazơ dị vòng uraxyl.

Bazơ dị vòng liên kết với pentozơ là liên kết β ở C_1 .



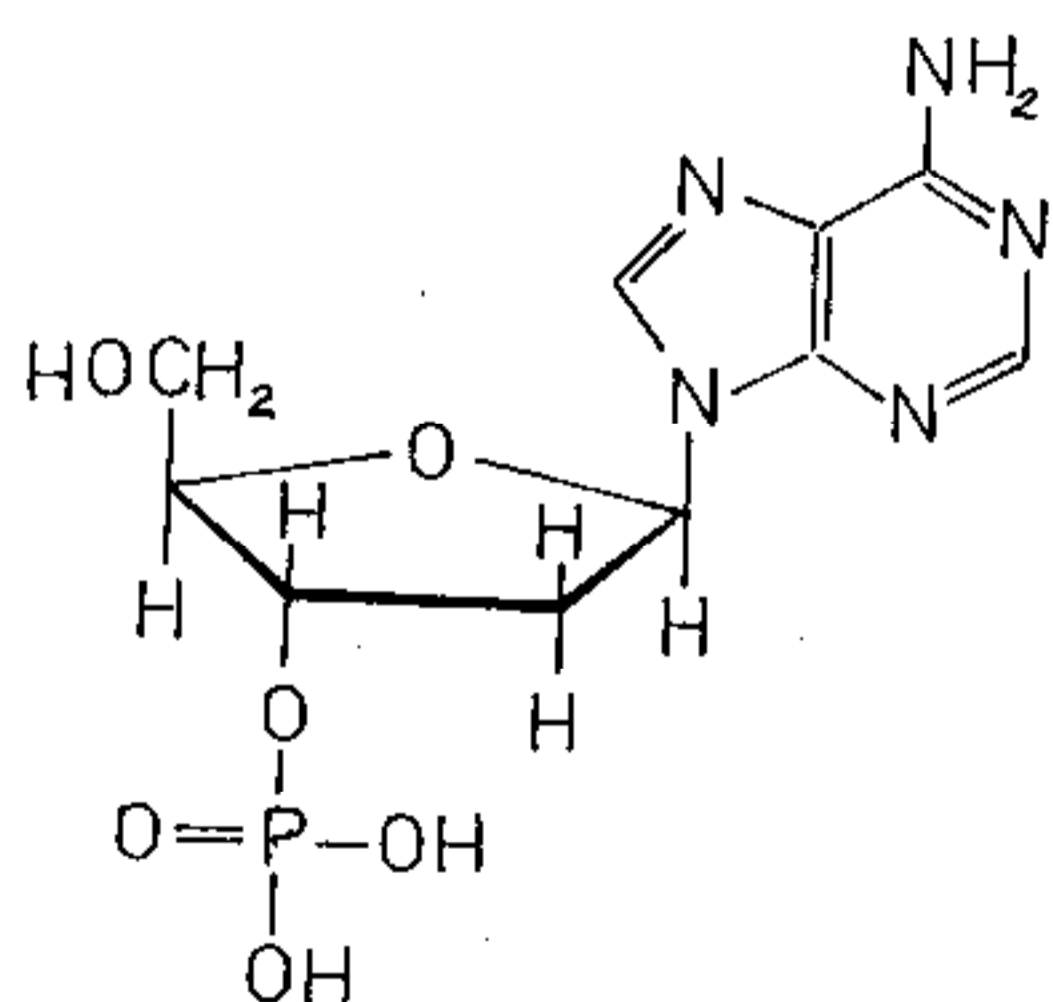
Hình 16.9a. Cấu trúc của ADN.



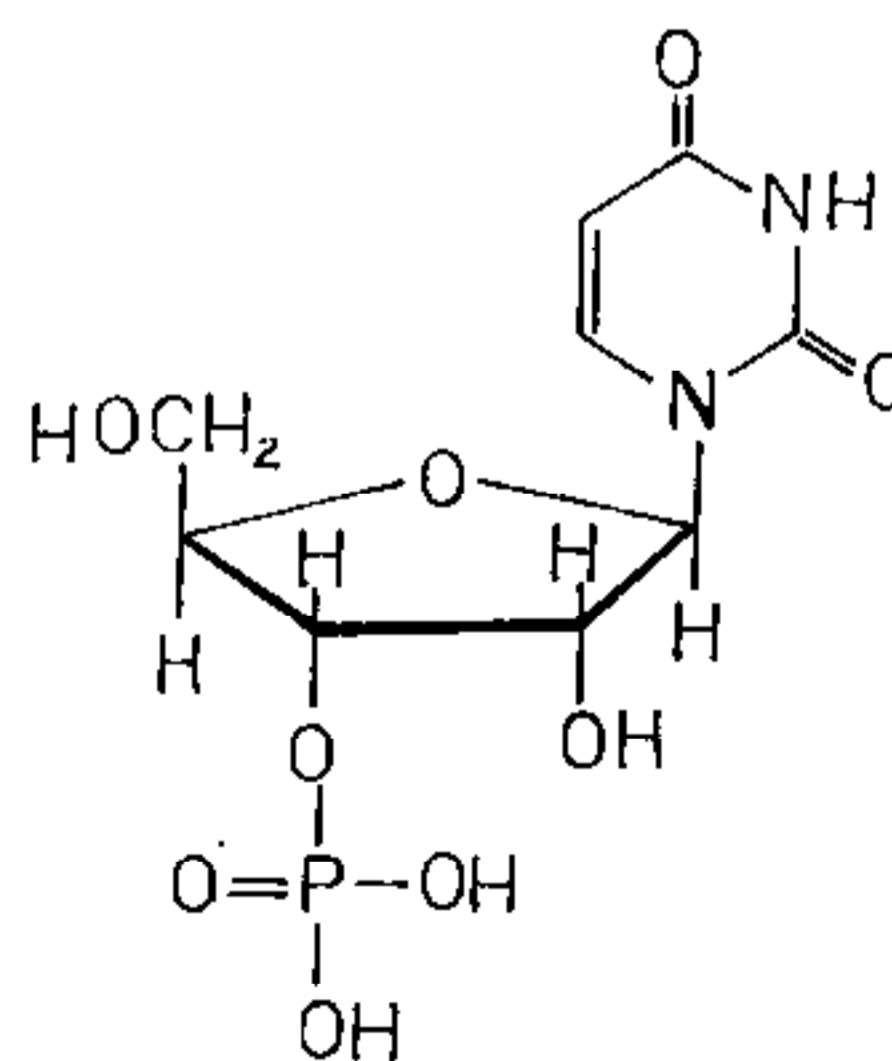
Hình 16.9b. Cấu trúc của ARN.

16.4.2. Nucleotit

Nucleotit có thành phần bao gồm các đơn vị: bazơ dị vòng, đường pentozơ, axit photphoric, trong đó pentozơ tạo liên kết este với axit photphoric ở C₃ và C₅, còn với bazơ dị vòng ở C₁. Chẳng hạn như:



axit adenilic
5-adenosinmonophotphat (AMP)

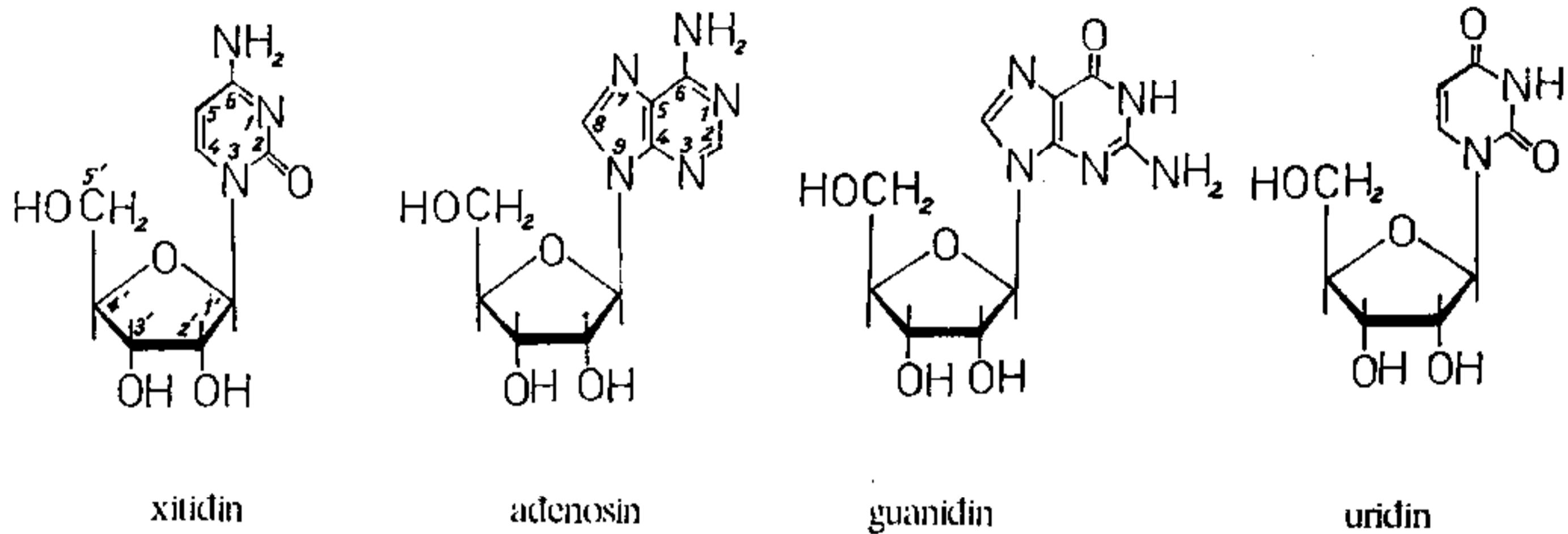


axit uridylic
3-uridylinmonophotphat

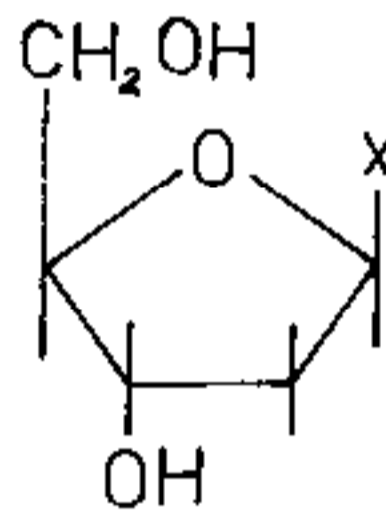
Hai nucleotit khác có hai bazơ dị vòng khác gọi là axit xitidilic và axit guanilic. Tất cả bốn nucleotit: adenin, guanin, timin và cytosin-desoxyribozidophotphoric cũng đã tách ra được khi thủy phân nhẹ axit nucleic.

16.4.3. Nucleozit

Nucleozit có thành phần gồm bazơ dị vòng, và đường pentozơ. Trong đó ribozơ hay D-2-desoxyribozơ liên kết với nguyên tử nitơ thứ ba của vòng pyrimidin hay nguyên tử nitơ thứ chín của vòng purin ở vị trí C₁ của pentozơ.



Tương tự với D-2-desoxyribozơ chứa một trong các gốc dị vòng trên: adenin, guanin, cytosin và timin.



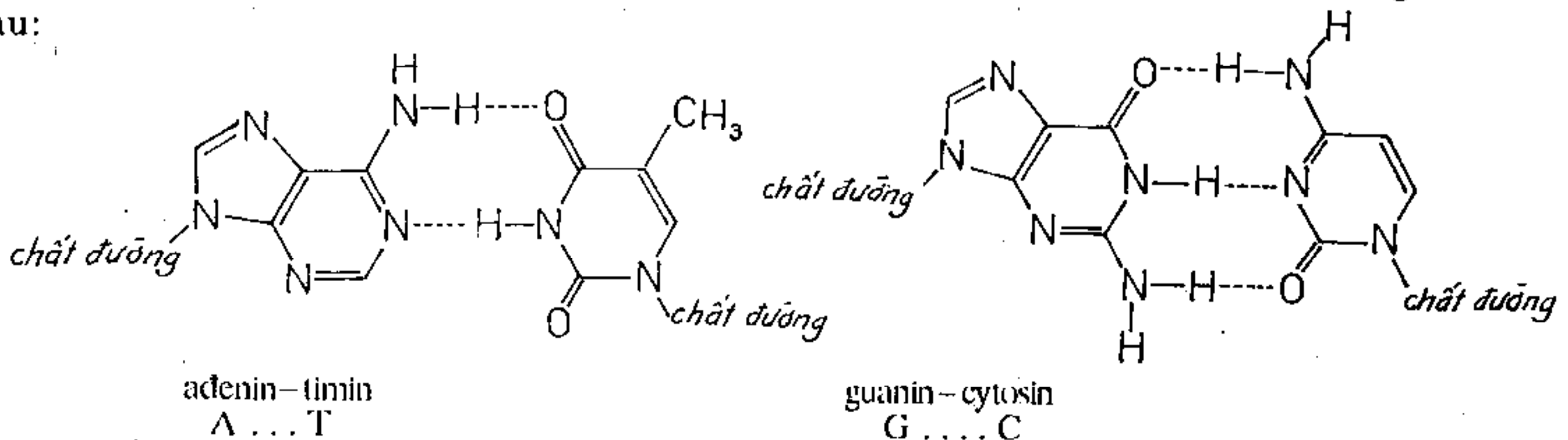
(X là bazơ dị vòng: adenin, guanin, cytosin, timin)

16.4.4. Axit nucleic

Phân tử axit nucleic có cấu trúc bậc nhất là dạng mạch thẳng của nucleozit liên kết với axit photphoric ở vị trí 3' và 5' của gốc pentozơ, nghĩa là một polynucleotit có khối lượng phân tử dao động từ 200.000 đến 20.000.000.

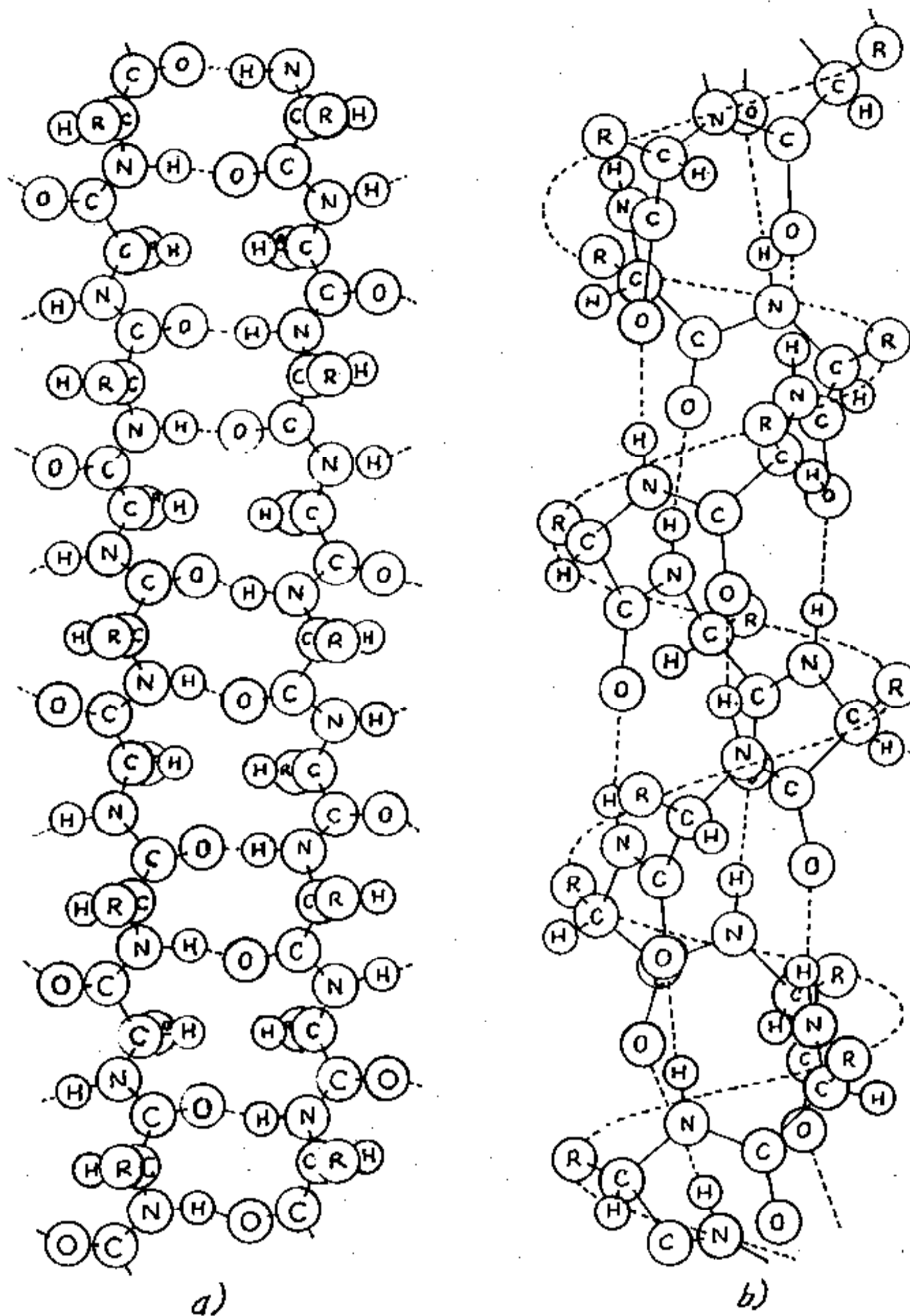
Cấu trúc bậc hai của ADN là vòng xoắn, hình thành từ hai mạch polynucleotit xoắn lại với nhau xung quanh một trục chung cho cả hai mạch.

Sự nghiên cứu cấu trúc của vòng xoắn cho thấy, liên kết giữa hai mạch là liên kết hidro giữa các phân tử bazơ nitơ, trong đó, liên kết hidro bền chỉ tạo được giữa các cặp sau:



và tỷ lệ giữa adenin/ timin cũng như giữa guanin/ cytosin luôn bằng đơn vị:

$$A / T = C / G = 1.$$



Hình 16.10. Cấu trúc dạng β của sợi fibroin (a) và cấu trúc xoắn α của α -keratin (b).

16.4.5. Vai trò sinh học của axit nucleic

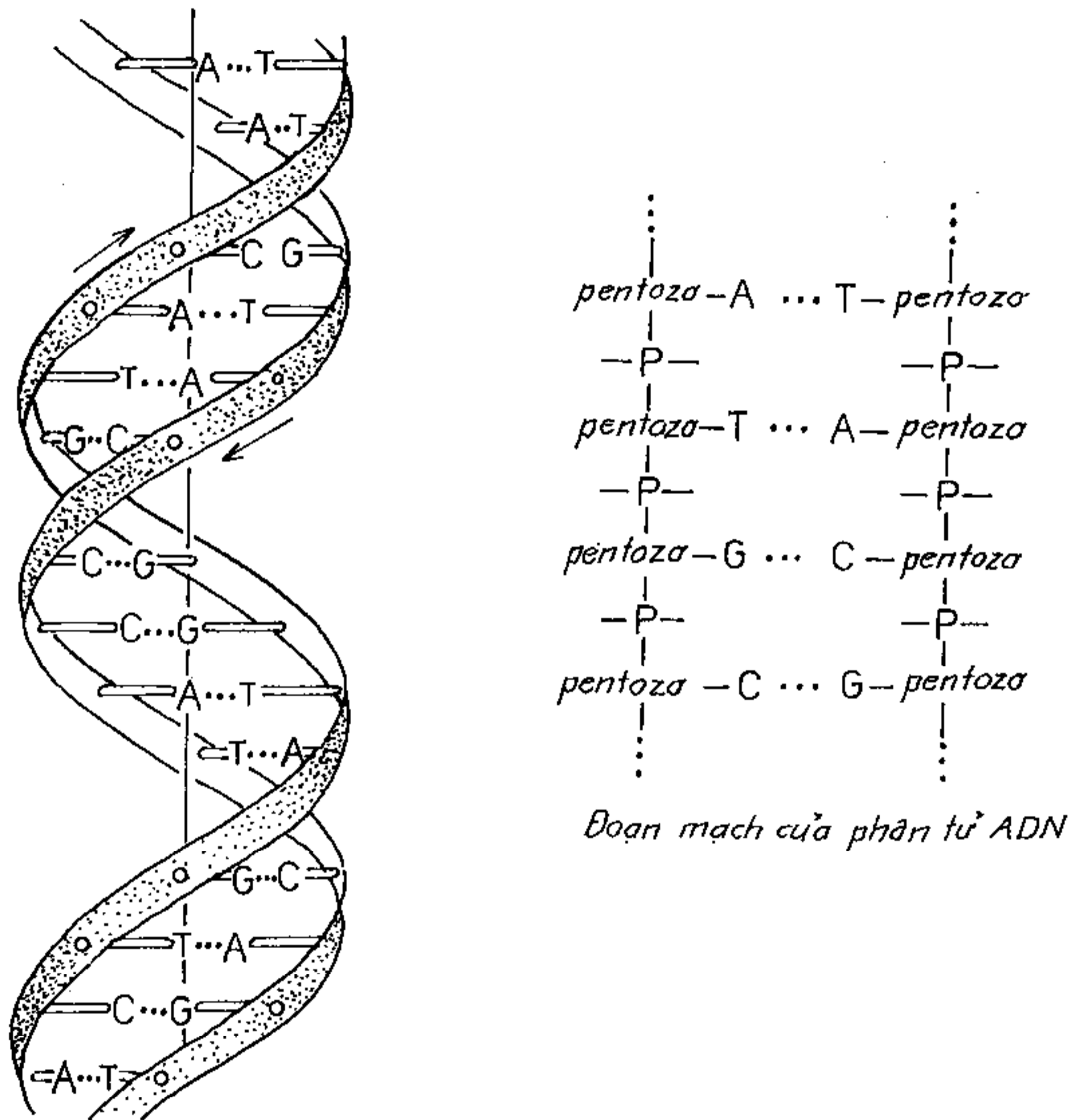
ADN và ARN có trong thành phần của bất kỳ cơ thể sinh vật nào, đóng vai trò quyết định của quá trình sống.

ADN chứa tất cả những thông tin di truyền. Mỗi đoạn mạch dài ADN chứa bazơ nitơ theo một trật tự xác định. Các phần này là chất mang những tín hiệu di truyền xác định. Trong mạch dài ADN có thể có rất nhiều cách kết hợp khác nhau với bazơ nitơ, vì thế một phân tử ADN có một số lớn thông tin rất khác nhau. Các phần riêng của mạch tương ứng nào đó là "gen" tương ứng với một tín hiệu di truyền nào đó.

Axit nucleic khống chế di truyền ở mức độ phân tử. Các vòng xoắn kép của ADN là kho chứa những thông tin di truyền của cơ thể. Thông tin được lưu trữ theo trình tự sắp xếp của các bazơ dọc theo mạch polynucleotit. Nó như là bức thông báo được viết bằng

ngôn ngữ của bốn chữ: A, G, T, C (adenin, guanin, timin, cytosin). ADN có thể dự trữ những thông báo này và sử dụng chúng.

Trong tế bào, tồn tại ba dạng ARN: ARN thông tin (*i*-ARN) mang thông tin cho mỗi protit cần được tổng hợp trong một tế bào cụ thể; ARN ribocom (*r*-ARN) thực hiện tổng hợp protit trong các ribocom; ARN vận chuyển (*t*-ARN) thực hiện sự vận chuyển các aminoaxit tới ribocom cho việc tổng hợp protit theo số aminoaxit đã có trong cơ thể. Vai trò của ADN và ba ARN trong quá trình sinh học rất phức tạp trong hóa sinh song có thể đề cập một số tính chất quan trọng ở đây.

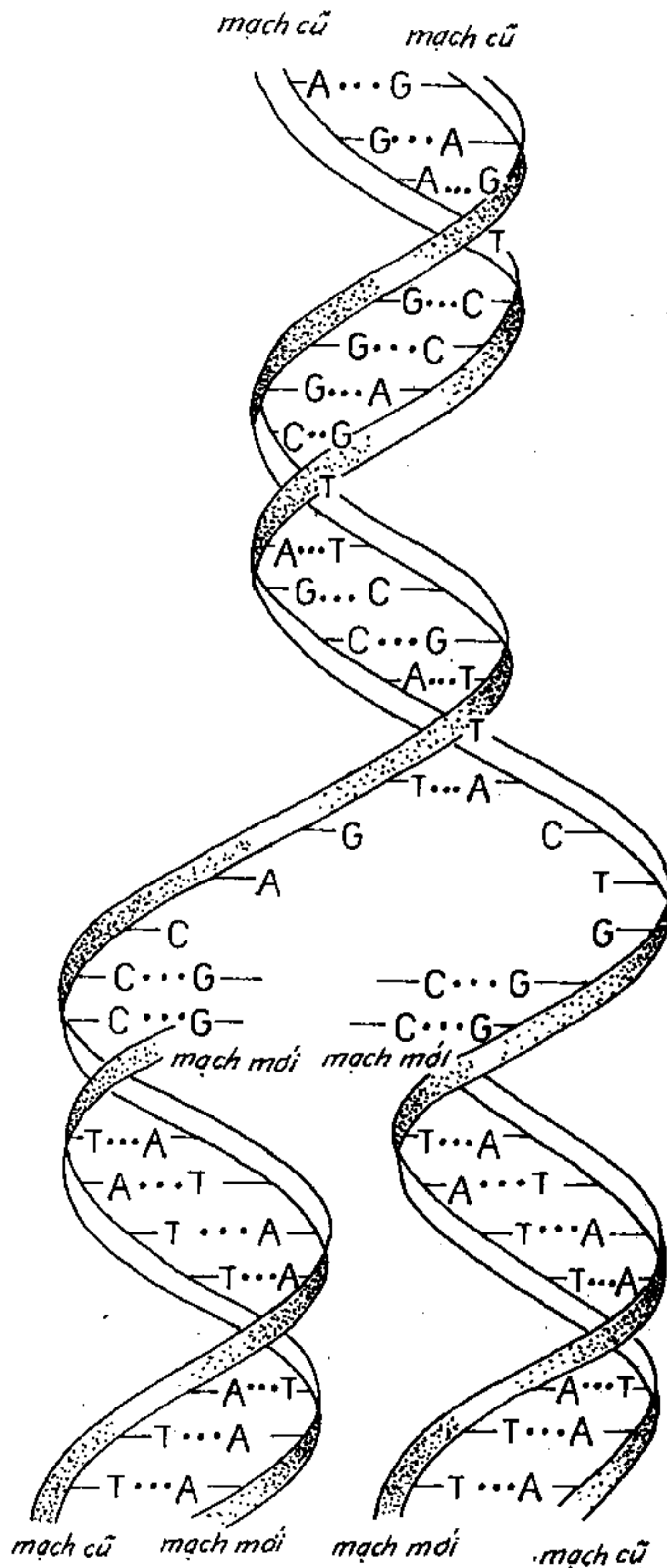


Hình 16.11. Cấu trúc xoắn của một đoạn mạch phân tử ADN.

Phân tử ADN có thể sao chép lại chính nó và có thể tổng hợp các ADN khác, giống như phân tử ADN gốc mà được gọi là sự "sao chép" và có thể coi ADN là "chất sao chép". Thứ tự của các bazơ trong một mạch của vòng xoắn này khống chế thứ tự trong mạch khác. Hai mạch được sắp xếp lại với nhau giống như bàn tay và bao tay. Hai mạch phân tách ra, bàn tay sẽ hình thành bao tay mới và bên trong bao tay lại hình thành bàn tay mới. Mô hình được lưu trữ để lưu truyền cho thế hệ sau.

Quá trình sao chép là vòng xoắn kép bị phản xoắn. Trên một phần của mạch phân

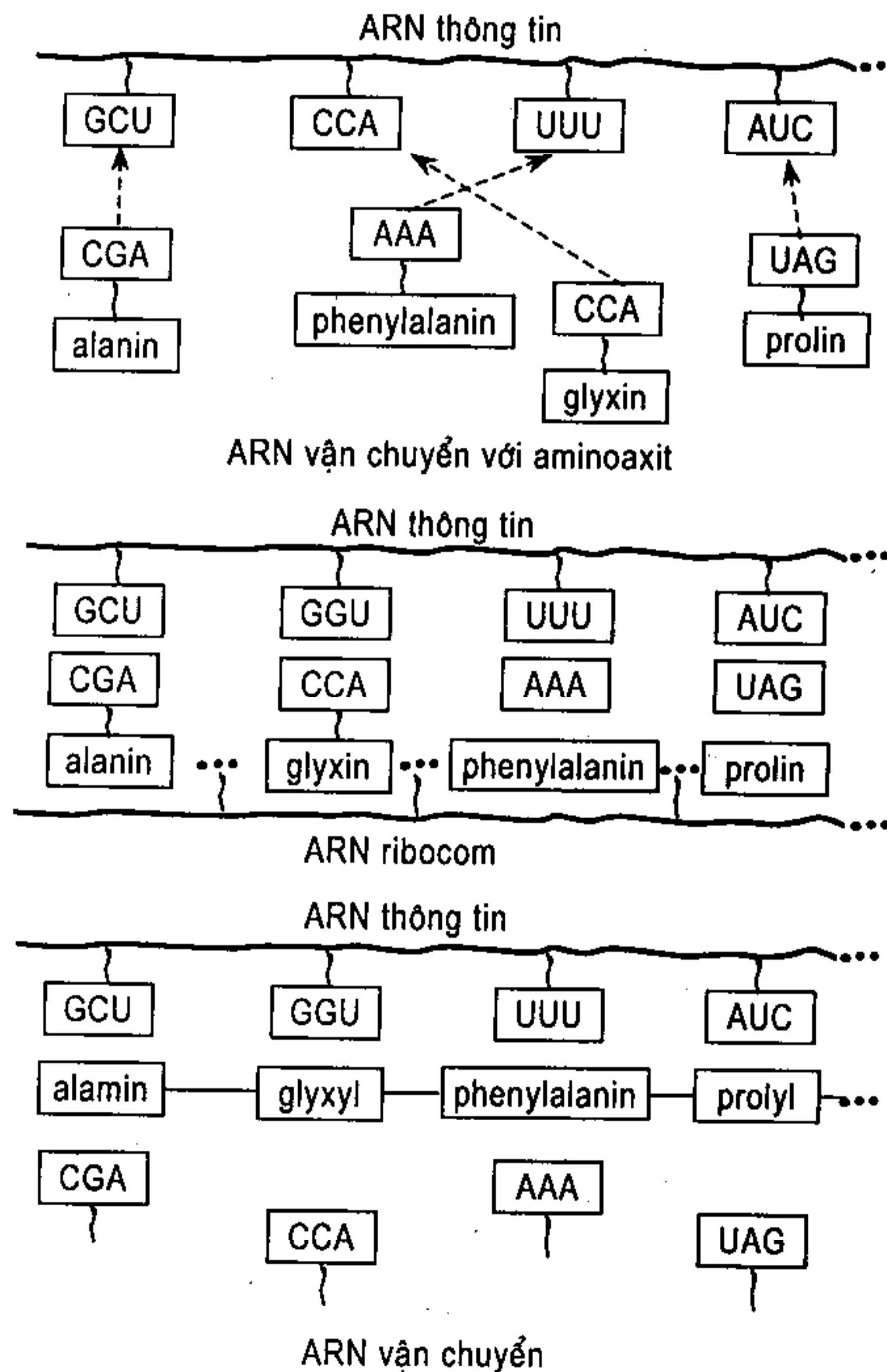
xoắn đó hình thành mạch phân tử ADN mới. Tính liên tục của các bazơ trong mạch mới giống như phân tử ADN ban đầu nhưng theo thứ tự ngược lại. Sau quá trình phân xoắn thu được hai phân tử ADN giống nhau, ADN được dùng như bản khuôn mã trên đó các phân tử ADN hay ARN được hình thành trong quá trình đó gọi là "sự phiên mã".



Hình 16.12. Cơ chế sao chép của ADN.

Tương tự như vậy, trên các phân tử ADN phản xoắn, các phân tử *i*-ARN cũng được sao chép như vậy, trong đó tính liên tục của nucleotit xác định bằng những thông tin về tính chất của protit trong cơ thể. Trên vòng xoắn kép mở xoắn một phần và một sợi dây phân tách hình thành mạch ARN, quá trình giống như ADN trừ mạch hình thành chứa desoxyribozơ thay cho ribozơ và các bazơ khác là uraxyl thay cho adenin, cytosin thay cho guanin, timin là adenin, cytosin là guanin, do đó, AATCAGTT trong ADN trở thành UUAGUCAA trong ARN.

Mặt khác, ADN là chất hướng dẫn cho sự tổng hợp protit. Thứ tự của các bazơ trong mạch polynucleotit hướng dẫn cho thứ tự của các gốc aminoaxit dọc theo mạch peptit. Một protein được viết theo 20 chữ cho 20 gốc aminoaxit, còn thông báo di truyền chỉ viết bằng 4 chữ mà mỗi chữ ứng cho mỗi aminoaxit riêng.



Hình 16.13. Cơ chế tổng hợp protit trong tế bào.

Một đặc tính của ARN là sự lắp ráp hay tổng hợp các aminoaxit. Các ARN thông tin mang thông tin tới ribocom, gọi một dãy phân tử ARN vận chuyển mà mỗi phân tử hướng tới một aminoaxit riêng. Trật tự mà chất ARN thông tin gọi ra là trật tự của các aminoaxit sắp xếp trong mạch protein. Phụ thuộc vào trật tự của bazơ dọc theo mạch của mạch chất ARN thông tin. Chẳng hạn, mã GAU (guanin-adenin-uraxyl) là mã cho axit aspartic, UUU (uraxyl-uraxyl-uraxyl) là mã của phenylalanin. GUG (guanin-uraxyl-guanin) là mã của valin, ... Có 64 mã 3 chữ cho 20 aminoaxit, do đó, một mã có thể gọi cho vài aminoaxit, chẳng hạn, CUU (cystosin-uraxyl-uraxyl) và CUC (cystosin-uraxyl-cystosin) để gọi cho leusin, GAA và GAG cho axit glutamic.

Quá trình tổng hợp protit xảy ra ở tế bào có những đặc tính chung như sau. Phân tử ARN thông tin tổng hợp trên phân tử ADN theo mã tương ứng với mã của ADN ban đầu. Quá trình xảy ra trong ribocom của các ARN như sau. Các ARN vận chuyển (*t*-ARN) đưa các phân tử aminoaxit vào trong các ribocom, ở đó đã có sự phân bố xác định theo một trật tự của trật tự đã mã hóa trong ARN thông tin.

Các ARN trong ribocom thực hiện quá trình tạo thành các liên kết amit giữa các phân tử aminoaxit và giải phóng ra các ARN vận chuyển. Các ARN vận chuyển này lại hướng tới các aminoaxit mới. Các mã của các ARN thông tin tương ứng chính xác với sự phân mã của các ARN vận chuyển mà sai sót rất hiếm.

16.5. ENZYM - COENZYM

Men hay enzym có vai trò xúc tác cho các quá trình sinh học trong cơ thể động vật và thực vật.

Men là hợp chất thuần túy protit hay proteit. Người ta cho rằng, một tế bào của vi khuẩn có thể cần đến hàng ngàn men khác nhau, song số men được biết được còn rất ít. Quan trọng trong các men là những men có liên quan tới quá trình phân hủy thực phẩm, các pepsin và tripsin.

Trong trường hợp thành phần không protit của men gây ra những đặc tính hoạt động xúc tác thì phần đó gọi là co-men hay co-enzym (coferment), còn phần protit gọi là apo-men hay apo-enzym (apoferment). Như vậy, coenzym xác định đặc thù của loại phản ứng, còn apoenzym là đặc thù của chất ban đầu. Apoenzym và coenzym có nhiều trường hợp khác nhau, có thể tách ra khỏi nhau, có thể thực hiện những phản ứng ngược nhau, hoặc cùng một coenzym với apoenzym khác nhau tạo nên một dãy men có tác dụng khác nhau. Các men đóng vai trò xúc tác trong cơ thể cần có những tính chất sau:

- Tính đặc thù cao với cấu trúc của đối tượng cần xúc tác cũng như với phản ứng.
- Tính đặc thù hoàn toàn về hóa học lập thể.
- Tốc độ của phản ứng xúc tác men xảy ra rất lớn.
- Nhiệt độ tác dụng cực đại không cao, thường hoạt động trong giới hạn 56–80°C, giảm mạnh đến 50°C.
- Sự mất hoạt tính xúc tác không thuận nghịch. Tuy nhiên, cũng có men như tripsin, ribonucleaza khi đun nóng đến 50–100°C hồi phục lại hoạt tính khi làm lạnh.
- Tồn tại một cực đại pH cho hoạt động của mỗi men.

Danh pháp của enzym được gọi theo tên chất ban đầu mà men tác dụng với tiếp vĩ ngữ "aza". Chẳng hạn, men thủy phân protit gọi là proteaza, men thủy phân tinh bột là men amylaza (amylum là tinh bột), men thủy phân xenlulozơ gọi là men xenlulaza.

Danh pháp của các nhóm thường được cấu tạo từ loại phản ứng xúc tác như esteraza, tranphotphylaza, ...

Hiện nay có danh pháp quốc tế, gọi là danh pháp K.F, trong đó mỗi men được đánh số bằng bốn chữ số đặc trưng cho loại men, nhóm loại, phân nhóm loại và thứ tự của men trong phân nhóm loại theo bảng phân loại về men.

Các men được phân chia ra làm 6 loại chính:

1- Men oxi hóa-khử: oxydoreductaza, thường là loại hidro gọi là dehidrogenaza.

2- Transferaza: men thực hiện các quá trình chuyển vị trí của nhóm chức hay gốc hữu cơ trong phân tử: nhóm axylphotphat, ...

3- Men thủy phân: hidrolaza, thực hiện các quá trình thủy phân.

4- Lyaza: men thực hiện phân cắt các liên kết không bằng phản ứng thủy phân, như liên kết C-C, C-O, C-S, C-N, ... để tạo liên kết đôi, thường là phản ứng decarboxyl hóa, tách nước, loại NH₃, loại H₂S, ... cũng như thực hiện các phản ứng cộng vào nối đôi.

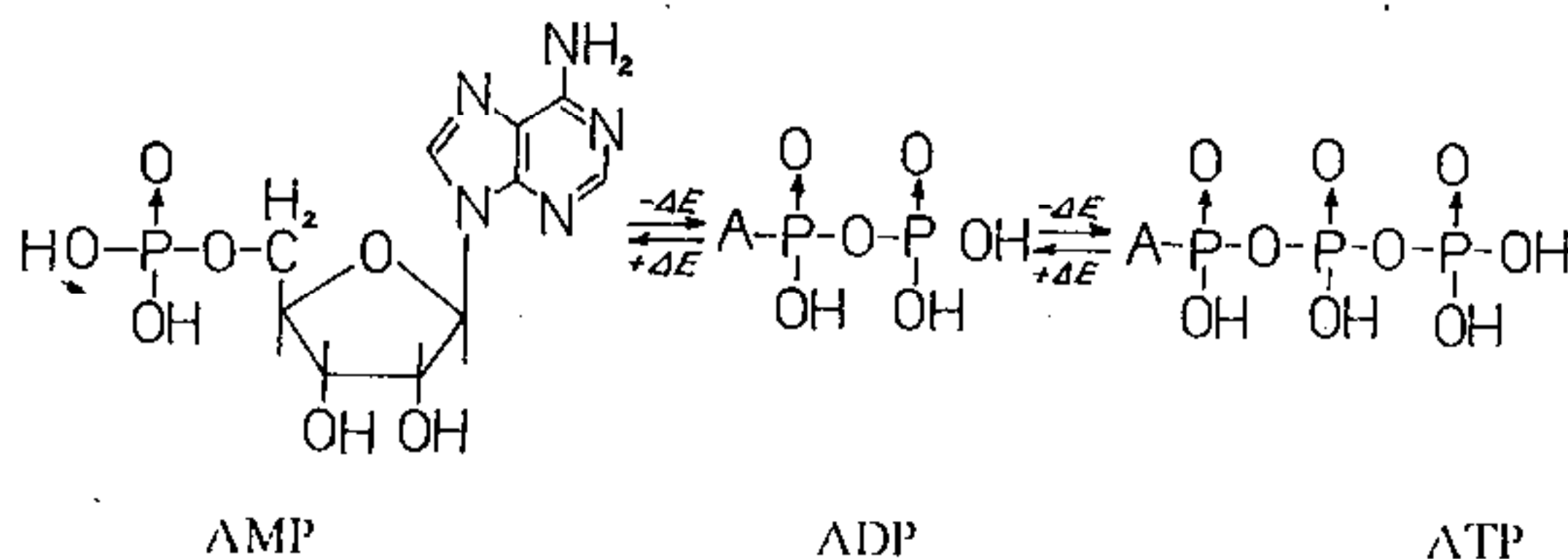
5- Isomeraza: Men đồng phân hóa thực hiện sự chuyển vị trong phân tử, chẳng hạn men photphoglucomutaza chuyển gluco-1-photphat thành gluco-2-photphat.

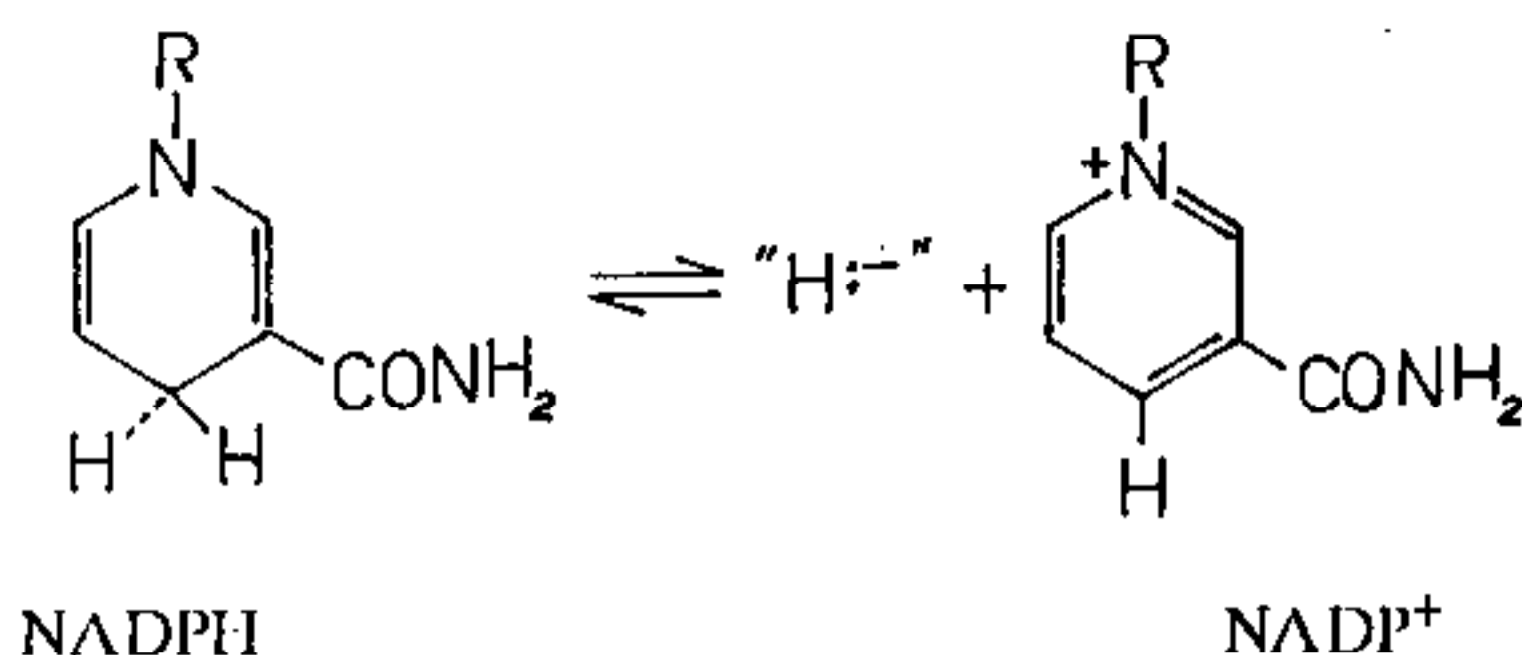
6- Ligaza hay synthetaza xúc tác cho quá trình thực hiện các liên kết mới như C-C, C-O, C-N, C-S, phản ứng liên quan tới sự phân tích liên kết pyrophotphat trong adenosintri-photphat và thường cho năng lượng tổng hợp.

Mỗi loại trên lại được chia ra các phân loại, mỗi phân loại lại chia ra phân nhóm loại. Mỗi loại trên được ghi bằng con số đầu trong danh pháp quốc tế, mỗi loại chia ra các phân loại, phân loại lại chia ra phân nhóm loại ghi bằng con số thứ ba và con số thứ tư chỉ số thứ tự của men cụ thể trong nhóm phân loại. Chẳng hạn, men α -amylaza - men thủy phân tinh bột được ghi là 3.2.1.1., xenlulaza được ghi là 3.2.1.4.

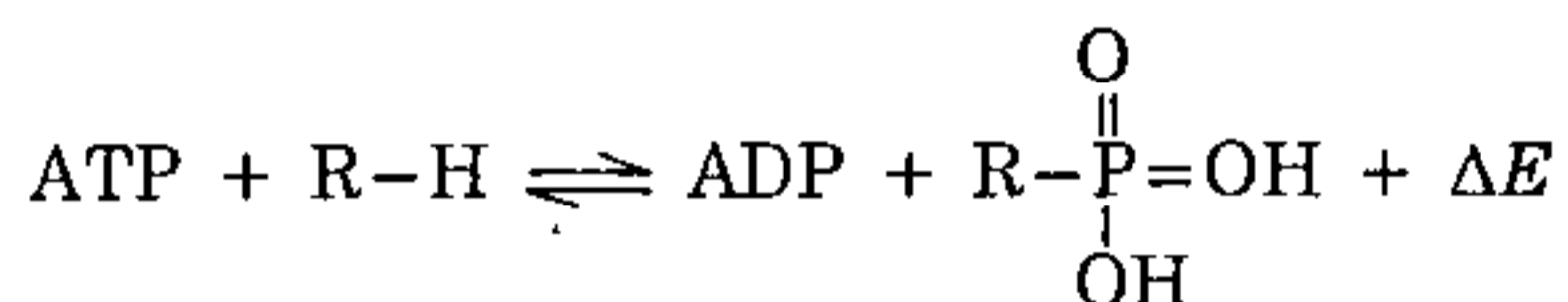
Phản ứng bằng men xảy ra với tốc độ lớn hơn phản ứng xúc tác bình thường, chẳng hạn, năng lượng hoạt hóa thủy phân saccarozơ bằng axit là 25,5 kcal/mol, song bằng men chỉ là 12-13 kcal/mol.

Dẫn xuất có vai trò quan trọng trong quá trình trao đổi chất trong tế bào là adenosinmonophotphat (AMP) cộng hợp với hai hay ba nhóm photphat thành adenosinđi-photphat (ADP) hay adenosintri-photphat (ATP):



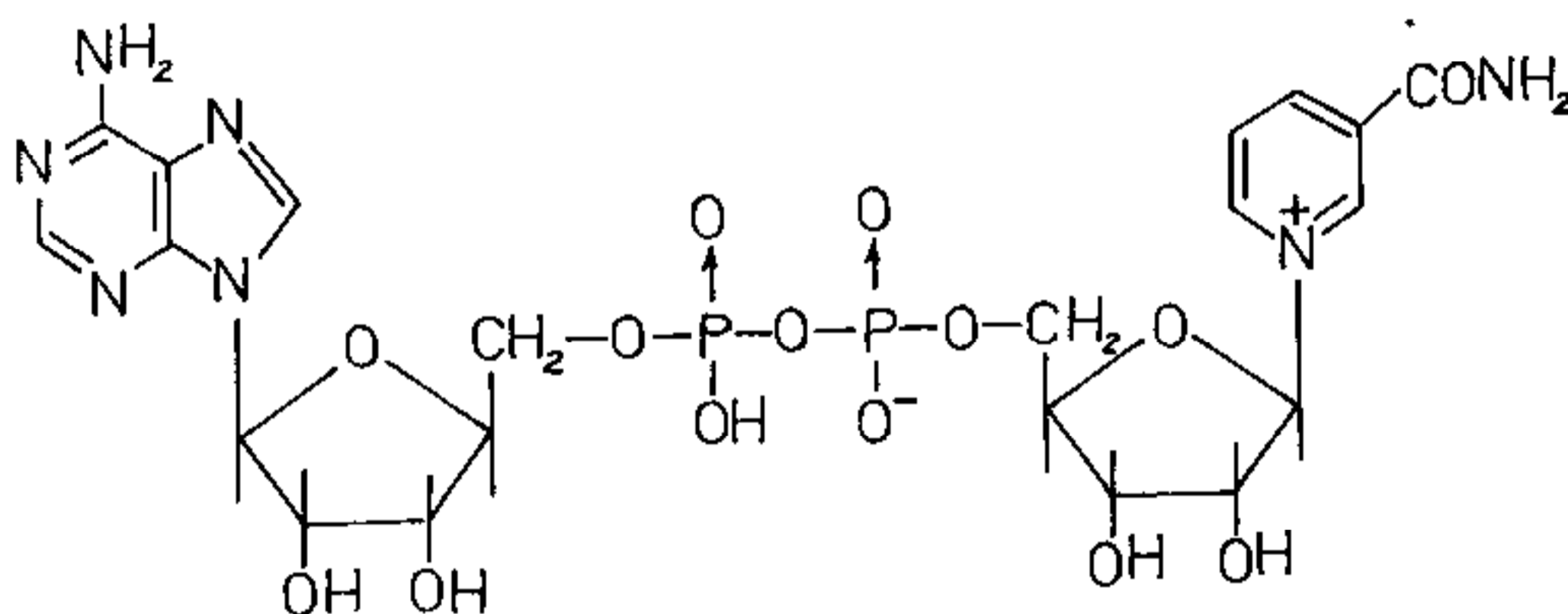


ADP, đặc biệt là ATP rất giàu năng lượng của các liên kết photphat, vì thế chuyển một gốc photphat sang một chất nhận hidro nào đó (R-H) sẽ tách ra một lượng lớn năng lượng:

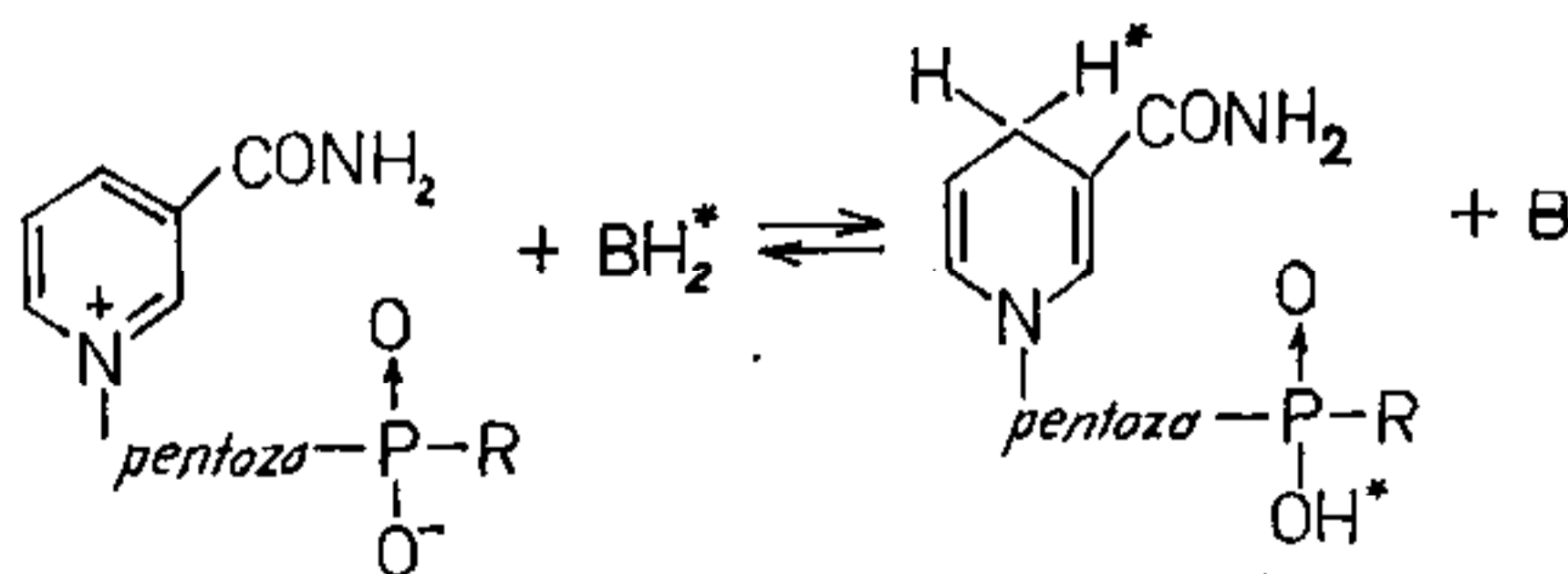


Năng lượng này không chỉ được dùng cho các quá trình sinh hóa trong cơ thể mà còn dùng cho hoạt động cơ học của cơ bắp.

Các men oxi hóa-khử thực hiện bởi các nucleotit chứa nhân pyridin – gọi là men codehidraza, như nicotinamidadeninucleotit (NAD):

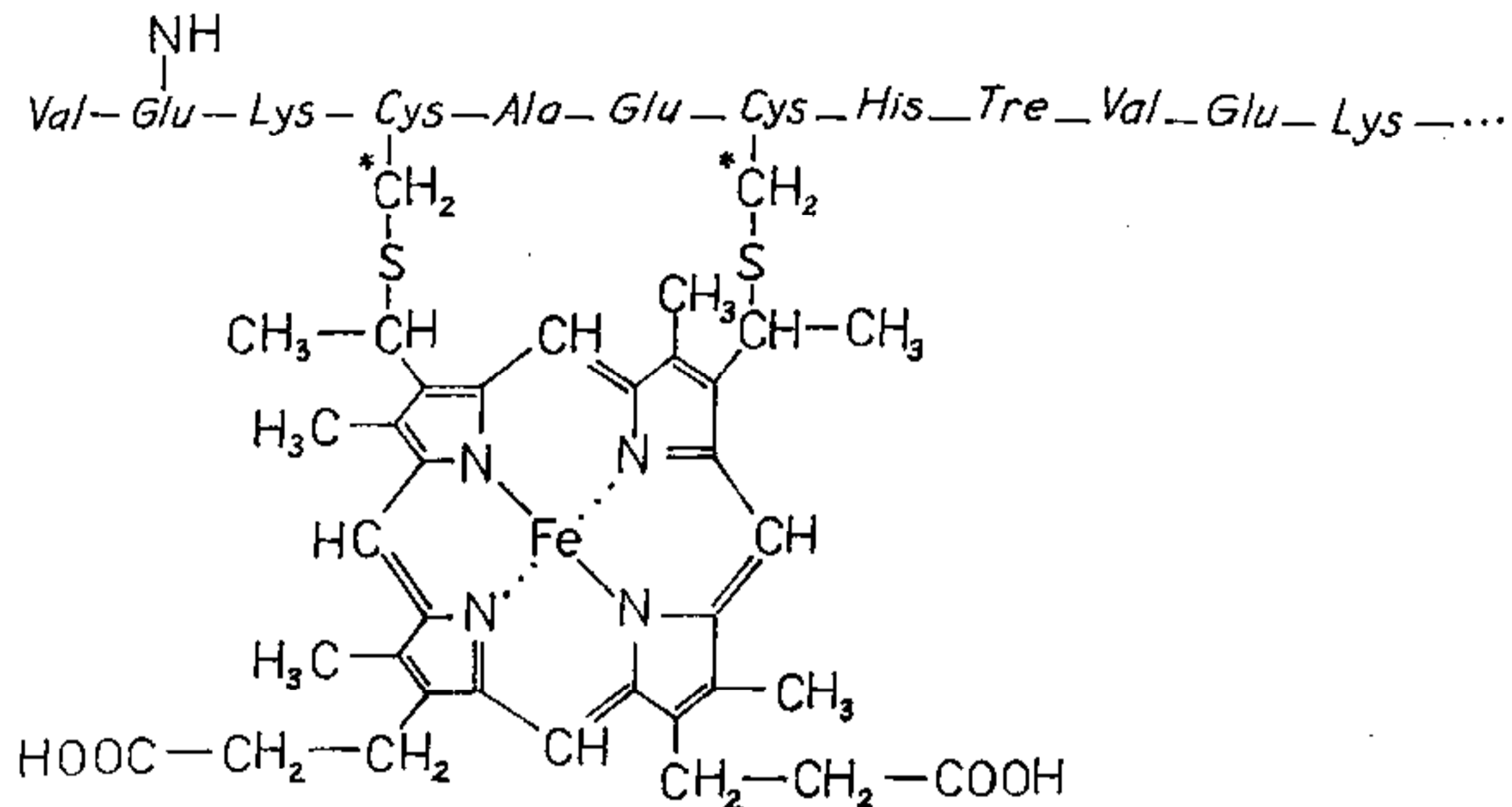


Sự chuyển hidro từ chất cho hidro sinh học (BH₂) xảy ra như sau:



Chứng tỏ, các đoạn mạch dị vòng-pentozơ-axit photphoric đóng vai trò quan trọng trong quá trình sinh học.

Các quá trình oxi hóa-khử liên quan tới các hem, với sự oxi hóa các ion kim loại: Fe, Cu, ... với các coenzym là xytochrom, ...



Hình 16.14. Cấu trúc của xytochrom.

16.6. THỨC ĂN NHÂN TẠO

Hàng ngày, con người hay sinh vật nói chung, cần cho cơ thể, ngoài nước, các muối vô cơ, cần có các chất béo, chất đường, chất đạm và một lượng nhỏ các chất hữu cơ khác. Các chất đó được đưa từ thực phẩm từ ngoài vào cơ thể sinh vật ở các dạng aminoaxit khác nhau, song trong cơ thể động vật có thể tổng hợp được một số aminoaxit từ các xetoaxit tác dụng với amoniac hay với các aminoaxit khác.

Để đáp ứng nhu cầu về aminoaxit cho cơ thể, người ta tiến hành tổng hợp thức ăn nhân tạo từ hỗn hợp các *L*- α -aminoaxit để đảm bảo cho cơ thể đủ các loại aminoaxit. Quá trình tổng hợp thức ăn nhân tạo cần qua các giai đoạn sau:

- Phương pháp tổng hợp rẻ. Vật liệu thu được chứa một hàm lượng cực đại các α -aminoaxit không thay thế.

- Phân tích các *L*- α -aminoaxit ra khỏi hỗn hợp raxemic của các aminoaxit trong hỗn hợp tổng hợp aminoaxit.

- Cấu trúc hóa thực phẩm: tổng hợp, định hình dạng, cho thêm mùi, vị và màu, ...

Thực tế, thức ăn tổng hợp cho người còn rất hạn chế và còn gặp nhiều khó khăn trong tổng hợp nên chủ yếu dùng cho gia súc, nhưng cũng đã có những phương pháp có triển vọng áp dụng trong lĩnh vực này. Phương pháp có triển vọng là phương pháp lên men sinh hóa các hidrocarbon của dầu mỏ thu được khối chất sinh học chứa 40% thành phần là aminoaxit, chất béo và vitamin, hoặc có thể lên men protit trực tiếp từ thực phẩm của người, ... Vấn đề quan trọng hơn là tách biệt, tinh chế, loại bỏ hết chất độc hại chuyển thành dạng thực phẩm có mùi vị và hình dạng gần với tự nhiên.

16.7. VITAMIN

Vitamin là những hợp chất hữu cơ với thành phần và cấu trúc khác nhau, có vai trò quan trọng trong sự sống của người và động vật.

Vitamin được đưa vào cơ thể bằng thức ăn vì nói chung cơ thể không tổng hợp được các vitamin hoặc lượng tổng hợp được cũng rất nhỏ.

Vitamin không có giá trị về nhiệt lượng và xây dựng các tế bào, nhưng rất quan trọng trong các chuyển hóa của các chất. Vitamin cũng là thành phần hoạt động của hệ thống men trong cơ thể.

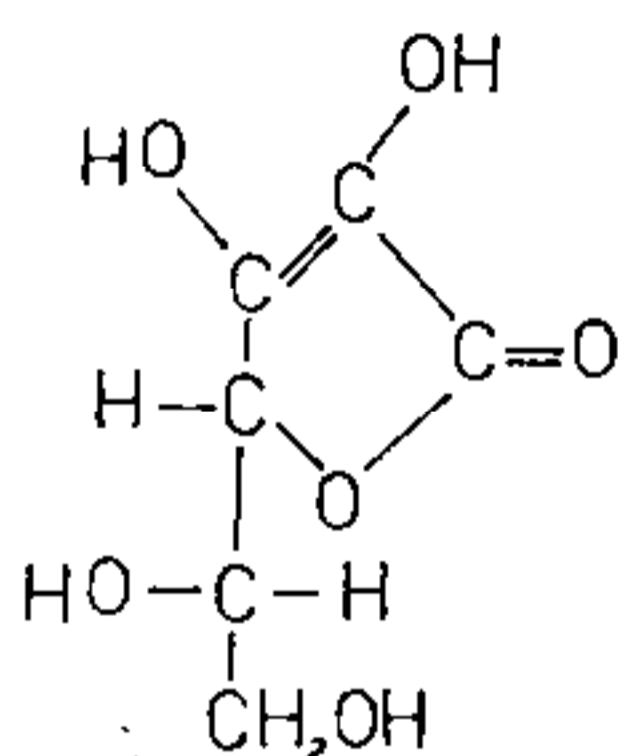
Hàm lượng vitamin cần cho cơ thể phụ thuộc vào tình trạng bệnh lý, sinh lý của từng người. Nói chung, một người hàng ngày cần một hàm lượng của các loại vitamin sau:

Vitamin A:	1,5–2,5 mg	Vitamin B ₁ :	2–3 mg	Vitamin B ₂ :	2 mg
Vitamin PP:	15–25 mg	Vitamin B ₄ :	30–40 mg	Vitamin B ₅ :	10–12 mg
Vitamin B ₆ :	1,5–2 mg	Vitamin B ₁₂ :	1 μg	Vitamin C:	50–100 mg
Vitamin D:	0,15–0,2 mg	Vitamin E:	2,5 mg	Vitamin F:	1,5–2 g
Vitamin H ₁ :	30–40 mg	Vitamin H ₂ :	0,1–0,2 g	Vitamin K:	1,5 mg
Vitamin P:	50 mg	Vitamin I:	1–1,5 mg	Vitamin J:	1–2 mg

Một số vitamin đã nói ở các chương khác, cần nói thêm một số vitamin thông dụng khác.

16.7.1. Vitamin C

Vitamin C là axit ascorbic có cấu trúc như sau:



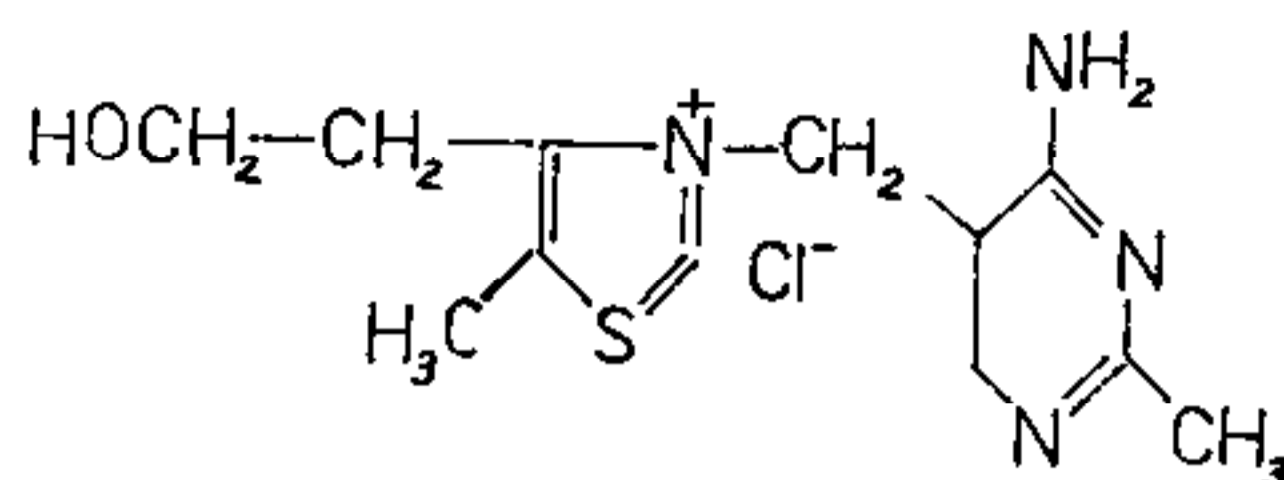
axit ascorbic (vitamin C)

Vitamin C là tinh thể không màu, vị chua, dễ tan trong nước, có nhiều trong cam, chanh,... tham gia vào các hoạt động trong cơ thể như tham gia quá trình oxi hóa–khử, tham gia vào quá trình chuyển hóa glucit, ảnh hưởng đến sự thẩm thấu mao mạch và đông máu, tham gia vào quá trình tạo thành hócmon steroid. Hiện nay vitamin C được tổng hợp bằng tổng hợp hóa học, đưa vào cơ thể mà không lưu trữ lại trong cơ thể.

Thường dùng chữa bệnh thiếu vitamin C, chứng chảy máu cam, chứng chảy máu ở thận, phổi, tử cung, tăng sức đề kháng trong các bệnh nhiễm trùng, nhiễm khuẩn, dùng trong các bệnh về gan, thận, lao, suy dinh dưỡng, chống đỡ các sự mỏi mệt ở các cơ bắp, giúp cho các tuyến thượng thận tiết ra hócmon corticosteroid, giúp cho gan phục hồi lại các dự trữ về glycogen.

16.7.2. Vitamin B₁

Vitamin B₁ là thiamin hidroclorea:



thiamin (vitamin B₁)

có nhiều trong men bia, rau xanh, hoa quả, mùi thơm, vị hơi đắng, dùng ở dạng clohidrat hay bromhidrat, có nhiều trong gan, tim, thận. Người không tổng hợp được B₁, chỉ có thực vật và một số vi sinh vật tổng hợp được vitamin B₁ nên vitamin B₁ phụ thuộc vào thức ăn đưa vào hàng ngày. Vitamin B₁ không có khả năng kết hợp với các tổ chức trong cơ thể do đó thải trừ nhanh và còn bị men thiaminaza phá hủy làm mất tác dụng, nên hiện nay người ta tổng hợp các dạng B₁ khác không chịu tác dụng của thiaminaza như thiaminpropyldisulfua *o*-benzoyl thiamin disulfua.

Vitamin B₁ dùng chữa phù thũng, viêm dây thần kinh, đau dây thần kinh, chứng liệt ngoại vi, chữa chứng đau thắt ngực, tuần hoàn động mạch vành, nhồi máu cơ tim....

16.7.3. Vitamin B₁₂

Vitamin B₁₂ là xyanocacbalamin, có nhân porphirin gồm bốn nhóm pyrol chứa nguyên tử coban nối liền với nhóm CN (xem trang sau).

Vitamin B₁₂ là thuốc chống thiếu máu, được hấp thụ qua thức ăn nhờ một dịch vị là gastrin, thiếu nó thì B₁₂ bị đào thải qua nước tiểu, do đó trong chữa bệnh người ta dùng cách tiêm. Hiện nay điều chế hydroxycacbalamin thay cho xyanocacbalamin chậm hấp thụ hơn nên có tác dụng kéo dài hơn.

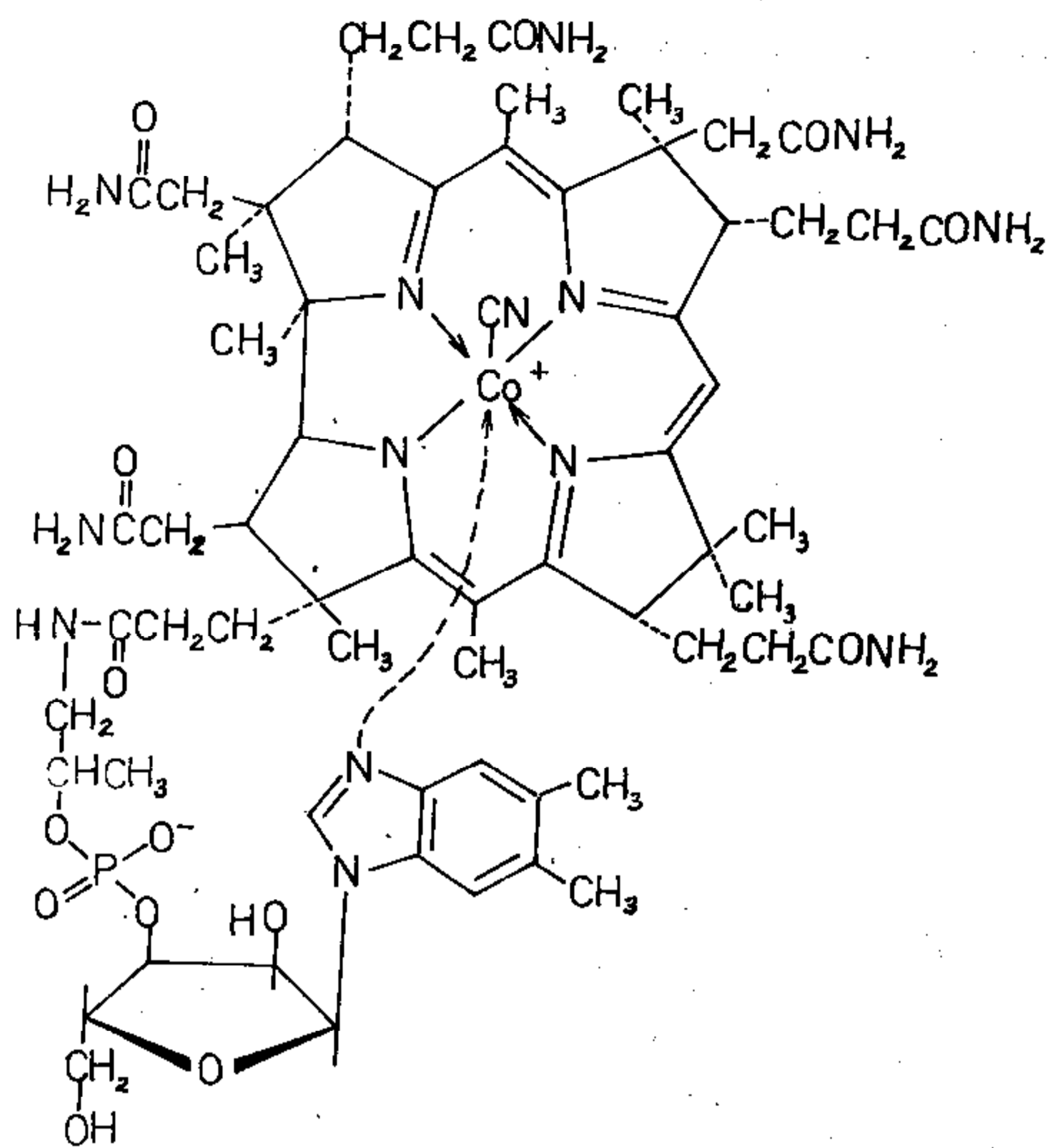
16.7.4. Vitamin E

Vitamin E hiện có 40 chất, trong đó tác dụng mạnh nhất là α -tokopherol, có nhiều trong mầm ngũ cốc, dầu thực vật, rau diếp, sữa. Các bộ phận cơ thể người không tổng hợp được các vitamin E mà chỉ có thể dự trữ trong một số cơ quan, mặt khác cũng có tác dụng lên hệ thần kinh và các cơ vân.

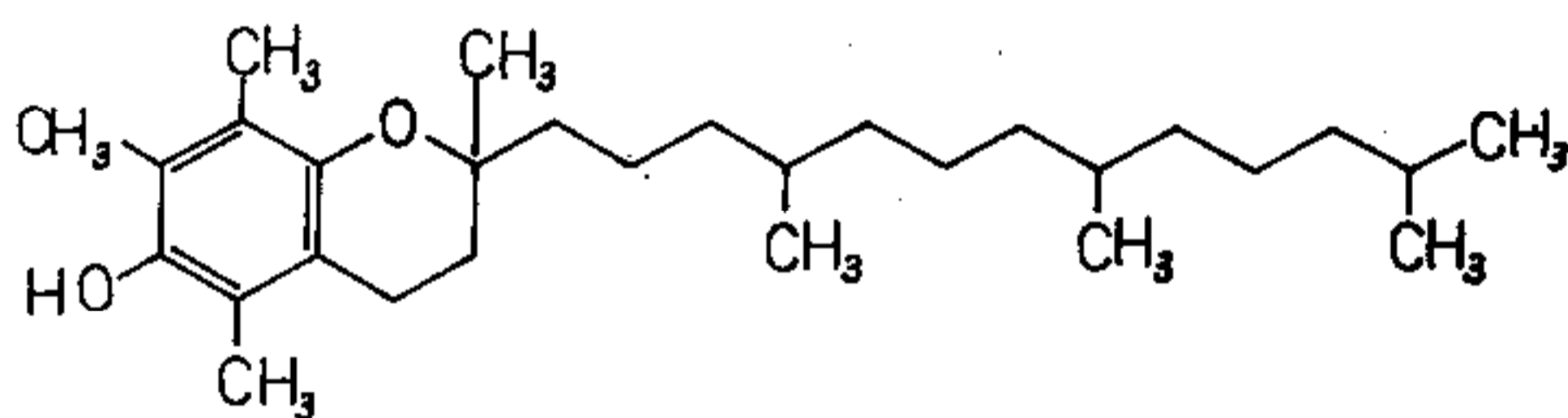
16.7.5. Vitamin K

Vitamin K là dẫn xuất của *p*-naphtoquinon (2-metyl-3-phytyl-1,4-naphtoquinon-(K₁), 2-metyl-3-difarnesyl-1,4-naphtoquinon (K₂)). K₁ có nhiều trong rau xanh, K₂ có nhiều trong nấm và vi khuẩn.

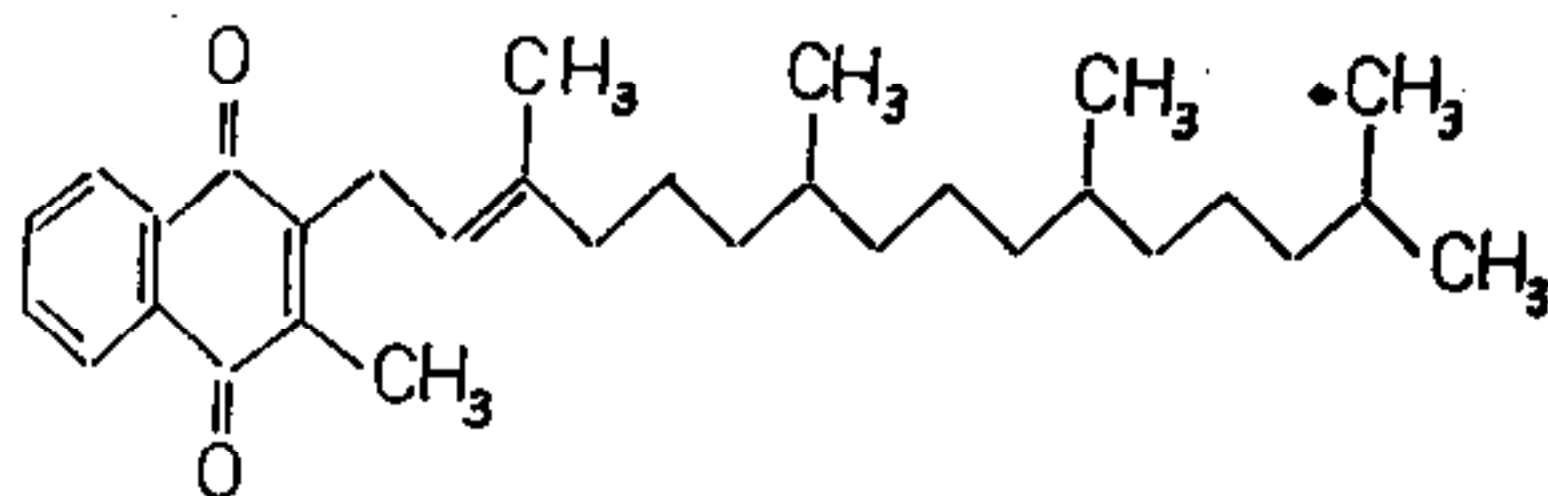
Vitamin K có tính chống chảy máu, làm đông máu, tham gia vào quá trình hình thành prothrombin của gan.



vitamin B₁₂



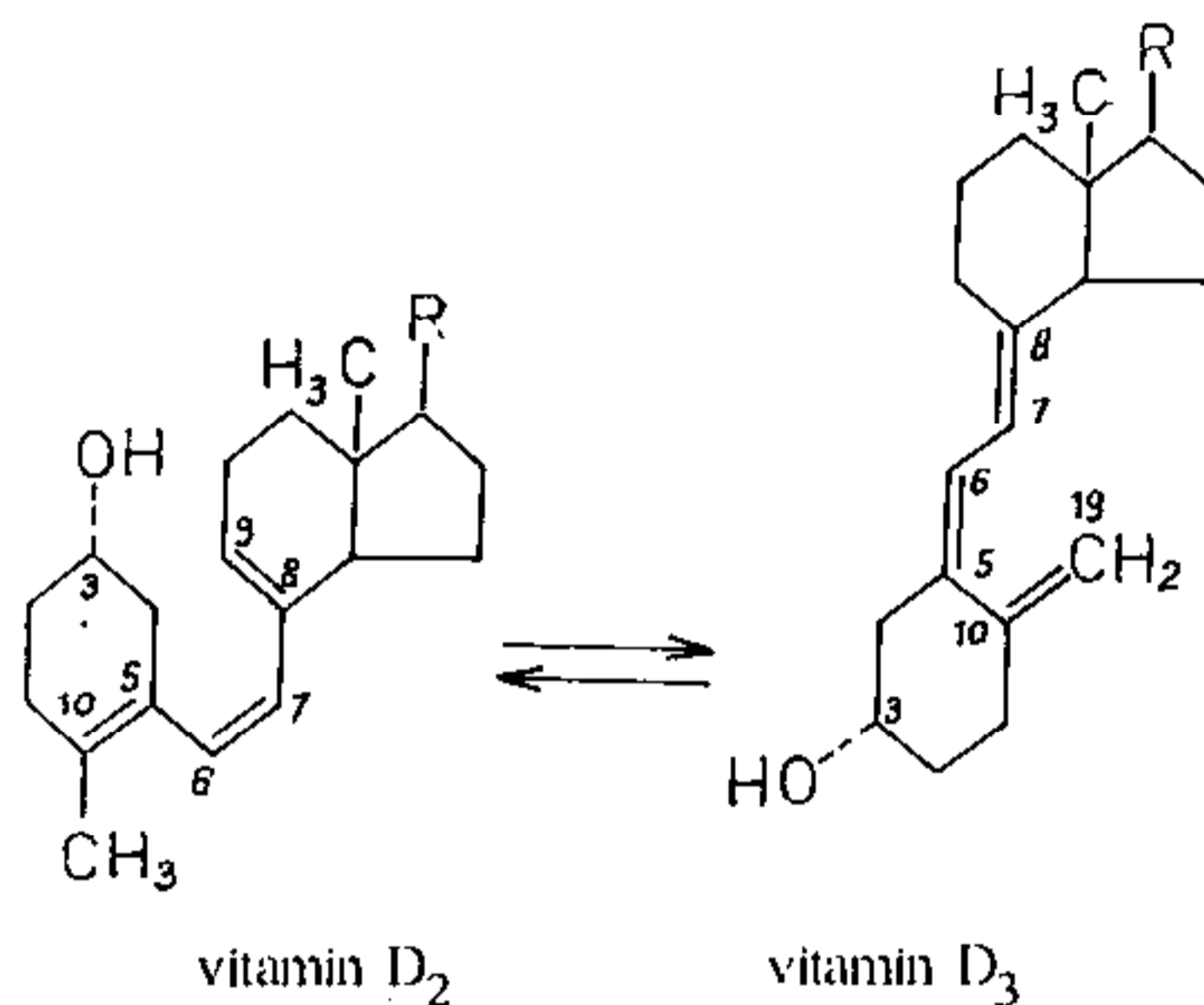
α -tokopherol (vitamin E)



vitamin K₁

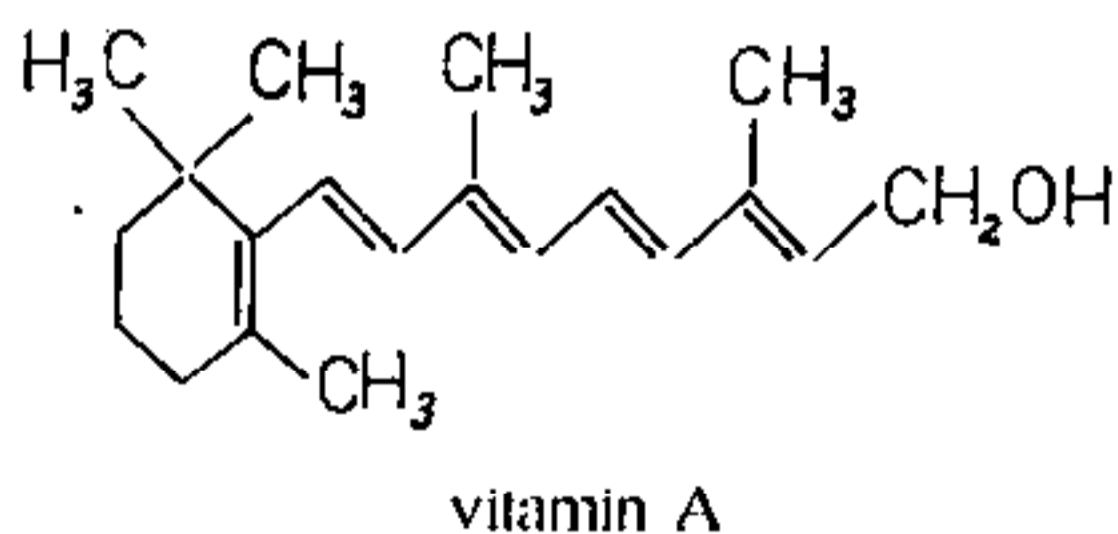
16.7.6. Vitamin D

Vitamin D bao gồm D₁, D₂, D₃, D₄, D₅, nhưng thông dụng là D₂ và D₃ là dẫn xuất của sterin, có nhiều trong lòng đỏ trứng, sữa, bơ, trong dầu gan cá thu, có tác dụng điều hòa chuyển hóa photpho và canxi trong cơ thể.



16.7.7. Vitamin A

Vitamin A có nhiều trong sữa, bơ, lòng đỏ trứng, dầu cá, có trong cơ thể do oxi hóa caroten. Trong cơ thể, các α , β , γ -caroten bị oxi hóa đều tạo thành vitamin A₁. Vitamin A₂ cũng giống như A₁ nhưng kém hơn một nối đôi.



Vitamin có tác dụng tăng sức đề kháng của cơ thể trong các bệnh nhiễm trùng, chống bệnh quáng gà, chứng khô mắt, có tác dụng chữa bệnh ngoài da, ...

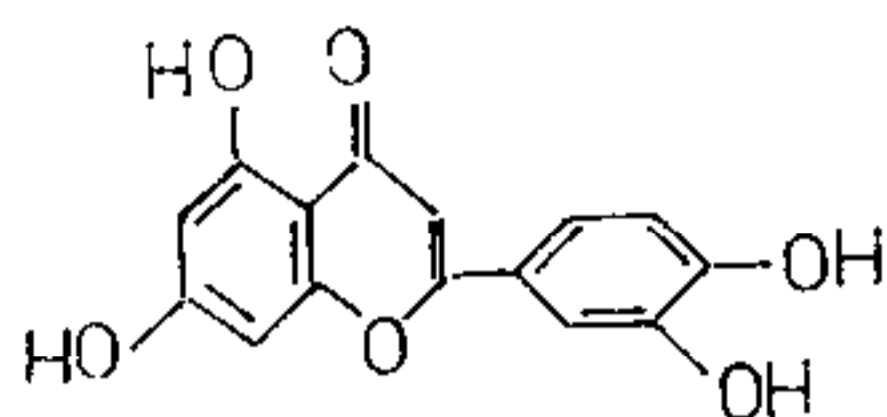
16.7.8. Vitamin F

Vitamin F gồm các axit chưa no mà cơ thể không tổng hợp được như axit linoleic, linolenic, arachidinic, trong đó axit arachidinic hoạt động mạnh nhất nhưng có ít trong thực phẩm, song axit linoleic có nhiều trong dầu thực vật có thể chuyển thành axit arachidinic.

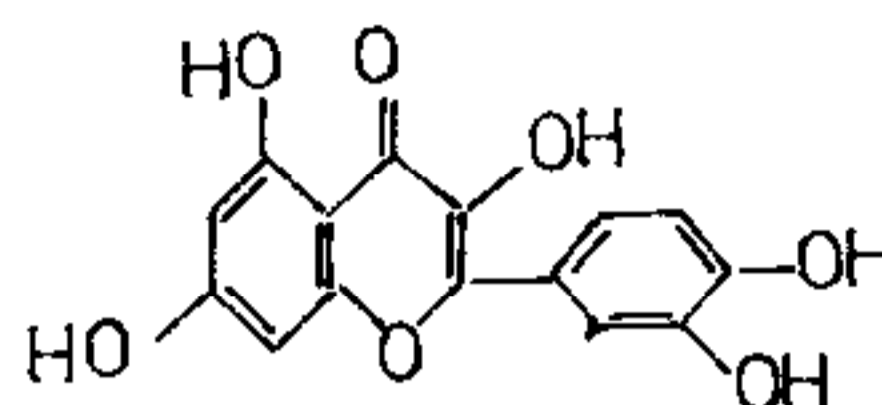
Vitamin F có tác dụng trong các quá trình chuyển hóa lipid, photpholipit, giúp cơ thể thải bớt cholesterol, chống nhiễm mỡ và làm vững bền thành mạch.

16.7.9. Vitamin P

Vitamin P có nhiều trong chè xanh, hoa hòe, quả các loại citrus như chanh, ở dạng glucozit, là những flavonit có tác dụng làm giảm thấm thấu mạch máu,... làm cho mạch máu bền vững, thường dùng với vitamin C. Hiện nay vitamin LP là vitamin chung cho các chất flavon như hepsridin, eryodietin, rutin, quesxetin, etylchalcon, catechin, axit galic, ...



lutelin

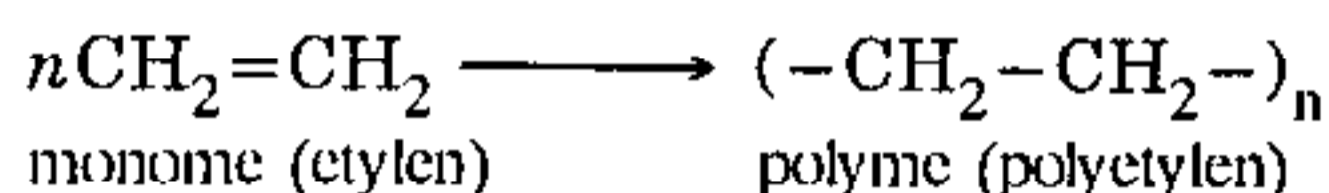


quesxelin

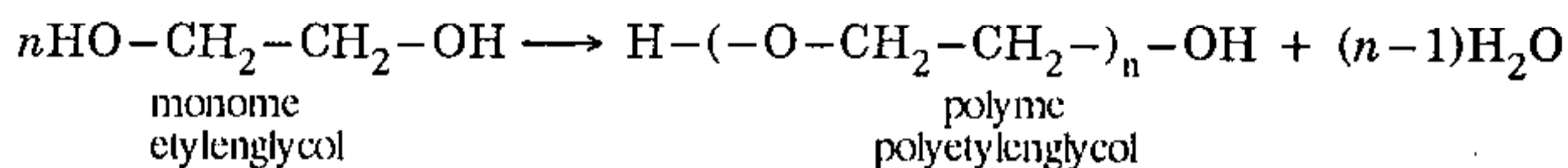
CHƯƠNG 17

HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ

Hợp chất cao phân tử hay polyme là những hợp chất có khối lượng phân tử lớn gây ra những đặc tính riêng của loại hợp chất này. Danh từ hợp chất cao phân tử thường dùng cho những hợp chất có khối lượng phân tử lớn, còn danh từ polyme thường dùng cho những chất có khối lượng lớn nhưng có cấu trúc lặp đi lặp lại của những đơn vị cấu trúc ban đầu gọi là monome. Chẳng hạn:



Chất ban đầu gọi là monome, thành phần lặp lại trong mạch polyme gọi là mắt xích cơ bản, n là số mắt xích cơ bản đó có trong một phân tử. Trong trường hợp này, khối lượng của mắt xích bằng khối lượng của monome ban đầu và khối lượng phân tử polyme bằng n lần khối lượng phân tử của monome.



Ở đây khối lượng của mắt xích cơ bản nhỏ hơn khối lượng của monome ban đầu, do đó, khối lượng polyme thấp hơn tổng khối lượng của n monome ban đầu do có loại ra chất thấp phân tử.

17.1. SỰ KHÁC NHAU GIỮA HỢP CHẤT CAO VÀ THẤP PHÂN TỬ

Từ hai ví dụ trên cho thấy, về mặt hóa học không có sự khác nhau lớn giữa hợp chất cao và thấp phân tử. Nói chung, polyme đều có những phản ứng đặc trưng tương tự như hợp chất thấp phân tử tương ứng, tuy mức độ khác nhau do khối lượng phân tử khác nhau.

Sự khác nhau chủ yếu giữa hai loại hợp chất này là tính chất vật lý, do đó, phương pháp nghiên cứu hợp chất cao phân tử khác hợp chất thấp phân tử. Chẳng hạn không thể tách biệt và tinh chế hợp chất cao phân tử bằng phương pháp chưng cất hay kết tinh lại. Nếu khi cho bay hơi dung dịch polyme không thu được tinh thể như hợp chất thấp phân tử mà chỉ thu được màng polyme, trừ những trường hợp đặc biệt.

Polyme không chỉ là một hỗn hợp đồng đẳng phân tử mà rất khó tách hết chất phụ ra khỏi polyme, do đó, khái niệm tinh khiết hóa học của hợp chất cao phân tử khác với hợp chất thấp phân tử.

Hợp chất cao phân tử tan rất chậm trong dung môi, đi qua một trạng thái trương. Một số polyme hoàn toàn không tan trong bất kỳ một dung môi nào. Dung dịch loãng polyme, ngay khi rất loãng, có độ nhớt cao hơn dung dịch đặc của hợp chất thấp phân tử. Nếu cho dung dịch polyme chảy qua một lỗ nhỏ sẽ thu được sợi mà hợp chất thấp phân tử không bao giờ có.

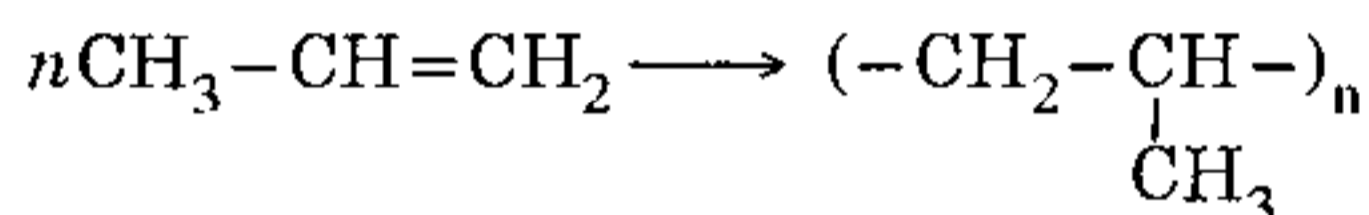
Thực tế, hợp chất cao phân tử chỉ có hai trạng thái tổ hợp: rắn, lỏng. Khi có tác dụng của lực, hợp chất cao phân tử chịu sự biến dạng từ từ, không xảy ra ngay lập tức như ở hợp chất thấp phân tử. Một số polyme lại có sự biến dạng đàn hồi cao vượt quá nhiều lần sự biến dạng của hợp chất thấp phân tử.

Về mặt phản ứng hóa học, polyme và monome có cùng thành phần có thể tham gia những phản ứng như: thế, cộng, tách,... song phản ứng xảy ra ở polyme chậm hơn và không xảy ra đến cùng, đồng thời có nhiều phản ứng phụ làm thay đổi bản chất nhóm chức ngăn cản quá trình cơ bản.

Một đặc tính quan trọng của hợp chất cao phân tử là ít bị thay đổi tính chất khi có tác dụng của một lượng không lớn tác nhân.

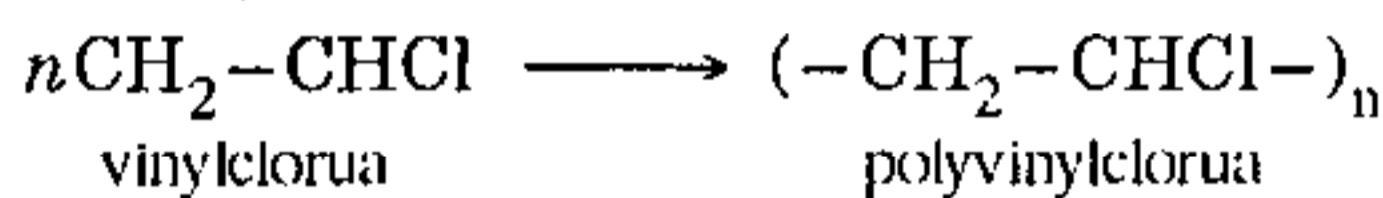
17.2. DANH PHÁP POLYME

Cách gọi tên polyme từ tên monome tương ứng thêm tiếp đầu ngữ poly:



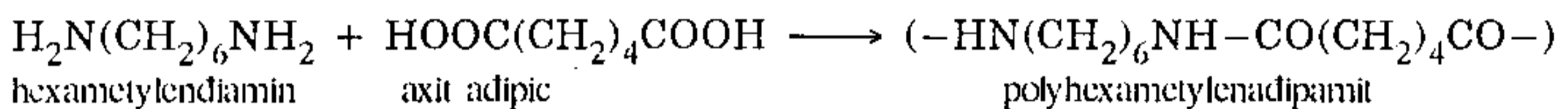
propylen

polypropylen



vinylclorua

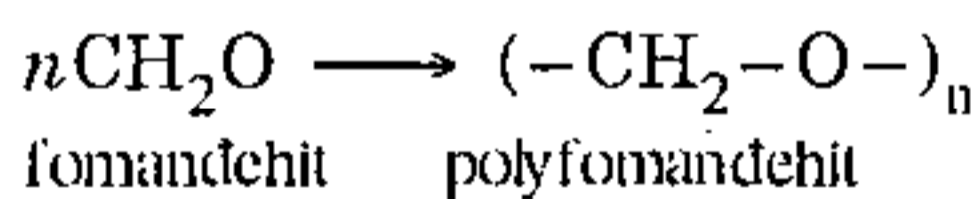
polyvinylclorua



hexametylenđiamin

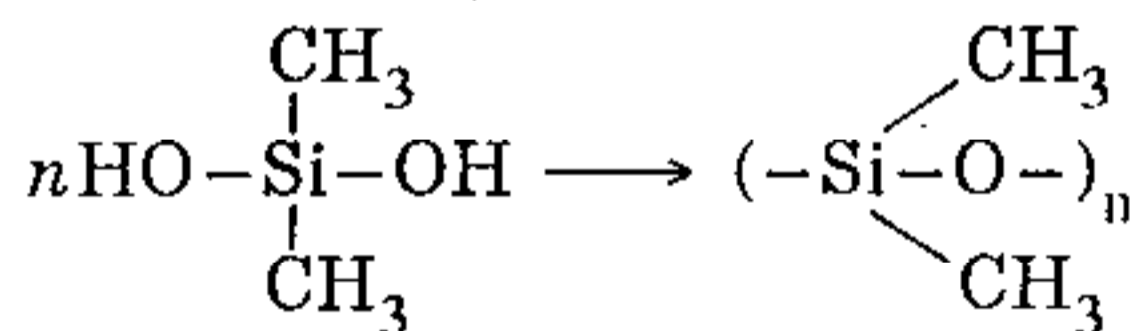
axit adipic

polyhexametylenadipamit



fomanđehit

polyfomanđehit



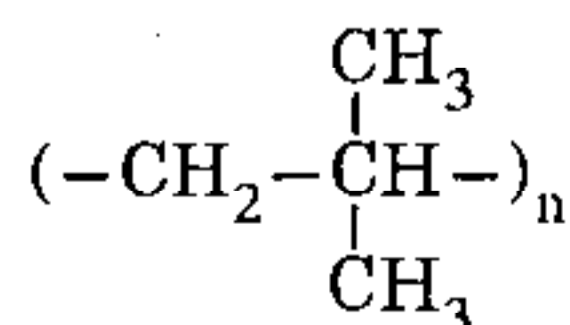
đimetylsiloxan

polyđimetylsiloxan

17.3. PHÂN LOẠI POLYME

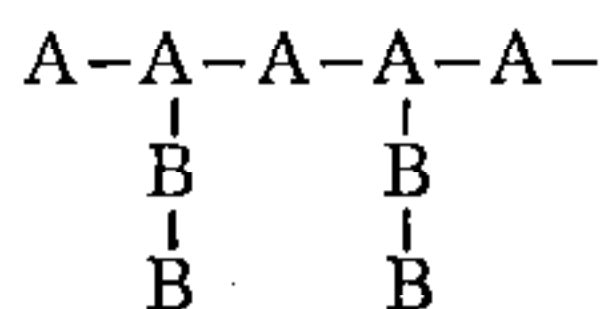
17.3.1. Phụ thuộc thành phần

– Nếu polyme chỉ gồm một loại monome gọi là homopolyme, như polyisobutylen

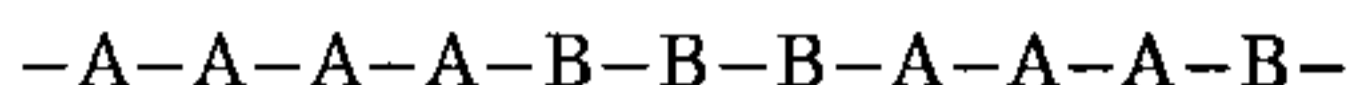


– Nếu gồm hai hay nhiều monome gọi là copolyme:

Nếu trong mạch polyme chỉ gồm có một monome, còn monome thứ hai ở mạch nhánh gọi là copolyme ghép:



Nếu trong mạch gồm từng đoạn mạch của monome này rồi đến đoạn mạch của monome khác gọi là copolyme khối:



17.3.2. Phụ thuộc vào cấu trúc mạch phân tử

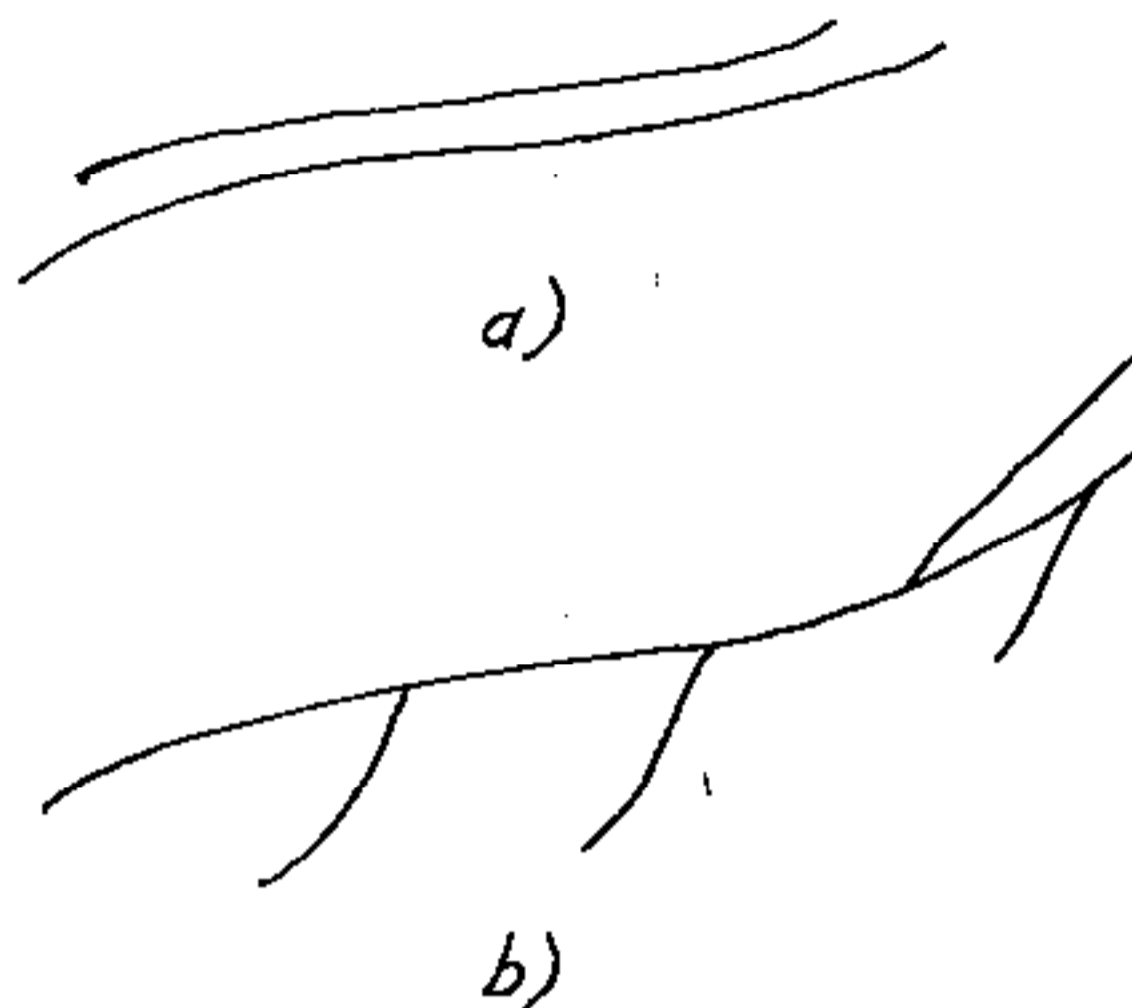
– Polyme mạch thẳng (không nhánh)

(xem hình a bên).

– Polyme mạch nhánh

(xem hình b bên).

– Polyme mạng lưới không gian ba chiều (xem hình c bên)



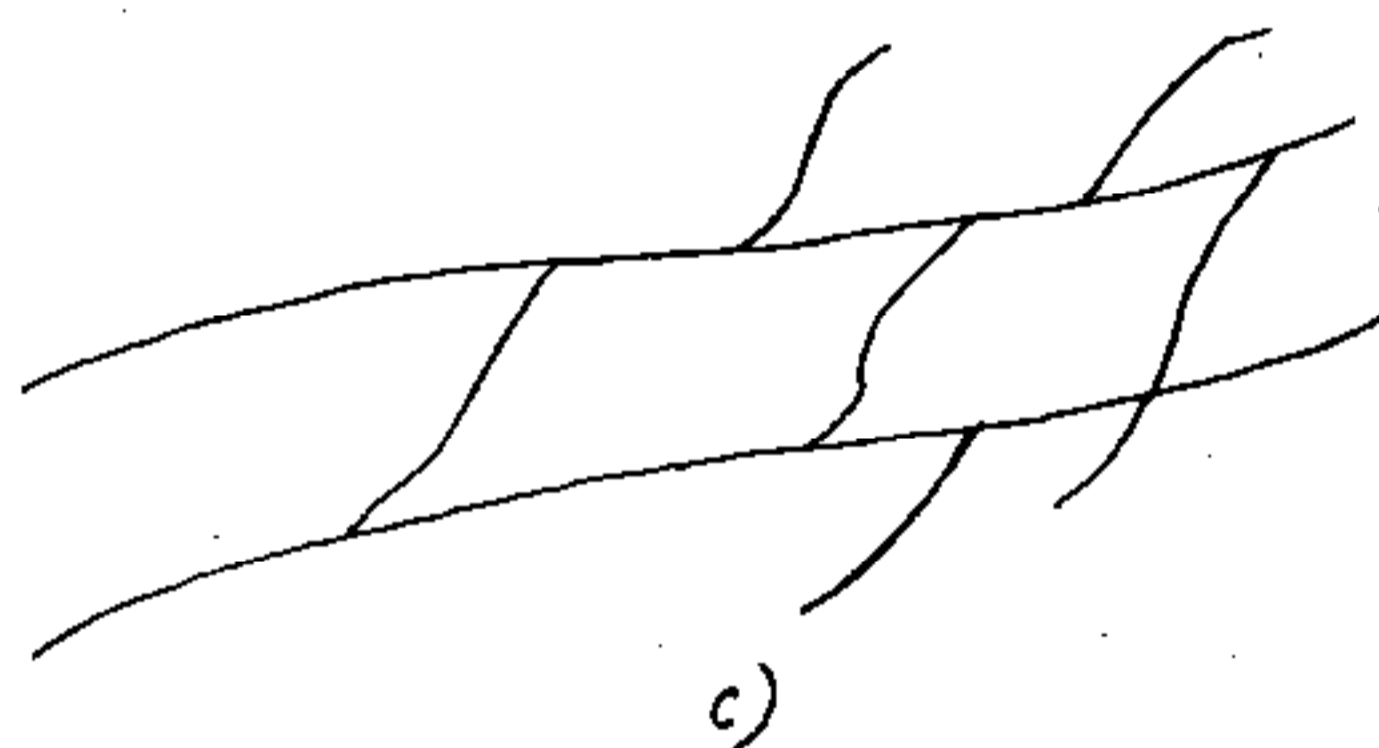
17.3.3. Phụ thuộc vào tính chất lý học

– elastome (polyme có tính đàn hồi cao, như caosu).

– chất dẻo nhiệt (thermoplastic) bao gồm hai loại:

+ nhiệt rắn (không nóng chảy và không tan).

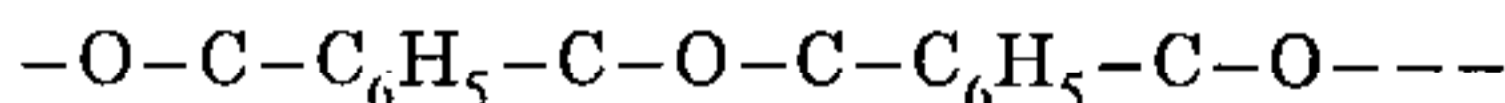
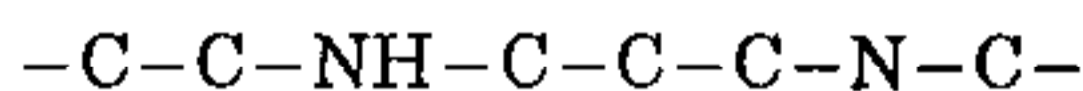
+ nhiệt dẻo (có khả năng nóng chảy và tan).



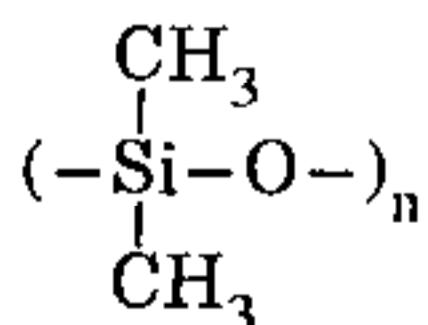
17.3.4. Phụ thuộc vào thành phần mạch chính của phân tử

– Polyme mạch cacbon có thể no hay chưa no.

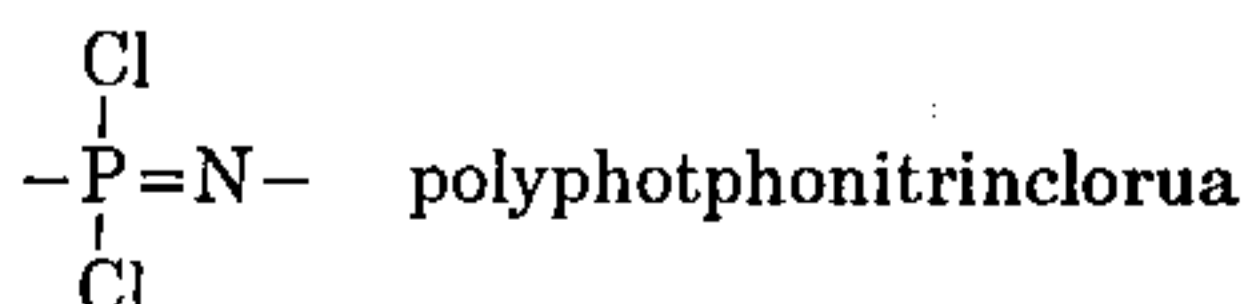
– Polyme dị mạch, ngoài cacbon trong mạch chính còn có các nguyên tố khác như O, N,...



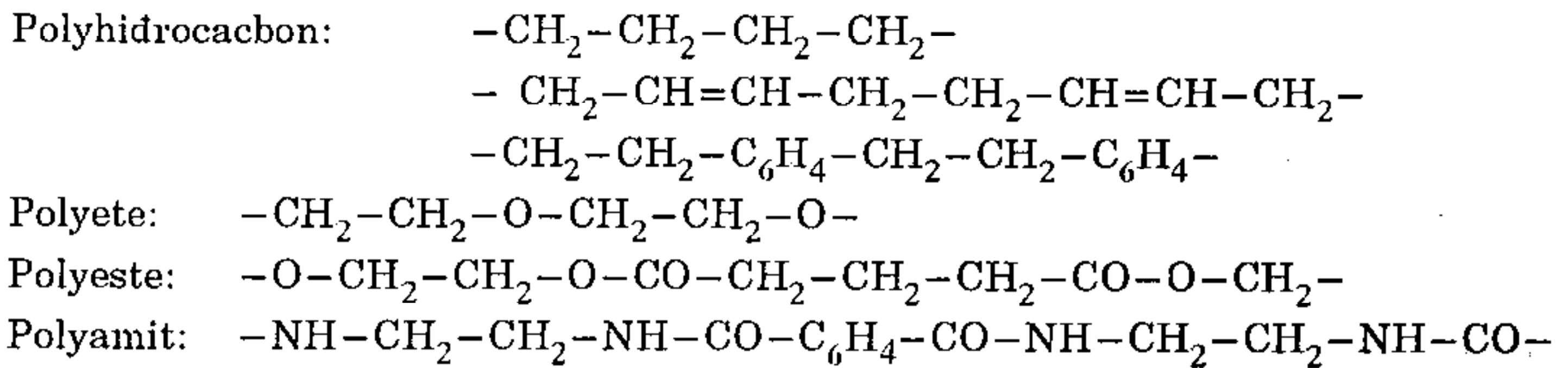
– Polyme cơ nguyên tố: polyme chứa các nguyên tố khác cacbon đính với gốc hữu cơ:



– Polyme vô cơ: mạch chính và mạch nhánh đều chỉ gồm các nguyên tố khác cacbon:



– Polyme phụ thuộc vào nhóm chức có trong mạch phân tử:



ngoài ra còn có polyancol, polyandehit,....

17.4. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP POLYME

Polyme được tổng hợp chủ yếu bằng hai phương pháp chính: trùng hợp và trùng ngưng. Trước hết phải phân biệt hai loại tổng hợp này:

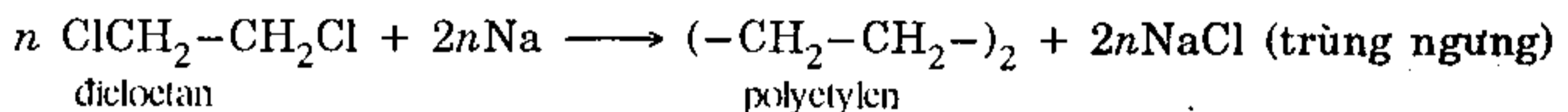
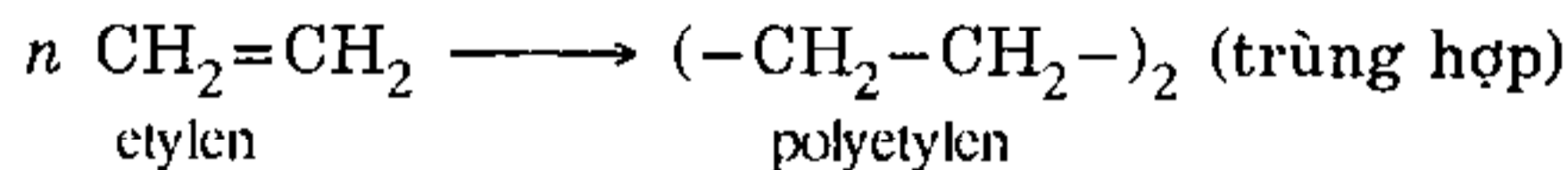
Phản ứng trùng hợp

- 1– Monome có liên kết đôi hay vòng không bền.
- 2– Quá trình không tạo thành hợp chất thấp phân tử.
- 3– Monome và polyme có cùng thành phần nguyên tố.
- 4– Quá trình thường không thuận nghịch.

Phản ứng trùng ngưng

- Monome có hai nhóm chức có khả năng phản ứng với nhau hay monome có hai nhóm chức giống nhau phản ứng với monome khác có hai nhóm chức khác.
- Quá trình có tạo thành hợp chất thấp phân tử.
- Monome và polyme có thành phần nguyên tố khác nhau, thành phần nguyên tố của polyme thấp hơn monome.
- Quá trình thường thuận nghịch và cân bằng.

Thực tế, muốn phân biệt hai phản ứng này cần dựa trên các quy luật động học của quá trình. Một polyme có thể thu được bằng phương pháp trùng hợp hay trùng ngưng từ những monome khác nhau. Chẳng hạn:



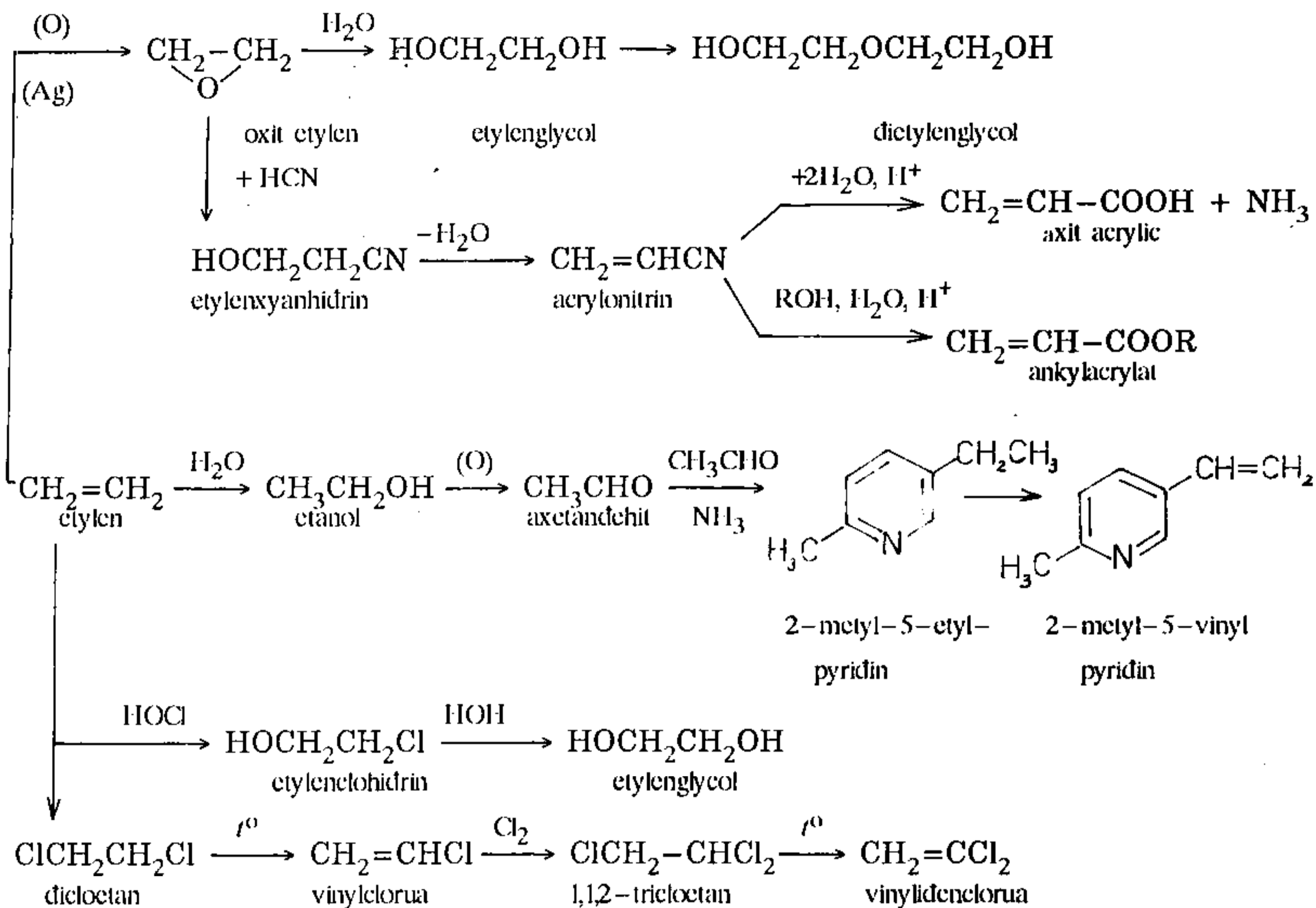
Hiện nay, còn có nhiều phản ứng có những tính chất rất đặc trưng khác với phản ứng trùng hợp hoặc trùng ngưng được đề cập ở đây.

17.5. MONOME – NGUYÊN LIỆU ĐẦU CHO TỔNG HỢP POLYME

Monome dùng cho tổng hợp polyme phải có liên kết đôi hay vòng không bền hoặc có chứa các nhóm chức (không ít hơn 2). Nguyên liệu thô chủ yếu dùng để sản xuất monome là dầu mỏ, khí tự nhiên, một lượng ít hơn là sản phẩm chưng cất than đá và một vài

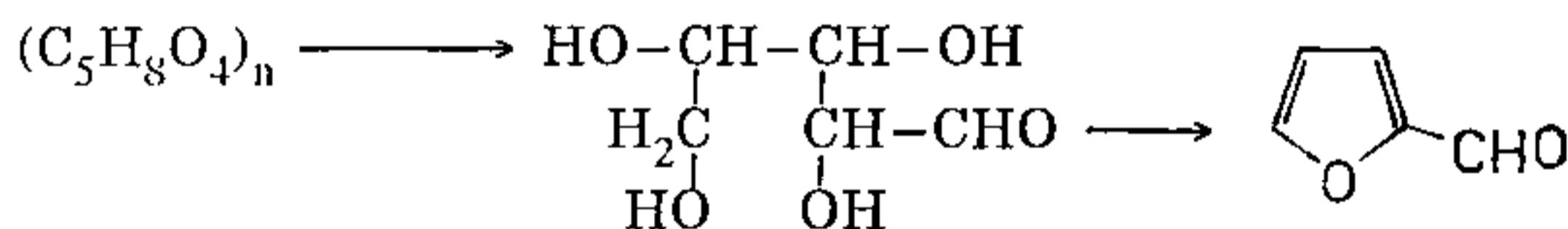
nhiên liệu rắn. Những monome có xuất xứ này được tóm tắt trong bảng sau.

Từ etylen có thể trực tiếp trùng hợp để thu được polyme và từ etylen có thể tổng hợp ra những monome khác như sơ đồ sau:

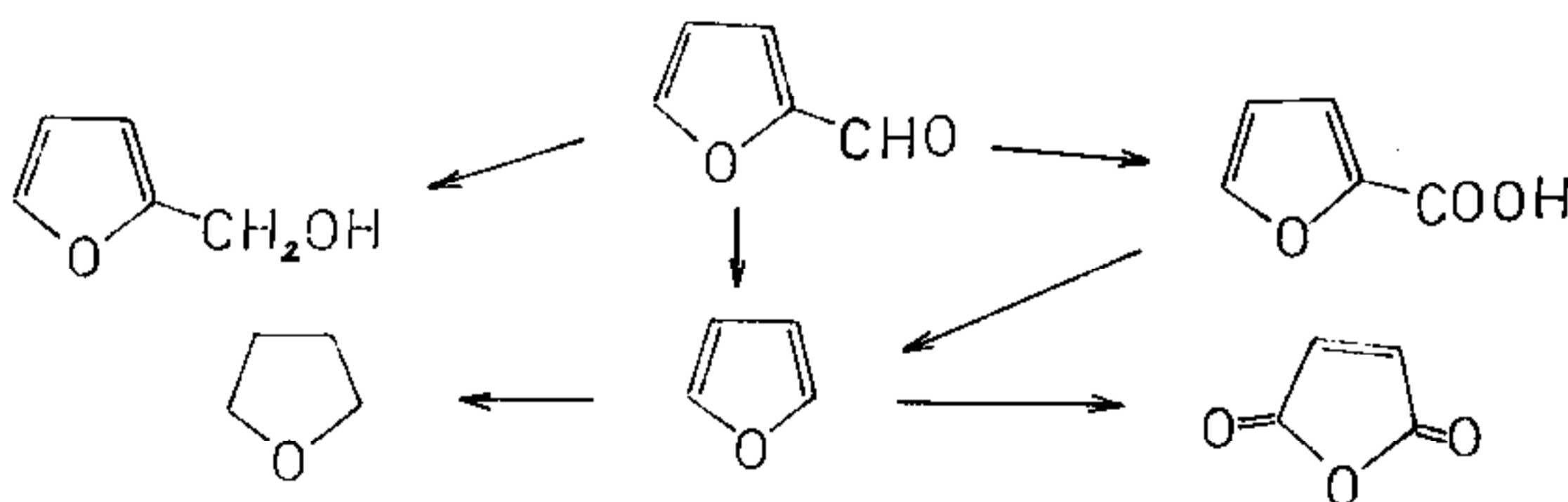


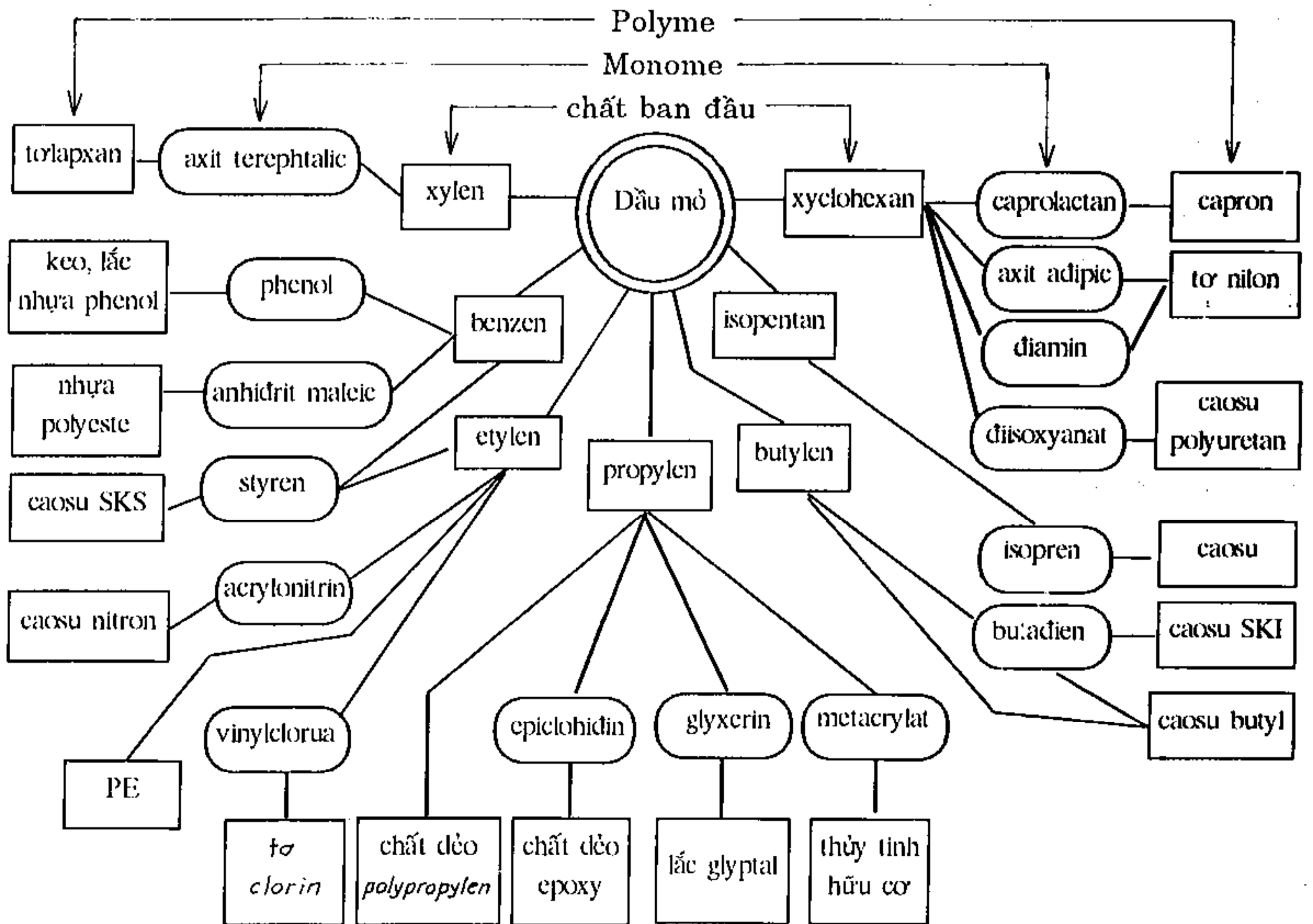
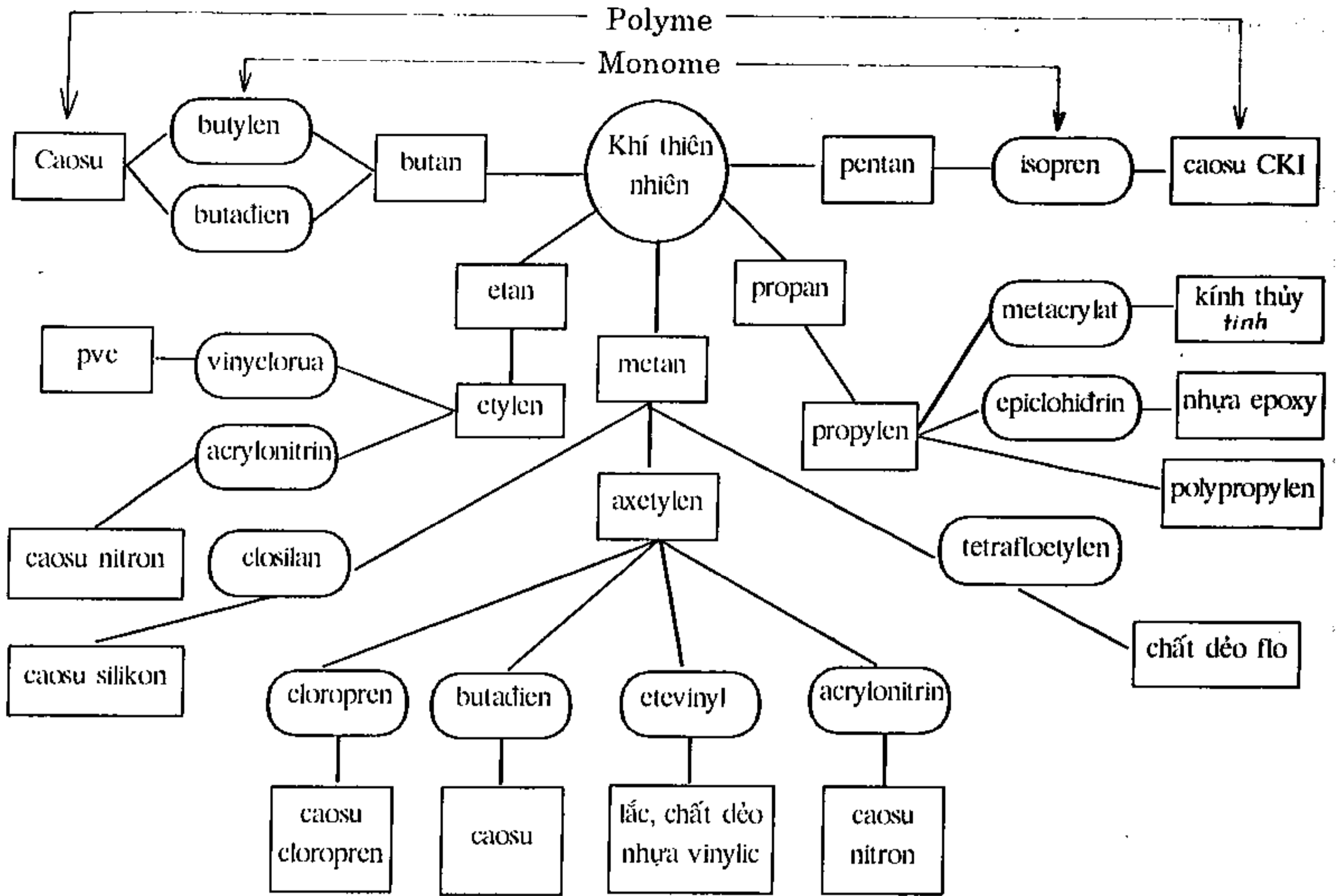
Tương tự như vậy với metan (xem hình trang bên).

Một số monome cũng thu được từ nguồn thực vật, chẳng hạn từ pentozan thu được furfurol dùng để sản xuất một số nhựa:

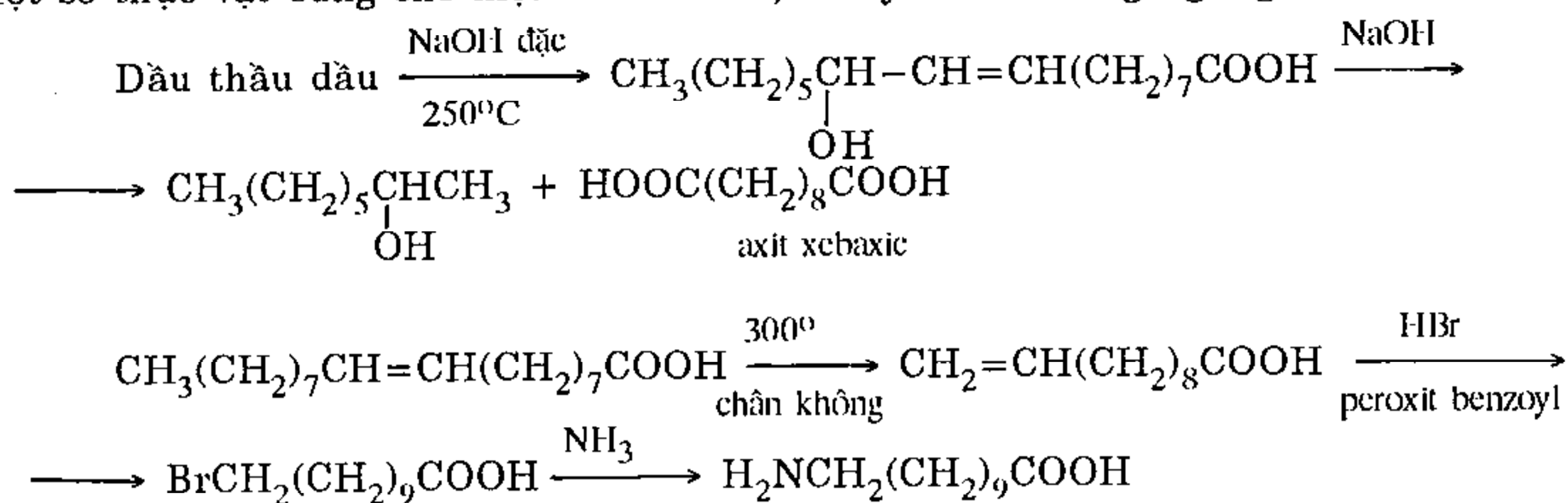


và từ furfurol có thể thực hiện các chuyển hóa sau:





Một số thực vật cũng cho một số monome, chủ yếu cho trùng ngưng:



Bảng 17.1. Tính chất vật lý của một số monome

Monome	$t_{nc}^\circ, ^\circ\text{C}$	$t_s^\circ, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Etylen	-159,4	-103,7	0,57
Isobutylen	-140,3	-6,9	0,6002
Isopren	-146,7	32,6	0,6805
1,3-Butadien	-108	-4,5	0,6274
Styrol	-30,6	145,2	0,906
Cloropren		59,6	0,98583
Axit acrylic	14,0	141,0	1,0487
Acrylonitrin	-82,0	78,5	0,8060
Axit adipic	153,0	-	-
Hexametylendiamin	42,0	204,0	
Axit metaacrylic	16,0	161,0	1,0153
Metylmetyacrylat	-48,0	101,0	0,945
Vinylaxetat	-100,2	72,3	0,9342
Vinylclorua	-153,7	-13,8	-
Vinylidenclorua	-122,5	31,8	1,2199
Tetrafloetylen	-142,5	-76,3	1,519
Anhidrit phtalic	131,6	295,0	-
Axit terephtalic	thăng hoa ở 300°C	-	-

17.6. PHẢN ỨNG TRÙNG HỢP

Phản ứng trùng hợp là quá trình cộng hợp các phân tử monome với nhau để hình thành phân tử polyme mà không tách ra sản phẩm thấp phân tử.

Monome dùng cho phản ứng trùng hợp là những hợp chất chứa nối đôi hay là những hợp chất vòng không bền. Phụ thuộc vào bản chất monome và điều kiện phản ứng, phản ứng trùng hợp xảy ra với sự phân cắt đồng ly hình thành gốc tự do hay phân cắt dị ly hình thành ion. Do đó, phản ứng có thể là trùng hợp gốc hay ion. Mặt khác, quá trình trùng hợp có thể xảy ra theo cơ chế gốc chuỗi hay phân bậc.

17.6.1. Phản ứng trùng hợp gốc

Phản ứng trùng hợp gốc là phản ứng chuỗi điển hình, trong đó, phản ứng chịu ảnh

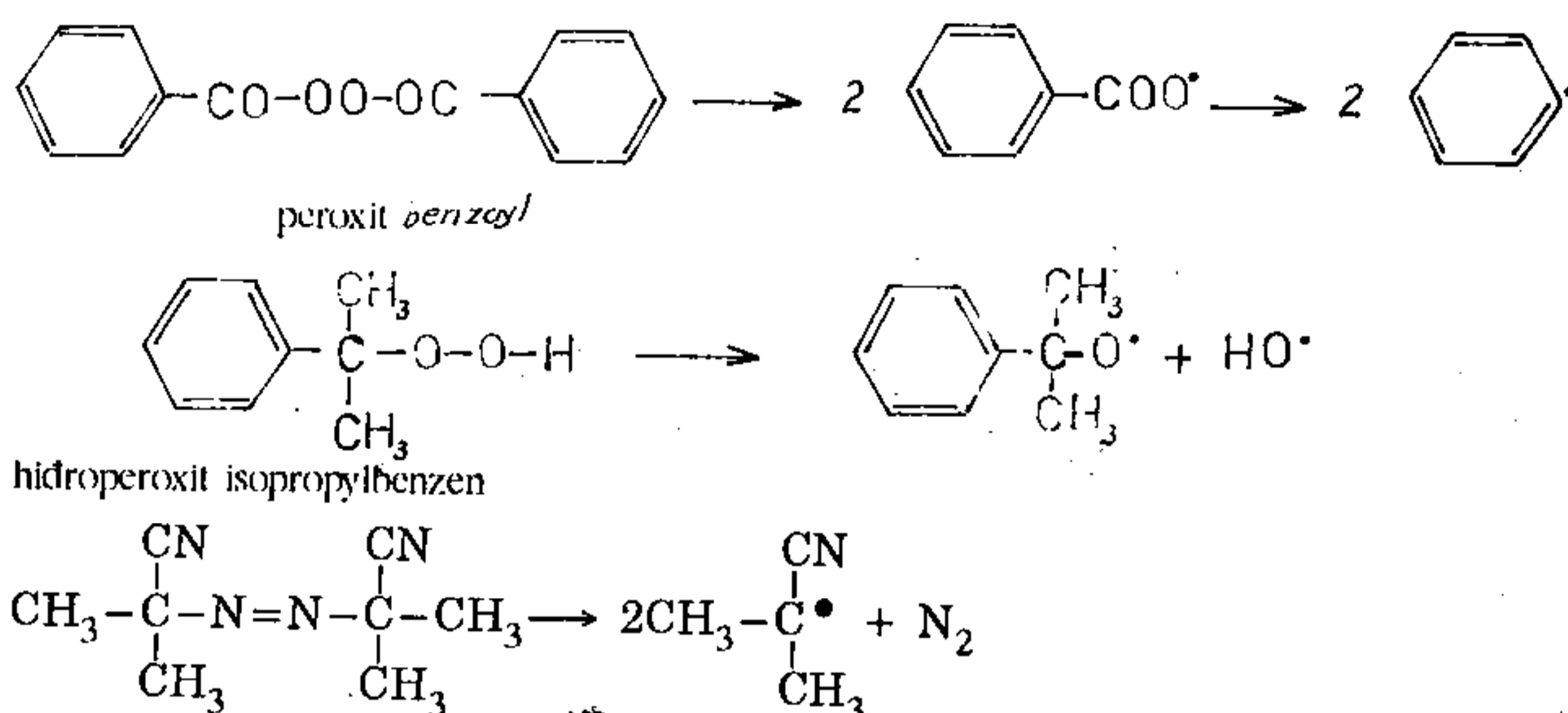
hưởng của một lượng nhỏ chất phụ, hình dạng của bình, hiệu suất lượng tử cao và có một chu kỳ cảm ứng với đường cong động học dạng hình chữ S.

1. Các giai đoạn trùng hợp gốc

Cũng như các quá trình gốc khác, phản ứng xảy ra qua ba giai đoạn:

a) Giai đoạn kích thích (hay khơi mào)

Đại đa số phản ứng trùng hợp được thực hiện khi có chất sinh gốc làm chất kích thích phản ứng. Chẳng hạn:



Nồng độ gốc tự do phụ thuộc vào khả năng phân hủy của chất sinh gốc hay chất kích thích (KT) nên tốc độ phân hủy (v_{th}) phụ thuộc vào nồng độ chất kích thích [KT]:

$$v_{\text{th}} = k_{\text{th}}[\text{KT}]$$

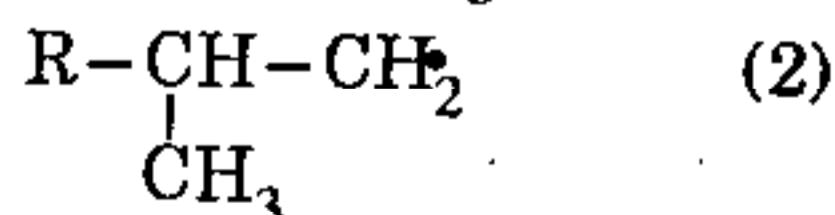
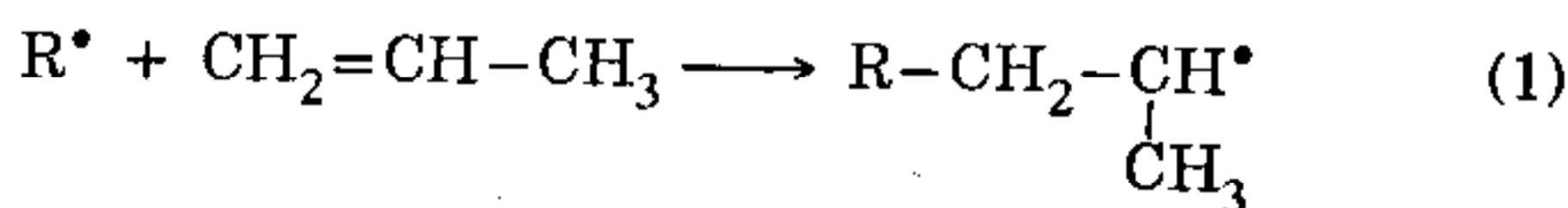
Tốc độ kích thích phụ thuộc vào số gốc có khả năng kích thích phản ứng, nghĩa là phụ thuộc vào xác suất f của gốc phân hủy tạo thành có khả năng tham gia phản ứng kích thích:

$$v_{\text{kt}} = 2v_{\text{th}}f = 2k_{\text{th}}f[\text{KT}] = k_{\text{kt}}[\text{KT}]$$

nghĩa là

$$k_{\text{kt}} = 2k_{\text{th}}f$$

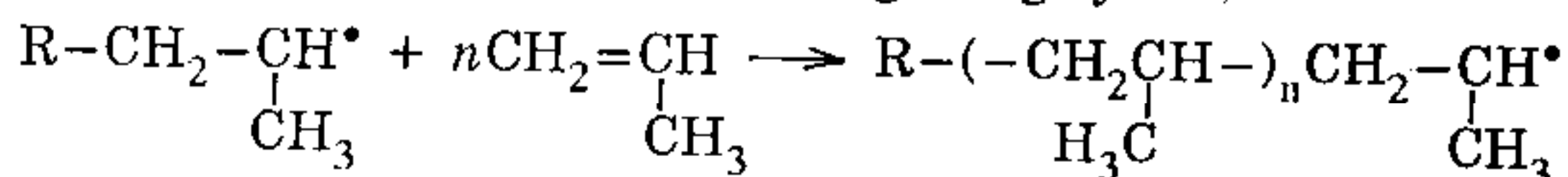
Gốc tự do tạo thành kết hợp với monome có nối đôi để hình thành gốc mới. Giai đoạn tấn công này phụ thuộc vào năng lượng hoạt hóa của gốc mới và hiệu ứng lập thể, nghĩa là theo hướng hình thành gốc bền:



Phản ứng xảy ra theo cách (1) ưu tiên hơn.

b) Giai đoạn lớn mạch (phát triển mạch)

Giai đoạn lớn mạch xảy ra rất nhanh, chỉ trong vài giây:



Quá trình hình thành gốc polyme lớn mạch $[M^*]$ theo nguyên tắc hình thành gốc mới bền, nghĩa là chủ yếu theo sự kết hợp đầu đuôi. Thực tế, tốc độ trùng hợp giảm dần do tăng độ nhớt của hệ, nhưng tốc độ phản ứng rất nhanh nên thực tế độ trùng hợp trung bình của polyme không phụ thuộc vào thời gian trùng hợp.

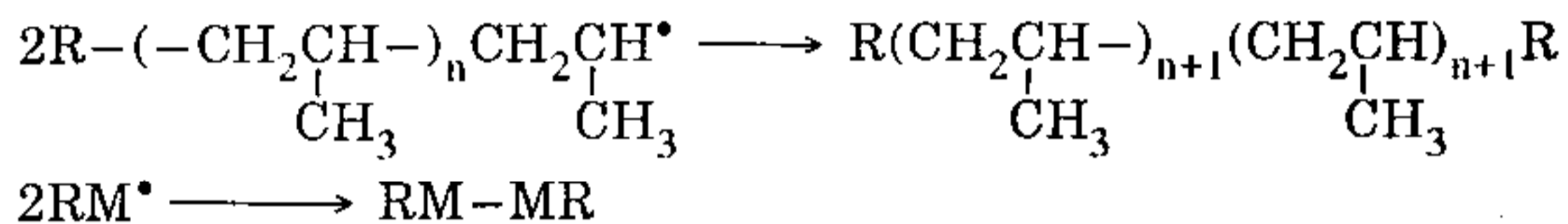
Tốc độ lớn mạch (v_{lm}) phụ thuộc vào nồng độ monome $[M]$:

$$v_{lm} = k_{lm}[M][M^*]$$

c) Giai đoạn tắt mạch

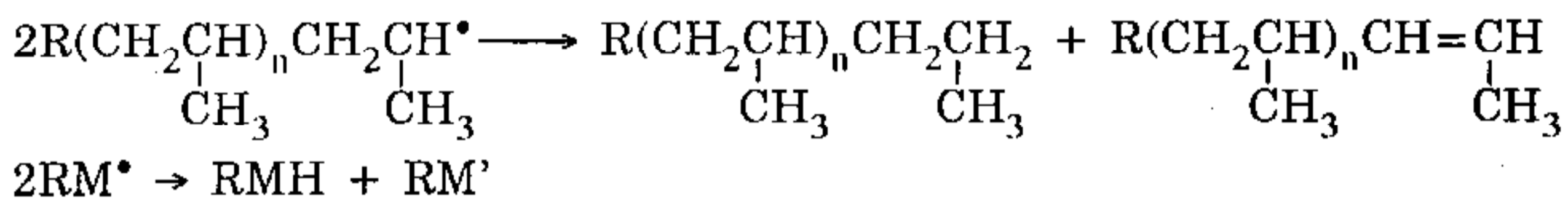
Sự chuyển gốc tự do thành phân tử trung hoà không có khả năng phản ứng gọi là sự tắt mạch. Sự tắt mạch phụ thuộc vào hoạt tính và cấu trúc của gốc, môi trường phản ứng, nhiệt độ, thành phần hỗn hợp phản ứng. Gốc có thể tắt mạch bằng kết hợp với các chất phụ, ở đây chỉ chú ý hai cách tắt mạch sau:

- Tắt mạch tổ hợp, hai gốc kết hợp với nhau thành phân tử trung hòa:



và độ trùng hợp trung bình \bar{P} của polyme sẽ bằng hai lần độ trùng hợp của gốc polyme.

- Tắt mạch chuyển không cân đối, hai gốc polyme cho và nhận hidro để hình thành hai phân tử ankan và anken:



và độ trùng hợp trung bình \bar{P} của polyme bằng độ trùng hợp của gốc.

Như vậy, tốc độ tắt mạch của phản ứng v_{tm} :

$$v_{tm} = k_{tm}[M^*]^2$$

2. Tốc độ phản ứng trùng hợp

Tốc độ trùng hợp của phản ứng là bằng tốc độ lớn mạch của phản ứng:

$$v = v_{pt} = v_{lm}$$

Muốn xác định động học của phản ứng cần phải bỏ qua những phản ứng phụ khác và phải áp dụng trạng thái dừng. Ở trạng thái đứng, số gốc hình thành bằng số gốc mất đi, nghĩa là nồng độ gốc không thay đổi nên ở trạng thái dừng, tốc độ tắt mạch bằng tốc độ kích thích:

$$v_{tm} = v_{kt}$$

$$k_{tm}[M^*]^2 = k_{kt}[KT]$$

từ đó rút ra $[M^*]$ đưa vào phương trình tốc độ lớn mạch:

$$k_{tm}[M^*]^2 = k_{kt}[KT]$$

$$[M^*] = \frac{k_{kt}^{1/2}}{k_{tm}^{1/2}} [KT]^{1/2}$$

$$v = v_{lm} = k_{lm}[M][M^*] = \frac{k_{kt}^{1/2}}{k_{tm}^{1/2}} k_{lm} [M][KT]^{1/2} = k \cdot [M] \cdot [KT]^{1/2}$$

với k là hằng số tốc độ phản ứng trùng hợp: $k = (k_{lm} \cdot k_{kt}^{1/2}) / k_{tm}^{1/2}$

Từ phương trình trên cho thấy, tốc độ phản ứng trùng hợp tỷ lệ thuận với nồng độ monome và với căn bậc hai của nồng độ chất kích thích.

Chiều dài mạch động học ν là thời gian tồn tại của một gốc sinh ra để lớn mạch cho đến khi tắt mạch, được xác định bằng tỷ lệ:

$$\nu = v_{lm} / v_{tm}$$

$$\nu = \frac{k_{lm} [M]}{k_{tm}^{1/2} \cdot k_{kt}^{1/2} \cdot [KT]^{1/2}}$$

và độ trùng hợp trung bình \bar{P} hay khối lượng phân tử (M) khi tắt mạch tổ hợp sẽ là:

$$\bar{P} = 2\nu = 2k_{lm}[M] / k_{tm}^{1/2} \cdot k_{kt}^{1/2} [KT]^{1/2}$$

và khi chuyển không cân đối sẽ là:

$$\bar{P} = \nu = k_{lm}[M] / k_{tm}^{1/2} \cdot k_{kt}^{1/2} [KT]^{1/2}$$

Từ phương trình trên cho thấy, chiều dài mạch động học ν , \bar{P} và M tỷ lệ nghịch với căn bậc hai của nồng độ chất kích thích.

Khi tăng nồng độ chất kích thích, tốc độ trùng hợp tăng, độ trùng hợp trung bình giảm, do đó, độ trùng hợp giảm khi tăng tốc độ phản ứng.

3. Những nhân tố ảnh hưởng tới phản ứng trùng hợp

a) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Khi tăng nhiệt độ, tốc độ của cả ba giai đoạn đều tăng vì tăng nhiệt độ sẽ làm tăng tốc độ hình thành trung tâm phản ứng, nghĩa là tăng nồng độ gốc đang lớn mạch, tăng tốc độ tắt mạch nhanh hơn vì phụ thuộc vào bình phương nồng độ $[M^*]$.

Mặt khác, năng lượng hoạt hóa cho phản ứng kích thích rất lớn, $E_{kt} = 30$ kcal/mol (thường gặp trong các phản ứng dùng peroxit benzoyl và hợp chất azo), năng lượng tắt mạch nhỏ $E_{tm} = 3 \div 5$ kcal/mol và năng lượng lớn mạch $E_{lm} = 7$ kcal/mol, nên năng lượng phản ứng chung $E_{ph} = 20$ kcal/mol. Như vậy, tăng nhiệt độ, tốc độ phản ứng tăng, nhiệt độ tăng khoảng 10°C thì tốc độ tăng khoảng 2-3 lần.

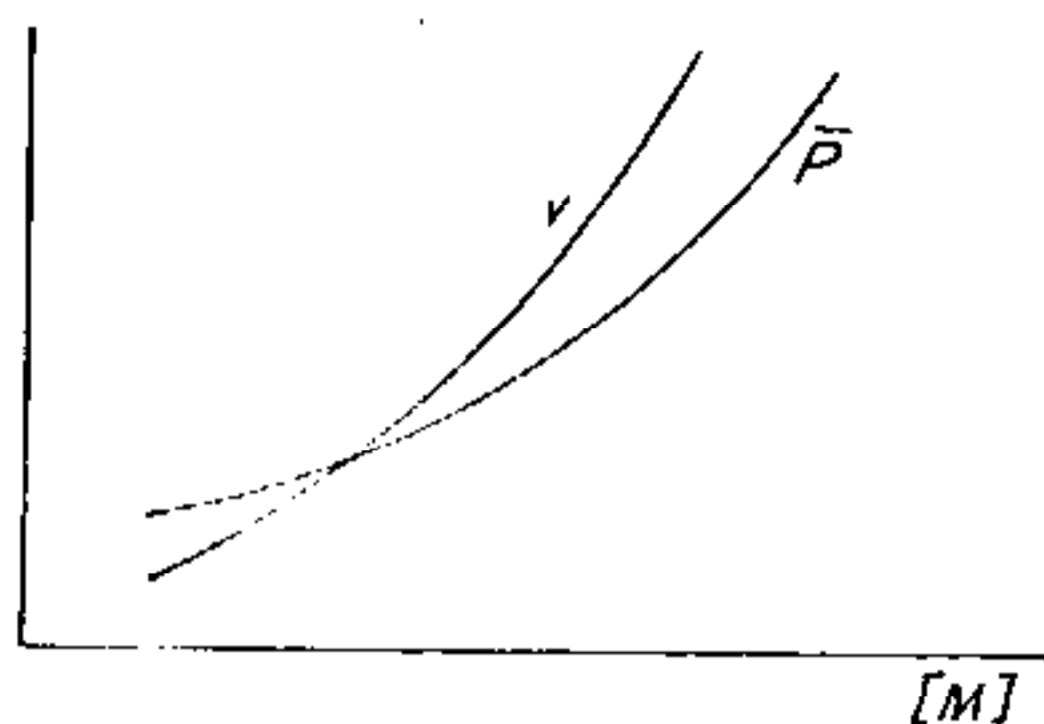
Về độ trùng hợp trung bình \bar{P} , \bar{P} giảm khi tăng nhiệt độ vì tăng nhiệt độ sẽ làm tăng tốc độ kích thích lớn hơn tốc độ tắt mạch và lớn mạch do có năng lượng hoạt hóa cao hơn. Mặt khác, tốc độ phản ứng tăng thì độ trùng hợp trung bình phải giảm.

b) Ảnh hưởng của chất kích thích

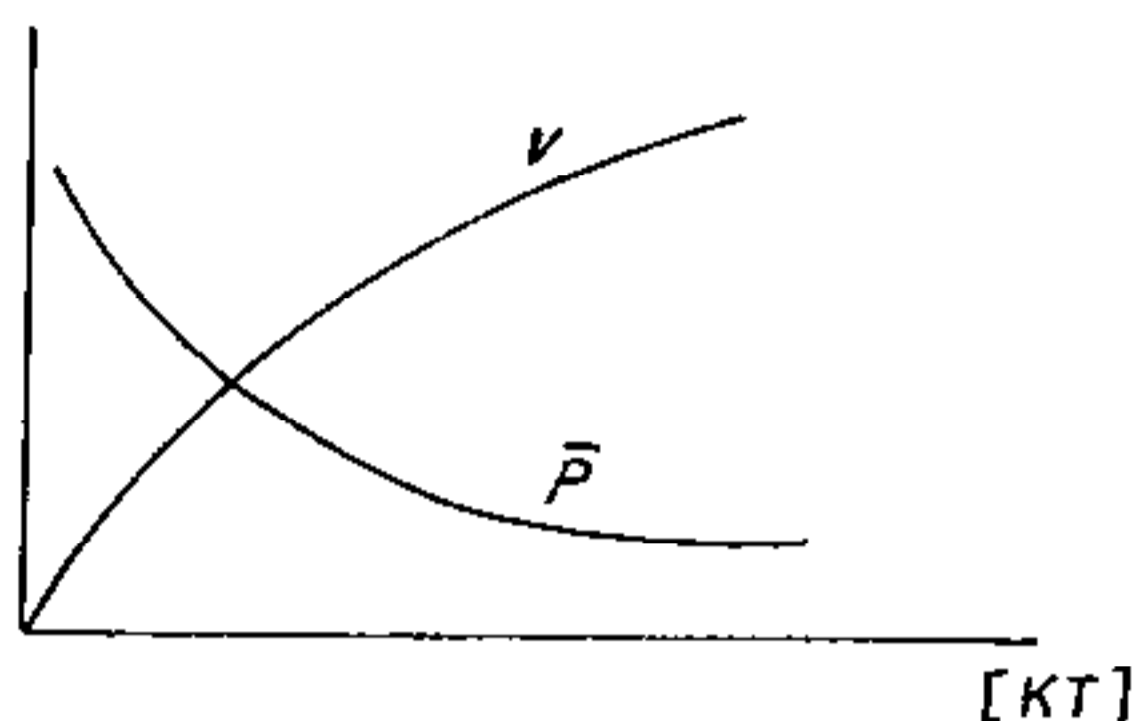
Khi tăng nồng độ chất kích thích, tốc độ trùng hợp tăng, khối lượng phân tử polyme giảm. Ảnh hưởng của chất kích thích đối với monome khác nhau cũng khác nhau, bởi vì các gốc tạo thành có khả năng tổ hợp lại khác nhau và cũng phản ứng với các monome có hoạt tính khác nhau, cho nên ảnh hưởng của bản chất chất kích thích phụ thuộc vào tỷ lệ giữa xác suất tổ hợp và xác suất kết hợp với monome. Chẳng hạn, phản ứng trùng hợp khi có 1% peroxit đối với butadien: styren: acrylonitrin xảy ra với tốc độ tương ứng là 1:500:100.000.

c) Ảnh hưởng của nồng độ monome

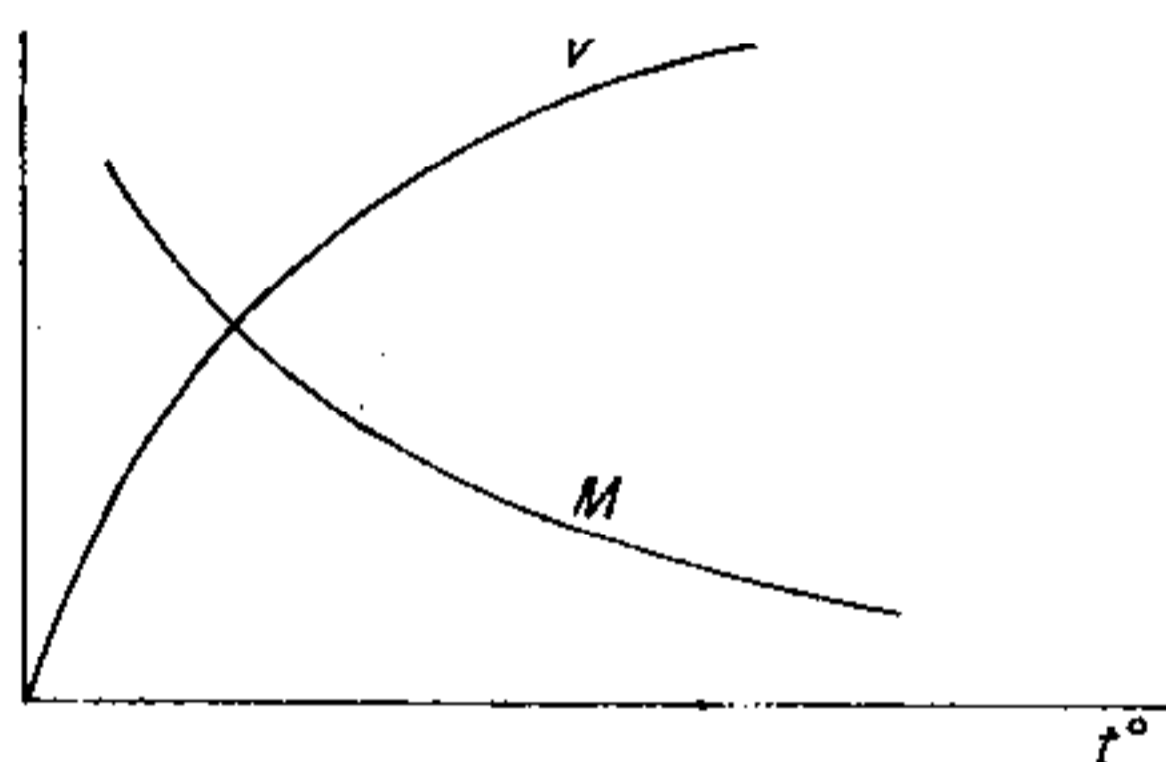
Khi trùng hợp trong dung dịch, tốc độ và khối lượng phân tử tăng khi tăng nồng độ monome. Tốc độ trùng hợp cũng như khối lượng phân tử trùng hợp trong khối lớn hơn trùng hợp trong dung dịch vì trong dung dịch có phản ứng chuyển mạch qua dung môi.



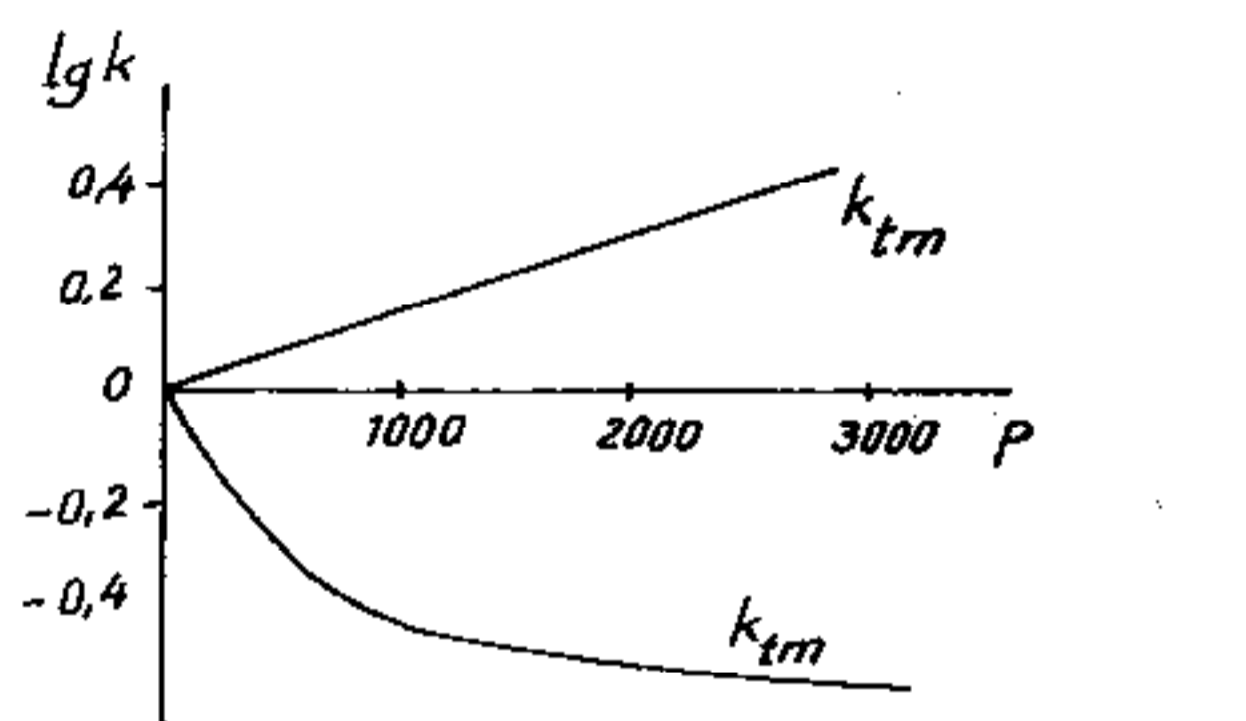
Hình 17.1. Sự phụ thuộc v và \bar{P} vào $[M]$ khi trùng hợp styren.



Hình 17.2. Sự phụ thuộc v và \bar{P} vào $[KT]$.



Hình 17.3. Sự phụ thuộc v và M vào t° .



Hình 17.4. Sự phụ thuộc $\lg k$ vào áp suất p .

d) Ảnh hưởng của áp suất

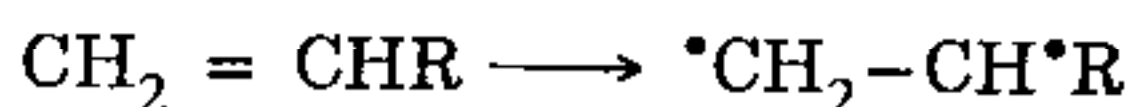
Áp suất vào khoảng vài chục atm không ảnh hưởng tới quá trình trùng hợp. Ở áp suất cao hay siêu cao (3000–5000 atm), tốc độ trùng hợp tăng và khối lượng phân tử cũng tăng. Khi áp suất tăng, độ nhớt của hệ tăng và tăng sự nén các tiểu phân nên làm giảm khả năng khuếch tán của gốc polyme lớn hơn là monome, do đó, tốc độ tắt mạch giảm, sự lớn mạch ngừng chậm hơn nên làm tăng khối lượng phân tử.

4. Các phương pháp kích thích trùng hợp

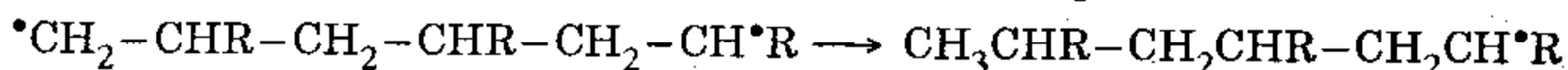
Ngoài phương pháp kích thích bằng chất sinh gốc ở trên, người ta còn dùng các phương pháp sau:

a) Kích thích bằng nhiệt

Khi có nhiệt, liên kết đôi bị phân cắt đồng ly tạo gốc tự do kép:



Gốc kép phát triển được 2,3-monome chuyển thành đơn gốc:



để tiếp tục kích thích phản ứng như gốc đơn trong phản ứng trên.

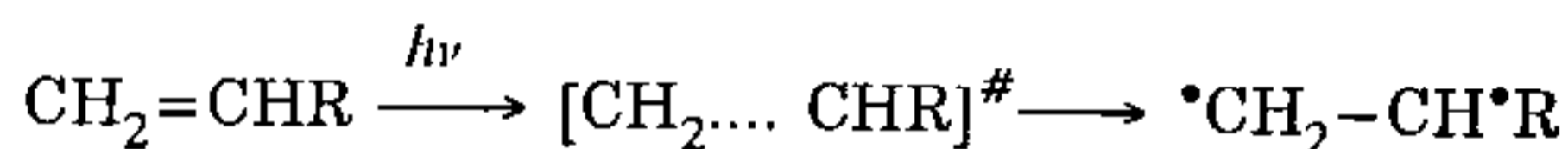
Tốc độ phản ứng trùng hợp nhiệt rất chậm do năng lượng hoạt hóa kích thích nhiệt rất cao và tốc độ phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ. Thực tế, phản ứng trùng hợp thuần túy nhiệt rất khó thực hiện, thường chịu ảnh hưởng của chất phụ, nhất là oxi. Nhiều monome như vinylaxetat, vinylclorua, acrylonitrin,... khi đun nóng mà không có oxi thì không trùng hợp.

Metylmetylacrylat ở 70°C trùng hợp được 0,008%, ở 130°C được 0,125%, trừ trường hợp styren có khả năng trùng hợp nhiệt rất lớn.

Tất nhiên, tốc độ tăng khi trùng hợp nhiệt, song khối lượng phân tử giảm vì tính điều hòa phân tử bị phá hủy.

b) Kích thích bằng ánh sáng

Phản ứng trùng hợp quang hóa được kích thích bằng ánh sáng thường với chiều dài sóng khoảng 3000Å, trong khí quyển khí trơ. Các phân tử monome hấp thụ lấy năng lượng của photon ánh sáng chuyển qua trạng thái kích thích rồi thành gốc kép:



Quá trình chuyển từ gốc kép thành đơn gốc và kích thích phản ứng giống như trường hợp trùng hợp nhiệt.

Trong phản ứng quang hóa, tốc độ kích thích đặc trưng bằng hệ số hiệu dụng kích thích quang hóa, nghĩa là không phải tất cả lượng tử ánh sáng được hấp thụ gây ra sự kích thích:

$$v_{kt} = \beta I$$

trong đó: I – cường độ ánh sáng, β – hệ số phụ thuộc vào chiều dài sóng ánh sáng và bản chất monome.

Tốc độ quang hóa cũng tỷ lệ với căn bậc hai của cường độ chiếu sáng. Vì năng lượng hoạt hóa của phản ứng quang hóa thấp nên tốc độ không phụ thuộc vào nhiệt độ. Khối lượng phân tử tỷ lệ thuận với tốc độ lớn mạch, tỷ lệ nghịch với căn bậc hai của tốc độ kích thích, nên sự tăng nhiệt độ sẽ xúc tiến phản ứng lớn mạch và hầu như không ảnh hưởng tới tốc độ kích thích, do đó, tăng nhiệt độ lại làm tăng khối lượng phân tử.

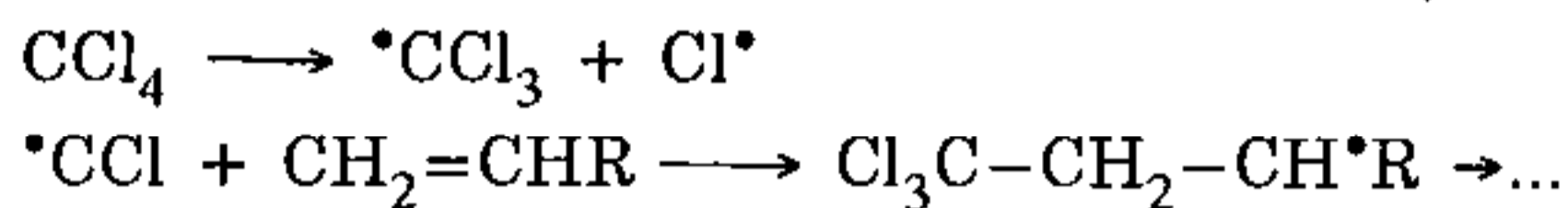
Khi tiến hành phản ứng quang hóa, gốc polyme đang lớn mạch vẫn còn có khả năng tồn tại một thời gian sau khi tắt nguồn ánh sáng do độ linh động của gốc polyme trong môi trường nhớt làm khó khăn cho sự va chạm và tắt mạch của gốc polyme. Do đó, nếu khi cho thêm monome, phản ứng trùng hợp lại được tiếp tục.

c) Kích thích bức xạ

Phản ứng trùng hợp bức xạ khi dùng các tia bức xạ ion hóa như tia α , β , γ , electron gia tốc, neutron, proton,... kích thích phản ứng xảy ra tương tự như phản ứng trùng hợp quang hóa ở trên.

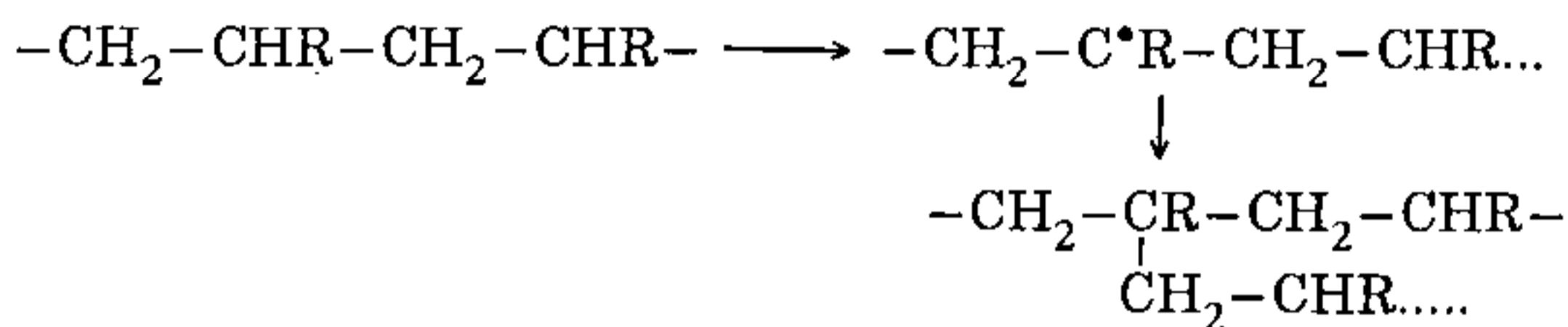
Phản ứng trùng hợp bức xạ thường dùng để trùng hợp những monome kém khả năng phản ứng như trùng hợp các hợp chất cacbonyl, nitrin, isoxyanat, monome cơ kim hay vô cơ. Cách trùng hợp này không chứa các vết chất kích thích nên thuận lợi ứng dụng cho y học và điện tử.

Phản ứng trùng hợp bức xạ xảy ra phức tạp khi dùng dung môi vì dung môi có hiệu suất bức xạ cao hơn là monome có nối đôi, phản ứng trùng hợp trong dung môi xảy ra nhanh hơn là không có dung môi, chẳng hạn phản ứng trong CCl_4 :



do đó khối lượng phân tử polyme giảm.

Mặt khác, phản ứng trùng hợp bức xạ cũng kèm theo sự phân hủy polyme và tách ra khỏi polyme những nguyên tử hay nhóm nguyên tử linh động. Bản thân polyme cũng chuyển thành gốc polyme ở nhóm bất kỳ trong mạch nên tạo polyme mạch nhánh lớn:

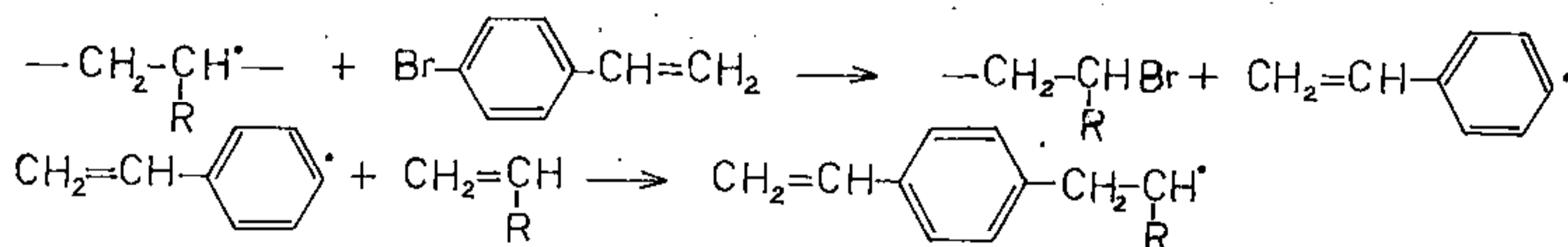


5. Phản ứng chuyển mạch

Gốc polyme trong hỗn hợp phản ứng có khả năng tương tác với các phân tử khác có trong phản ứng như monome, chất kích thích, dung môi, chất điều hoà, mạch polyme khác,... để hình thành gốc mới tiếp tục tham gia kích thích phản ứng, gọi là phản ứng chuyển mạch bởi vì mạch động học của phản ứng không tắt.

a) Chuyển mạch qua monome

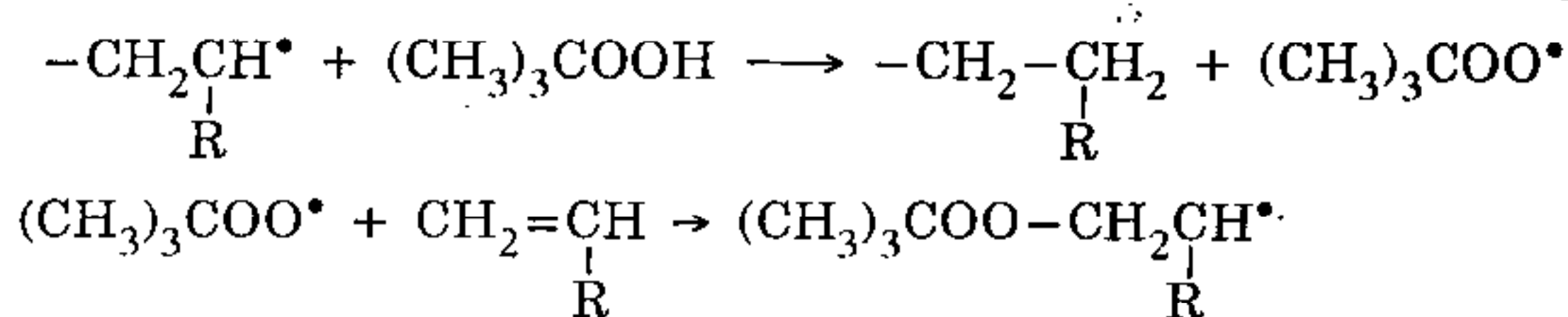
Khi dùng nguyên tử monome có nguyên tử linh động, mạch động học có thể chuyển qua phân tử monome để tạo gốc monome kích thích một mạch động học mới:



Mạch động học của gốc polyme đã tắt, chuyển qua cho monome tạo nên mạch động học mới không có chứa thành phần của chất kích thích ban đầu và có chứa nối đôi đầu mạch. Điều kiện để cho monome có khả năng chuyển mạch là phải có nguyên tử linh động có khả năng tương tác với gốc polyme và tạo được gốc mới bền.

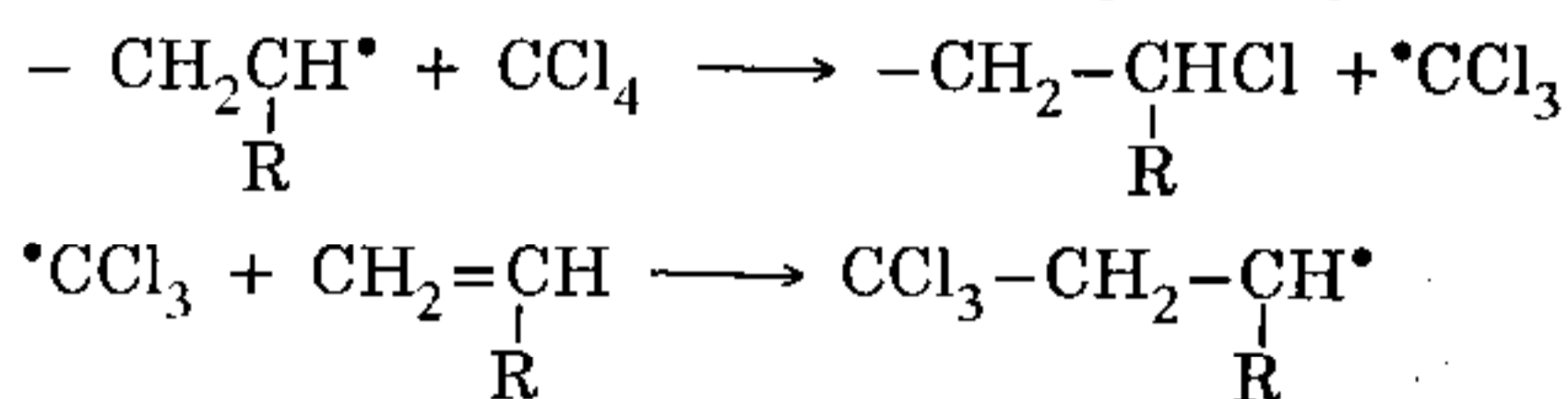
b) Chuyển mạch qua chất kích thích

Những chất kích thích có nguyên tử linh động có khả năng chuyển mạch. Chẳng hạn:



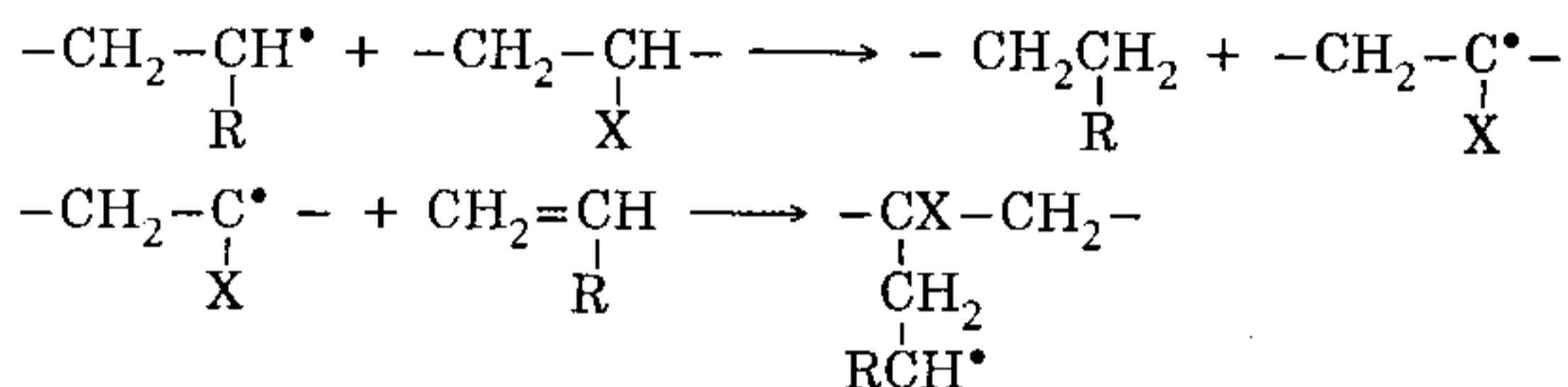
c) *Chuyển mạch qua dung môi*

Dung môi có nguyên tử linh động cũng tham gia chuyển mạch:



d) *Chuyển mạch qua polyme*

Phân tử polyme tham gia phản ứng chuyển mạch bằng cách cho gốc polyme đang lớn mạch nguyên tử linh động nào đó để tạo thành gốc mới tiếp tục phản ứng với monome tạo nên mạch polyme mới ở dạng cấu trúc mạch nhánh:

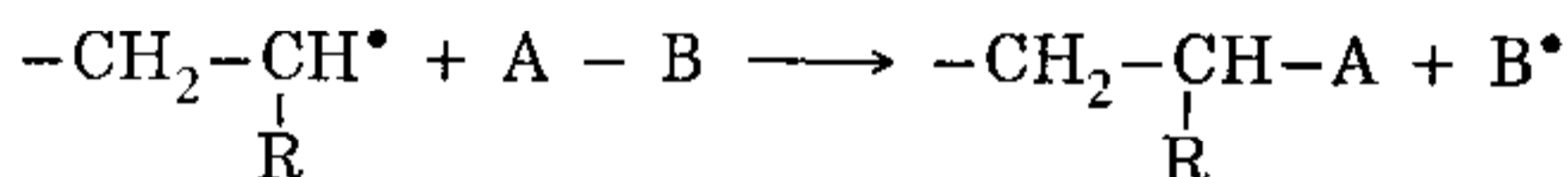


Phản ứng này có thể dùng để tổng hợp polyme mạch nhánh khi phản ứng đã có độ chuyển hóa cao.

Trong thực tế, cần chọn cấu trúc monome, chất kích thích và dung môi để hạn chế phản ứng chuyển mạch để thu được polyme có khối lượng phân tử đồng đều hơn.

6. *Chất điều hòa – Chất kìm hãm – Chất chết mạch*

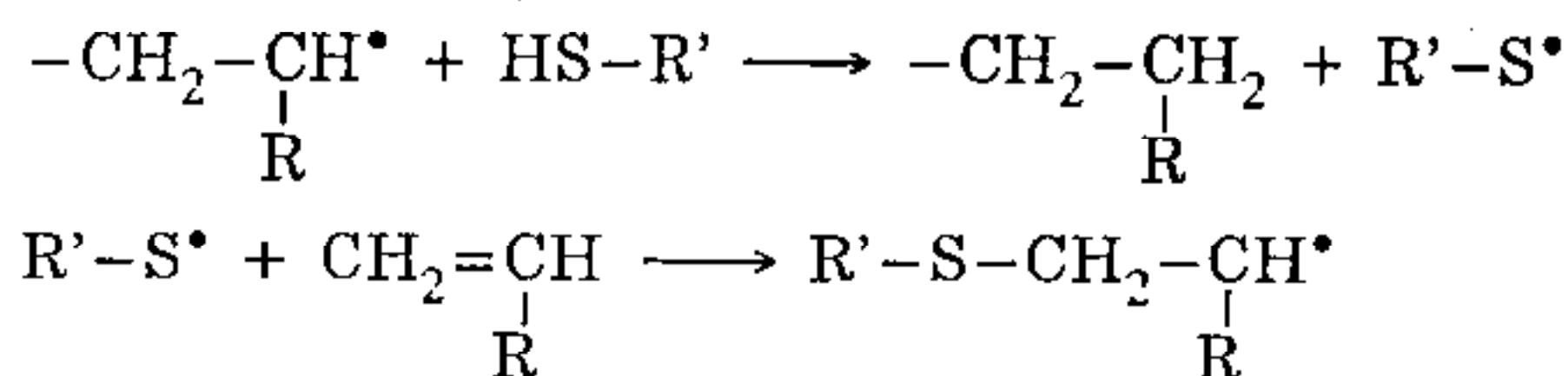
Một chất thêm vào phản ứng trùng hợp có thể tác dụng với gốc polyme đang lớn mạch để hình thành gốc mới:



Gốc mới B[•] có những khả năng khác nhau:

a) Gốc mới B[•] có khả năng phản ứng cao để kích thích phản ứng với mạch động học mới và làm tắt mạch động học cũ nên số mạch động học trong phản ứng hầu như không đổi và phản ứng tiếp tục bằng mạch động học mới này. Hợp chất A-B này có tính điều hòa khối lượng phân tử, nên gọi A-B là chất điều hòa.

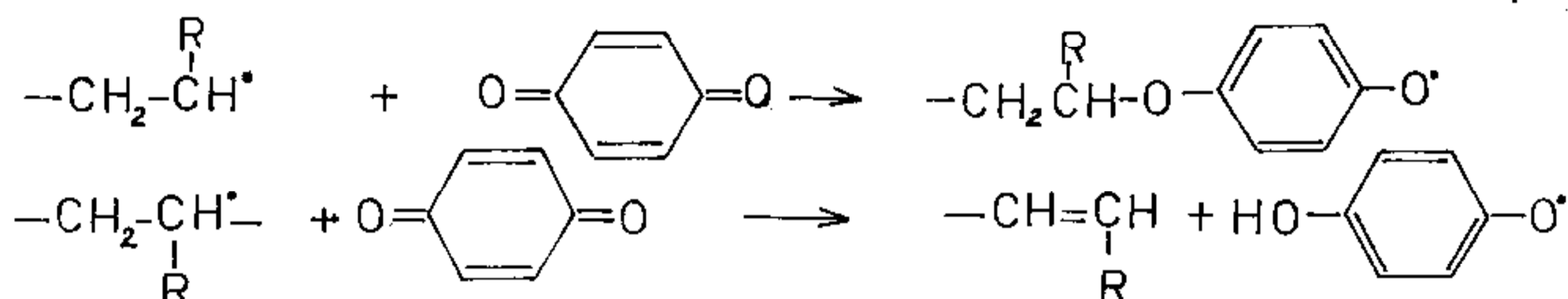
Thường dùng các mecaptan như dodexylmecaptan, các dẫn xuất halogen như CCl₄, CBr₄,...



Chất điều hòa vừa có khả năng chuyển mạch, vừa có khả năng phát triển mạch, thông thường hai hằng số chuyển mạch và lớn mạch của gốc này bằng nhau. Trong trường hợp này, tốc độ phản ứng hầu như không đổi. Nếu trường hợp hằng số tốc độ chuyển mạch có nhỏ hơn thì cần dùng dư nhiều chất điều hòa hơn.

b) Trường hợp gốc mới B^* tạo thành không có khả năng kích thích phản ứng, mạch động học của phản ứng bị tắt, hợp chất A-B gọi là chất chết mạch.

Chất chết mạch có khả năng làm tắt mạch động học phản ứng, nghĩa là làm ngừng phản ứng. Thường dùng benzoquinon làm chất chết mạch trong trùng hợp:

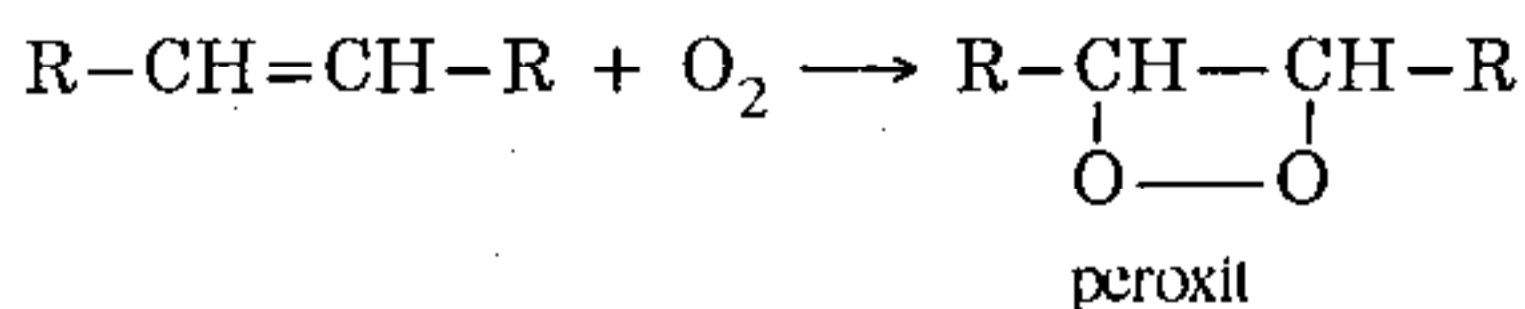
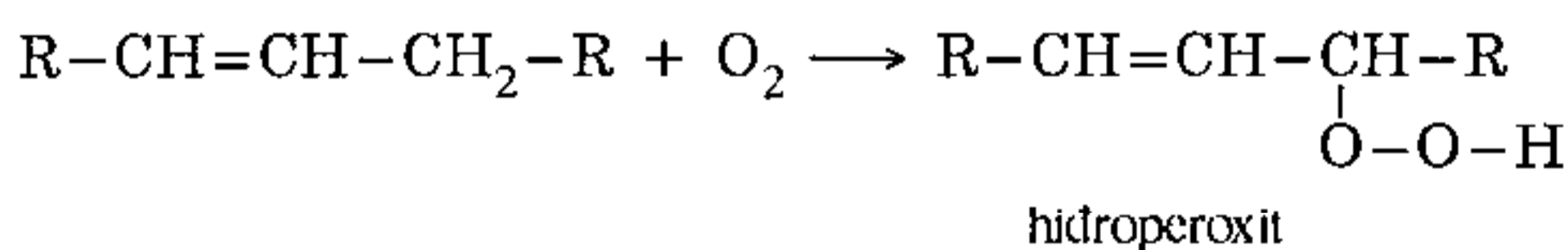


Gốc semiquinon này do hiệu ứng liên hợp nên rất kém hoạt động, thường có khả năng tổ hợp với gốc polyme để dừng phản ứng.

c) Trường hợp gốc mới B^* hình thành có hoạt tính thấp nhưng vẫn kích thích được phản ứng, nghĩa là mạch động học chung của phản ứng không thay đổi nhưng tốc độ phản ứng chậm lại. Hợp chất A-B đó gọi là chất kìm hãm.

Khả năng kìm hãm hay chết mạch của một chất phụ thuộc vào bản chất monome hay trong những điều kiện trùng hợp cụ thể. Chẳng hạn, benzoquinon là chất chết mạch với styren nhưng là chất kìm hãm với metylmetacrylat. Trong trường hợp này, benzoquinon dễ phản ứng với gốc polyme nhưng khó phản ứng với monome metylmetacrylat hơn.

Cũng như oxi có khả năng xúc tiến phản ứng hay làm chậm phản ứng, phụ thuộc vào bản chất monome, điều kiện trùng hợp. Chẳng hạn, khi trùng hợp quang hóa vinylaxetat, sự hiện diện của oxi làm chậm phản ứng, khi trùng hợp vinylclorua lỏng với peroxit benzoyl, oxi lại xúc tiến phản ứng. Điều đó phụ thuộc vào khả năng tạo thành peroxit hay hidropoxit của oxi với monome hay gốc polyme:



Nếu như peroxit thu được bền, hoạt tính monome hay mạch polyme giảm, quá trình chậm lại, nếu không bền dễ thủy phân thành gốc tự do thì xúc tiến phản ứng. Nhiều khi oxi tạo với mạch polyme hợp chất hidropoxit có khả năng phân ly ra gốc: $\text{---CH}_2\text{---CHR---O---O}^*$ dễ tổ hợp với nhau với năng lượng hoạt hóa nhỏ mà khó tác dụng với chất khác trong phản ứng. Kết quả thu được polyme thấp phân tử.

7. Cấu tạo monome và khả năng trùng hợp

a) Phản ứng trùng hợp xảy ra khi nhiệt trùng hợp dương, thường tính năng lượng liên kết bằng năng lượng phân cắt một liên kết đôi và năng lượng hình thành hai liên kết σ nên $Q = 22,5$ kcal/mol. Song cần chú ý mấy nhân tố sau đây:

Khi chuyển thành polyme, phản ứng có sự giảm entropi, thường bằng 25–35 đơn vị entropi. Phân tử monome có liên kết đôi tồn tại ở trạng thái liên hợp với nhóm thế, khi chuyển thành polyme thì mất tương tác này, do đó, cần phải có một năng lượng để phá hủy sự liên hợp này, gọi là nhiệt liên hợp Q_{lh} .

Phân tử polyme hình thành do tương tác của monome với gốc polyme nên có sự khó khăn về hiệu ứng lập thể, nhóm thế ở monome càng lớn thì khó khăn lập thể càng lớn. Do đó, cần chi phí một năng lượng để khắc phục khó khăn lập thể này gọi là nhiệt lập thể Q_{lt} .

Nhiệt của phản ứng cần phải:

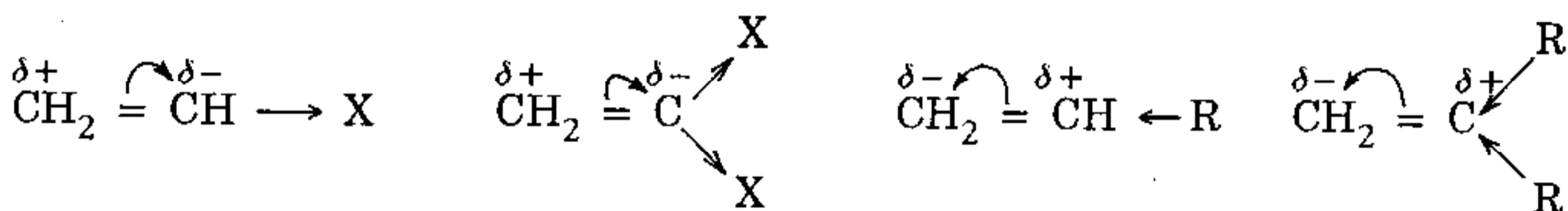
$$22,5 \text{ kcal/mol} - Q_{lh} - Q_{lt} > 0$$

Chẳng hạn, styren trùng hợp với năng lượng liên hợp là 3,2 kcal/mol, năng lượng lập thể là 3 kcal/mol, năng lượng của phản ứng là: $22,5 - 3,2 - 3,0 = 16,1$ kcal/mol.

Bảng 17.2. Nhiệt trùng hợp của một số monome

Monome	Nhiệt trùng hợp, kcal/mol	Monome	Nhiệt trùng hợp, kcal/mol
Isobutylen	12,8	Styren	16,5
Vinylelorua	16 – 17	Isopren	17,9
Axit acrylic	18,5	1,3-Butadien	17,3
Acrylonitrin	17,3	Axit metaacrylic	15,8
Metylmetylacrylat	13,0	Vinyl axetat	21,3

b) Tốc độ trùng hợp phụ thuộc vào hiệu ứng electron của nhóm thế. Các nhóm thế cho electron hay hút electron đều làm phân cực liên kết đôi nên làm tăng khả năng phản ứng. Trong đa số trường hợp, tốc độ lớn mạch tăng với sự tăng momen lưỡng cực của monome:



Song những monome không có khả năng phân cực như những monome đối xứng:

$\text{X} \leftarrow \text{CH} = \text{CH} \rightarrow \text{X}$ $\text{R} \rightarrow \text{CH} = \text{CH} \leftarrow \text{R}$ làm giảm khả năng trùng hợp nhưng không có nghĩa là không có khả năng trùng hợp, trong trường hợp này cần có điều kiện phản ứng cao hơn. Chẳng hạn, etylen không phân cực, song có thể trùng hợp ở nhiệt độ cao và áp suất cao.

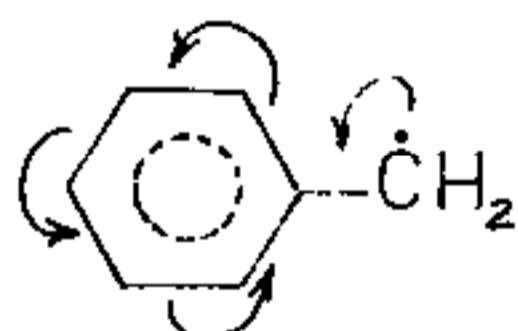
Những monome có hiệu ứng liên hợp với nối đôi có năng lượng hoạt hóa nhỏ khi trùng hợp nối đôi như các dien liên hợp.

c) *Tốc độ trùng hợp phụ thuộc vào cấu trúc lập thể của monome*, nghĩa là phụ thuộc vào thể tích của nhóm thế. Các nhóm thế lớn có khả năng chẵn liên kết đôi làm mất khả năng trùng hợp của liên kết đôi, chẳng hạn như $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ không có khả năng trùng hợp cũng như $CH_2=Cl_2, \dots$, có nghĩa là trong trường hợp này nhiệt lập thể quá lớn.

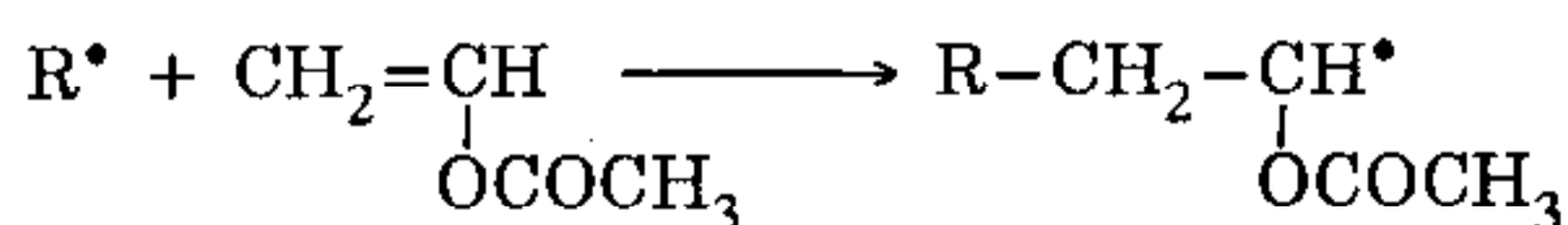
Bảng F7.3. Momen lưỡng cực của một số monome

Monome	μ, D	Monome	μ, D
Etylen	0	Vinylclorua	1,44
Propylen	0,35	Acrylonitrin	3,08
Isobutylen	0,49	1,3-Butadien	0
2-Buten	0	Isopren	0,38
Styren	0,37	Cloropren	1,42

d) *Tốc độ trùng hợp phụ thuộc vào bản chất của gốc tự do*. Nói chung, tốc độ trùng hợp gốc chủ yếu phụ thuộc vào hoạt tính của gốc. Chú ý rằng, gốc sinh ra càng bền, năng lượng hoạt hóa hình thành gốc càng nhỏ, song hoạt tính của gốc càng nhỏ. Tính bền của gốc phụ thuộc vào bản chất của nhóm thế, nghĩa là phụ thuộc vào khả năng giải tỏa electron của gốc với nhóm thế. Khả năng giải tỏa này đặc biệt lớn khi có sự liên hợp. Do đó, các gốc tự do sinh ra từ monome phân cực bằng liên hợp luôn luôn kém hoạt động. Chẳng hạn, gốc benzyl là gốc kém hoạt động do liên hợp với nhân benzen:



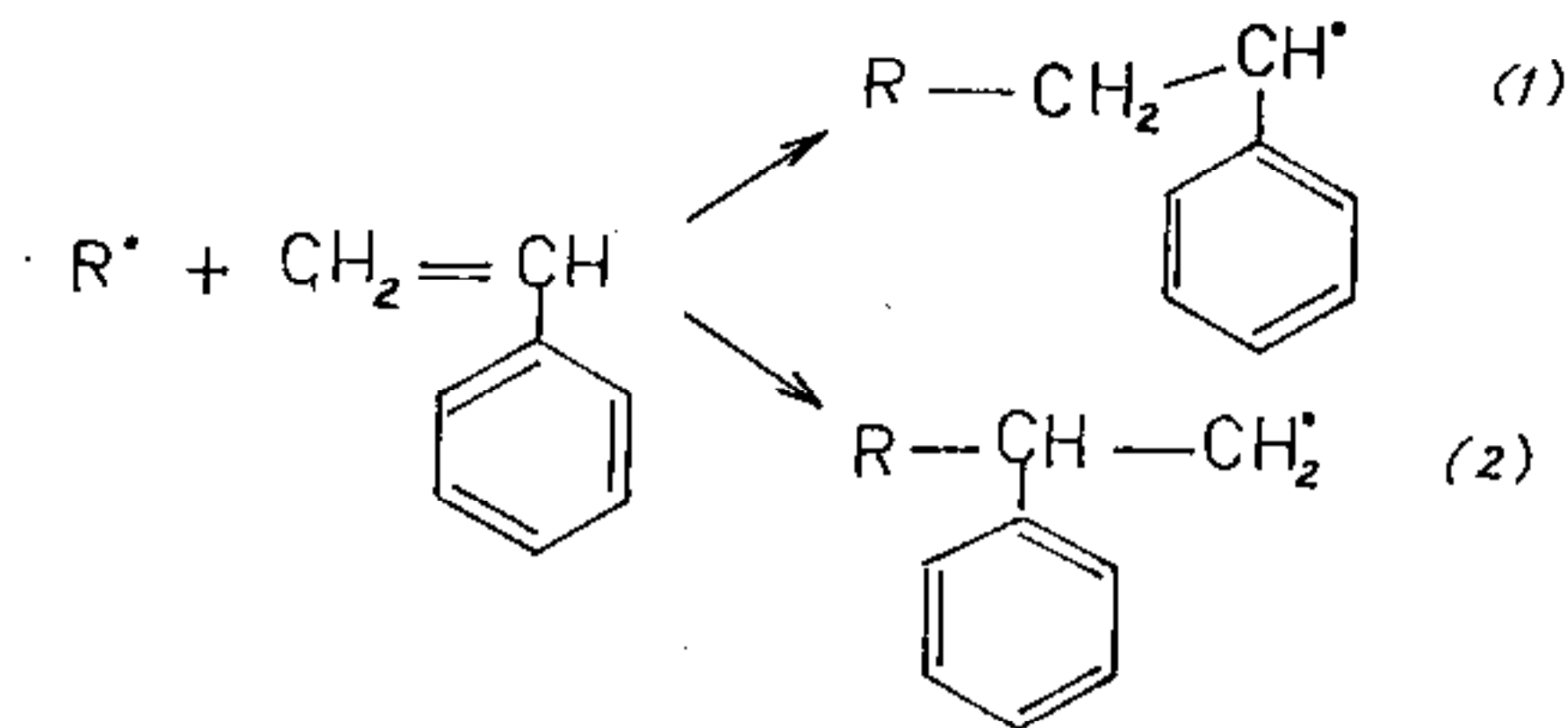
Gốc benzyl phản ứng với monome cần chi phí một năng lượng phụ để phá hủy năng lượng liên hợp này, còn như gốc vinylaxetat không có hiệu ứng liên hợp nhưng là rất hoạt động:



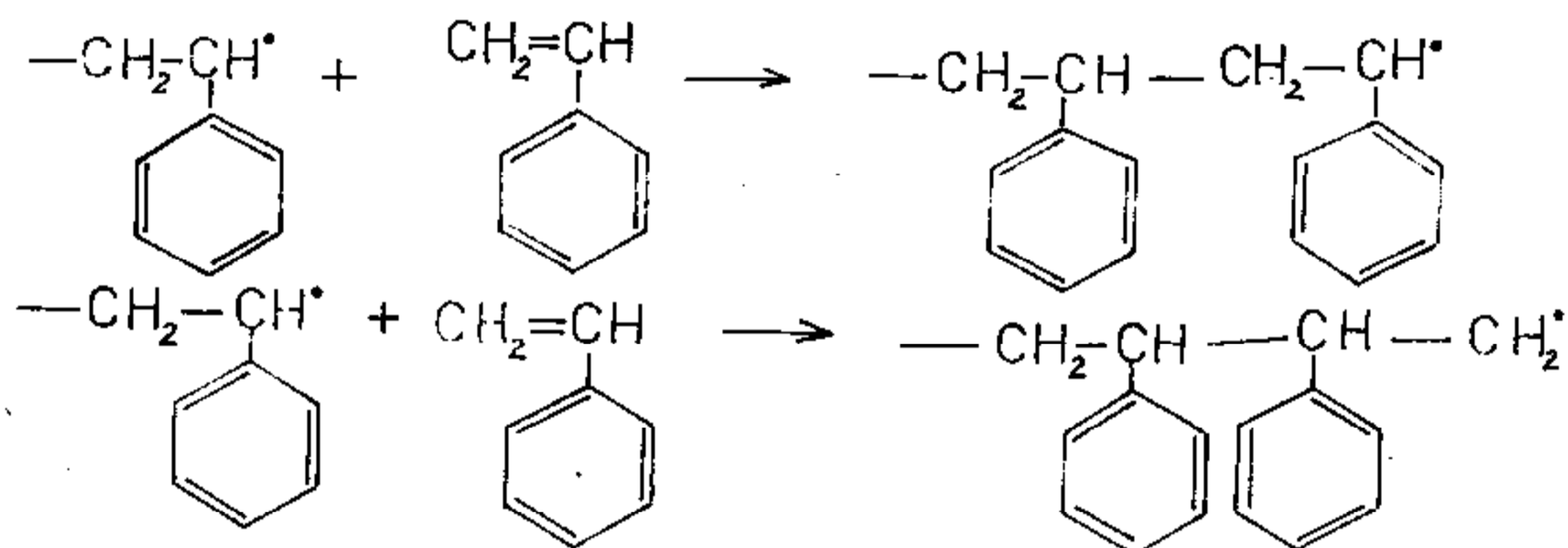
Hiệu ứng liên hợp ảnh hưởng trong gốc tự do nhiều hơn là ở monome. Chẳng hạn, hiệu ứng nhiệt của sự liên hợp trong styren chỉ bằng 3,2 kcal/mol, còn trong gốc styren là 22 kcal/mol. Do đó, phản ứng lớn mạch trong trùng hợp chủ yếu phụ thuộc vào hoạt tính của gốc.

e) *Cấu trúc của monome ảnh hưởng lớn đến cấu trúc của mạch phân tử polyme*

Chẳng hạn khi trùng hợp styren:



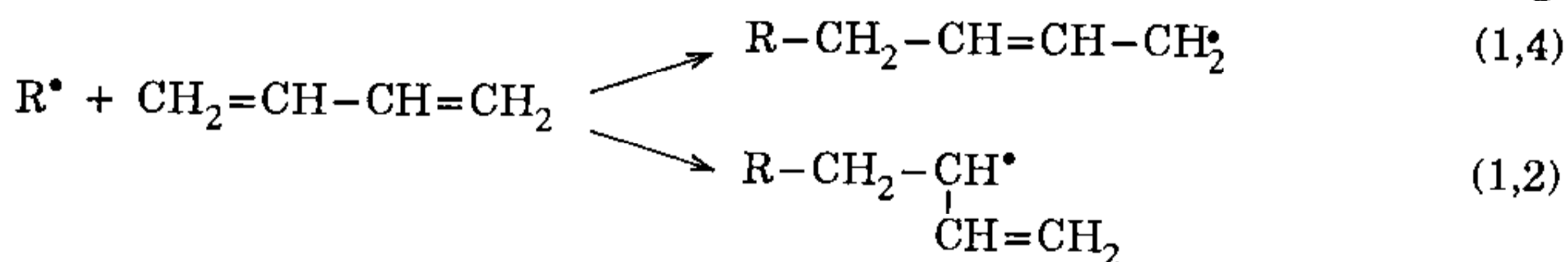
Sự tạo thành hai gốc này đòi hỏi năng lượng hoạt hóa khác nhau. Sự tấn công vào nhóm CH_2 tạo nên gốc có sự giải tỏa electron bằng liên hợp với nhân benzen thuận lợi về năng lượng hơn, gốc này (1) bền hơn. Mặt khác, sự kết hợp của gốc này với monome ít bị ngăn cản không gian hơn.



Thường được phân chia ra ba loại kết hợp: đầu – đầu, đầu – đuôi, đuôi – đuôi.

Trật tự kết hợp monome trong mạch polyme phụ thuộc lớn vào độ bền của các gốc có khả năng hình thành. Sự khác nhau càng lớn thì cấu trúc càng điều hòa hơn.

Chẳng hạn, khi trùng hợp gốc của 1,3-butadien, có khả năng tạo nên hai gốc:



gọi là sự kết hợp (1,4) và (1,2).

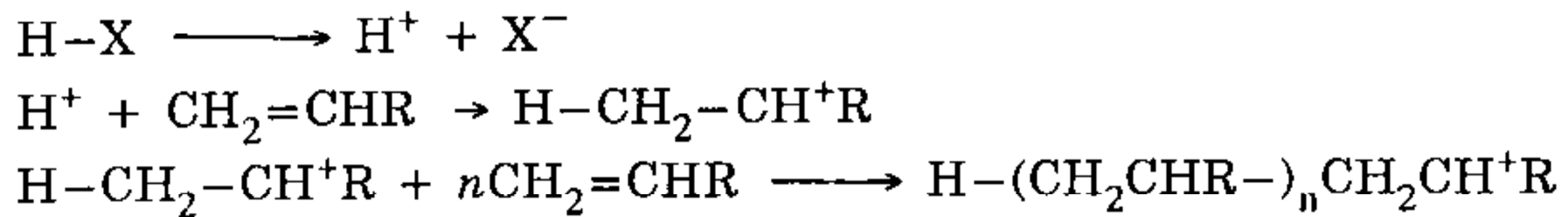
Năng lượng của hai gốc này rất ít khác nhau, do đó, thông thường polyme thu được vừa có cả hai sự kết hợp, trong mạch vừa có chứa mắt xích 1,4 và 1,2.

Nếu trong trường hợp có sự khác nhau đáng kể giữa hai gốc khi trùng hợp monome có hai nối đôi, phản ứng có thể xảy ra trùng hợp một gốc tạo thành polyme mạch thẳng, gọi là fopolyme, sau đó, trùng hợp gốc thứ hai cho polyme ba chiều.

17.6.2. Phản ứng trùng hợp cation

Phản ứng trùng hợp cation khi có xúc tác cation như khi có mặt axit HX hay axit Lewis như BF_3 , TiCl_4 , AlCl_3 ,... là những tiểu phân electrophin có khả năng kết hợp với

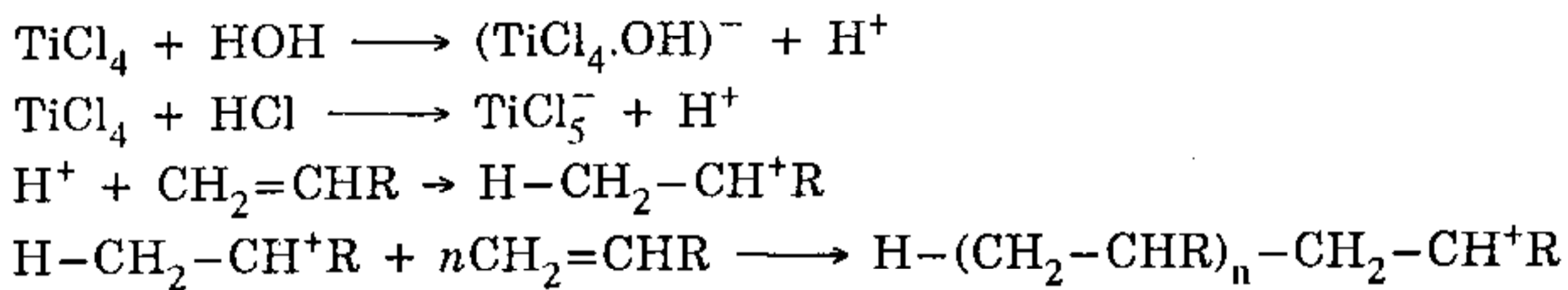
monome để tạo thành cacbocation trung gian. Phản ứng cũng là phản ứng chuỗi, xảy ra qua các giai đoạn như trùng hợp gốc:



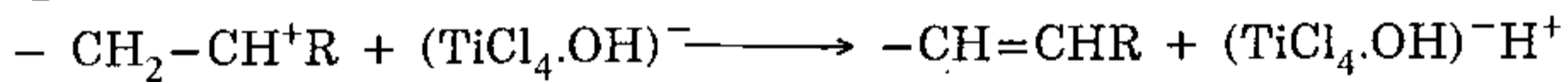
Sự lớn mạnh là sự kết hợp cacbocation với monome để hình thành cation polyme lớn mạch. Thường phản ứng tồn tại ở dạng cặp ion.

Phản ứng tắt mạch xảy ra bằng cách loại proton bằng anion để hình thành polyme có nối đôi cuối mạch hay tương tác với anion có trong dung dịch.

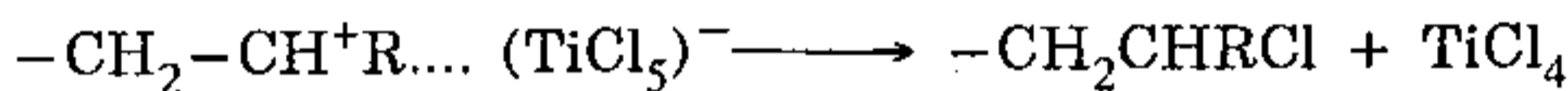
Thường dùng phức xúc tác cùng với đồng xúc tác. Chẳng hạn, phức của TiCl_4 với HCl có vết nước làm đồng xúc tác:



Phản ứng tắt mạch bằng phân cắt proton từ mạch polyme:



Thường cacbocation tồn tại ở dạng cặp ion với anion, nên có sự tắt mạch bằng chuyển anion tới cacbocation để tái sinh ra xúc tác:



Khác với trùng hợp gốc, trùng hợp cation tái tạo ra xúc tác ở dạng hóa học bền, cation không thể tổ hợp lại với nhau để tắt mạch do ion đồng dấu. Phản ứng chuyển mạch trong trùng hợp cation nhỏ do phải phân cắt dị thể, nhưng lại có khả năng chuyển vị lớn cacbocation.

Tốc độ trùng hợp cation tỷ lệ thuận với nồng độ xúc tác và với bình phương của nồng độ monome:

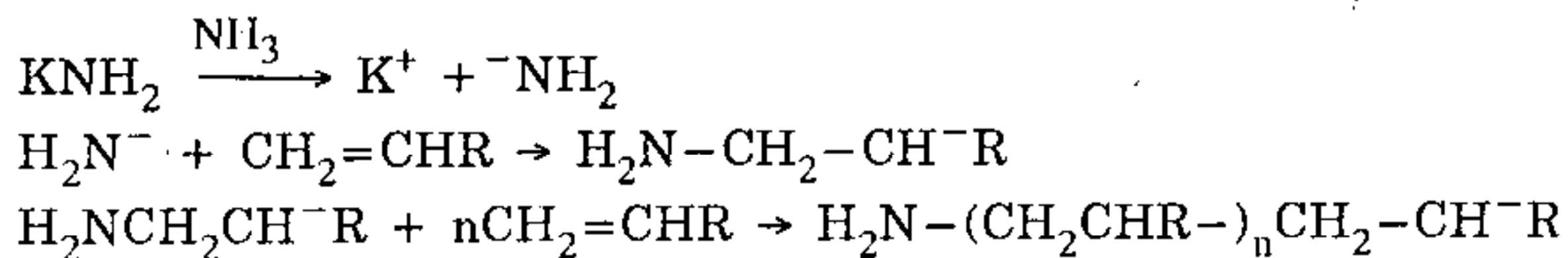
$$v = k[\text{XT}][\text{M}]^2$$

17.6.3. Phản ứng trùng hợp anion

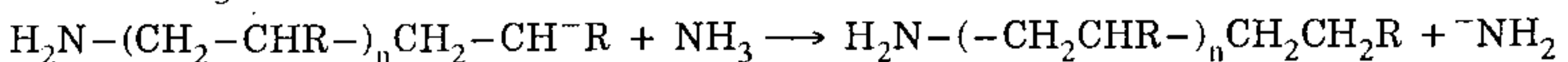
Phản ứng trùng hợp anion do tương tác của monome với anion của xúc tác.

Monome thường là những monome có nhóm thế hút electron và xúc tác anion là những chất cho electron như bazơ, kim loại kiềm, hidrua kim loại và amidua, hợp chất cơ kim và phức.

Cơ chế phản ứng trùng hợp anion tương tự như trùng hợp cation:



Phản ứng tắt mạch bằng sự kết hợp anion polyme với hidro, chẳng hạn phản ứng trên với NH_3 :

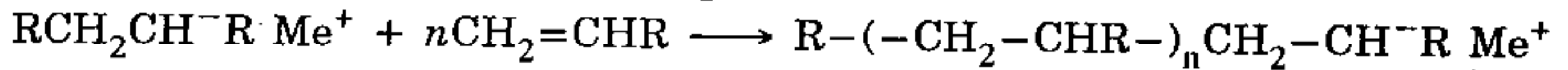
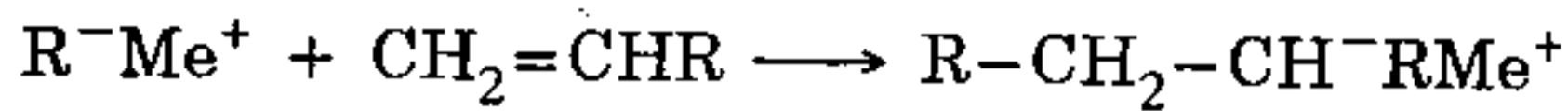


Quá trình tắt mạch là đơn phân tử.

Tốc độ phản ứng giống như ở phản ứng trùng hợp cation:

$$v = k[\text{NH}_2^-][\text{M}]^2$$

Phản ứng trùng hợp khi có xúc tác là hợp chất cơ kim gọi là phản ứng trùng hợp anion phối trí vì monome tạo phức với xúc tác:



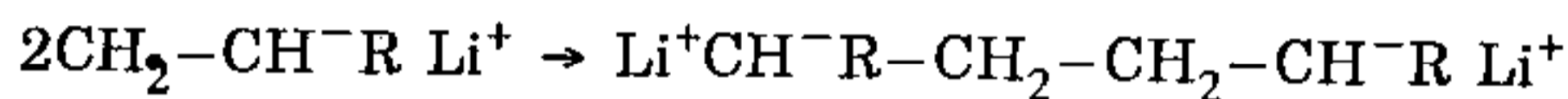
Phản ứng tắt mạch với ion ngược dấu có trong phản ứng, chẳng hạn với dung môi,...

Đặc tính của phản ứng này là monome kết hợp vào vị trí xác định của liên kết C-Me, do đó, polyme có cấu trúc điều hòa hơn.

Phản ứng trùng hợp khi có xúc tác kim loại như Na, K, Li, ... cũng xảy ra như trùng hợp anion-phối trí, song ở đây có giai đoạn trung gian tạo ra ion-gốc có khả năng kích thích ở nhiệt độ thấp, còn ở nhiệt độ cao là gốc:

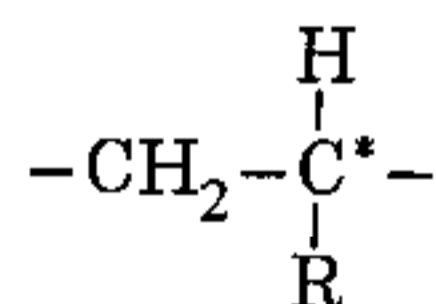


Hai gốc kết hợp với nhau tạo nên hợp chất cơ kim và tiếp tục phản ứng như cơ chế anion:



17.6.4. Phản ứng trùng hợp điều hòa lập thể

Phản ứng trùng hợp điều hòa lập thể cũng là phản ứng trùng hợp anion - phối trí khi dùng phức xúc tác gọi là xúc tác Siegler - Natta. Thành phần của xúc tác loại này gồm có hợp chất cơ kim của nhóm I - III với clorua kim loại nhóm IV-VII có hóa trị chuyển tiếp. Thường dùng triankyl nhôm và clorua titan. Monome dùng cho phản ứng này là monome của etylen thế, chẳng hạn $\text{CH}_2=\text{CHR}$ nên hình thành trung tâm bất đối trong phân tử polyme:

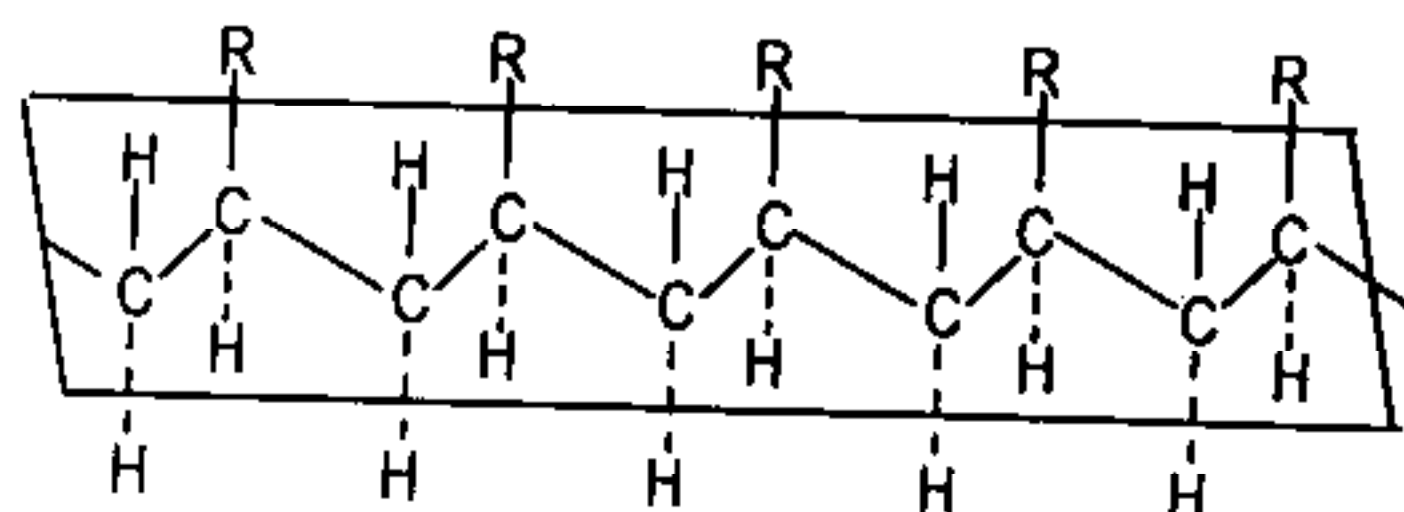
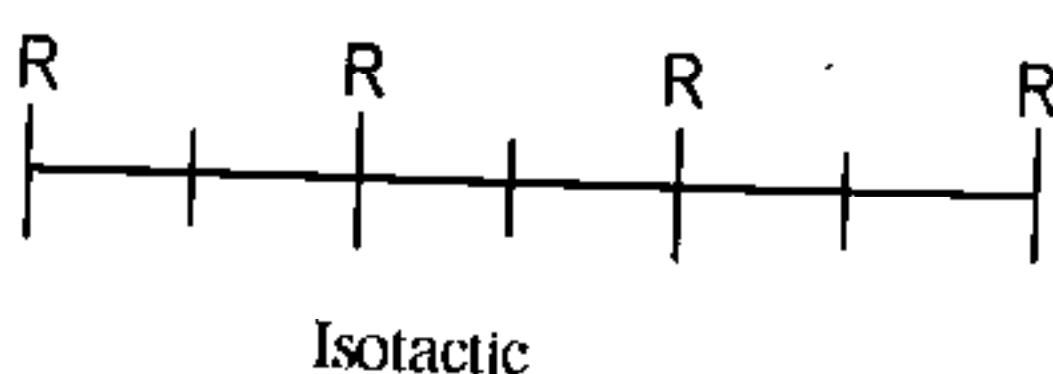


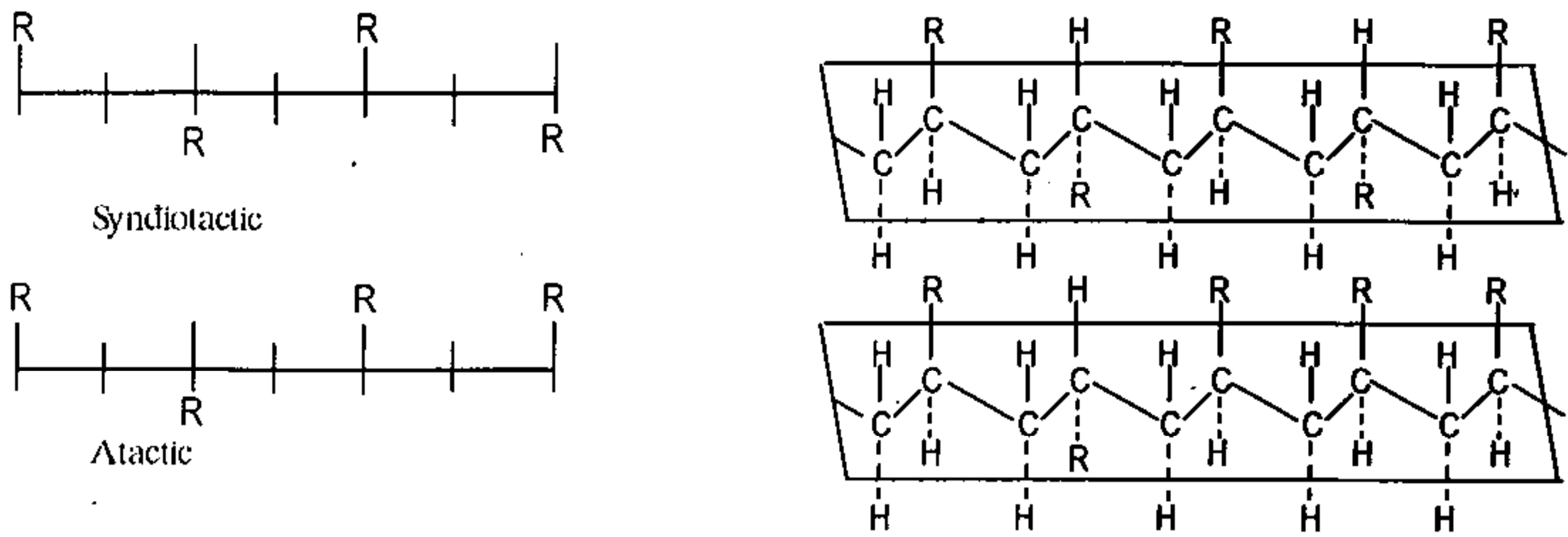
tạo nên sự khác nhau về sự phân bố cấu hình của trung tâm đó trong mạch.

Một trung tâm bất đối có hai cấu hình: *D* hay *R* và *L* hay *S*.

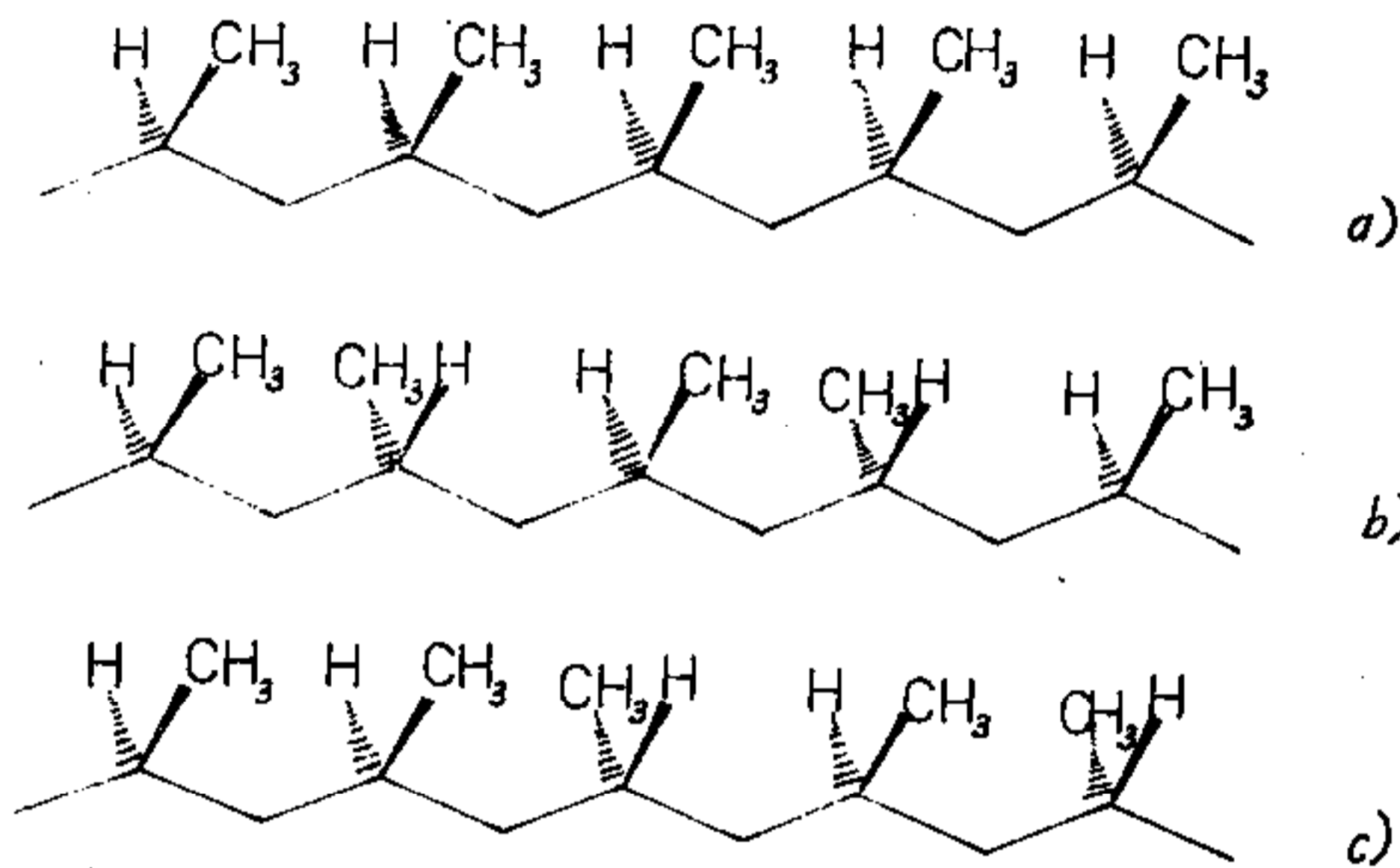
Nếu như polyme có sự phân bố *D, D, D* hay *L, L, L* hoặc *RRR* hay *SSS* gọi là polyme isotactic, nếu có sự phân bố luân phiên *DLDL* hay *RSRS* gọi là polyme syndiotactic, còn nếu phân bố ngẫu nhiên theo xác suất nào đó của *D* và *L* hay *R* và *S* gọi là polyme atactic.

Nếu xem phân tử polyme là phẳng, các polyme isotactic có nhóm thế phân bố về cùng một phía của mặt phẳng, polyme syndiotactic có sự phân bố luân phiên của các nhóm thế về hai phía của mặt phẳng, còn atactic có sự phân bố lộn xộn.



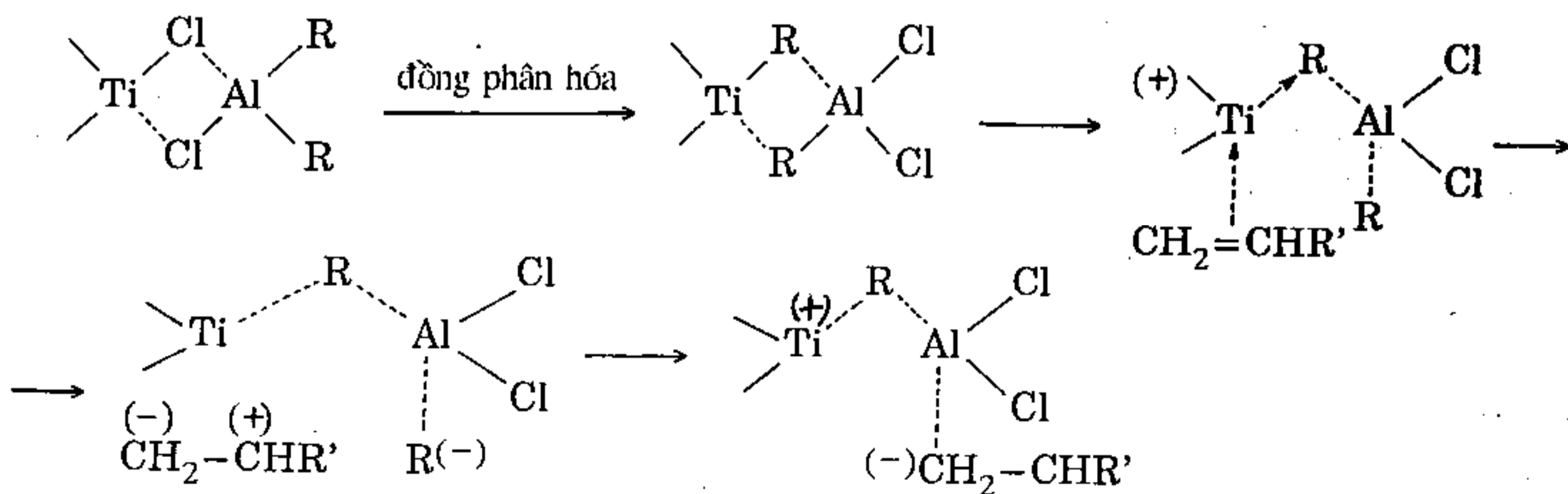


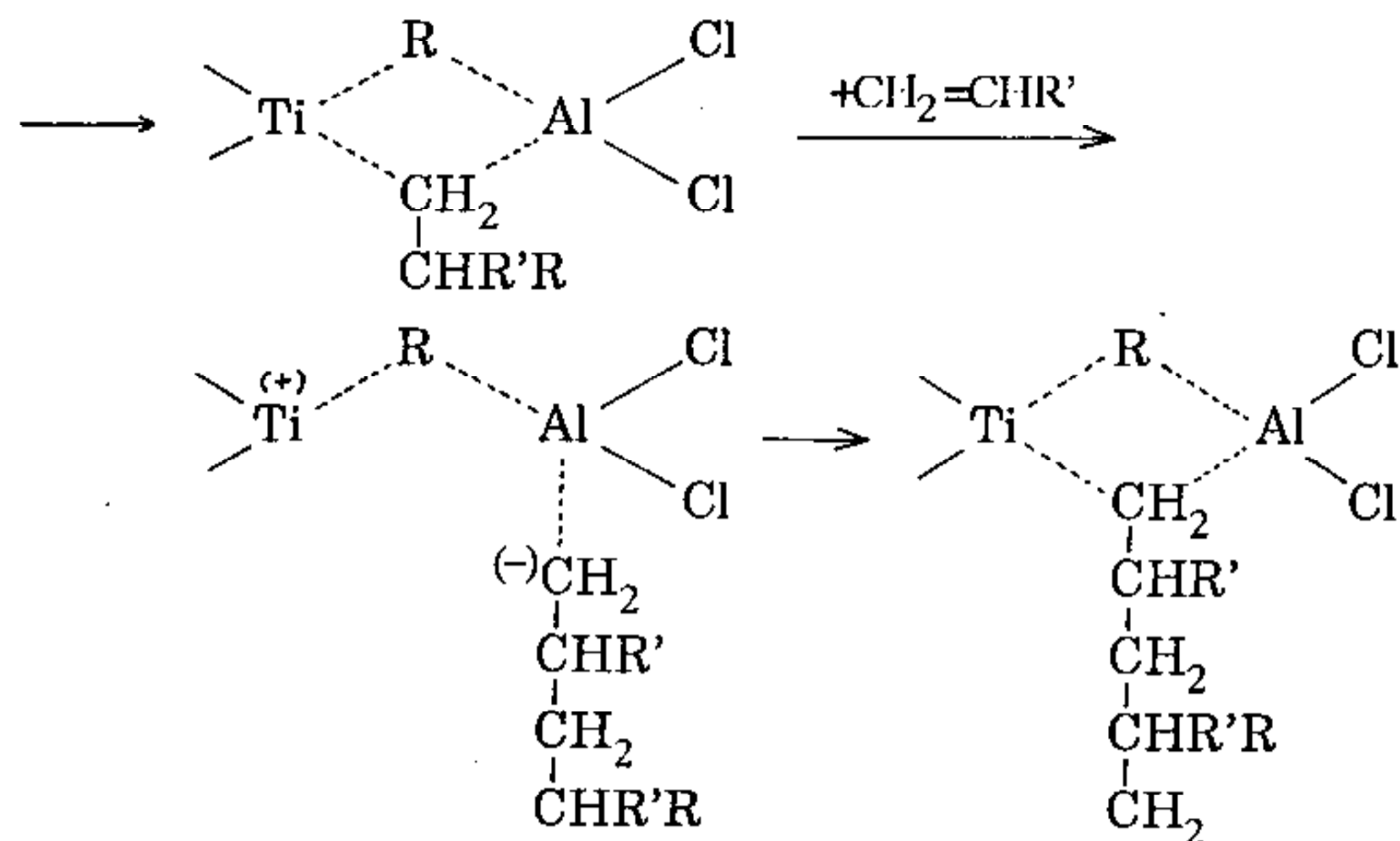
Đại đa số các polyme không tìm thấy tính hoạt động quang học vì có sự bù trừ nội phân tử, chỉ có đầu cuối mạch thể hiện được tính quang hoạt nào đó nhưng lượng đó rất nhỏ. Thực tế, phân tử polyme không nằm trên một mặt phẳng, polyme isotactic có cấu trúc xoắn (xoắn phải hay trái) còn polyme syndiotactic có cấu trúc ziczác. Ngoài ra cũng thu được phân tử polyme có một phần dạng xoắn trái và một phần dạng xoắn phải gọi là polyme lập thể khối.



Hình 17.5: Sơ đồ cấu trúc polyme isotactic (a), syndiotactic (b), atactic (c)

Cơ chế của phản ứng trùng hợp điều hòa như sau: chẳng hạn phản ứng khi có xúc tác $TiCl_3$ và $(C_2H_5)_3Al$:



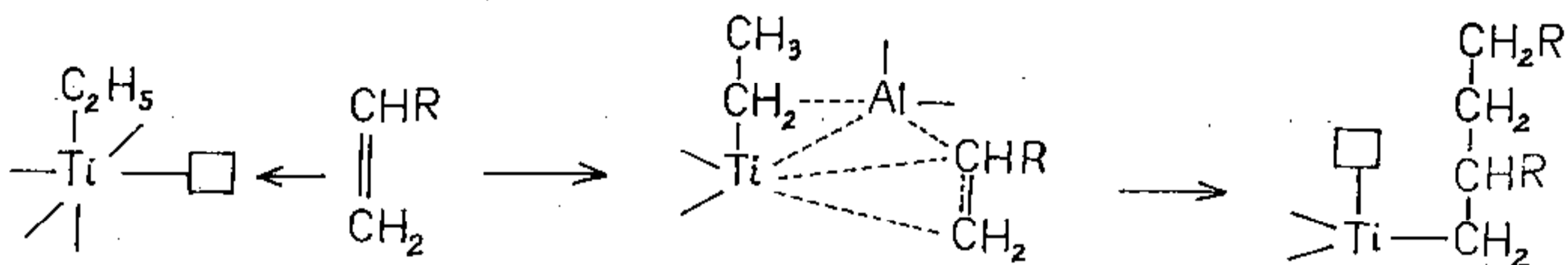


Trung tâm hoạt động ở đây là ion nguyên tố chuyển tiếp có cấu trúc bát diện vì có orbital d chưa chất đầy. Monome cộng hợp vào liên kết Ti-C với sự tham gia của electron π vào orbital d trống của kim loại làm phân cắt liên kết Ti-C₂H₅ tạo nên liên kết phối trí giữa Ti và C của monome, sau đó, lại đóng vòng.

Sau khi đã tạo được liên kết của monome với gốc C₂H₅ trong xúc tác tạo phức mới giữa Ti và Al với cacbon của monome.

Trong quá trình, monome được kết hợp bằng hai chức và chiếm một vị trí xác định trong phức. Trật tự kết hợp này được giữ trong suốt quá trình lớn mạch, do đó, polyme thu được có cấu trúc điều hòa.

Theo cơ học lượng tử, phức titan với ankyt nhôm có orbital trống cho sự tấn công của monome, rồi hình thành mạch polyme với gốc etyl, gốc etyl này đi ra khỏi phức và giải phóng ra orbital trống mới.



Phản ứng có sự cạnh tranh giữa tốc độ tấn công của monome và tốc độ chuyển vị trí của gốc ankyt trong phức.

Nếu monome rất hoạt động, có khả năng tấn công vào vị trí orbital trống mới này để tiếp tục lớn mạch thì sẽ thu được polyme syndiotactic.

Nếu monome hoạt động chậm, gốc ankyt polyme kịp trở về vị trí cũ của gốc ankyt và giải phóng ra orbital trống cũ, rồi monome mới tấn công vào phức thì sẽ thu được polyme isotactic.

Phản ứng với xúc tác rắn trên xảy ra trên bề mặt xúc tác, song cũng có phản ứng xảy ra với xúc tác tan trong dung môi.

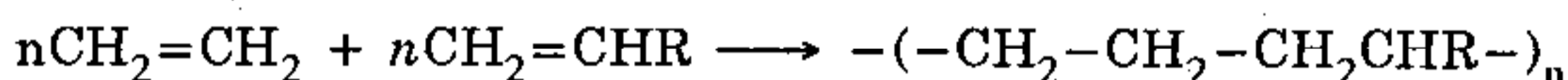
Phản ứng tắt mạch trong trùng hợp điều hòa lập thể xảy ra bằng sự chuyển hydro của polyme đang lớn mạch cho monome hoặc cho phức xúc tác và do đó, thu được polyme có liên kết đôi cuối mạch.

Phản ứng trùng hợp anion-phối trí có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp và nếu không có chất phụ thì phản ứng sẽ không bị tắt mạch mà thường gọi là polyme "sống". Phản ứng chỉ dừng sau khi đã hết monome, nếu thêm tiếp monome nữa thì phản ứng có thể tiếp tục với các trung tâm hoạt động cũ mà không hình thành trung tâm mới nên khối lượng phân tử vẫn tăng.

17.7. PHẢN ỨNG ĐỒNG TRÙNG HỢP

Phản ứng đồng trùng hợp là phản ứng trùng hợp của hai hay nhiều monome khác nhau để thu được polyme mới gọi là copolyme.

Chẳng hạn:



Các copolyme cũng được gọi theo tên monome thêm tiếp đầu ngữ poly, chẳng hạn polyetylenpropylen, cũng có khi đặt thêm từ "co" giữa danh pháp: polyetylen-co-propylen, nhưng ít dùng.

Cách sắp xếp của các monome trong mạch copolyme có thể mang tính ngẫu nhiên, song có hai loại đặc trưng:

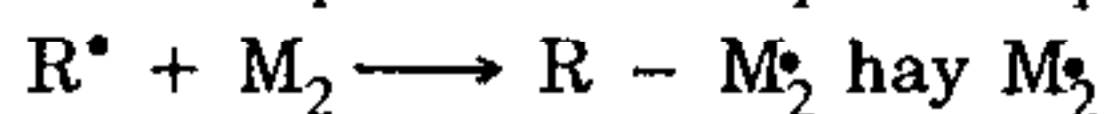
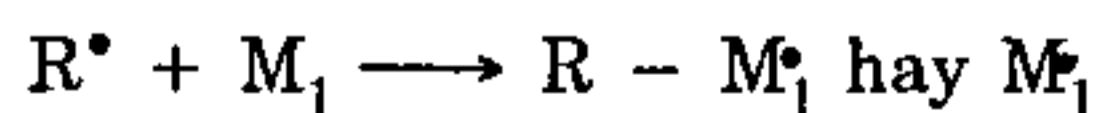
- Copolyme khối.
- Copolyme ghép

Quá trình đồng trùng hợp của nhiều monome xảy ra phức tạp hơn trùng hợp một monome do có nhiều trung tâm hoạt động hơn và sự phân bố cấu trúc mạch cũng phức tạp hơn. Phản ứng cũng có thể kích thích bằng gốc tự do hay bằng xúc tác ion hay phức xúc tác.

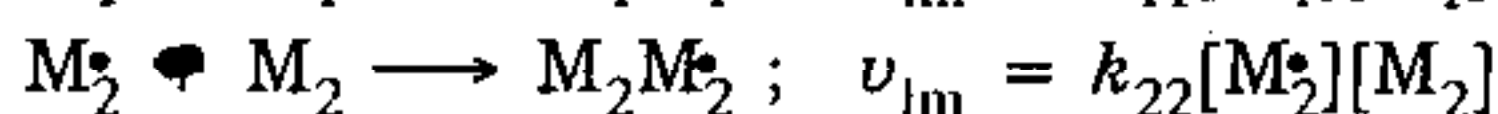
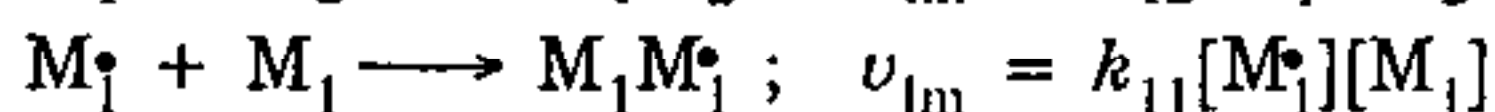
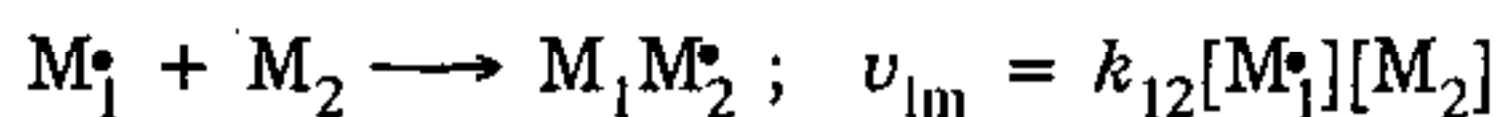
17.7.1. Phản ứng đồng trùng hợp gốc

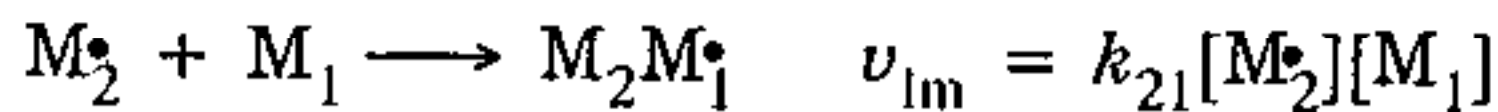
Phản ứng đồng trùng hợp giữa hai monome styren (M_1) và vinylaxetat (M_2) khi có chất kích thích gốc gọi là đồng trùng hợp gốc. Quá trình phản ứng cũng như cơ chế trùng hợp gốc, xảy ra tương tự như trùng hợp gốc của monome ở trên, song nhân tố quan trọng là thành phần của mỗi monome có trong phân tử copolyme có ảnh hưởng lớn đến tính chất cơ lý và hóa học cũng như cấu trúc của copolyme. Vì thế, vấn đề quan trọng trong copolyme là thiết lập phương trình thành phần của copolyme.

Khi có chất kích thích gốc, phản ứng kích thích bắt đầu bằng hai phản ứng:



Phản ứng lớn mạch bốn loại tương tác cơ bản:





Sau một thời gian t , sự chi phí M_1 cho phản ứng trùng hợp là:

$$d[M_1]/dt = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{12}[M_1^\bullet][M_2] \quad (1)$$

và M_2 là:
$$d[M_2]/dt = k_{22}[M_2^\bullet][M_2] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1] \quad (2)$$

chia hai phương trình trên thu được:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1]}{k_{22}[M_2^\bullet][M_2] + k_{12}[M_1^\bullet][M_2]} \quad (3)$$

ở trạng thái dừng, ta có:

$$k_{12}[M_1^\bullet][M_2] = k_{21}[M_2^\bullet][M_1] \quad (4)$$

rút ra:

$$[M_2^\bullet] = \frac{k_{12}[M_1^\bullet][M_2]}{k_{21}[M_1]}$$

thay vào phương trình trên ta có:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2]}{\frac{k_{22} \cdot k_{12}[M_2]^2}{k_{21}[M_1]} + k_{12}[M_2]}$$

chia các thừa số về phải cho k_{12} :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}}[M_1] + [M_2]}{\frac{k_{22}}{k_{12}} \frac{[M_2]^2}{[M_1]} + [M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}}[M_1] + [M_2]}{\frac{k_{22}}{k_{21}}[M_2] + [M_1]}$$

$d[M_1]$ và $d[M_2]$ là thành phần monome M_1 và M_2 trong copolyme ở thời điểm t , ký hiệu là m_1 và m_2 và đặt $k_{11}/k_{12} = r_1$, $k_{22}/k_{21} = r_2$. Ta có phương trình:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

Hằng số r_1 và r_2 gọi là hằng số đồng trùng hợp, là tỷ lệ của hằng số tốc độ của gốc và monome cùng loại với hằng số tốc độ khác loại.

Phương trình trên cho biết hàm lượng monome có trong polyme ở thời điểm nào đó của phản ứng trùng hợp so với nồng độ monome ban đầu, mà không cho biết tốc độ chung của phản ứng nên gọi là phương trình thành phần của đồng trùng hợp.

Khi nghiên cứu phản ứng ở mức độ chuyển hóa không lớn, có thể xem m_1 và m_2 là hàm lượng monome thu được trong copolyme bằng con đường thực nghiệm.

Phương trình trên cho thấy, tỷ lệ mất xích monome trong copolyme không tương ứng với thành phần monome trong hỗn hợp ban đầu. Tốc độ hao hụt monome đi vào trùng hợp khác nhau do hoạt tính của monome khác nhau. Monome nào có khả năng phản ứng cao hơn sẽ giàu hơn trong thành phần copolyme và giảm nhiều trong hỗn hợp monome ban đầu hay ngược lại, do đó, trong hỗn hợp phản ứng luôn luôn có M_1 hay M_2 giàu hơn.

Trong quá trình, tỷ lệ các mắt xích thay đổi liên tục trong quá trình, cho nên phân tử polyme không chỉ khác nhau về mức độ trùng hợp mà còn khác nhau về thành phần monome.

Copolymer có tỷ lệ monome m_1 và m_2 cũng bằng tỷ lệ monome ban đầu M_1 và M_2 trong hỗn hợp ban đầu gọi là copolymer đẳng phí, tương tự như hỗn hợp đẳng phí khi chưng cất, cần phải:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \text{thì tỷ lệ} \quad \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = 1$$

rút ra: $r_1[M_1] + [M_2] = r_2[M_2] + [M_1]$

và: $\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$

Nếu như thành phần hỗn hợp ban đầu có tỷ lệ $[M_1]/[M_2]$ theo phương trình trên với điều kiện $(r_2 - 1)/(r_1 - 1) > 0$ thì thành phần monome sẽ không thay đổi trong quá trình trùng hợp và trùng với thành phần hỗn hợp ban đầu.

Để đạt được điều kiện đó, cần phải có: $r_1 > 1$ đồng thời với $r_2 > 1$, hoặc $r_1 < 1$ đồng thời với $r_2 < 1$, và để cho hai gốc lớn mạch phản ứng với monome cùng loại thì $k_{11} > k_{12}$ và $k_{22} > k_{21}$ hoặc với monome khác loại thì $k_{11} < k_{12}$ và $k_{22} < k_{21}$.

Khi $r_1 = r_2 = 1$, copolymer đẳng phí thu được ở bất kỳ tỷ lệ monome nào, còn $r_1 > 1 < r_2$ hay $r_1 < 1 > r_2$ không cho copolymer đẳng phí (vì có giá trị âm).

Nếu tỷ lệ monome khác với $(r_2 - 1)/(r_1 - 1)$ thì thành phần monome trong copolymer thay đổi liên tục trong quá trình trùng hợp.

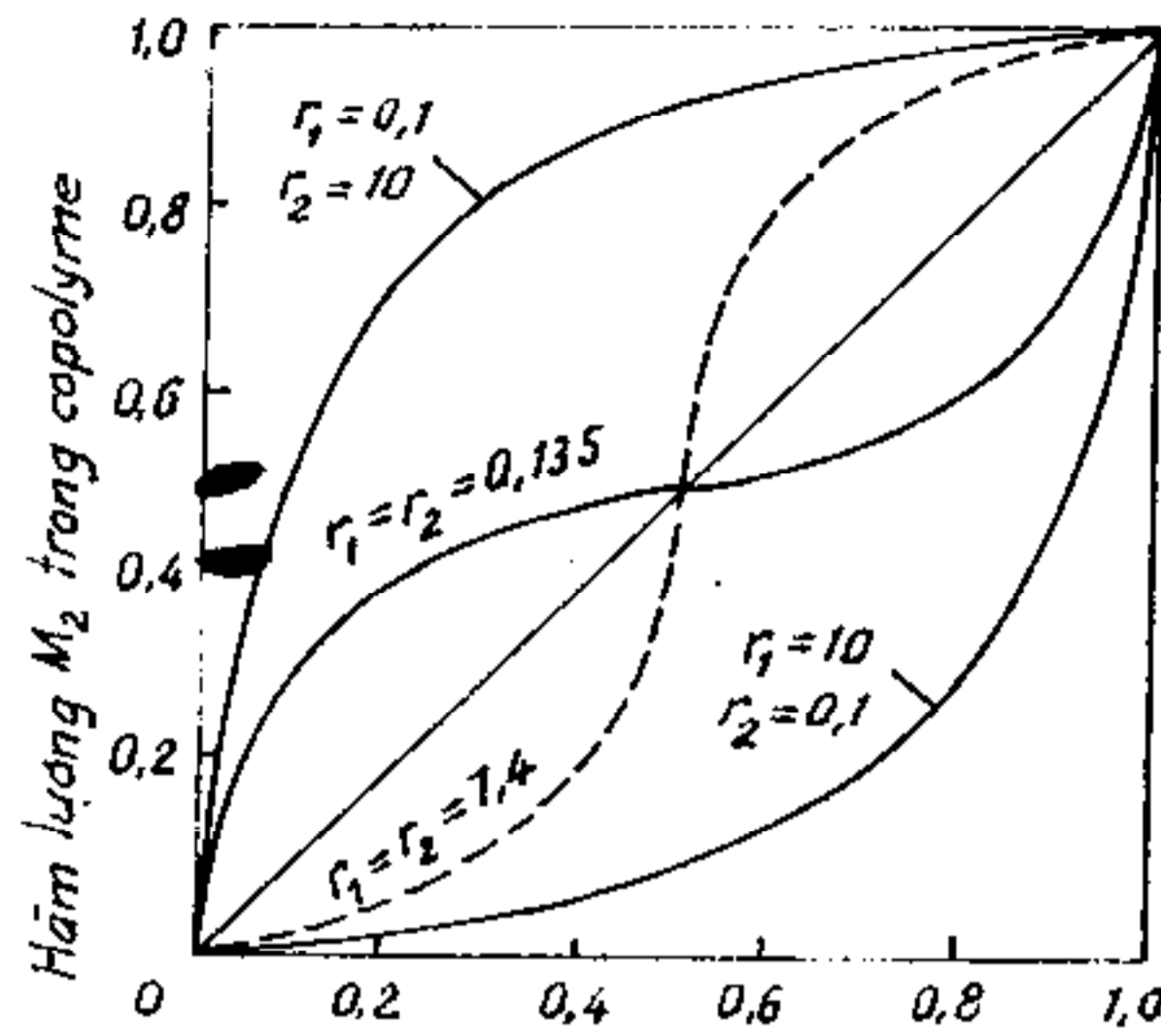
Bảng 17.4. Hằng số đồng trùng hợp của một số hệ đồng trùng hợp

M_1	M_2	r_1	r_2	r_1/r_2
Styren	Butadien	0,78	1,30	1,08
Styren	Methylmetaacrylat	0,52	0,46	0,24
Vinylaxetat	Vinylclorua	0,23	1,68	0,39
Anhidrit maleic	Isopropylaxetat	0,002	0,032	0,00006
Metylaacrylat	Vinylclorua	9,0	0,083	0,75
Acrylonitrin	Butadien	0,05	0,35	0,0175
Vinylidenclorua	Vinylclorua	4,5	0,2	0,9

Để thu được copolymer có thành phần $m_1/m_2 = x$, giải phương trình trên sẽ thu được tỷ lệ:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1}{2r_1} \{ (x - 1) + [(x - 1)^2 + 4r_1r_2x]^{1/2} \}$$

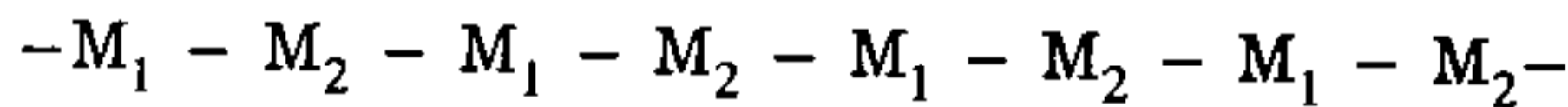
Có một số trường hợp đặc biệt sau:



Hình 17.6. Sự phụ thuộc thành phần copolyme vào tỷ lệ monome trong hỗn hợp ban đầu
Đường 1: $r_1 = 0,1$, $r_2 = 10$; Đường 2: $r_1 = r_2 = 0,135$; Đường 3: $r_1 = 10$, $r_2 = 0,1$

a) Monome không tự trùng hợp nhưng đồng trùng hợp được với monome khác cho copolyme:

Khi $r_1 = r_2 = 0$, $k_{11} = k_{22} = 0$ còn k_{12} và $k_{21} > 0$, gốc M_1 chỉ kết hợp với M_2 và gốc M_2 chỉ kết hợp với M_1 , không phụ thuộc vào tỷ lệ monome ban đầu, thu được copolyme có sự kết hợp luân phiên các monome:



Chẳng hạn như hệ: anhidrit maleic và 1,2-diphenyletylen ($r_1 = 0,03 \pm 0,03$; $r_2 = 0,003 \pm 0,0003$).

b) Monome chỉ cho homopolyme mà không cho copolyme:

$$r_1 = r_2 = \infty, \quad k_{12} = k_{21} = 0; \quad k_{11}, k_{22} \neq 0$$

Gốc chỉ kết hợp với monome của mình, chẳng hạn vinylaxetat và *p*-clostyren.

c) Đồng trùng hợp lý tưởng:

$$r_1 = 1/r_2 \text{ hay } r_1 r_2 = 1, \quad (k_{11}/k_{22}) = (k_{21}/k_{12})$$

Một gốc ưu tiên phản ứng với monome của mình, còn gốc kia phản ứng trước hết với monome khác loại. Hệ này gọi là hệ lý tưởng vì giống như hỗn hợp chưng cất lý tưởng không có đẳng phí.

Nói chung, các trường hợp thường gặp là: $0 < r_1 r_2 < 1$.

Tích số $r_1 r_2$ càng gần tới giá trị không thì sự phân phối monome càng điều hòa, nếu $r_1 r_2 = 0$ thì cấu trúc tuyệt đối điều hòa.

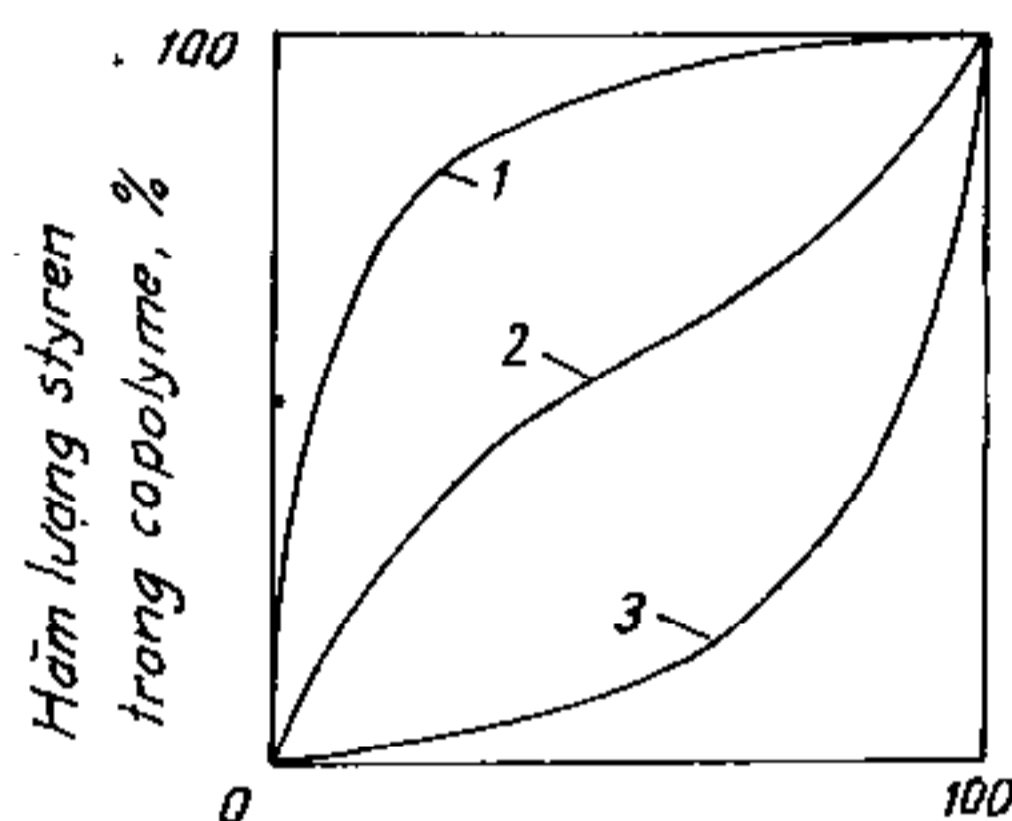
17.7.2. Phản ứng đồng trùng hợp ion

Quá trình đồng trùng hợp ion cũng như đồng trùng hợp gốc, song trong trùng hợp ion, các hằng số r_1 và r_2 chịu ảnh hưởng lớn của bản chất ion ngược dấu và xúc tác, tỷ lệ cặp ion và ion tự do, mức độ solvat hóa của dung môi.

Bảng 17.5. Hằng số r_1 và r_2 khi đồng trùng hợp styren với M_2

Loại trùng hợp	Chất kích thích	M_2	Dung môi	r_1	r_2
anion	R-Li	isopren	toluen	0,25	0,5
anion	R-Li	isopren	THF	9,0	0,1
anion-phối trí	TiCl ₃ +Al(C ₂ H ₅) ₃	isopren	THF	20,0	0,05
gốc		isopren	THF	1,38	2,05
cation	AlCl ₃	<i>o</i> -clostyren	CCl ₄	1,8	0,7
cation	AlCl ₃	<i>o</i> -clostyren	C ₆ H ₅ NO ₂	3,1	0,4

Kết quả trên cho thấy, sự khác nhau rất lớn giữa đồng trùng hợp gốc với ion. Chẳng hạn, khi đồng trùng hợp styren với metylmetacrylat, thành phần copolyme thay đổi rất khác nhau ở cùng một tỷ lệ monome ban đầu (hình 17.7)



Hình 17.7. Sự phụ thuộc thành phần copolyme styren với metylmetacrylat vào tỷ lệ monome ban đầu:

1-kích thích SnCl₄; 2- kích thích peroxit benzoyl; 3- kích thích Na.

Sự khác nhau về thành phần copolyme trong đồng trùng hợp gốc, cation hay anion cho phép dùng để xác định cơ chế đồng trùng hợp. Trong phản ứng đồng trùng hợp styren với metylmetacrylat, mật độ electron ở nối đôi trong hai monome khác nhau. Mật độ electron ở styren cao hơn ở metylmetacrylat do nhóm phenyl hút electron yếu hơn nhóm -COOCH₃, do đó, mật độ electron của gốc polyme có nhóm styren cuối mạch cũng lớn hơn nhóm metylmetacrylat cuối mạch.

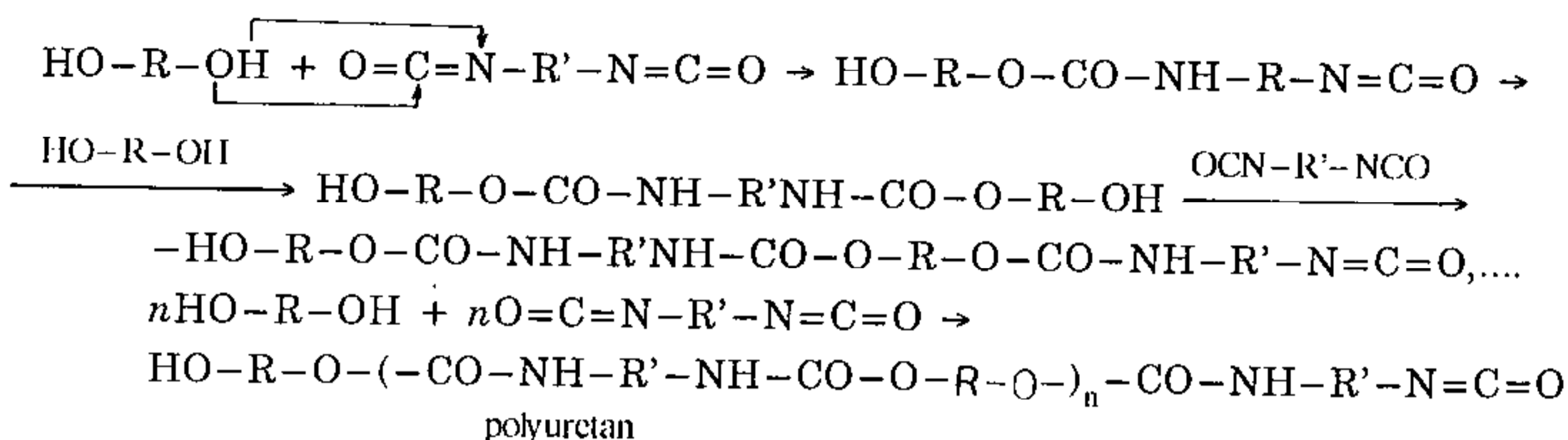
Trong phản ứng đồng trùng hợp, tiểu phân thiếu electron sẽ ưu tiên phản ứng với tiểu phân giàu electron hơn. Do đó, trong đồng trùng hợp gốc, gốc styren cuối mạch ưu tiên phản ứng với monome metylmetacrylat hơn và ngược lại; trong đồng trùng hợp cation, cation lớn mạch mang điện tích dương lại ưu tiên phản ứng với styren có mật độ electron lớn hơn; trong trùng hợp anion, anion lớn mạch mang điện tích âm sẽ ưu tiên phản ứng với metylmetacrylat hơn do mật độ electron ở nối đôi thấp hơn.

Như vậy, khi đồng trùng hợp cation, monome hoạt động hơn là styren nên chiếm tới 90-100% styren trong copolyme, trong anion thì metylmetacrylat hoạt động hơn nên chỉ chứa có 1% styren, còn đồng trùng hợp gốc cho 51% styren.

17.8. PHẢN ỨNG TRÙNG HỢP PHÂN BẬC (HAY DỜI CHUYỂN)

Phản ứng xảy ra do sự dời chuyển nguyên tử hiđro linh động của monome này tới trung tâm nhận hiđro của monome khác nên gọi là phản ứng dời chuyển. Phản ứng không đi qua những tiểu phân trung gian như gốc hay ion mà sau mỗi lần kết hợp giữa hai monome hình thành tiểu phân hoàn toàn bền, khối lượng phân tử polyme tăng dần dần sau mỗi lần kết hợp, do đó, phản ứng này còn gọi là phản ứng trùng hợp phân bậc.

Chẳng hạn, phản ứng giữa diol và diisoxyanat:

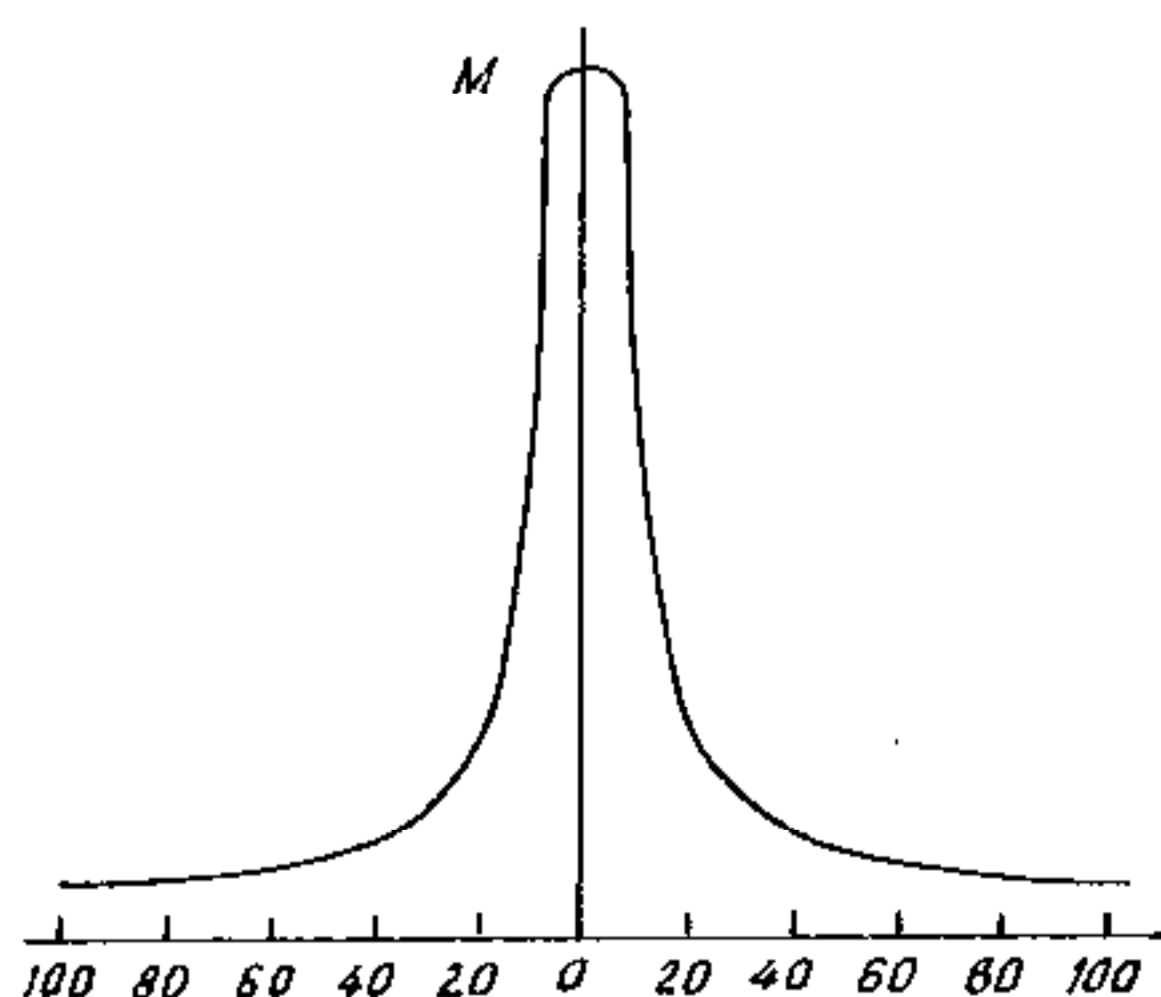


Điều kiện của monome là có hai nhóm chức có hiđro linh động, như nhóm NH_2 , OH , phản ứng với monome có hai nhóm chức có khả năng nhận hiđro, như nhóm NCO , C=C , $\text{C}\equiv\text{C}$, hoặc là monome có một nhóm chức cho hiđro và một nhóm chức nhận hiđro như monome HO-R-NCO .

Nếu dùng monome có ba hay nhiều nhóm chức sẽ thu được polyme ba chiều.

Khác với phản ứng trùng hợp là phản ứng không có tạo thành liên kết C-C giữa các mắt xích, giống với trùng hợp là cũng không tạo ra sản phẩm thấp phân tử.

Phản ứng xảy ra theo động học của các nhóm chức như ở hợp chất thấp phân tử, thường là phản ứng bậc hai giống như phản ứng trùng ngưng, song khác với phản ứng trùng ngưng là phản ứng dời chuyển xảy ra rất nhanh và không cân bằng. Như vậy, phản ứng nằm trung gian giữa phản ứng trùng hợp và trùng ngưng. Phản ứng phụ thuộc vào thời gian phản ứng, nhiệt độ và nhất là tỷ lệ giữa hai cấu tử.

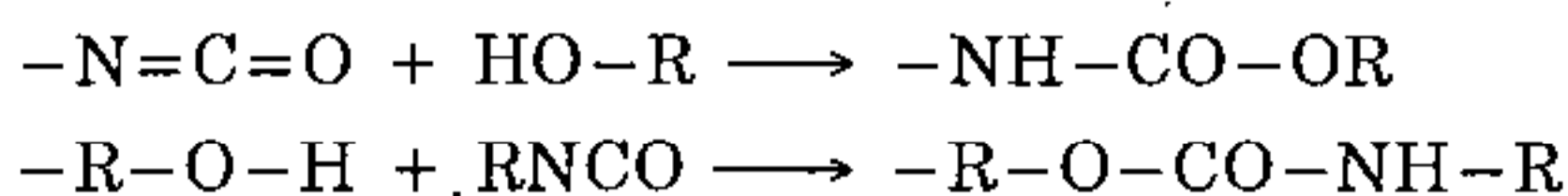


Hình 17.8. Ảnh hưởng của tỷ lệ cấu tử đến khối lượng phân tử.

Khối lượng phân tử đạt được cực đại khi tỷ lệ giữa hai cấu tử là 1:1, dư một trong hai cấu tử làm giảm khối lượng phân tử polyme, bởi vì phản ứng là đồng trùng hợp giữa hai cấu tử nên mạch phân tử copolyme hoàn toàn điều hòa.

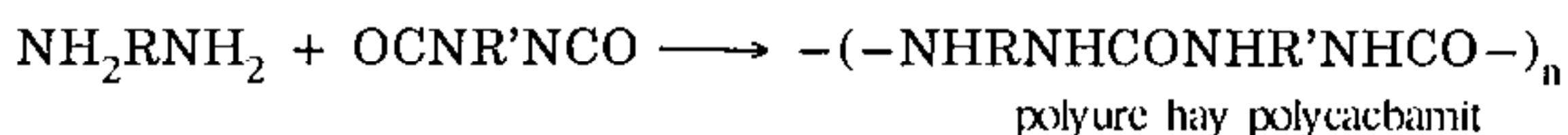
Nếu có chất thấp phân tử trong hỗn hợp phản ứng, như ROH hay RNCO, thì phản ứng sẽ dừng, do đó, có thể dùng phản ứng hay điều hòa khối lượng phân tử bằng cách thêm vào hỗn hợp phản ứng chất đơn chức.

Chất đơn chức có tính chất khóa nhóm cuối mạch:

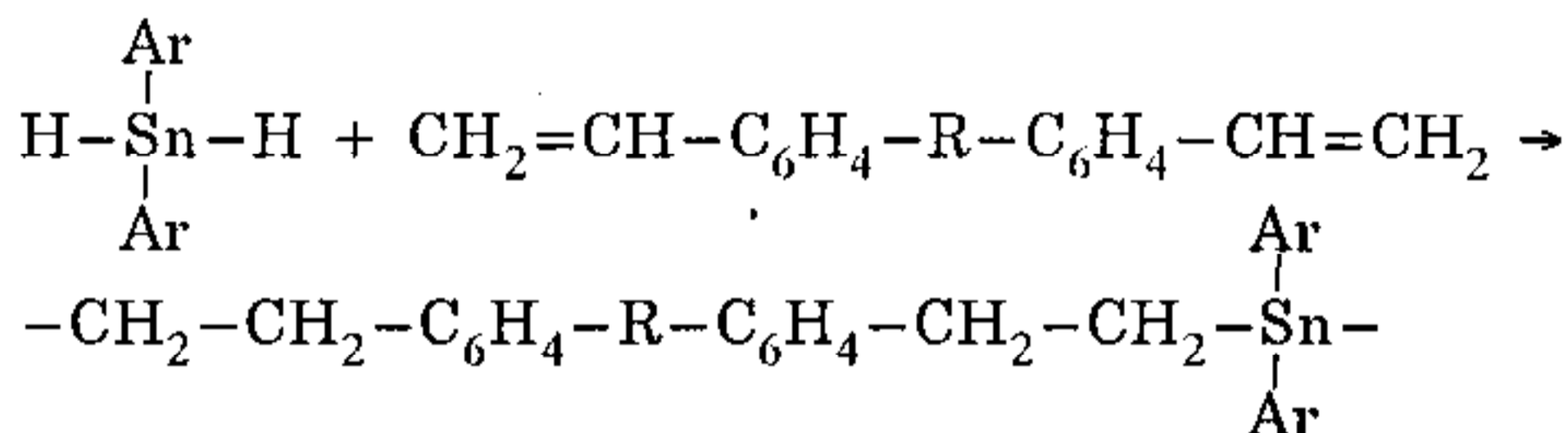
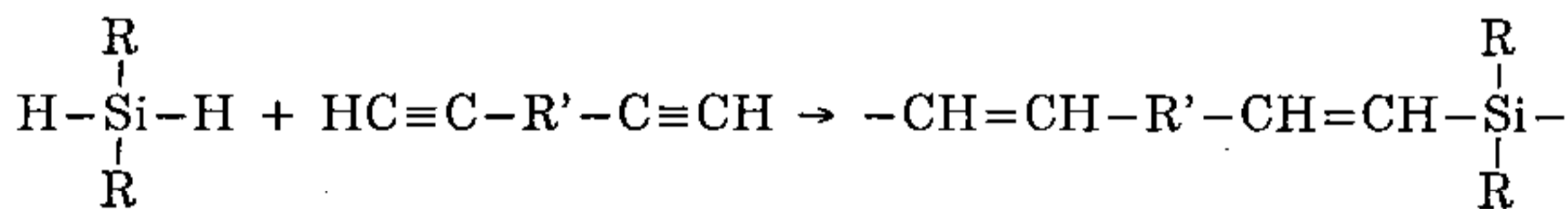
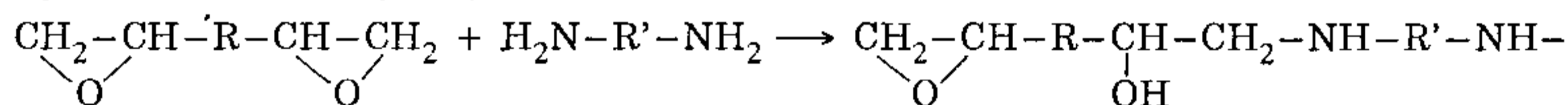


Phản ứng phát nhiệt lớn nên thường tiến hành trong dung môi ở nồng độ loãng.

Phản ứng dời chuyển giữa diamine và diisocyanat xảy ra cũng rất nhanh và phát nhiệt.



Phản ứng cũng xảy ra với những hợp chất diepoxit, hợp chất có nối đôi, nối ba với hợp chất có khả năng chuyển hidro:



17.9. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM TIẾN HÀNH TRÙNG HỢP

a) Phương pháp trùng hợp khối

Phương pháp trùng hợp khối xảy ra trong tương ngưng tụ gồm monome, chất kích thích, có thể thêm chất ức chế, chất hóa dẻo, v.v... dưới tác dụng của nhiệt hay ánh sáng. Phản ứng đơn giản, polyme có khối lượng phân tử lớn nhưng có nhiều nhược điểm nên ít dùng. Polyme thu được có khối lượng phân tử rất không đồng đều, khả năng chế biến tiếp polyme rất khó khăn. Phương pháp này hiện nay chủ yếu dùng để tổng hợp thủy tinh hữu cơ từ styren và metylmetacrylat bằng cách cho hỗn hợp monome vào khuôn có hình dạng của sản phẩm cần thiết rồi tiến hành trùng hợp.

b) Phương pháp trùng hợp trong dung dịch

Phương pháp tiến hành trong dung môi, khắc phục được hiện tượng quá nhiệt định chỗ trong trùng hợp khối, polyme có tính đồng đều về khối lượng phân tử nhưng khối lượng phân tử polyme thấp hơn. Có hai phương pháp trùng hợp dung dịch:

– Phương pháp trùng hợp thu được polyme tan trong dung môi, nghĩa là thu được dung dịch polyme có thể trực tiếp dùng làm vecni, lác hay chất phủ. Thường gọi là phương pháp vecni. Phương pháp tiện lợi khi cần xử lý tiếp polyme ở dạng dung dịch.

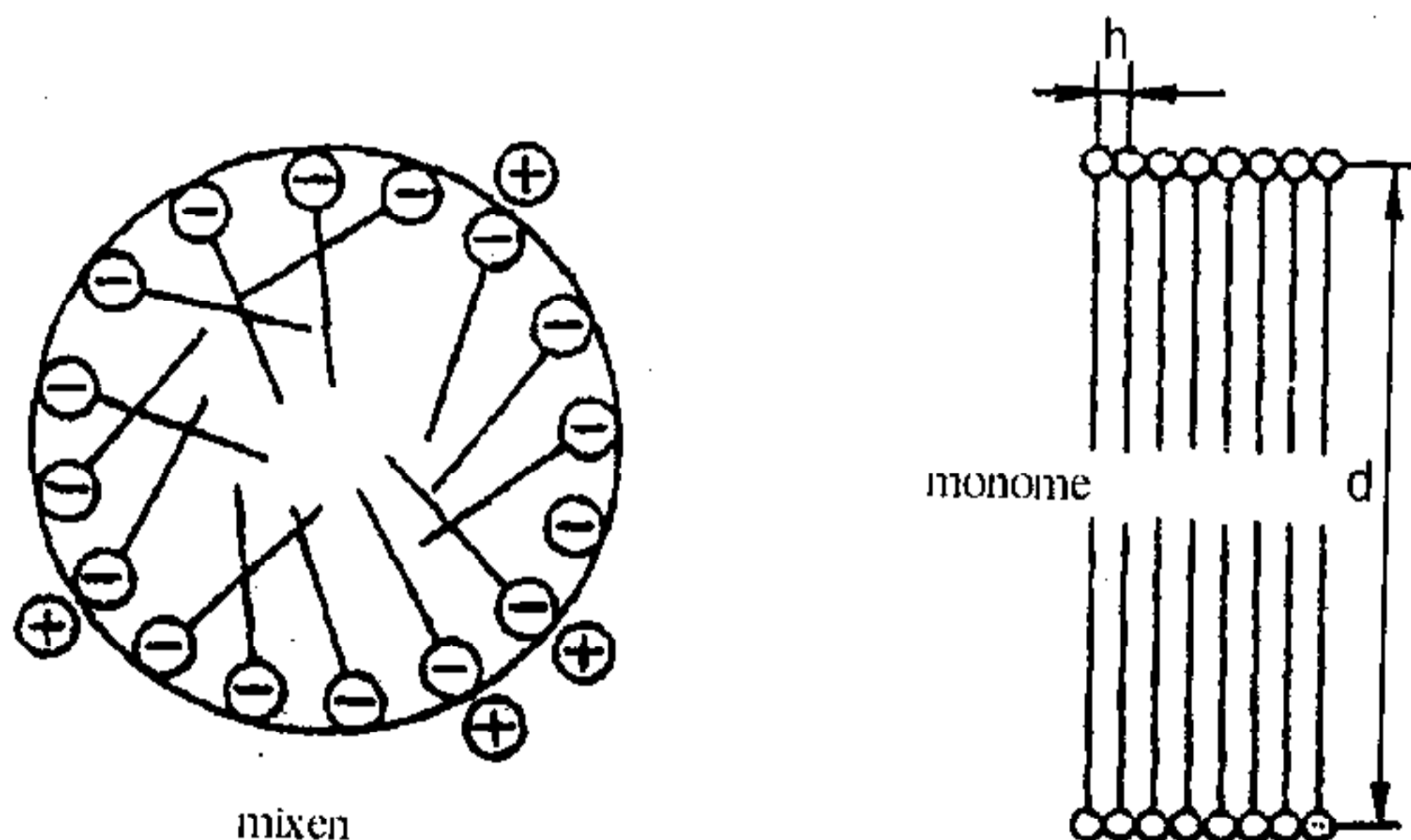
Phương pháp trùng hợp thu được polyme không tan trong dung dịch, tách ra khỏi dung dịch bằng cách lọc, hay cho bay hơi dung môi hay để lắng polyme. Phương pháp dùng nhiều cho phản ứng trùng hợp ion vì phản ứng chuyển mạch qua dung môi trong phản ứng ion xảy ra thấp hơn.

c) Phương pháp trùng hợp nhũ tương

Phương pháp này được dùng phổ biến trong công nghiệp và polyme thu được dưới dạng dung dịch keo giống như latex caosu gọi là phương pháp trùng hợp latex.

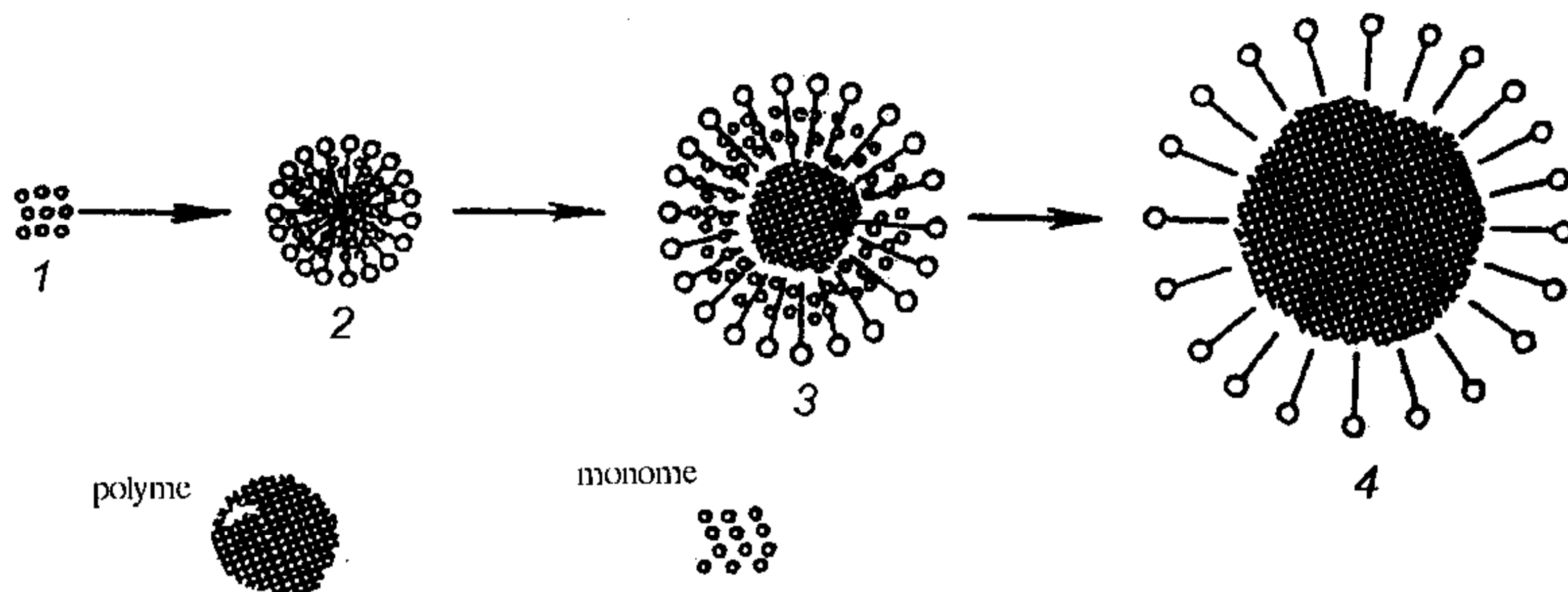
Khi trùng hợp nhũ tương, môi trường khuếch tán là nước, monome không tan trong nước nhưng tan trong dung dịch nhũ tương hóa. Vì thế, người ta thêm vào dung dịch chất nhũ tương hóa như các muối của axit béo cao (xà phòng) hay các ankyt hay aryl sunfoxit có tác dụng làm giảm sức căng bề mặt hai tướng monome – nước, làm tăng khả năng hòa tan của monome trong nước, giảm khả năng tổ hợp monome.

Các phân tử chất nhũ tương hóa tạo được các tiểu phân keo (mixen) ở hai dạng cầu hay tấm:



Trong đó nhóm háo nước hướng tới nước, nhóm hidrocacbon kỵ nước hướng vào trong. Các monome không tan trong nước nhưng có khả năng tan trong các tiểu phân keo này làm tăng khoảng cách d , còn khoảng cách h không đổi. Quá trình hòa tan này tự xảy ra với $\Delta F < 0$ và nhiệt hòa tan tính được gần với nhiệt hòa tan của dung môi thật. Nói cách khác, monome tạo được dung dịch thật với đầu hidrocacbon của phân tử chất nhũ tương hóa.

Phản ứng trùng hợp xảy ra trong các tiểu phân keo này ở đó đã có monome và chất kích thích hòa tan vào. Trong quá trình đó, monome tiếp tục hòa tan vào tiểu phân keo, polyme tạo thành lớn lên làm tăng thể tích của tiểu phân keo mà có thể hình dung theo sơ đồ sau:



Trong quá trình, do polyme không tạo được dung dịch thật với dầu hidrocacbon của chất nhũ tương hóa nên một phần phân tử nhũ tương tách ra, các phân tử monome từ các giọt nhũ tương lại thâm nhập vào tiểu phân monome-polyme. Đến mức chuyển hóa đạt 10–20% các tiểu phân keo hoàn toàn chỉ phí cho màng hấp phụ trên bề mặt các hạt polyme để cuối cùng tạo được hệ tiểu phân keo rắn ổn định bằng chất hấp thụ trên bề mặt gọi là latex tổng hợp. Khi thêm các chất electrolit hay đun nóng, các tiểu phân keo polyme đông tụ lại thành polyme bột.

Khi nghiên cứu động học trùng hợp latex cho thấy, năng lượng hoạt hóa của trùng hợp latex nhỏ hơn trùng hợp thường do tăng năng lượng hoạt hóa của phản ứng tắt mạch. Kết quả là tốc độ trùng hợp tăng 2–3 lần và khối lượng trùng hợp trung bình cao hơn khi trùng hợp trong hệ đồng thể cùng chất kích thích. Xác suất tắt mạch nhỏ do tốc độ khuếch tán của các gốc polyme trong tiểu phân monome-polyme nhỏ do độ nhớt trong tiểu phân lớn. Chất kích thích có thể dùng là hệ oxi hóa – khử cho khả năng thực hiện phản ứng ở nhiệt độ thấp hơn. Nhờ vào năng lượng hoạt hóa rất nhỏ và thấp hơn năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân nhánh nên polyme thu được khi dùng hệ oxi hóa – khử có độ phân nhánh thấp hơn so với các phương pháp khác. Do đó, phương pháp này dùng để tổng hợp copolyme butadien ở 10°C với cấu trúc mạch polyme ưu tiên 1,4. Như vậy, phương pháp trùng hợp nhũ tương đặc trưng bằng tốc độ trùng hợp lớn nhưng khối lượng phân tử lại cao.

d) Phương pháp trùng hợp huyền phù

Phản ứng trùng hợp huyền phù xảy ra tương tự như trùng hợp nhũ tương nhưng chất nhũ tương ở đây là polyme háo nước như polyvinyl ancol, axit polyacrylic, tinh bột hay bột talc... làm chất ổn định với lượng lớn đến 3–5%. Chất ổn định hấp phụ trên bề mặt các hạt monome tạo thành khi khuấy mạnh và ngăn cản sự tổ hợp lại. Các giọt có đường kính khoảng 0,1 đến 5 mm.

Chất kích thích hòa tan trong những giọt monome và phản ứng xảy ra trong đó để tạo thành hạt cầu polyme để kết tủa không cần chất đông tụ mà lắng xuống khi ngừng khuấy.

Về bản chất, phản ứng trùng hợp huyền phù xảy ra tương tự như trùng hợp khối, mỗi hạt coi như là một bình trùng hợp khối.

e) Phản ứng trùng hợp trong tương khí

Phản ứng còn ít dùng trừ phản ứng trùng hợp polyetylen khi có oxi dưới áp suất cao

f) Phản ứng trùng hợp trong tương rắn

Phương pháp trùng hợp nhanh trong tương rắn là phương pháp chum phân tử khí cho bay hơi monome (metylmetylacrylat, axetanđehit...) và chất kích thích (halogenua kim loại magie kim loại) trong chân không rồi ngưng tụ hơi trên bề mặt được làm lạnh đến -196°C . Mạng rắn thủy tinh hóa tạo thành ngay khi đó đã chứa trung tâm hoạt động bị đông lạnh (chẳng hạn như gốc cơ kim) có khả năng chuyển thành polyme ở nhiệt độ -100 đến -160°C , kèm theo nổ chớp nhoáng. Polyme thu được ở dạng tinh thể.

Phản ứng trùng hợp này bắt đầu ở thời điểm chuyển từ tương thủy tinh sang tương tinh thể. Tốc độ trùng hợp quyết định bởi tốc độ chuyển tương.

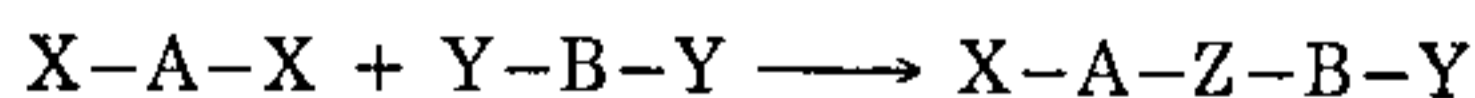
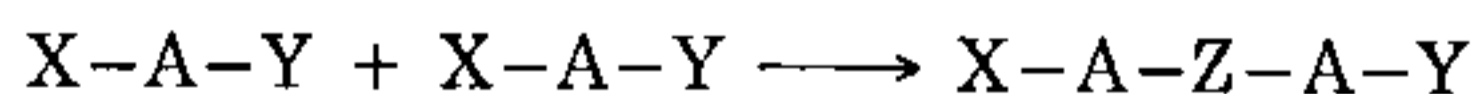
Phản ứng trùng hợp chậm của monome tinh thể không liên quan tới sự chuyển tương và thường được kích thích bằng bức xạ. Phản ứng trùng hợp xảy ra trên bề mặt tinh thể mà ở chỗ khuyết tật có những phân tử linh động hơn lan truyền vào độ sâu của khối monome và phản ứng bắt đầu xảy ra trên bề mặt phân chia tương monome-polyme. Xử lý tốt bề mặt tinh thể bằng dung môi, độ linh động phân tử monome tăng và tốc độ phản ứng tăng.

Trong đa số trường hợp, sự lớn mạch trong tinh thể kèm theo sự rút ngắn khoảng cách giữa các phân tử, gây ra sự ép tinh thể và phá hủy mạng lưới tinh thể. Vì thế, sự phân bố phân tử monome ban đầu mất đi và thu được polyme vô định hình, không điều hòa và không định hướng.

Song cũng có trường hợp thu được polyme tinh thể, chẳng hạn, khi trùng hợp quang hóa monome vòng (trioxan) trong tương rắn mà khoảng cách giữa các phân tử không đổi, không hình thành khuyết tật lớn và giữ được trật tự của phân tử trong tinh thể. Mạng lưới tinh thể có tính hình học tương ứng với phân tử polyme, sự lớn mạch xảy ra dọc theo hướng tinh thể xác định đưa tới chỗ tạo thành tơ kết tinh có độ bền cơ học rất cao (phản ứng hình thành polyme kèm theo sự định hình gọi là sự định hình hóa học).

17.10. PHẢN ỨNG TRÙNG NGỨNG

Phản ứng trùng ngưng, cũng như phản ứng ngưng tụ thấp phân tử, xảy ra giữa các nhóm chức của monome để hình thành polyme, đồng thời tách ra sản phẩm thấp phân tử.



Cũng như phản ứng giữa hai nhóm chức, tương tác giữa hai nhóm chức hình thành nhóm chức mới trong mạch polyme, do đó thu được nhiều polyme khác nhau ($\text{X} + \text{Y} = \text{Z} + m$).

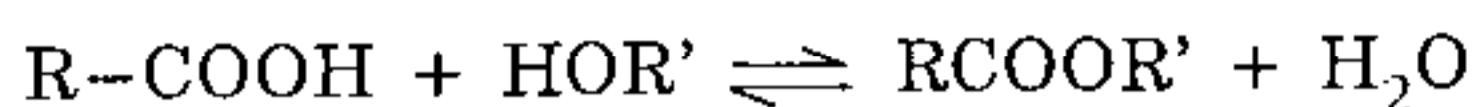
Nhóm chức	Monome	Loại polyme
H	H	-C-C- polyhidrocacbon
Cl	Cl	-C-C- polyhidrocacbon

OH	OH	-O-	polyete
COOH	COOH	-CO-O-CO-	polyanhidrit
OH	COOH	-O-CO-	polyeste
NH ₂	COOH	-CO-NH-	polyamit

Có hai loại trùng ngưng: trùng ngưng cân bằng và không cân bằng.

17.10.1. Phản ứng trùng ngưng cân bằng

Cũng như phản ứng ngưng tụ thấp phân tử, như phản ứng este hóa:



Hằng số cân bằng K :

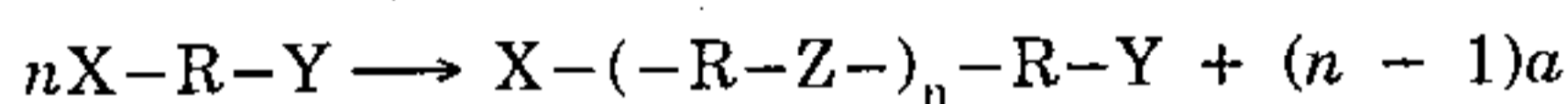
$$K = \frac{C_{RCOOR'} \cdot C_{H_2O}}{C_{RCOOH} \cdot C_{R'OH}}$$

Hằng số cân bằng phụ thuộc vào bản chất nhóm chức, không phụ thuộc vào gốc nên có thể tổng quát hóa:

$$K = \frac{C_{COO} \cdot C_{HOH}}{C_{COOH} \cdot C_{OH}}$$

Động học của phản ứng trùng ngưng cũng như động học của hợp chất thấp phân tử đơn chức và hằng số cân bằng của trùng ngưng cũng không phụ thuộc vào khối lượng phân tử của polyme.

Trong phản ứng cân bằng, để chuyển dịch cân bằng cần phải loại hợp chất thấp phân tử ra khỏi phản ứng. Lượng hợp chất thấp phân tử tách ra, các nhóm chức trong monome và nhóm chức mới hình thành cũng như hệ số trùng hợp hay khối lượng phân tử polyme đều liên quan tới hằng số cân bằng. Trong phản ứng trùng ngưng:



X, Y là nhóm chức ban đầu, Z là nhóm chức mới hình thành trong polyme, a là chất thấp phân tử tách ra.

Nếu đặt:

N_0 = số phân tử của hợp chất hai chức ban đầu bằng số nhóm chức X và Y

N = số phân tử polyme bằng số nhóm chức X và Y còn lại lúc kết thúc phản ứng

N_a = số phân tử của chất thấp phân tử a ở trạng thái cân bằng

$N_z = (N_0 - N)$ = số liên kết Z tạo thành

f = độ chức trung bình của monome trong hỗn hợp.

Số lượng nhóm chức trong hỗn hợp ban đầu là $f \cdot N_0$. Mỗi phản ứng ngưng tụ sẽ chi phí hai nhóm chức và một phân tử monome nên quá trình trùng ngưng sẽ chi phí $(N_0 - N)$ phân tử và $2(N_0 - N)$ nhóm chức.

Độ sâu chuyển hóa x của phản ứng là độ nhóm chức đã phản ứng:

$$x = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f} = \frac{2N_0}{N_0 f} - \frac{2N}{N_0 f} = \frac{2}{f} - \frac{2}{f} \cdot \frac{N}{N_0}$$

Độ trùng hợp trung bình là \bar{P} , để thu được N phân tử polyme cần có $N.\bar{P}$ phân tử monome, do đó:

$$N_0 = \bar{P}.N \text{ và } \frac{N}{N_0} = \frac{1}{\bar{P}}$$

Sự tương quan giữa \bar{P} và x là:

$$x = \frac{2}{f} - \frac{2}{f.\bar{P}}$$

hay :
$$\bar{P} = \frac{2}{2 - x.f}$$

Hằng số cân bằng sẽ là:

$$K = \frac{(N_0 - N).N_a}{N.N} = \frac{(N_0 - N).N_a}{N^2}$$

Chia phương trình cho N_0^2 :

$$K = \frac{\frac{N_0 - N}{N_0} \cdot \frac{N_a}{N_0}}{\left[\frac{N}{N_0}\right]^2}$$

Khi khối lượng phân tử đủ lớn, tỷ lệ (N/N_0) gần tới không, nên:

$$\frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0} \sim 1$$

và tỷ lệ N_a/N_0 là số mol sản phẩm phụ tách ra ở một mắt xích monome và ký hiệu bằng n_a và $N/N_0 = 1/\bar{P}$ nên có phương trình:

$$K = \frac{1 \cdot n_a}{(1/\bar{P})^2} \quad \text{rút ra } \bar{P}^2 = \frac{K}{n_a} \quad \text{và } \bar{P} = \sqrt{\frac{K}{n_a}}$$

Độ trùng hợp trung bình \bar{P} tỷ lệ thuận với căn bậc hai của hằng số cân bằng và tỷ lệ nghịch với căn bậc hai của độ mol sản phẩm thấp phân tử của phản ứng.

Từ các phương trình trên có thể rút ra những nhân tố ảnh hưởng của phản ứng trùng ngưng cân bằng:

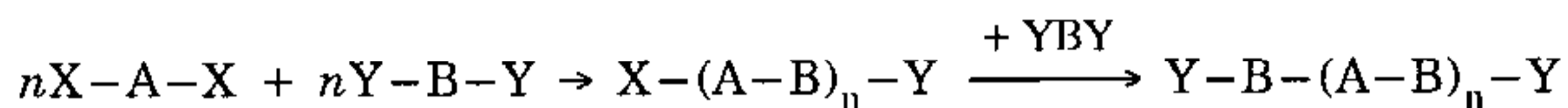
a) *Nồng độ monome*: Tốc độ trùng ngưng tăng khi tăng nồng độ monome. Hằng số cân bằng không phụ thuộc vào nồng độ monome nhưng tăng nồng độ monome thì thời gian tạo cân bằng rút ngắn hơn và thu được polyme có khối lượng phân tử cao hơn.

b) *Nhiệt độ*: Nhiệt độ làm tăng hằng số cân bằng đối với phản ứng thu nhiệt và giảm đối với phản ứng phát nhiệt. Khối lượng phân tử thay đổi theo hằng số cân bằng. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng trùng ngưng thường không lớn, khoảng 8–10 kcal/mol, do đó, nhiệt độ phản ứng ít ảnh hưởng đến khối lượng phân tử polyme, song tăng nhiệt độ đưa hệ đến trạng thái cân bằng nhanh hơn.

c) *Xúc tác*: Xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng và đẩy nhanh hệ tới trạng thái cân bằng. Xúc tác thường dùng trong trùng ngưng là các axit và bazơ.

d) *Tỷ lệ cấu tử monome*: Phản ứng trùng ngưng giữa hai monome có hai nhóm chức cho khối lượng phân tử của polyme cực đại khi giữ được tính đương lượng của monome. Sự dư một trong hai cấu tử đều làm giảm khối lượng phân tử, chẳng hạn, trùng ngưng hexametylendiamin với axit adipic khi dư 0,09% một trong hai cấu tử làm giảm khối lượng phân tử đi 10 lần.

Nếu xét trường hợp phản ứng XAX và YBY khi có dư YBY:



Sự lớn mạch dừng khi mạch có cùng nhóm chức ở hai đầu, do đó, có thể thấy số mạch sẽ bằng lượng phân tử dư. Trong trường hợp trên, số mol XAX là n , số mol của YBY là m với $m > n$ thì độ trùng ngưng có thể xác định bằng tỷ số giữa mol cấu tử có lượng nhỏ hơn với số mol dư của cấu tử thứ hai:

$$\bar{P} = n/(m - n)$$

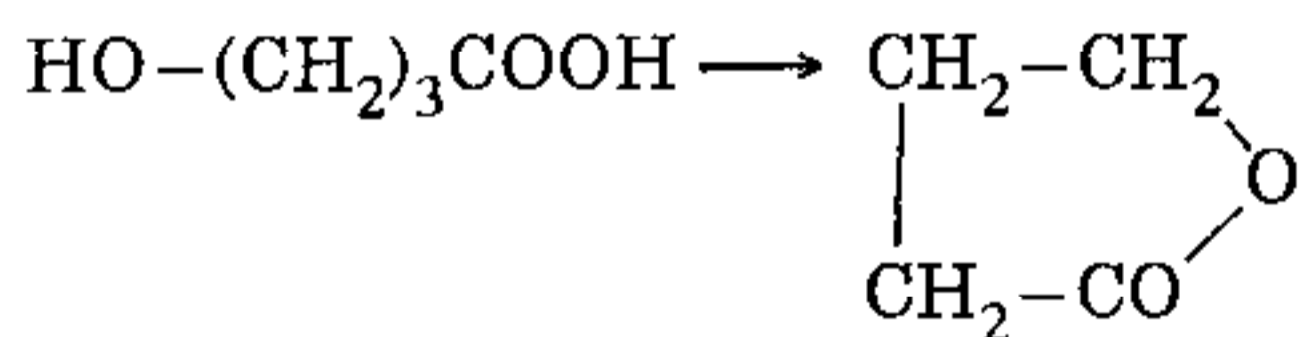
Hợp chất đơn chức cũng làm giảm khối lượng phân tử polyme và làm ngừng phản ứng do hợp chất đơn chức đã khóa nhóm chức phản ứng của một trong hai monome. Lượng hợp chất đơn chức càng lớn thì khối lượng phân tử càng giảm, do đó, người ta dùng hợp chất đơn chức để điều hòa khối lượng phân tử. Trong trường hợp này, độ trùng ngưng trung bình \bar{P} được xác định bằng tỷ số mol giữa hợp chất hai chức và đơn chức:

$$\bar{P} = n/m$$

nghĩa là bằng số mol của hợp chất hai chức ứng với một mol của hợp chất đơn chức. Chẳng hạn, khi trùng hợp axit aminoenantic với dư 1% axit đơn chức axit butyric sẽ thu được độ trùng hợp là 100, nếu dư 2% axit butyric sẽ thu được độ trùng hợp là 50. Quy tắc này gọi là quy tắc không đương lượng của nhóm chức.

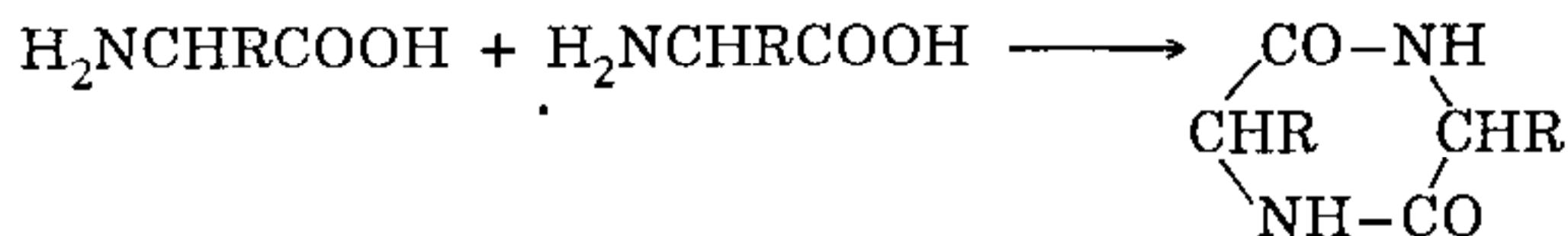
17.10.2. Phản ứng phụ trong phản ứng trùng ngưng

Các monome có hai nhóm chức có khả năng vòng hóa tạo nên hợp chất không có khả năng trùng ngưng. Khả năng vòng hóa có thể xảy ra trong nội bộ phân tử tạo nên những vòng bên 5,6 cạnh. Chẳng hạn:



Các vòng này có thể chuyển thành polyme khi có xúc tác axit hay kiềm.

Sự vòng hóa giữa hai phân tử như là sự đime hóa:

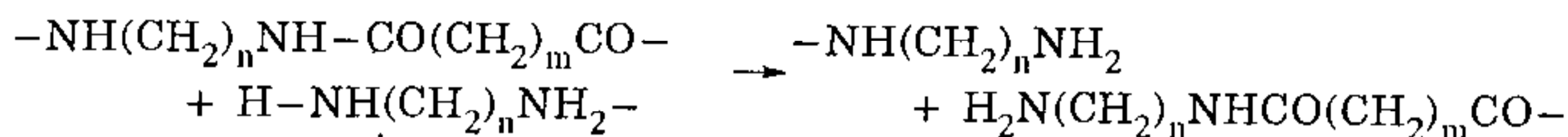


Khả năng vòng hóa phụ thuộc vào cấu trúc mạch polyme đồng thời vào nồng độ dung dịch. Tốc độ vòng hóa nội phân tử không thay đổi khi pha loãng, còn phản ứng lớn mạch giữa các phân tử tăng khi tăng nồng độ, do đó, thực tế tiến hành trùng ngưng không có dung môi hay với một lượng nhỏ dung môi. Khả năng vòng hóa tăng khi tăng nhiệt độ

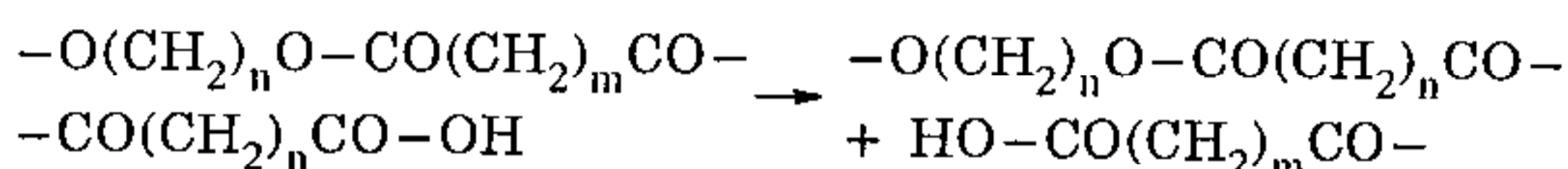
vì năng lượng hoạt hóa vòng hóa lớn hơn năng lượng hoạt hóa lớn mạch, vì thế, năng lượng vòng hóa tăng nhanh hơn năng lượng lớn mạch khi tăng nhiệt độ.

Phản ứng trùng ngưng luôn kèm theo phản ứng phân hủy mạch polyme gây ra sự phân bố lại mạch phân tử polyme. Sự phân hủy gây ra bởi tương tác giữa mạch polyme với monome như phản ứng tái tạo este, axit phân, amin phân,... ancol phân hoặc với nhóm chức cuối mạch phân tử. Chẳng hạn:

Amin phân:



Axit phân:



Nhiệt độ tăng thường xúc tiến những phản ứng phụ này, làm giảm nhóm chức, thay đổi bản chất hóa học và ngừng lớn mạch trùng ngưng. Ngoài ra còn có phản ứng decarboxyl hóa, deamin hóa, oxi hóa, tách nước hay amoniac,... Các phản ứng phụ còn có thể dự đoán được cấu trúc và tính chất của monome và nhóm chức hình thành trong mạch polyme.

17.10.3. Phương pháp tiến hành trùng ngưng cân bằng

a) Trùng ngưng nóng chảy

Phản ứng được tiến hành ở trạng thái nóng chảy của monome và polyme ở nhiệt độ nóng chảy của monome và polyme khoảng 200–300°C, trong dòng khí trơ và khuấy. Để thu được polyme tốt hơn, thường cuối phản ứng được tiến hành trong chân không và loại hết chất thấp phân tử ra khỏi khối polyme. Phản ứng cho khối lượng phân tử lớn nhưng tính đồng đều về khối lượng phân tử thấp.

b) Trùng ngưng trong dung dịch

Phản ứng tiến hành trong dung môi có khả năng hòa tan monome còn polyme có thể tan hay không tan. Trường hợp polyme tan có khối lượng phân tử cao hơn. Phản ứng trùng ngưng trong dung môi cho phép tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn, polyme có khối lượng phân tử thấp hơn trong nóng chảy nhưng tính đồng đều về khối lượng phân tử cao hơn.

c) Trùng ngưng trong tương rắn

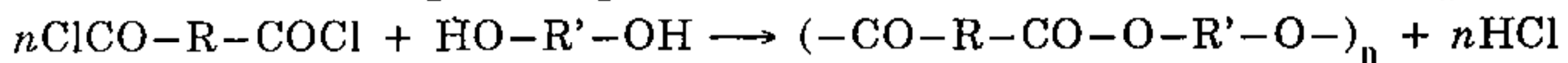
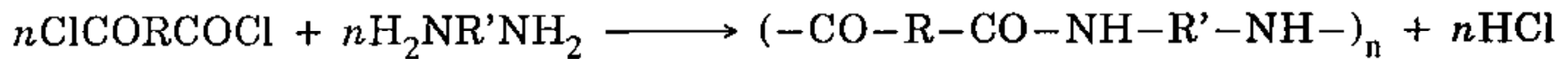
Phản ứng trùng ngưng trong tương rắn thực hiện được ở gần nhiệt độ nóng chảy của monome, ở đó, hình thành phôi tinh thể có khả năng tự xúc tác cho phản ứng xảy ra rất nhanh. Phản ứng áp dụng cho những monome dễ bị phân hủy nhiệt nên chưa được ứng dụng rộng rãi và chưa được nghiên cứu đầy đủ.

17.10.4. Phản ứng trùng ngưng không cân bằng

Có một số phản ứng xảy ra tương đối chậm ở nhiệt độ cao như phản ứng của dicloetan với Na cũng như phản ứng đa tổ hợp là những phản ứng không cân bằng. Phản ứng không cân bằng quan trọng hơn là phản ứng trùng hợp polyme trên bề mặt phân

chia giữa hai tướng lỏng không hòa tan vào nhau của những monome có khả năng phản ứng rất cao, gọi là trùng ngưng giữa hai tướng.

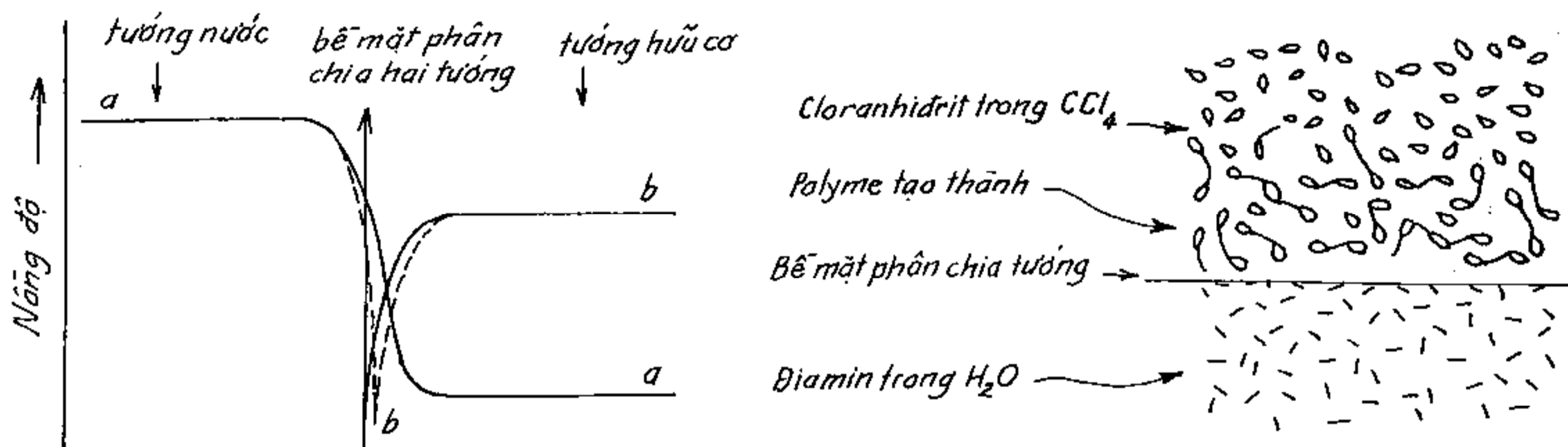
Phương pháp dùng để tổng hợp nhiều polyme như polyamit, polyeste, polyete, polyamin, polyuretán, polyme phối trí,...



Phản ứng cũng là phản ứng phân bậc theo cơ chế thông thường. Phản ứng thường có xúc tác kiềm hay bazơ hữu cơ để loại chất thấp phân tử, thường là axit.

Phản ứng thực hiện ở nhiệt độ thấp, tốc độ khuấy cao của hai dung dịch monome: một dung dịch hữu cơ còn một dung dịch nước. Hai dung môi này không hòa tan vào nhau. Phản ứng tắt mạch bằng các phản ứng phụ như thủy phân, tạo muối, thêm hợp chất đơn chức,... nhưng không có phản ứng trao đổi mạch polyme.

Chẳng hạn, khi khuấy hai dung dịch: diamin trong nước và dung dịch cloranhidrit trong CCl_4 , phản ứng xảy ra trên bề mặt phân chia hai tướng dung môi: $\text{H}_2\text{O}:\text{CCl}_4$. Phản ứng xảy ra trên bề mặt phân chia hai tướng thực tế xảy ra tức thời ngay ở nhiệt độ thường, hình thành màng polyme hay polyme dạng bột.



Hình 17.9. Cơ chế trùng ngưng giữa hai tướng.

Phản ứng có những đặc tính sau:

- Phản ứng xảy ra trên bề mặt phân chia hai tướng do những phân tử monome từ những giọt monome trong dung dịch khuếch tán vào vùng phản ứng nên tốc độ phụ thuộc vào tốc độ khuếch tán của monome.
- Khối lượng phân tử polyme phụ thuộc vào tỷ lệ đương lượng monome ở bề mặt phân chia hai tướng mà thường ở đó dễ đạt được tỷ lệ 1:1, do đó, không phụ thuộc vào tỷ lệ chất ban đầu, nghĩa là dư một trong hai cấu tử cũng không ảnh hưởng tới khối lượng phân tử.
- Tốc độ phản ứng cao, gần tới tốc độ trùng hợp gốc hay ion, liên quan tới sự định hướng monome ở bề mặt phân chia hai tướng như là một ma trận mà các phân tử monome đã chuẩn bị sẵn.

- Hiệu suất và khối lượng phân tử giảm khi tăng nhiệt độ do tăng khả năng thủy phân nhóm chức.
- Hiệu suất và khối lượng phân tử tăng khi dùng thêm chất nhũ tương hay chất ổn định với lượng 0,01 đến 0,1 mol cho một mol chất ban đầu.
- Polyme có khối lượng phân tử cực đại ở một nồng độ kiềm xác định và chịu ảnh hưởng của bản chất dung môi. Phản ứng xảy ra khi khuấy, tốc độ khuấy tăng sẽ thu được polyme có khối lượng phân tử lớn hơn và hiệu suất cao hơn vì phản ứng xảy ra trong vùng gần với vùng động học.

17.11. CẤU TRÚC PHÂN TỬ POLYME

Phân tử polyme được cấu tạo bằng liên kết cộng hóa trị và có tương tác giữa các phân tử lớn hơn nhiều so với chất thấp phân tử do khối lượng phân tử lớn của polyme. Tương tác giữa các phân tử được thực hiện bằng tương tác của hiệu ứng phân cực, hiệu ứng định hướng, hiệu ứng khuếch tán, hiệu ứng cảm ứng cũng như những tương tác mạnh hơn như tương tác hiđro. Những lực tương tác này gây ra những đặc tính của polyme.

Đặc tính của polyme cũng phụ thuộc vào cấu trúc phân tử, nghĩa là phụ thuộc vào cấu hình, cấu dạng và những cấu trúc tổ hợp cao hơn.

17.11.1. Cấu hình của phân tử polyme

Polyme chứa nối đôi cũng có đồng phân *cis-trans* hay *E-Z*... Chẳng hạn, poly-*trans*-1,3-butadien tồn tại ở dạng sợi, mạch polyme phẳng, có hai dạng đồng hình với chu kỳ đồng nhất là 5,1Å và 4,9Å. Poly-*cis*-1,3-butadien có cấu trúc đồng nhất, có tính đàn hồi cao.



trans 1,3-butadien

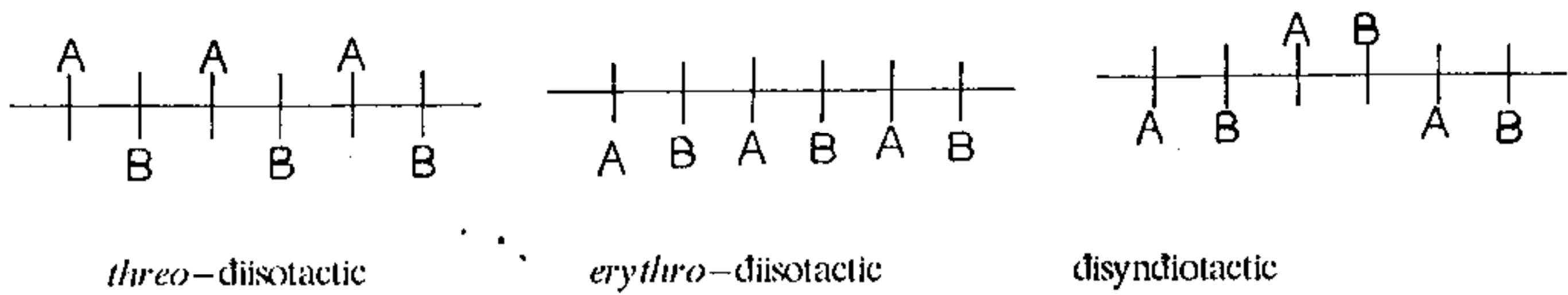


cis-1,3-butadien

Tương tự, caosu thiên nhiên có đồng phân *cis* và *trans* có tính chất khác nhau, *cis*-polyisopren là caosu có tính đàn hồi cao còn *trans*-polyisopren, gọi là guttapercha không có tính đàn hồi, không có ứng dụng nhiều trong công nghiệp.

Cấu hình phân tử polyme do có trung tâm bất đối xứng trong mạch phân tử polyme với trật tự phân bố các cấu hình khác nhau của trung tâm đó: Cấu hình *D* và *L* hay cấu hình *R** và *S* như đã nói khi trùng hợp các polyme có tính điều hòa lập thể: polyisotactic, polysyndiotactic và polyatactic.

Khi trùng hợp monome đã có cacbon bất đối (chiral) hay đã là hợp chất hoạt động quang học thì sẽ có thêm một trung tâm bất đối mới trong mạch polyme khi trùng hợp monome loại $RCH=CHR'$ sẽ hình thành hai trung tâm bất đối (hai trung tâm chiral) thì số đồng phân cấu hình phức tạp hơn. Nếu monome là *cis* sẽ cho *erythro*-diisotactic nếu là *trans* sẽ cho *threo*-diisotactic và loại disyndiotactic.

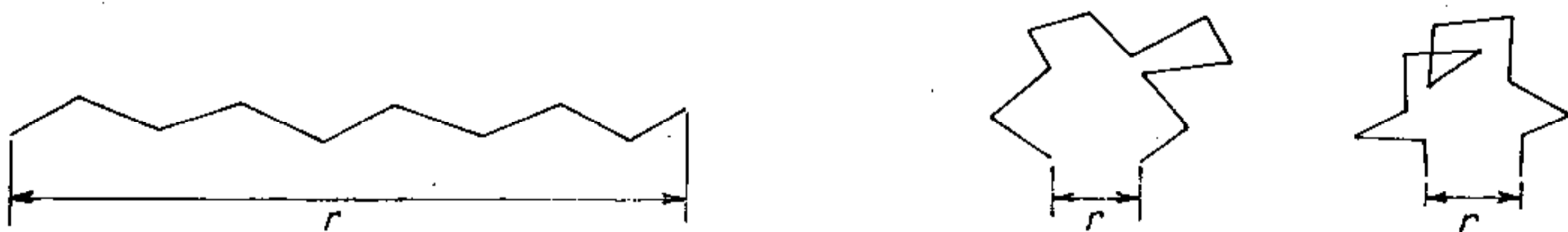


Nếu polyme vừa có nối đôi và trung tâm không trùng ảnh vật (chiral) thì cũng sẽ có polyme *di-iso-trans-tactic* hoặc *cis-tactic*, thường gọi là polyme *tritactic*. Tính điều hòa lập thể thường được xác định bằng phương pháp vật lý như NMR, Röntgen phổ khối,.... Về mặt hóa học, khi tăng tính điều hòa lập thể, tính chất cơ học tăng, độ kết tinh tăng và nhiệt độ nóng chảy tăng.

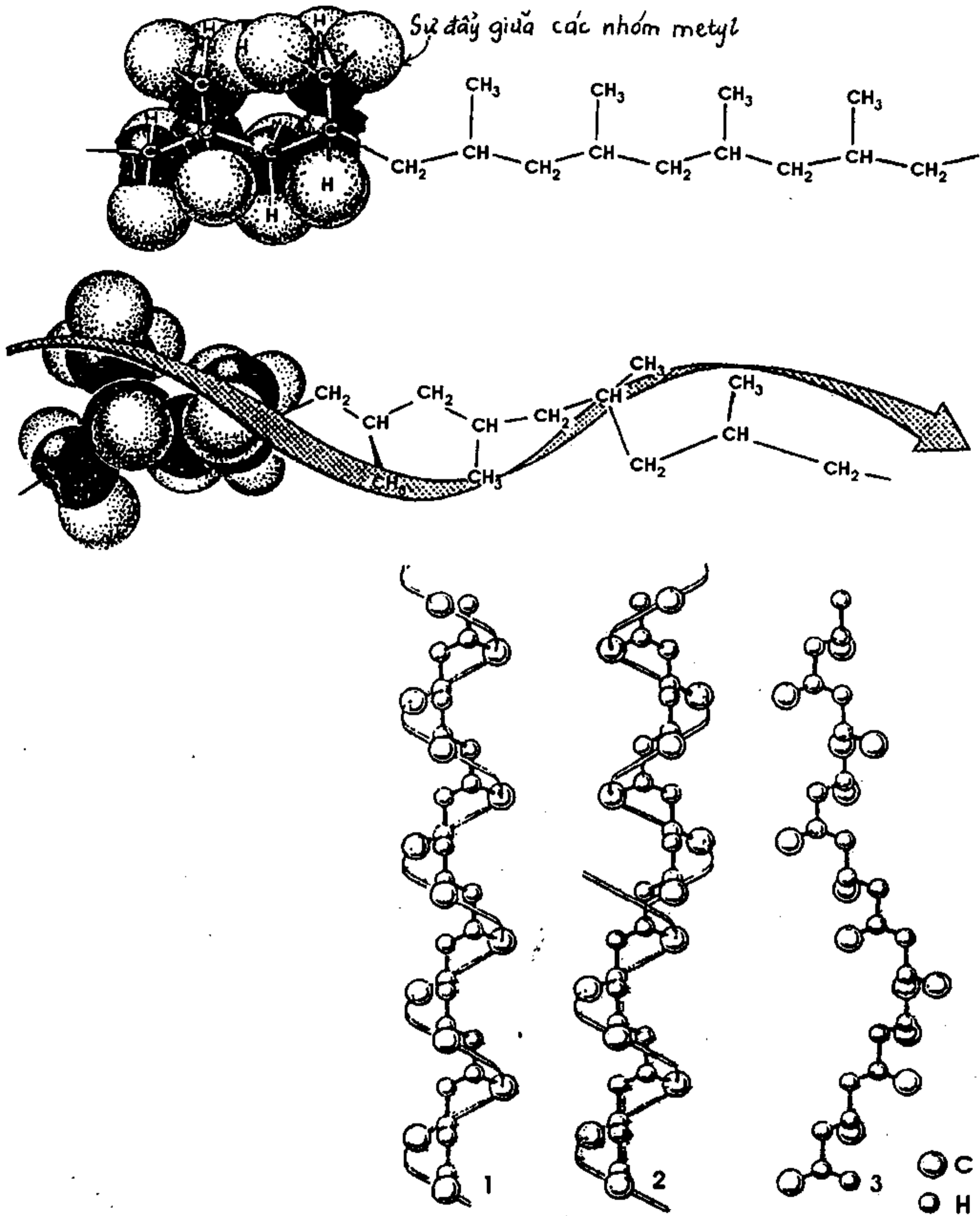
17.11.2. Cấu dạng polyme

Cấu dạng của polyme cũng giống như cấu dạng của chất thấp phân tử. Nếu chỉ tính những cấu dạng kim hãm, nếu có n liên kết C-C sẽ có 3^n cấu dạng do quay xung quanh liên kết C-C. Song do tương tác nội và giữa các phân tử nên số đồng phân cấu dạng thấp hơn nhiều. Trong mạng lưới tinh thể, cấu dạng của polyme được sắp xếp trong mạng lưới tinh thể. Đối với polyvinyl không thể, các phân tử, chẳng hạn polystyren, tồn tại ở cấu dạng thẳng, là dạng *trans* ziczác, tương ứng với chu kỳ đồng nhất là 2,5Å. Các polyme có nhóm thế thường tồn tại ở các dạng xoắn, xoắn trái hay xoắn phải với góc quay 120°.

Trong dung dịch, các phân tử polyme cũng tồn tại ở những cấu dạng như trong tinh thể, nhưng do năng lượng cản trở sự quay tương đối nhỏ nên có thể chuyển từ cấu dạng có cực tiểu năng lượng này sang cấu dạng có cực tiểu năng lượng khác. Thực tế, phân tử tồn tại ở nhiều cấu dạng khác nhau, chẳng hạn, polyetylen, có cấu dạng bền là dạng duỗi thẳng, song còn nhiều dạng gấp khúc khác mà người ta chỉ có thể xác định được khoảng cách giữa hai đầu cuối mạch hoặc quy về cho những đoạn mạch được coi như là có sự quay tự do gọi là segmen.



Để đánh giá số lượng cấu dạng, người ta dựa vào khoảng cách r giữa hai đầu mạch. Nếu r càng lớn, cấu dạng càng duỗi thẳng, r càng nhỏ cấu dạng càng gấp khúc nhiều. Sự thay đổi cấu dạng của polyme trong dung dịch không chỉ thay đổi thế năng quay mà còn thay đổi cả entropi.



Hình 17.10. Cấu trúc không gian của polyme thế:
 1-isotactic; 2-luân phiên isotactic và syndiotactic; 3-atactic.

17.11.3. Cấu trúc ngoại vi phân tử

Cấu trúc ngoại vi phân tử của polyme là sự tổ hợp của những đại phân tử polyme thành những cấu trúc lớn hơn. Cấu trúc này phụ thuộc vào tương tác giữa các phân tử polyme, nghĩa là phụ thuộc vào bản chất của polyme.

Thường có mấy loại sau đây:

Những polyme có mạch rất uốn dẻo hay có tương tác nội phân tử lớn hơn tương tác giữa các phân tử thì có thể cuộn lại thành hạt cầu, tương tự như những giọt chất lỏng. Sự phân bố phân tử trong các hạt cầu rất lộn xộn nên những polyme này đều là polyme vô định hình. Điển hình là các dạng cấu trúc của latex cao su tự nhiên, lòng trắng trứng, polyarylat,...

Các polyme hạt cầu có tính bền cơ học thấp, bền trong dung dịch loãng hoặc trong dung dịch có thêm chất ổn định.



Hình 17.11. Cấu trúc dạng hạt cầu của polyarylat

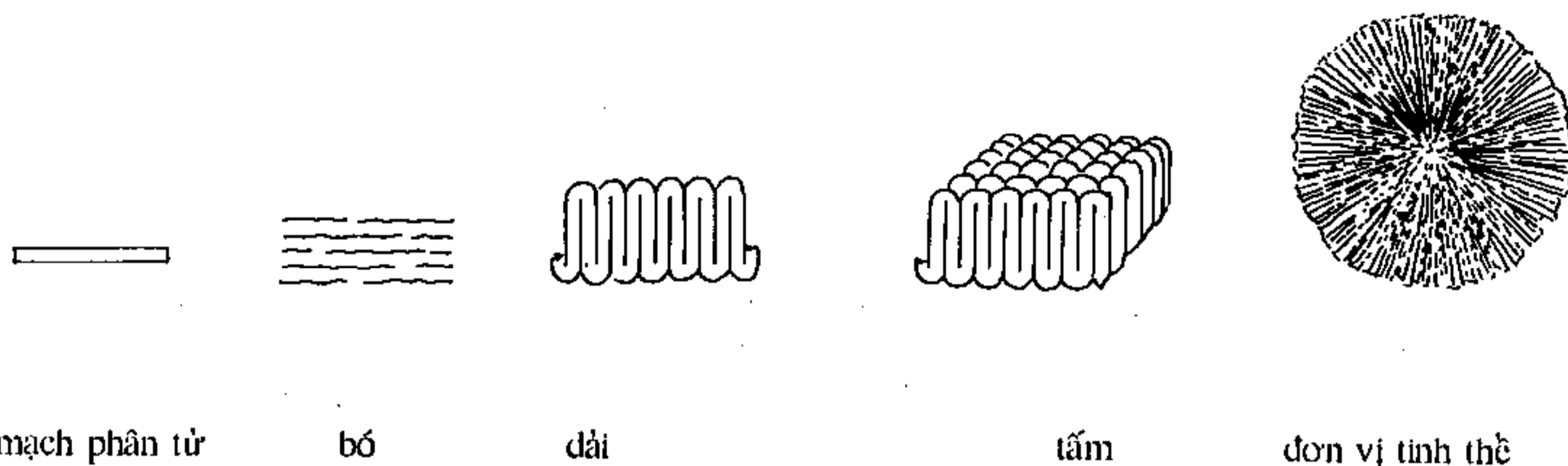
Các dạng hạt cầu có thể chuyển hóa qua những dạng tổ hợp cao hơn, chẳng hạn, dưới tác dụng của nhiệt có thể chuyển thành dạng duỗi thẳng hay những dạng tổ hợp cao hơn như dạng sợi, như polyarylat chuyển thành dạng sợi polyarylat.



Hình 17.12. Cấu trúc dạng sợi của polyarylat

Các polyme có tính đàn hồi gọi là elastome có sự sắp xếp các phân tử thành bó rồi thành những tấm hay vạch hoặc sợi, trong đó các phân tử được sắp xếp thuận lợi hơn, do có tương tác giữa các phân tử lớn hơn.

Bó là tổ hợp của các phân tử dạng duỗi thẳng, sắp xếp song song với nhau nên có tương tác giữa các phân tử lớn hơn. Các bó có thể uốn cong thành dải có ứng suất bề mặt thấp hơn. Các dải sắp xếp chồng khít lên nhau tạo thành tấm có kích thước đều đặn cả ba chiều, do đó, giảm được nhiều hơn năng lượng bề mặt.



Các bó polyme có thể sắp xếp theo một chiều tạo nên sợi polyme có tính song song rất cao và có tương tác lớn giữa các phân tử dọc theo sợi. Cấu trúc này đặc trưng cho những polyme có dạng duỗi thẳng lớn với tương tác lớn giữa các phân tử. Cấu trúc này thường gặp ở giai đoạn đầu của sự kết tinh.

Cấu trúc cuối cùng của polyme là cấu trúc tinh thể, có những đơn vị tinh thể có cấu trúc đều đặn trong mạng lưới, là giai đoạn cuối cùng của quá trình kết tinh polyme. Song chú ý rằng, tinh thể polyme là tinh thể có khuyết tật, nghĩa là luôn luôn có xen vào đó những vùng không có tính trật tự của tinh thể mà không có thể tách ra khỏi tinh thể. Các vùng này không phải là những vùng vô định hình hay tương vô định hình, trừ những vùng vô định hình của hạt cầu thì có thể tách ra khỏi tinh thể.

Những cấu trúc ngoại vi phân tử trên có thể thu được ngay trong quá trình tổng hợp hoặc có thể qua quá trình kết tinh polyme.

17.12. TRẠNG THÁI VẬT LÝ CỦA POLYME

17.12.1. Trạng thái vật lý

Vật chất có ba trạng thái tổ hợp: hơi, lỏng và rắn, song polyme chỉ tồn tại ở hai dạng tổ hợp là lỏng và rắn, không tồn tại trạng thái hơi.

Về mặt cấu trúc, polyme có hai dạng: tinh thể và vô định hình.

Polyme tinh thể có thể tồn tại ở hai dạng vật lý: tinh thể và lỏng hay còn gọi là trạng thái chảy nhớt.

Polyme vô định hình ở trạng thái rắn là trạng thái thủy tinh, ở trạng thái lỏng gọi là trạng thái chảy nhớt và còn một trạng thái đặc trưng cho polyme là trạng thái đàn hồi cao. Trạng thái đàn hồi cao này đặc trưng cho độ biến dạng lớn của polyme và khối lượng phân tử lớn, không phải là dạng thủy tinh, cũng không phải là dạng lỏng. Trạng thái đàn hồi cao đặc trưng cho độ uốn dẻo của mạch polyme.

17.12.2. Sự biến dạng của polyme

Độ biến dạng là khả năng của vật thể chống lại lực gây ra sự thay đổi hình dạng và hồi phục lại hình dạng ban đầu sau khi cất lực tác dụng.

Nếu vật thể hồi phục lại hoàn toàn thì vật thể đó là đàn hồi, còn chỉ một phần gọi là đàn hồi dẻo hay đàn hồi nhớt.

Sự biến dạng đàn hồi là biến dạng thuận nghịch, còn biến dạng dẻo là biến dạng không thuận nghịch. Thường quan sát được cả hai loại biến dạng trong polyme. Chẳng hạn như polyme là elastome như caosu và nhựa chỉ cần tác dụng một lực nhỏ đã biến dạng đến vài phần trăm, polyme rắn hay kết tinh có độ biến dạng nhỏ. Độ biến dạng được đặc trưng bằng modun đàn hồi.

$$\sigma = F.E,$$

trong đó: E là modun đàn hồi, là ứng suất tác dụng vào vật thể để cho độ biến dạng tương đối bằng đơn vị.

Đặc trưng của polyme là sự biến dạng đàn hồi cao. Ở trạng thái cân bằng, phân tử polyme ở dạng gấp khúc, khi có tác dụng của lực bên ngoài, phân tử polyme duỗi thẳng ra, nghĩa là có sự thay đổi cấu dạng mà có thể kéo dài mạch rất lớn. Nếu khi cất lực tác dụng, mạch hồi phục lại chiều dài ban đầu, lại gấp khúc trở lại, do đó, sự biến dạng đàn hồi mang tính chất thuận nghịch. Như vậy, bản chất đàn hồi cao là sự duỗi thẳng của mạch dài gấp khúc khi có lực ngoài và trở về trạng thái ban đầu khi cất lực.

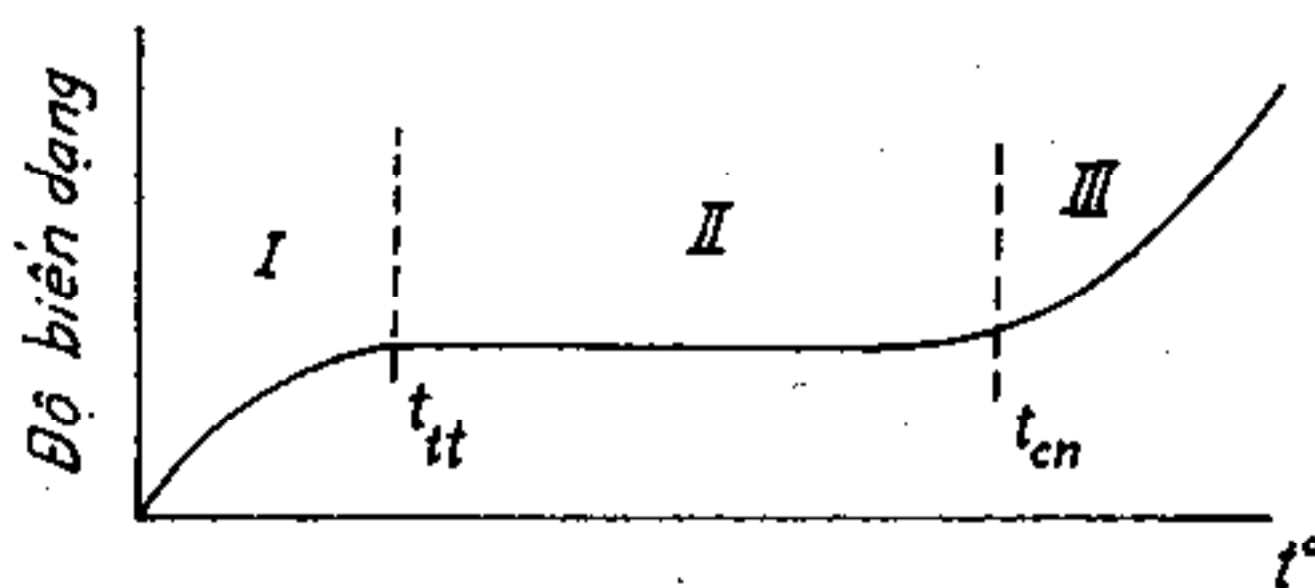
Đặc tính quan trọng của biến dạng đàn hồi cao là hiện tượng hồi phục, là quá trình chuyển từ trạng thái không cân bằng sang trạng thái cân bằng theo thời gian. Vật thể polyme có được trở lại trạng thái cân bằng ban đầu sau khi cất lực tác dụng đòi hỏi một thời gian rất lâu. Thời gian này gọi là thời gian hồi phục, phụ thuộc vào lực bên ngoài và thời gian tác dụng của lực.

Mặt khác, sự hồi phục không xảy ra với cùng một tốc độ như khi biến dạng, mà thường chậm hơn nên gọi là hiện tượng trễ. Đường cong biến dạng khi có lực và đường cong hồi phục lại khi cất lực tạo nên một vòng gọi là vòng trễ phụ thuộc vào nhiệt độ và tốc độ đặt lực.

17.12.3. Đường cong cơ học

Khi đun nóng, các polyme rắn dưới tác dụng của lực chuyển qua các trạng thái lý học khác nhau theo nhiệt độ: trạng thái đàn hồi cao và chảy nhớt. Sự phụ thuộc độ biến dạng vào nhiệt độ gọi là đường cong cơ nhiệt.

Đối với polyme vô định hình, đường cong có dạng như hình 17.13.



Hình 17.13. Đường cong cơ nhiệt của polyme vô định hình.

tương ứng với ba trạng thái lý học: thủy tinh hóa (I), đàn hồi cao (II) và chảy nhớt (III). Vùng đàn hồi cao đặc trưng cho polyme có độ uốn dẻo cao nằm trong vùng nhiệt độ thủy

tinh hóa (T_{II}) và nhiệt độ chảy nhớt (T_{cn}) là sự biến dạng thuận nghịch thay đổi không lớn với nhiệt độ và modun đàn hồi không lớn.

Vùng đàn hồi cao chỉ xuất hiện ở những polyme có độ uốn dẻo cao và có khối lượng phân tử đủ lớn. Khối lượng phân tử càng lớn thì vùng đàn hồi cao càng rộng. Điều này có ý nghĩa quan trọng trong quá trình gia công polyme.

17.13. TÍNH CHẤT CỦA POLYME

17.13.1. Tính tan

Nói chung, phân tử polyme khó tan vào dung môi hơn chất thấp phân tử cùng thành phần và tính tan xảy ra chậm, đi qua một giai đoạn trung gian gọi là sự trương.

Sự trương là quá trình thâm nhập các phân tử dung môi vào polyme, làm tăng thể tích của polyme và giảm tương tác giữa các phân tử polyme. Polyme trương như là hệ đông keo, là dung dịch của chất lỏng trong polyme. Mức độ trương được đánh giá bằng lượng chất lỏng bị hấp thụ bởi một đơn vị khối lượng hay thể tích polyme:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{hay} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0}$$

Khi sự thâm nhập dung môi đã lớn, tương tác giữa các mạch phân tử không còn nữa thì bắt đầu quá trình tan, các phân tử bắt đầu khuếch tán vào dung môi tạo nên dung dịch polyme.

Sự lựa chọn dung môi cũng áp dụng được các quy luật của chất thấp phân tử: polyme dễ tan trong dung môi có cùng nhóm chức hóa học, polyme phân cực dễ tan vào dung môi phân cực.

Tính tan của polyme phụ thuộc vào các yếu tố sau:

- Mạch polyme càng uốn dẻo, tính tan càng lớn.
- Khối lượng polyme càng lớn, tính tan càng giảm.
- Liên kết ngang giữa các phân tử polyme càng lớn, tính tan càng giảm, có khi trở thành không tan.
- Tính tan tăng khi tăng nhiệt độ.

17.13.2. Độ nhớt của polyme

Dung dịch polyme là dung dịch thật, trong đó các phân tử polyme được khuếch tán đến phân tử, có những đặc trưng của dung dịch thật thấp phân tử.

Dung dịch có nồng độ nhỏ hơn 1 g/100 ml dung môi gọi là dung dịch loãng, còn lớn hơn là dung dịch đặc. Dung dịch polyme dù loãng cũng có độ nhớt khá cao. Nếu ở cùng một nồng độ, polyme có khối lượng phân tử càng lớn thì độ nhớt càng lớn, do đó, độ nhớt có thể đặc trưng cho khối lượng phân tử.

Độ nhớt η của dung dịch polyme thường xác định bằng thời gian chảy của dung dịch qua một mao quản, so sánh với dung môi tinh khiết, gọi là độ nhớt tương đối;

$$\eta_{td} = \frac{\eta_{dd}}{\eta_{dm}}$$

song thường xác định bằng thời gian chảy (τ) của dung dịch so với dung môi tinh khiết:

$$\eta_{td} = \frac{\tau_{dd}}{\tau_{dm}}$$

còn dùng độ nhớt gọi là độ nhớt riêng η_r :

$$\eta_r = \frac{\eta_{dd} - \eta_{dm}}{\eta_{dm}} = \eta_{td} - 1$$

Khi đo độ nhớt của vài dung dịch có nồng độ khác nhau, rồi ngoại suy đến nồng độ bằng không thu được giá trị gọi là độ nhớt đặc trưng:

$$\eta_{dl} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_r}{C}$$

17.13.3. Khối lượng phân tử của polyme

Polyme tạo thành là một hỗn hợp đồng đẳng phân tử do đó khối lượng phân tử polyme xác định được chỉ là khối lượng trung bình.

Nếu như phương pháp xác định khối lượng phân tử bằng tỷ lệ khối lượng phân tử polyme với tổng khối lượng gọi là khối lượng phân tử về khối lượng M_k , còn theo tỷ lệ số phân tử gọi là khối lượng phân tử về số M_s .

Chẳng hạn, một hỗn hợp gồm $N_1, N_2, N_3, \dots, N_x$ phân tử với khối lượng phân tử tương ứng là $M_1, M_2, M_3, \dots, M_x$ thì độ khối lượng phân tử f_x là:

$$f_x = \frac{\text{Khối lượng phân tử } M_x}{\text{Tổng khối lượng}} = \frac{M_x N_x}{\sum M_i N_i}$$

$$M_k = M_1 f_1 + M_2 f_2 + \dots + M_x f_x = M_1 \frac{M_1 N_1}{\sum M_i N_i} + M_2 \frac{M_2 N_2}{\sum M_i N_i} + \dots + M_x \frac{M_x N_x}{\sum M_i N_i} = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}$$

$$M_s = M_1 \frac{N_1}{N_1 + N_2 + \dots + N_x} + M_2 \frac{N_2}{N_1 + N_2 + \dots + N_x} + \dots + M_x \frac{N_x}{N_1 + N_2 + \dots + N_x} = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}$$

Hai giá trị này không trùng nhau trừ khi polyme có khối lượng phân tử hoàn toàn đồng nhất. Đặc tính của giá trị khối lượng về khối lượng hay về số là phụ thuộc vào phương pháp xác định khối lượng phân tử. Phương pháp đo bằng nhớt kế, bằng khuếch tán ánh sáng cho khối lượng phân tử về khối lượng M_k , các phương pháp hóa học, thẩm thấu cho khối lượng về số M_s . Phương pháp chính xác nhất là phương pháp nghiệm lạnh và nghiệm sôi, song chỉ xác định được polyme với khối lượng $M = 15000$ và $M = 40000$, còn khối lượng lớn hơn thì ΔT nhỏ mà nhiệt kế không xác định được.

17.13.4. Độ đa phân tử lượng

Độ đa phân tử lượng hay độ đa phân tán về khối lượng phân tử là mức độ khác nhau về khối lượng phân tử của polyme. Polyme thu được không chỉ là một hỗn hợp đồng đẳng

về phân tử lượng mà còn bao gồm cả những phân tử khác nhau về cấu trúc như polyme mạch thẳng không nhánh, polyme mạch nhánh, polyme vòng hóa,... Quá trình phân tích ra polyme thành những phân đoạn polyme mà sự khác nhau về khối lượng phân tử trong vùng hẹp hơn.

Để phân đoạn polyme, ngoài phương pháp sắc ký, nhất là sắc ký gel, người ta thường dùng phương pháp kết tủa bằng dung môi.

Cho dung môi kém hòa tan polyme nhưng hòa tan dung môi vào dung dịch polyme, polyme sẽ kết tủa ở dạng đục hay dạng kết tủa. Tách lấy polyme không tan và lại lập lại quá trình đó sẽ thu được nhiều phân đoạn polyme khác nhau về khối lượng phân tử. Những phân đoạn polyme tách ra trước có khối lượng phân tử cao hơn phân đoạn sau. Từ kết quả thực nghiệm thu được, thiết lập đường cong vi phân theo (W/M) hay đường cong tích phân theo tọa độ $(W/M)/M$ sẽ cho biết độ đa phân tán phân tử lượng của polyme. Nếu xác định được khối lượng phân tử M_k và M_s , thường $M_k > M_s$ do khác nhau về khối lượng phân tử, cho nên tỷ lệ M_k/M_s cũng đặc trưng cho mức độ đa phân tử lượng của polyme.

17.13.5. Tính chất cơ học của polyme

Độ bền cơ học đặc trưng bằng giá trị ứng suất gây ra sự phá hủy polyme, biểu thị bằng kG/cm^2 hay kG/mm^2 . Độ bền cơ học không chỉ phụ thuộc vào lực tác dụng mà còn phụ thuộc vào thời gian tác dụng của lực.

Thời gian bắt đầu đặt lực cho tới khi phá hủy vật liệu gọi là tuổi thọ của vật liệu. Tuổi thọ của polyme là quá trình không thuận nghịch, nghĩa là không phụ thuộc vào cách đặt lực lên mẫu. Khi có tác dụng của lực, mẫu sẽ có những vết nứt nhỏ vi mô. Các vết này sẽ tăng thể tích cũng như tăng thêm những vết nứt nhỏ mới theo thời gian.

Sự phụ thuộc của độ bền vào thời gian ở một trọng lực tĩnh gọi là sự mỏi tĩnh, ở một trọng lực động gọi là sự mỏi động.

Quá trình mỏi cũng làm thay đổi kích thước và cấu trúc phân tử polyme, trong đó có sự phân hủy các liên kết hóa học tạo thành gốc tự do và những gốc tự do này gây ra sự cấu trúc hóa mạch polyme.

Tính bền cơ học của polyme chủ yếu phụ thuộc vào tính bền của các liên kết hóa học và tương tác giữa các phân tử, đồng thời cũng phụ thuộc vào khối lượng phân tử nhưng chỉ trong một giới hạn nhất định.

17.13.6. Sự lão hóa của polyme

Sự lão hóa của polyme là quá trình phân hủy tự xảy ra của polyme, làm thay đổi tính chất của polyme trong quá trình bảo quản hay sử dụng vật liệu.

Sự lão hóa xảy ra do tác dụng của nhiệt, tác nhân hóa học, ánh sáng bức xạ, biến dạng cơ học, sự bay hơi của các chất phụ trong polyme.

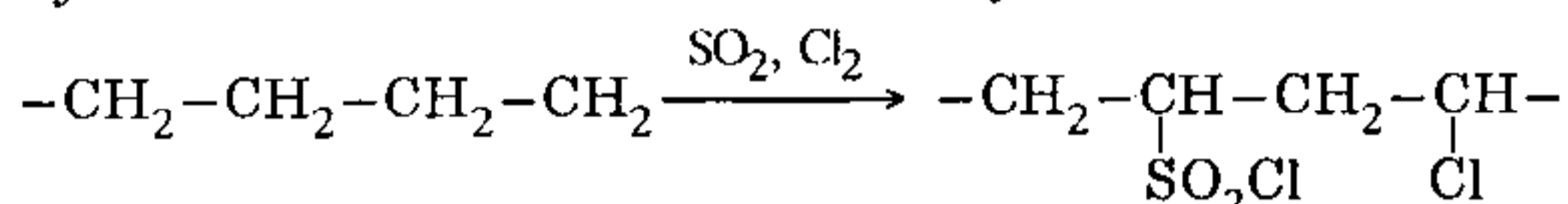
Sự lão hóa xảy ra theo cơ chế gốc tự do, kích thích sự phân hủy tiếp polyme, làm thay đổi khối lượng phân tử, cấu trúc phân tử, thay đổi tính chất của polyme.

Để chống sự lão hóa của polyme, người ta thêm vào polyme các chất hóa học có khả năng tương tác với các gốc tự do hình thành khi lão hóa, nghĩa là làm tắt mạch của các gốc tự do này hoặc thêm các chất có khả năng khuếch tán nhiệt ra khỏi vùng phản ứng,

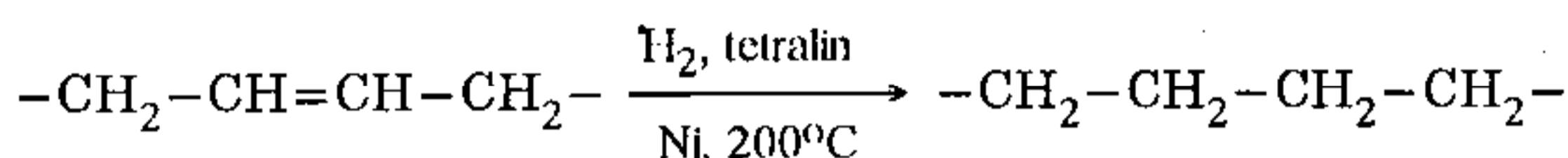
thêm các amin thơm, phenol,... để tránh sự oxi hóa, thêm các chất màu azo để bảo vệ ánh sáng, dùng các hợp chất có hệ electron liên hợp để khuếch tán nhiệt nhanh do ánh sáng gây ra.

17.13.7. Phản ứng chuyển hóa hóa học của polyme

Các nhóm chức trong polyme cũng có những phản ứng tương tự như nhóm chức ở chất thấp phân tử. Như thế, cộng, tách, halogen hóa, sunfo hóa v.v... song phản ứng xảy ra chậm hơn nhiều và không đến cùng. Điều đó do phân tử polyme có khối lượng phân tử lớn và có nhiều cấu dạng khác nhau nên có nhiều nhóm chức bị chắn về không gian. Các polyme hidrocarbon có thể clo hóa hay sunfo clo hóa:

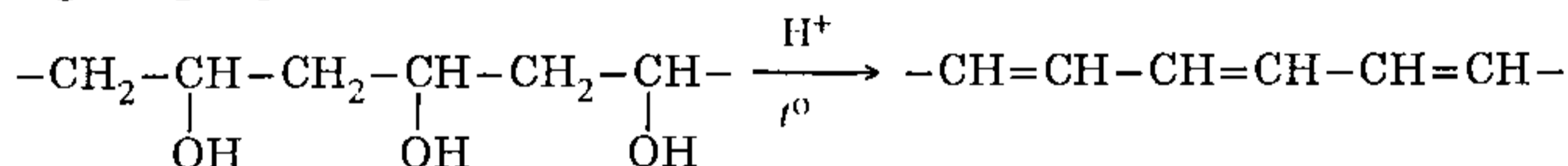


Các hidrocarbon chưa no có thể khử:



Các polyme có nhóm chức như $-\text{OH}$ có thể ete hóa, este hóa,... nhóm chức axit cũng este hóa, anhidrit hóa, nhóm amin cũng axyl hóa, diazo hóa, ankyll hóa,...

Những phản ứng hóa học không làm thay đổi mạch phân tử polyme gọi là sự chuyển hóa đồng dạng, nghĩa là chỉ làm thay đổi nhóm chức trong phân tử;



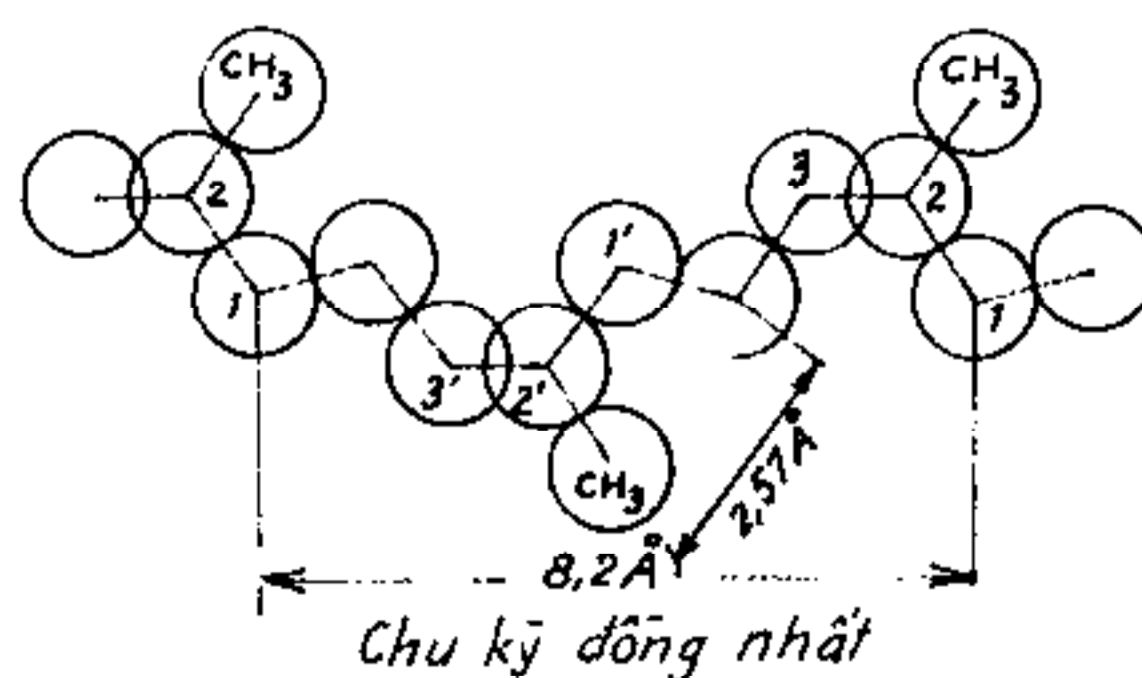
Phản ứng loại này có ứng dụng lớn để đưa các nhóm chức mới vào phân tử polyme, đặc biệt là các nhóm chức axit hay bazơ để tổng hợp các chất trao đổi ion.

Các phản ứng làm thay đổi mạch cacbon, chủ yếu là các phản ứng vòng hóa hay tạo thành những liên kết cầu hay liên kết ngang giữa các mạch phân tử polyme như tạo liên kết ete, sunfua,... Những phản ứng này làm thay đổi nhiều tính chất vật lý cũng như hóa học của polyme, tạo nên những polyme có những tính chất riêng cho công nghiệp.

17.14. ELASTOME – CAOSU

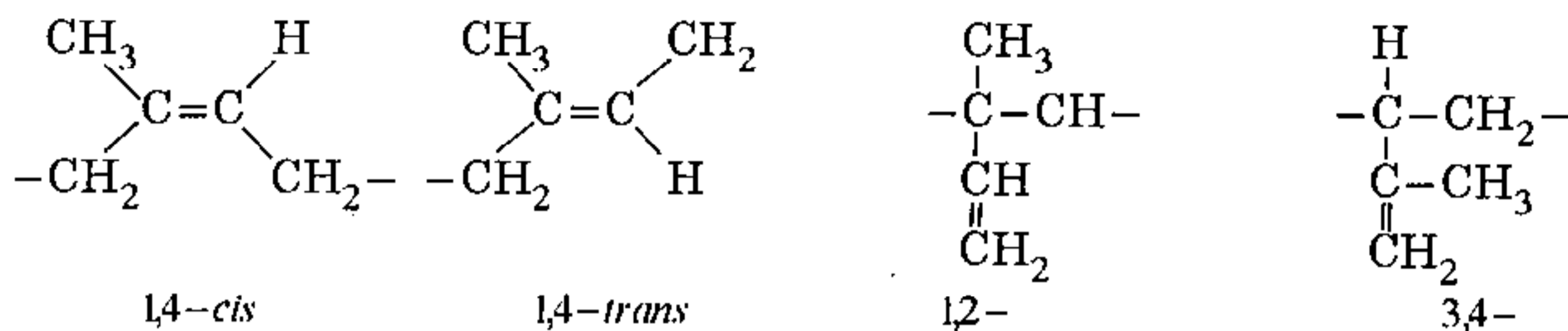
Elastome là những polyme tự nhiên hay tổng hợp có tính chất đàn hồi cao mà điển hình là caosu. Do đó, elastome là bao gồm caosu và những chất giống caosu.

Caosu thiên nhiên, đã nói ở trên, là poly-1,4-isopren có cấu trúc điều hòa vô định hình ở nhiệt độ thường. Khoảng cách giữa các lớp phân tử là 5Å . Khi để yên lâu hay khi kéo dãn, caosu có cấu trúc của chất kết tinh với chu kỳ kéo dài là $9,15\text{Å}$.



Mạch phân tử caosu không phẳng mà có cấu trúc xếp gập và chiếm 97–98% cấu trúc *cis* với khối lượng phân tử hơn 2 triệu.

Caosu polyisopren tổng hợp có sự phân bố nối đôi trong mạch chính có 1,4-*cis*, 1,4-*trans* hoặc có nối đôi trong mạch nhánh:



Khi trùng hợp gốc isopren trong khoảng nhiệt độ từ 40 đến 120°C, độ cấu hình 1,4-*cis* tăng từ 0 đến 47%, độ cấu hình 1,4-*trans* giảm từ 90 đến 50% và một lượng cấu hình 1,2 không thay đổi trong khoảng 5%.

Khi dùng xúc tác Na hay allyl natri thu được elastome chứa 92% cấu hình 1,4-*cis*. Polyme có cấu trúc điều hòa khi dùng xúc tác Sieglar-Natta. 1,4-*cis*-Polyisopren khi dùng hệ xúc tác: $\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_3$ ($\text{Al}:\text{Ti} > 1$), TiCl_3 (dạng β) + AlR_3 . 1,4-*trans*-Polyisopren khi dùng hệ xúc tác: TiCl_3 (dạng α) + AlR_3 , $\text{VCl}_3 + \text{AlR}_3$, $\text{TiCl}_4 + \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{VCl}_3 + \text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{12})_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

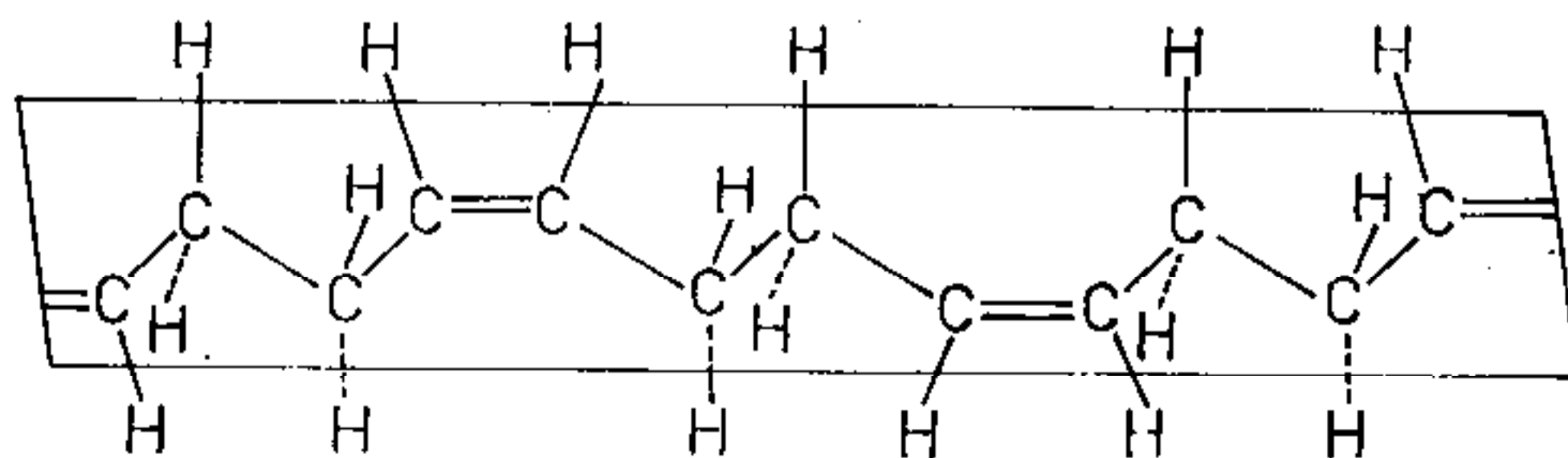
Polyisopren *trans* là polyme kết tinh cứng, có tính chất giống guttapercha hay balat.

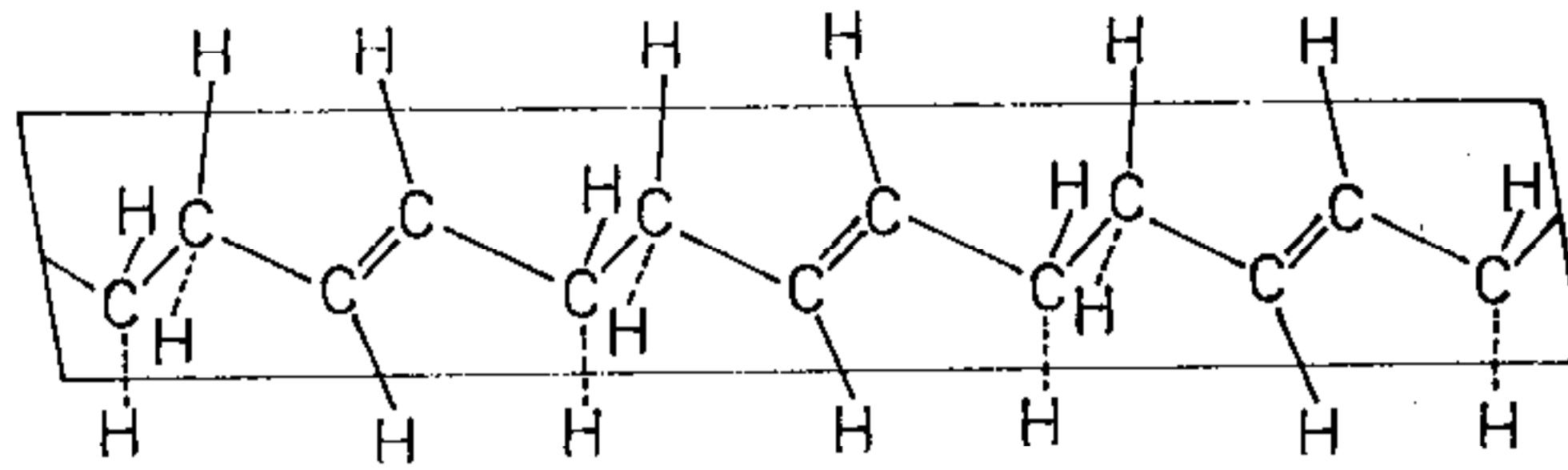
Một lượng lớn caosu dùng là caosu butadien. Caosu BuNa được tổng hợp từ butadien với xúc tác Na, hoặc Li, K, Rb, Ca hoặc hệ xúc tác của hợp chất cơ kim. Phụ thuộc vào khả năng kết hợp 1,4- và 1,2-, polybutadien có các đồng phân hình học khác nhau và tính chất khác nhau.

trans-Polybutadien nóng chảy ở 135°C, có chu kỳ đồng nhất 4,9Å, polybutadien isotactic nóng chảy ở 120°C và chu kỳ đồng nhất 6,5Å, syndiotactic nóng chảy ở 154°C và chu kỳ đồng nhất là 5,14Å.

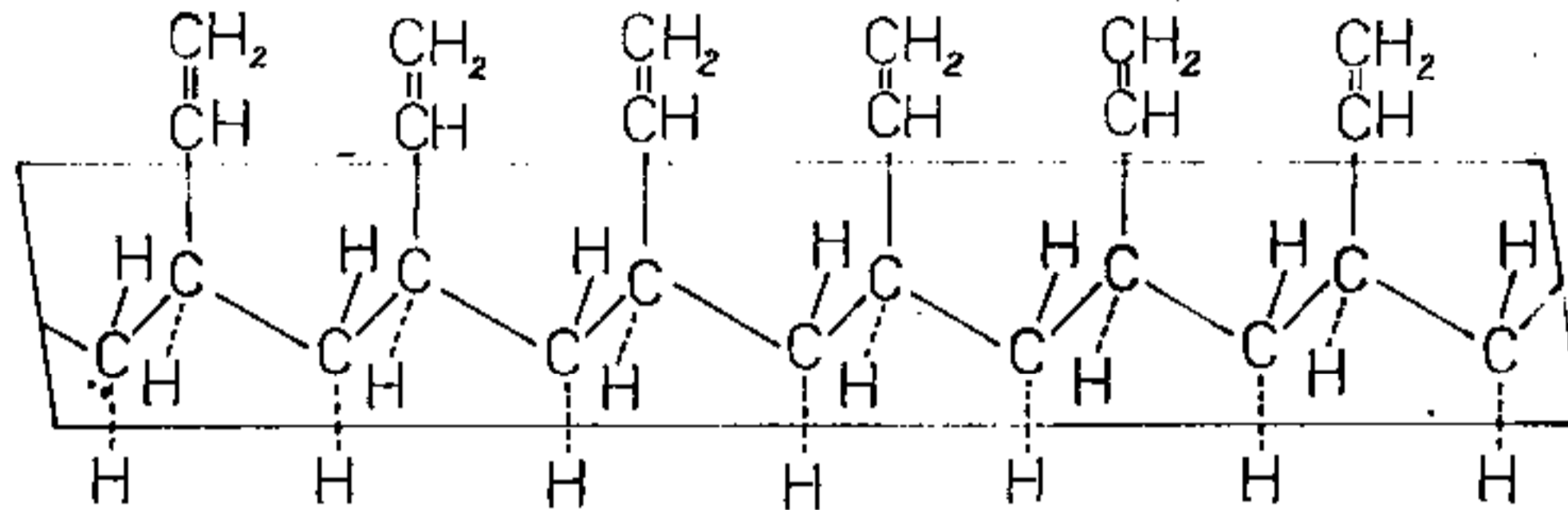
Hiện nay, tổng hợp 1,4-*cis* bằng hệ xúc tác: $\text{CoCl}_2 + \text{AlR}_2\text{Cl}$, $\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_3$, $(\text{axetylaxeton})_2\text{Co} + \text{AlR}_2\text{Cl}$, còn *trans*-1,4 dùng hệ: $\text{TiCl}_3(\alpha) + \text{AlR}_3$, $\text{VCl}_3 + \text{AlR}_3, \dots$

Poly-1,2-syndiotactic dùng hệ: $\text{Cr}(\text{pyridinyl})_2\text{X}_2 + \text{AlR}_3$, $\text{TiF}_4 + \text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2$, poly-1,2-isotactic dùng hệ: $\text{Ti}(\text{OR})_4 + \text{AlR}_3$. Poly-*trans*-1,4- khác với 1,4-*cis* về tính chất mà trước hết là polyme cứng, giống như guttapercha.

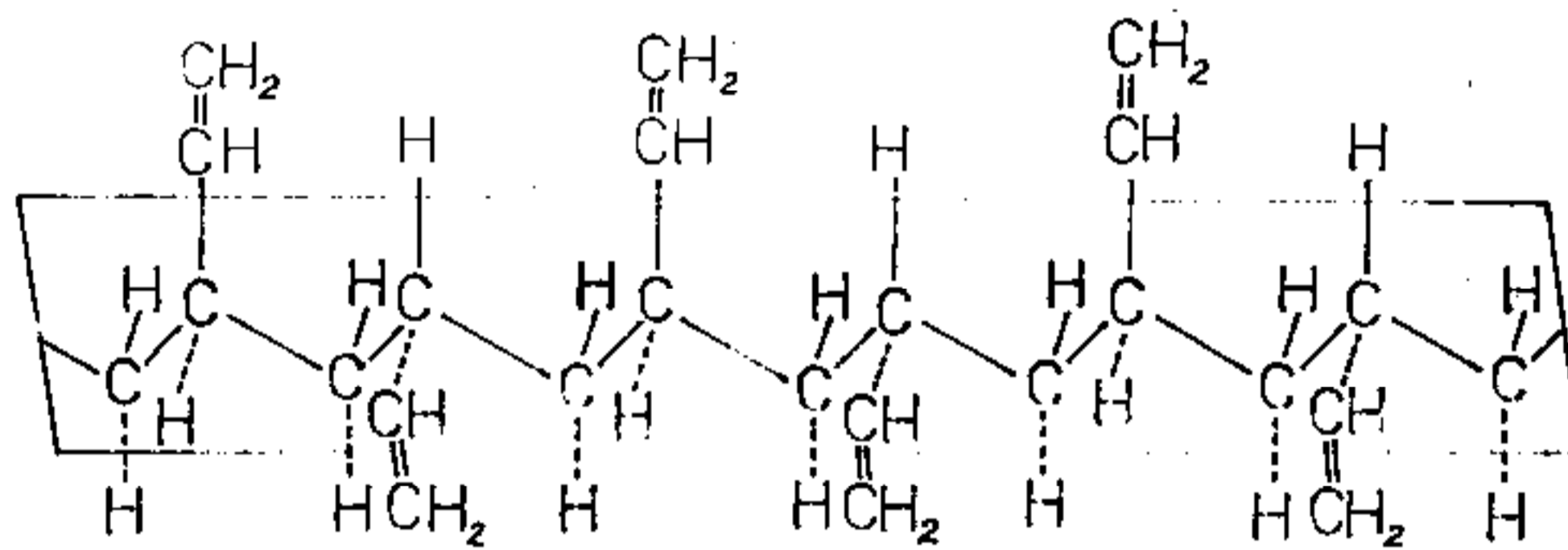
1,4-*cis*



1,4-trans

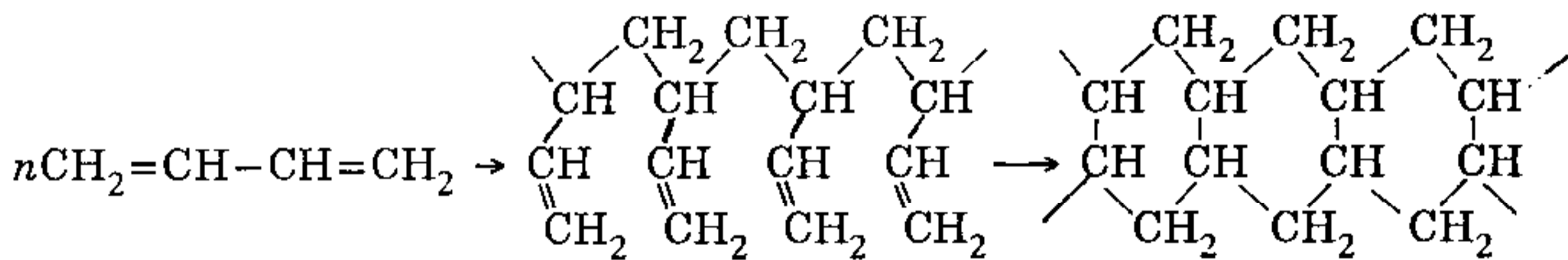


1,2-isotactic



1,2-syndiotactic

Nếu dùng hệ xúc tác $TiCl_4 + RMgX$ ($Mg:Ti < 2$) thu được polyme dạng bột là loại polyme vòng do vòng hóa polybutadien isotactic hay syndiotactic:



Những polyme cấu trúc điều hòa tổng hợp được có tính đàn hồi cao tốt, có khi vượt quá caosu thiên nhiên. Thường gọi là "caosu cis-1,4". Caosu butadien đồng trùng hợp với styren (BunaS) có tính bền cao hơn polybutadien, caosu butadien với 2-metyl-5-vinylpyridin có tính bền mài mòn rất tốt, độ bền va đập tốt.

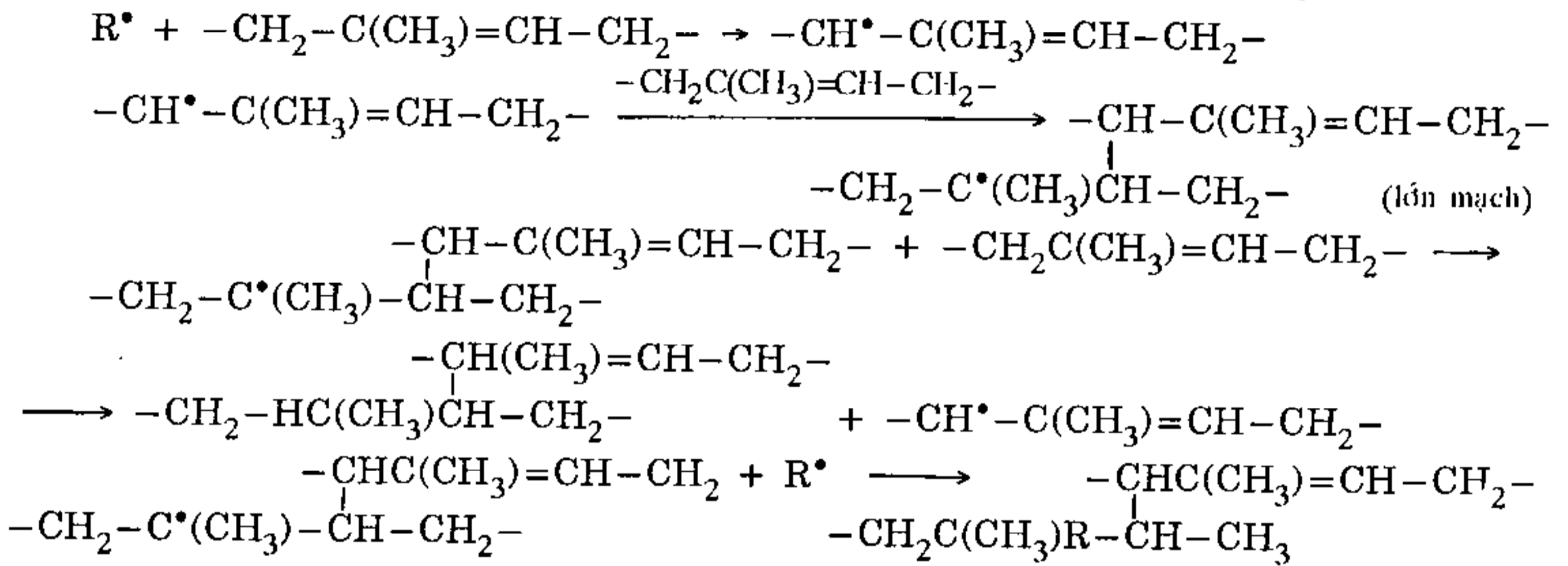
Polycoloropren tổng hợp bằng nhũ tương với chất kích thích peroxit benzoyl hoặc diazo. Nếu trùng hợp ở nhiệt độ phòng và ở độ chuyển hóa thấp 25-30%, thu được polyme α -polycoloropren mềm dẻo, tan trong benzen, có cấu trúc mạch thẳng; nếu ở nhiệt độ phòng hay cao hơn ở độ chuyển hóa cao hơn sẽ thu được β -polycoloropren có tính đàn hồi nhưng không tan và nếu có mặt muối tan sẽ thu được γ -polycoloropren cũng không tan. Hai polyme có cấu trúc không gian ba chiều.

Caosu thô tổng hợp có tính đàn hồi cao không thuận nghịch nên khi sử dụng cần tạo

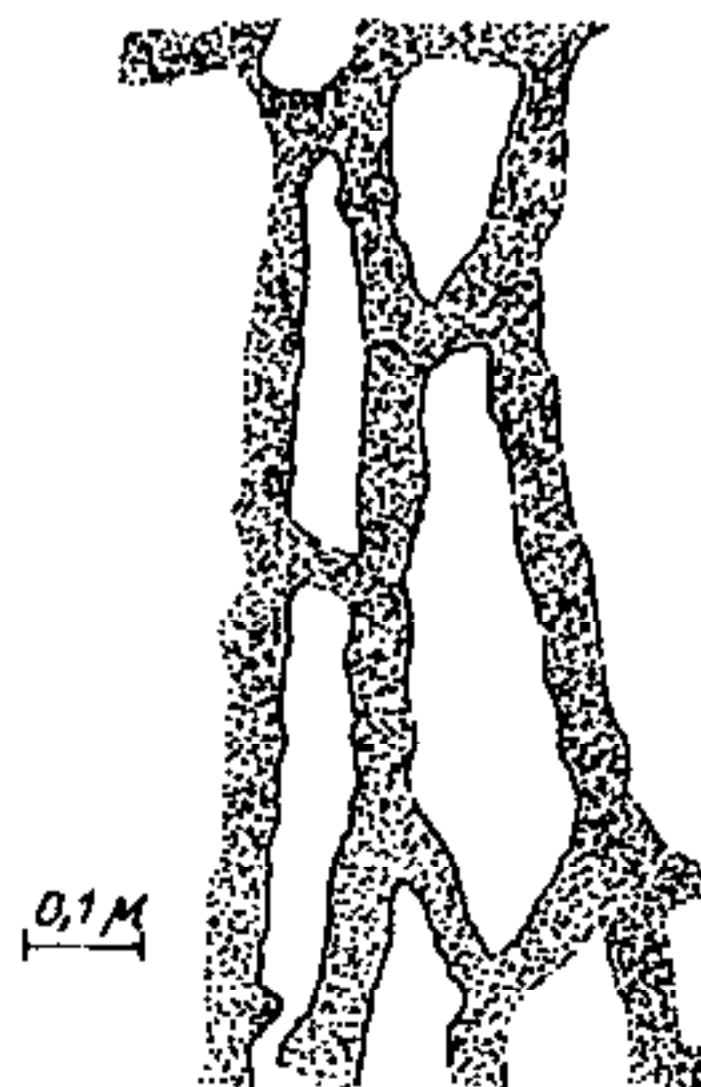
liên kết cầu giữa các mạch để có tính đàn hồi thuận nghịch gọi là sự lưu hóa caosu thiên nhiên.

Bản chất hóa học của lưu hóa giống như phản ứng thường. Tốc độ lưu hóa tăng lên 2 lần khi tăng nhiệt độ lên 10°C, tăng thời gian lưu hóa sẽ tăng số liên kết cầu. Bản chất động học của lưu hóa phụ thuộc vào hàm lượng lưu huỳnh, chẳng hạn dưới 5% thì lúc đầu là dị thể sau đó trở thành đồng thể, lớn hơn 5% quá trình là dị thể.

Sự lưu hóa có thể không bằng lưu huỳnh, dùng các chất như hợp chất nitro, quinon, azo, peroxit. Các chất này tạo ra gốc tự do, tách lấy H_α để tạo gốc polyme cộng hợp vào nối đôi, sinh ra gốc mới tiếp tục phản ứng cho đến khi chuyển mạch hay tắt mạch:



Sự chuyển polyme mạch thẳng thành polyme ba chiều làm mất tính tan của polyme, cũng như tính nóng chảy vì dung môi và sự chuyển động nhiệt không phá hủy được các liên kết cầu. Các liên kết cầu ngăn cản sự quay nội và sự chuyển tương của phân tử, làm tăng tính cứng của polyme, làm giảm tính đàn hồi, giảm tính trương và độ giãn dài, tăng nhiệt độ thủy tinh hóa, tỷ trọng và giới hạn bền khi kéo.



Hình 17.14. Cấu trúc của caosu lưu hóa.

17.15. CHẤT DẸO

Chất dẻo, với nghĩa rộng, là những vật liệu cao phân tử hay tổ hợp của hợp chất cao phân tử với các chất phụ gia tồn tại ở dạng rắn ở nhiệt độ thường, có khả năng chuyển thành trạng thái đàn hồi cao ở nhiệt độ và áp suất cao và có khả năng định hình thành sản phẩm có hình dạng xác định dưới tác dụng của lực bên ngoài.

Trong kỹ thuật chất dẻo là hỗn hợp polyme với các chất phụ gia tạo thành vật phẩm bằng cách ép, đùn, phun hay đơn giản hơn, người ta cho chất dẻo là những chất có khả năng mềm hóa và định hình được khi đun nóng.

Phụ thuộc vào nhiệt độ, có hai loại chất dẻo:

a) Chất dẻo nhiệt dẻo là những chất có khả năng mềm hóa khi đun nóng và có thể định hình thành sản phẩm bằng cách ép, đúc, đúc rót. Sau khi hạ nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ mềm hóa, vật phẩm hóa rắn và giữ được hình dạng sản phẩm. Sản phẩm nhiệt dẻo có thể định hình nhiều lần, như polyetylen, polyvinylclorua, polystyren, polymetylmetylacrylat,...

b) Chất dẻo nhiệt rắn là những chất mềm hóa khi đun nóng và định hình thành sản phẩm bằng cách ép, đùn,... nhưng trong quá trình tác dụng của nhiệt xảy ra quá trình cấu trúc hóa thành cấu trúc không gian ba chiều nên không còn tính tan và nóng chảy. Chất dẻo nhiệt rắn chỉ định hình được có một lần, như nhựa phenolformandehit, nhựa epoxy,...

Trong thành phần của chất dẻo, ngoài thành phần polyme còn có các chất phụ gia sau:

- Chất hóa dẻo: là tác nhân làm tăng tính dẻo của vật liệu hay làm giảm tính giòn, nghĩa là làm giảm nhiệt độ thủy tinh hóa và nhiệt độ chảy, chuyển vùng đàn hồi cao sang vùng nhiệt độ thấp hơn. Chất hóa dẻo có tác dụng làm giảm lực tương tác giữa các phân tử, tăng độ linh động của phân tử. Chất hóa dẻo thường dùng là dibutylphtalat, dioctylphtalat,...

- Chất độn, bao gồm chất độn làm tăng tính chất của vật liệu như tăng tính cơ học, tính bền nhiệt,... và chất độn trơ dùng để giảm giá thành sản phẩm.

- Chất màu, thường dùng các oxit kim loại, như oxit crom, titan,...

- Chất chống lão hóa, có tác dụng chống sự xâm nhập của môi trường bên ngoài như ánh sáng, oxi, không khí, nhiệt,...

Kỹ thuật gia công chất dẻo phụ thuộc vào bản chất chất hóa dẻo và phạm vi ứng dụng của vật phẩm, song thường dùng phương pháp ép đúc, ép phun, cán tráng, ép lá đối với chất dẻo rắn, còn dùng phương pháp tráng phủ, làm sủi bọt, đổ rót, kéo sợi đối với những chất lỏng và chất nóng chảy.

Dưới đây là một số polyme thông dụng trong chất dẻo.

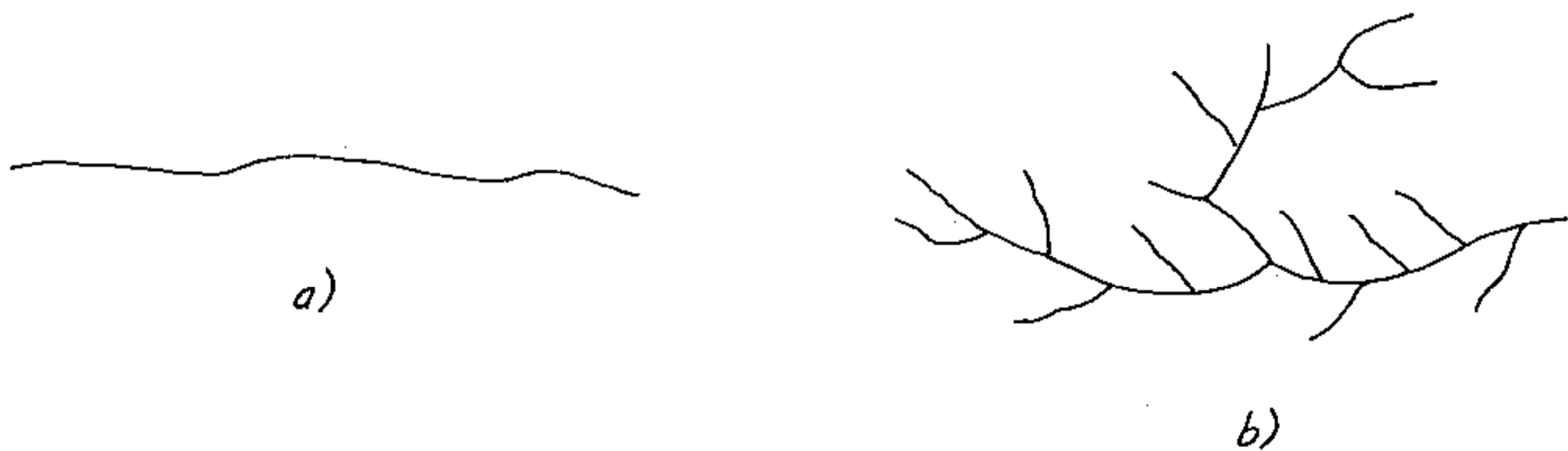
1. Polyetylen (PE)

Polyetylen được điều chế ở áp suất và nhiệt độ khác nhau.

Polyetylen áp suất cao đến 1500 atm ở 180°C, chất kích thích là oxi là loại polyetylen có độ phân nhánh rất cao và là vật liệu mềm và đàn hồi. Nếu dùng peroxit làm chất kích thích thì giảm được nhiệt độ (40–60°C) và giảm độ phân nhánh.

Polyetylen ở áp suất trung bình 35–40 atm, nhiệt độ 125–150°C, xúc tác oxit crom, nhôm hay silic là polyetylen thực tế có cấu trúc mạch thẳng, không hay rất ít phân nhánh.

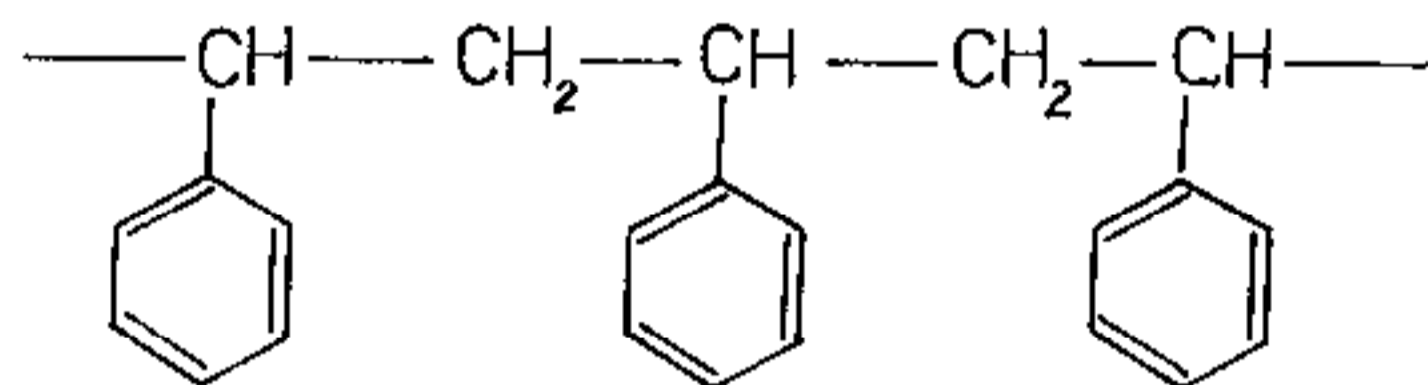
Polyetylen áp suất thấp không vượt quá 5 atm, nhiệt độ 80°C, xúc tác Siegler Natta, thường tiến hành trong dung môi. Polyetylen có độ phân nhánh trung bình giữa hai loại trên.



Hình 17.15. Cấu trúc của polyetylen áp suất cao (a) và thấp (b)

2. Polystyren

Polystyren hay polystyrol được trùng hợp gốc bằng phương pháp trùng hợp khối, nhũ tương hay huyền phù trong dòng khí nitơ hay CO₂. Sản phẩm kỹ thuật thu được có khối lượng phân tử từ 50 đến 300 ngàn, có cấu trúc đầu–đuôi trong mạch:

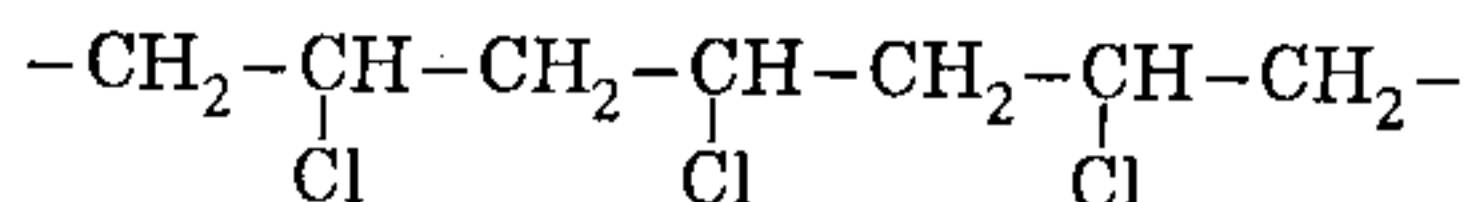


Polystyren là polyme giống thủy tinh rắn không màu, độ thấu ánh sáng đến 90%, ở 80–150°C giống caosu và ở 250–300°C bị phân tích thành styren. Polystyren thường là polyme vô định hình, có thể thu được polystyren isotactic kết tinh có tính bền nhiệt gấp ba lần polystyren vô định hình.

Copolyme của styren với vinylcacbazol, divinylbenzen, butadien (caosu BuNaS) có tính bền cơ học và bền nhiệt cao.

3. Polyvinylclorua

Polyvinylclorua (PVC) được sản xuất bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương dưới áp suất 5–7 atm, nhiệt độ 40–50°C với chất kích thích peroxit. Latex thu được có thể trực tiếp dùng làm chất phủ bề mặt vải, da, giấy và sản xuất các latex màu không cần dung môi gì đặc biệt. Để đông tụ, polyme có dạng bột trắng, có cấu trúc đầu – đuôi và vô định hình, có chu kỳ đồng nhất khi kéo là 5,2Å:



Ở nhiệt độ cao hơn 140°C , polyme tách ra HCl, do đó, khi gia công cần cho thêm chất ổn định, như các muối hữu cơ của Pb, Ca, cacbonat chì hay polyme epoxy.

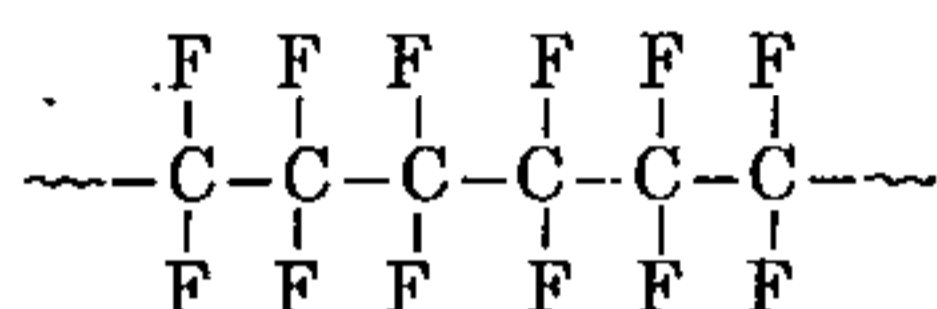
Trong công nghiệp, sản xuất hai loại PVC:

- PVC mềm và đàn hồi, có hóa dẻo của dibutylphtalat, dioctylphtalat, làm tăng tính chảy của polyme cho phép gia công ở nhiệt độ thấp hơn, nhưng giảm tính bền hóa học, bền nhiệt và tính cách điện.

- PVC cứng, không hóa dẻo có 2–3% chất ổn định là sản phẩm rắn có tính bền cơ học và va đập tốt, thường dùng sản xuất các ống, màng,...

4. Polytetrafloetylen

Polytetrafloetylen hay teflon, floroplast-4 là polyme được trùng hợp trong nhũ tương từ tetrafloetylen ở $70-80^{\circ}\text{C}$, áp suất 40–100 atm khi có chất kích thích:



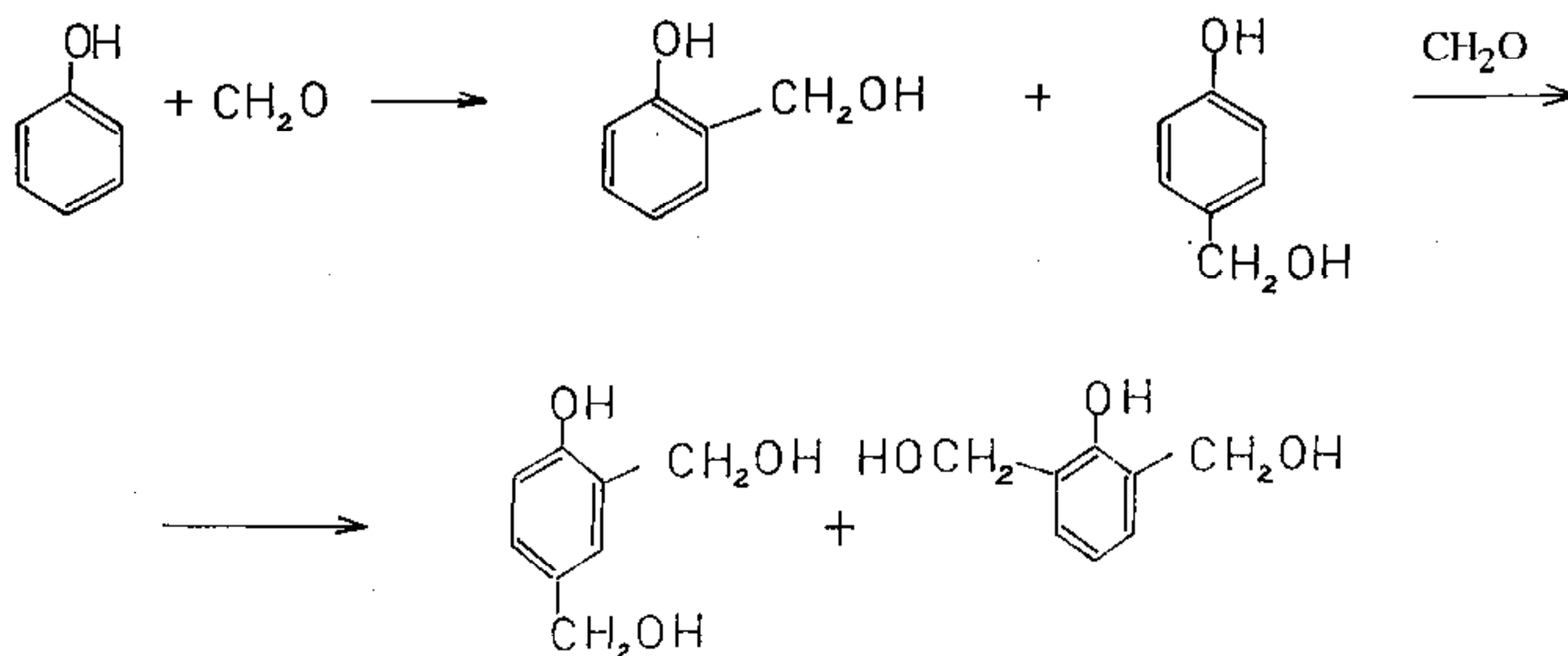
Polytetrafloetylen là chất kết tinh, nóng chảy ở $320-327^{\circ}\text{C}$, có momen lưỡng cực bằng không nên là chất cách điện hoàn toàn.

Teflon chịu được giới hạn nhiệt độ rộng từ -190 đến $+300^{\circ}\text{C}$, có tính bền hóa học và nhiệt cao, chịu được axit sunfuric đặc. Teflon dùng để sản xuất các ổ bi làm việc trong môi trường xâm nhập mạnh mà không cần dầu bôi trơn, cũng như những thiết bị làm việc với tốc độ cao ở nhiệt độ cao.

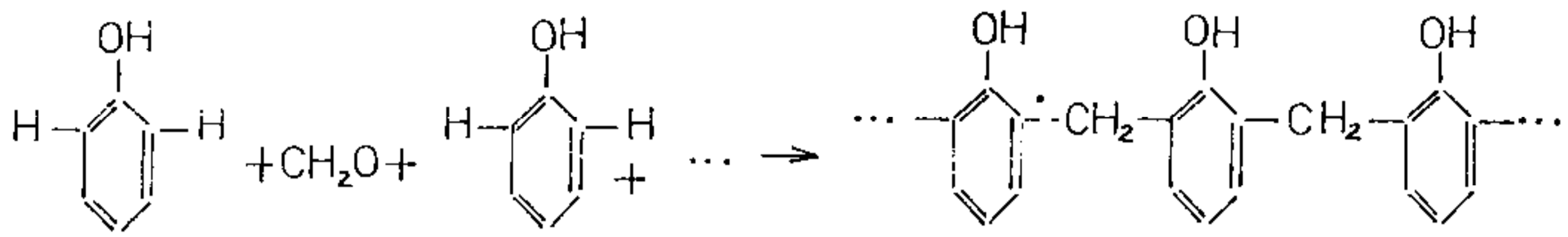
5. Polyphenolfomandehit

Polyphenolfomandehit hay chất dẻo phenol, phenoplast, được ngưng tụ từ phenol hay dẫn xuất phenol như crezol, xylenol, fufurol, với fomandehit ở dạng fomalin hay parafomandehit hoặc urotropin.

Khi ngưng tụ phenol với fomandehit trong môi trường axit (axit HCl, oxalic, hay axit khác) và dư phenol sẽ thu được polyme có cấu trúc mạch thẳng gồm hàng chục gốc phenol kết hợp với nhau qua các nhóm metylen. Ở đây, phenol tác dụng với fomandehit hình thành metylolphenol là monome tham gia trực tiếp vào phản ứng ngưng tụ:

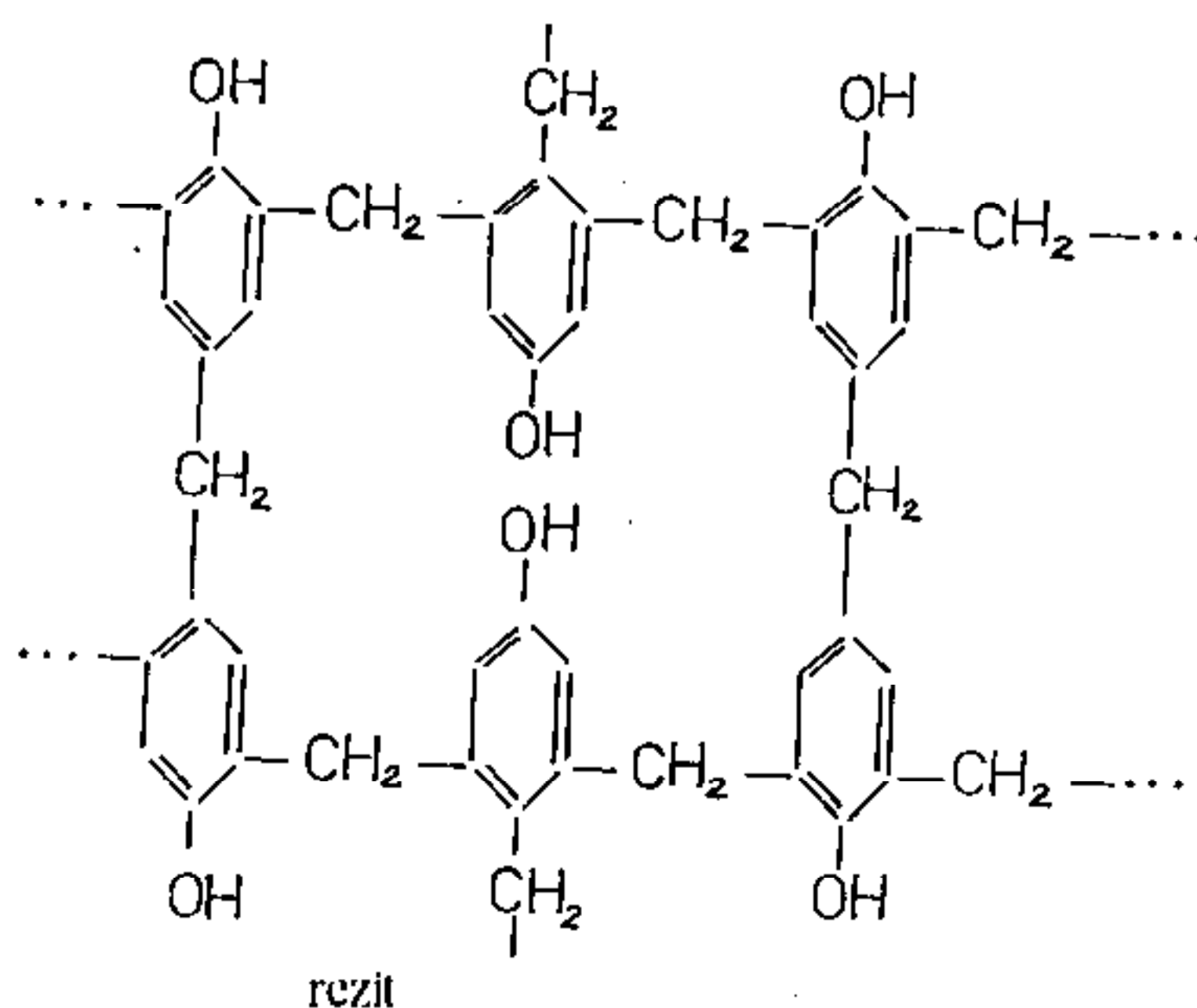
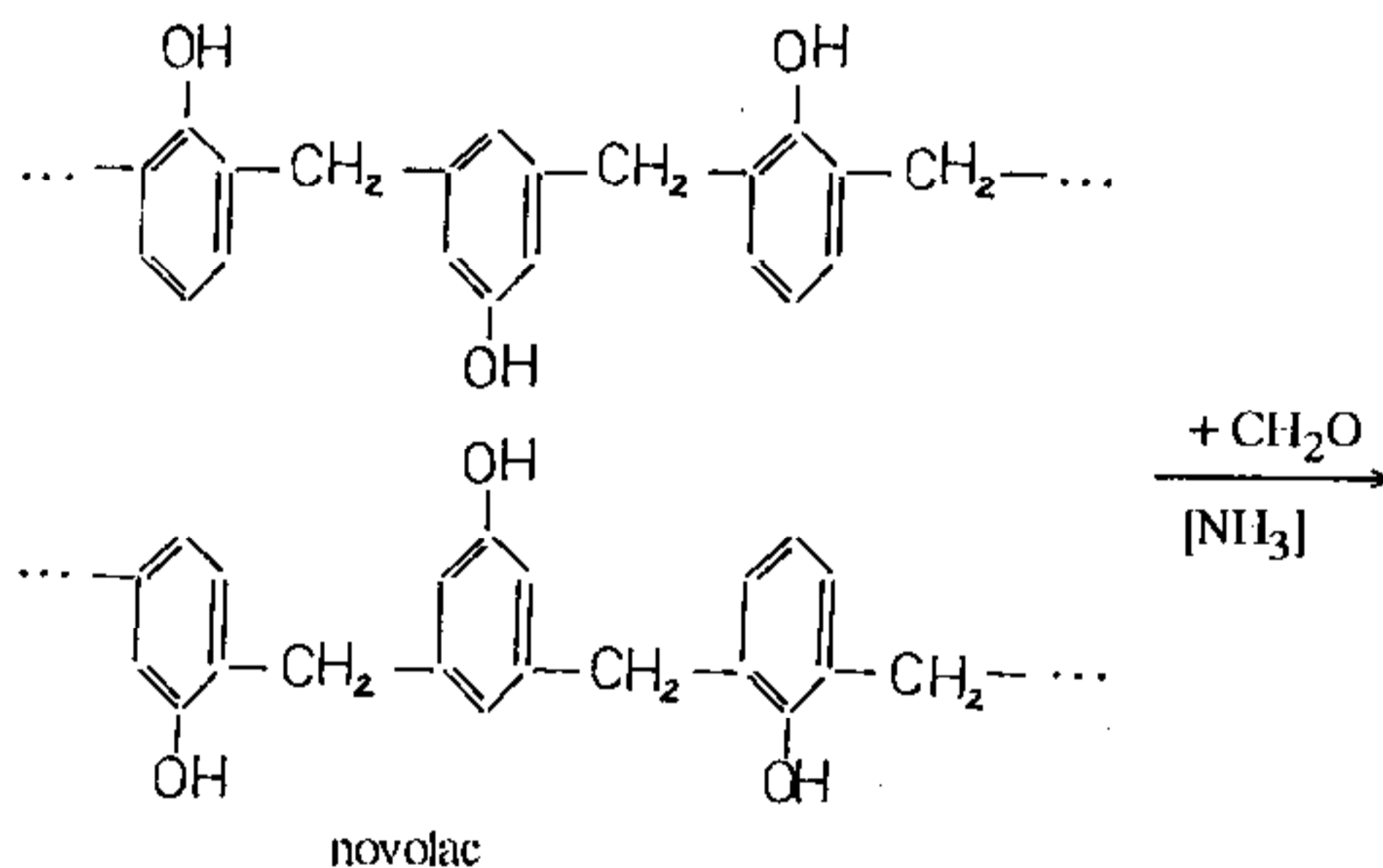
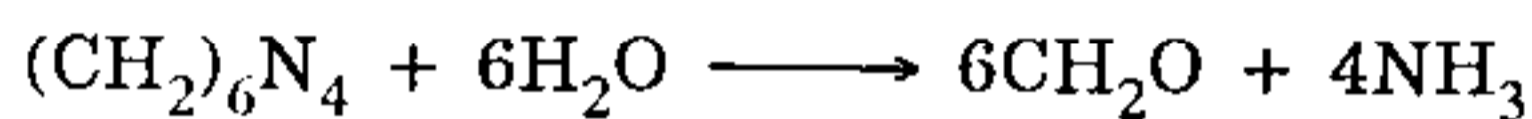


Nhựa có cấu trúc mạch thẳng, gọi là nhựa novolac:

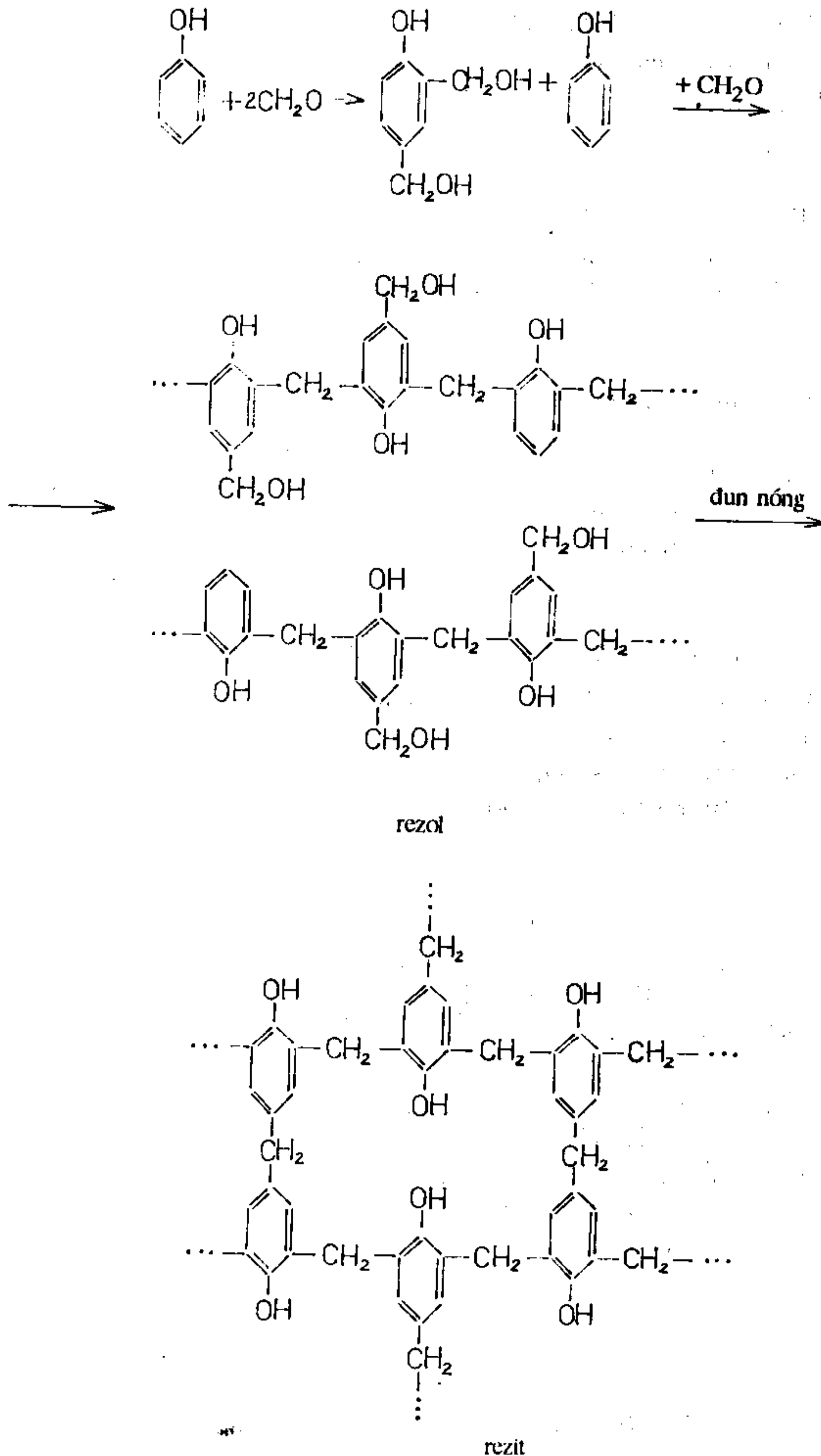


Nhựa novolac là nhựa nhiệt dẻo, bản thân nó không có khả năng chuyển thành trạng thái ba chiều không nóng chảy và không tan khi đun nóng. Muốn chuyển thành polyme cấu trúc ba chiều, cần tác dụng thêm với urotropin khi đun nóng.

Trong sản xuất, thường đun nóng chảy novolac với urotropin trên trục ép. Urotropin khi đun nóng phân tích ra fomandehit làm tác nhân khâu mạch giữa các phân tử novolac. Loại nhựa này không nóng chảy và không tan gọi là rezit.



Khi trùng ngưng với xúc tác kiềm và dư fomandehit sẽ thu được sản phẩm ngưng tụ ở giai đoạn đầu là sản phẩm mạch thẳng gọi là rezol, sau đó đun nóng thành nhựa không tan không nóng chảy là rezit do phản ứng khâu mạch của nhóm metylol ở vị trí *para* của nhân benzen:



Như vậy rezol là nhựa nhiệt rắn.

Nhựa phenolfomandehit được dùng làm các vật liệu ép với chất độn cứng như dùng để làm lác, keo,...

17.16. TƠ – SỢI

Tơ hay sợi là vật liệu thu được từ hợp chất vô cơ và hữu cơ tổng hợp hay tự nhiên với khái niệm chung là chiều dài của sợi phải gấp hàng trăm lần đường kính của sợi.

Người ta chia ra làm hai loại tơ:

– tơ tự nhiên;

– tơ hóa học gồm hai loại:

+tơ nhân tạo hay là tơ biến tính các vật liệu tự nhiên;

+ tơ tổng hợp là tơ xuất phát từ các hợp chất cao phân tử tổng hợp ra.

Ở đây đề cập đến vài loại điển hình và thông dụng.

1. Sợi bông

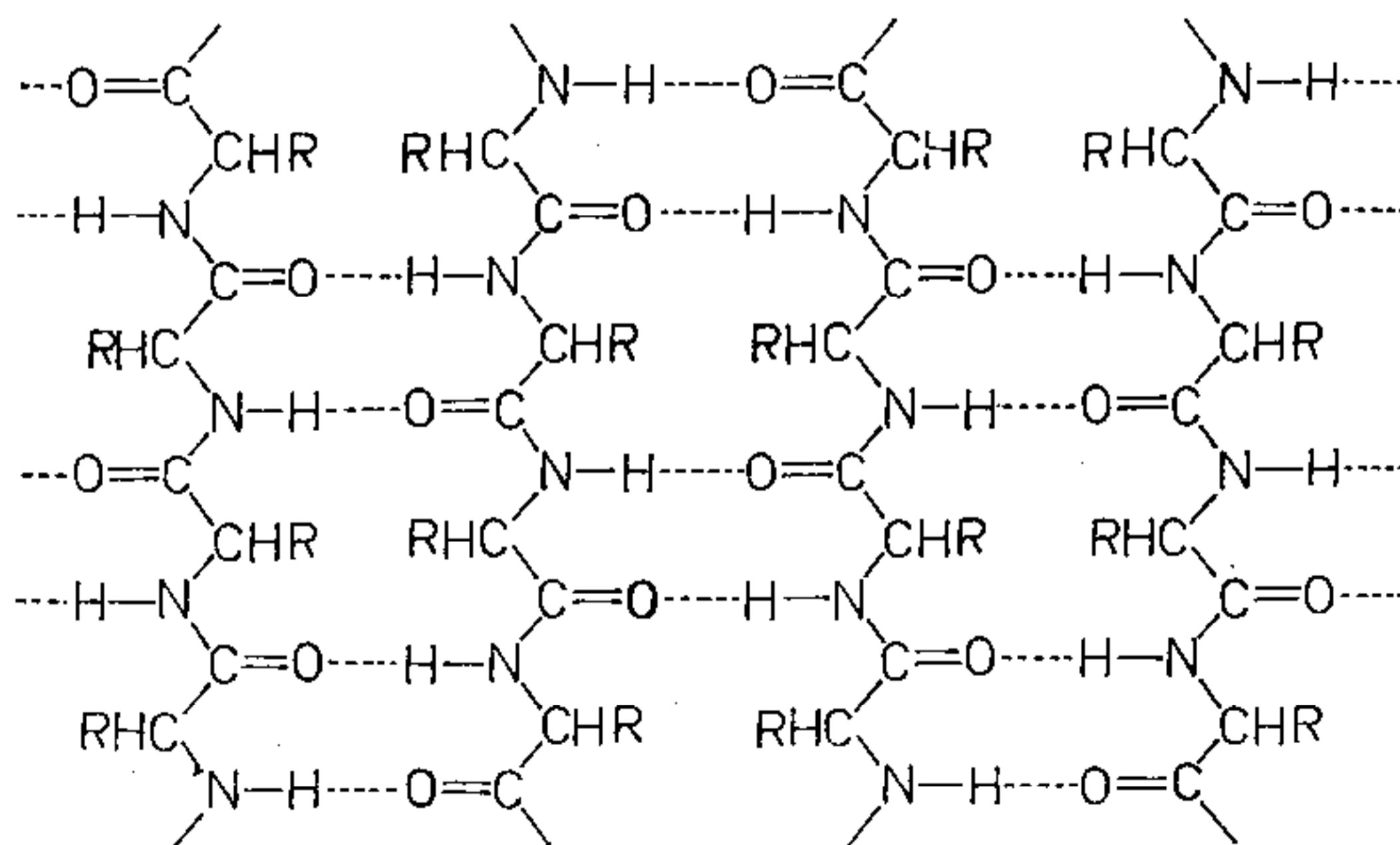
Bông là xenlulozơ hầu như tinh khiết đến 95%. Từ bông kéo thành sợi, qua giai đoạn hồ sợi rồi dệt thành vải.

Vải bông chịu cọ xát tốt, bền với tác dụng của kiềm và dung môi. Tính bền của vải bông trong trạng thái ướt bền hơn trạng thái khô. Bông có khả năng dẫn nhiệt, hấp thụ nước, giữ được hình dạng khi đun nóng.

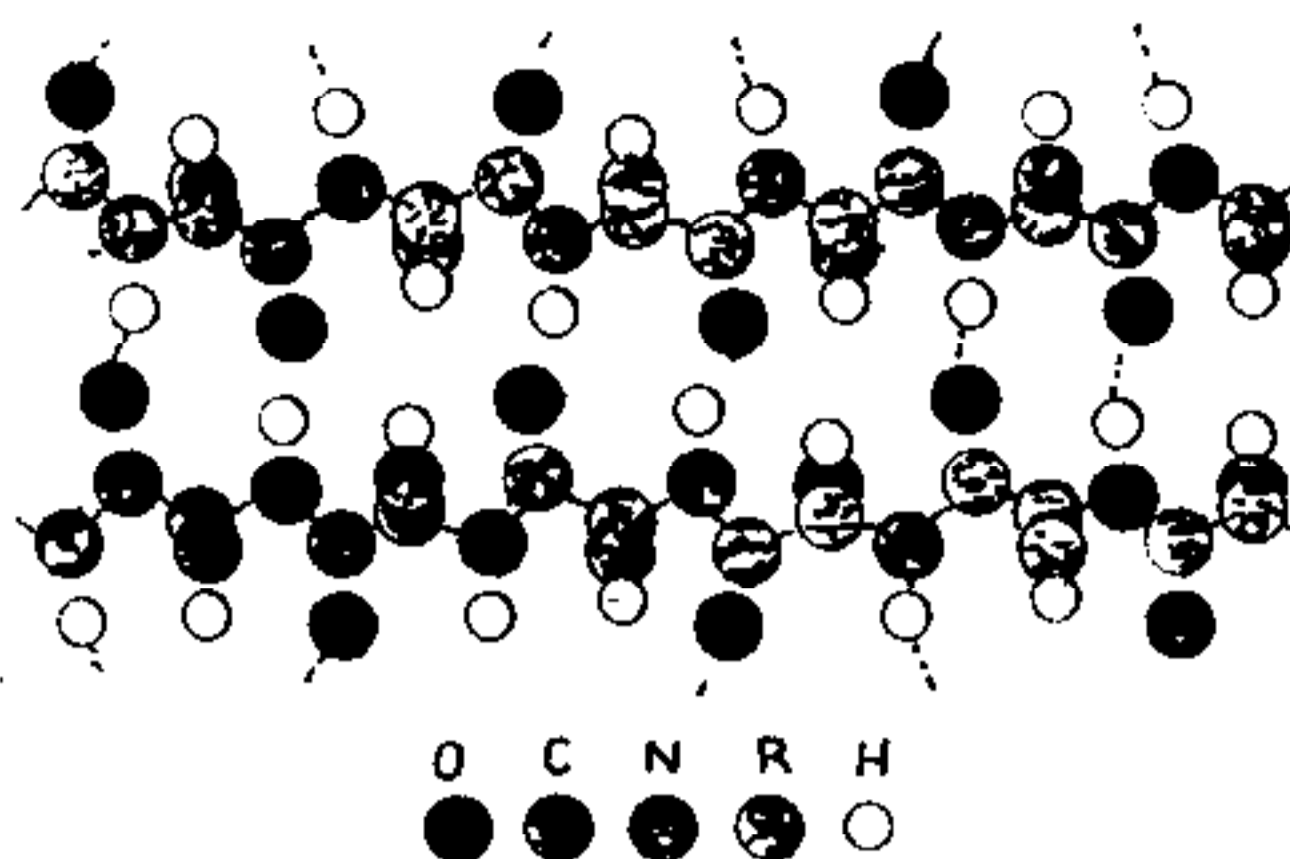
2. Tơ tằm

Tơ tằm thuộc loại polypeptit có cấu trúc và thành phần phụ thuộc vào loại tằm.

Sợi tơ tằm gồm có 15 aminoaxit như glyxin, chiếm tới 46%, là aminoaxit không có nhóm thế, alanin có nhóm thế CH_3 và serin có nhóm thế CH_2OH chiếm 36%. Do đó, sợi tơ tằm có sự sắp xếp phẳng và song song, được định hướng chặt chẽ theo cấu trúc β . Tương tác giữa các mạch là tương tác hiđro, khoảng cách hay chu kỳ lặp lại là $7,0\text{\AA}$.



Hình 17.16a. Cấu trúc β của sợi tơ tằm.



Hình 17.16b. Cấu trúc β của sợi tơ tằm.

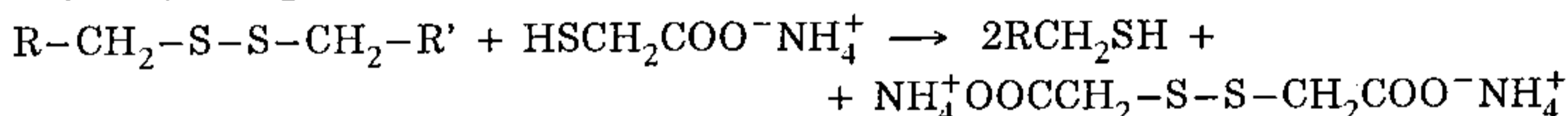
Sợi tơ tằm bền, mềm, nhẹ, mượt, háo nước, bền khi đun nóng dần hồi, tính cách nhiệt bình thường. Khi nhuộm tính bền giảm.

3. Sợi len

Len cũng thuộc loại sợi động vật polypeptit nhưng có cấu trúc phức tạp hơn sợi tơ tằm. Nếu đem tuốt bỏ lớp ngoài của sợi thì nhân còn lại là keratin. Keratin có cấu trúc của vòng xoắn α , mỗi vòng có 3,6 aminoaxit với chu kỳ lặp lại là 1,5Å.

Cấu trúc của len giống insulin, có chứa một lượng lớn cystein tạo được liên kết disunfua giữa các mạch peptit -S-S-.

Các liên kết disunfua ảnh hưởng tới tính bền cơ học của len. Các liên kết disunfua này dễ bị khử, chẳng hạn khi tác dụng với thioglycolat amoni:

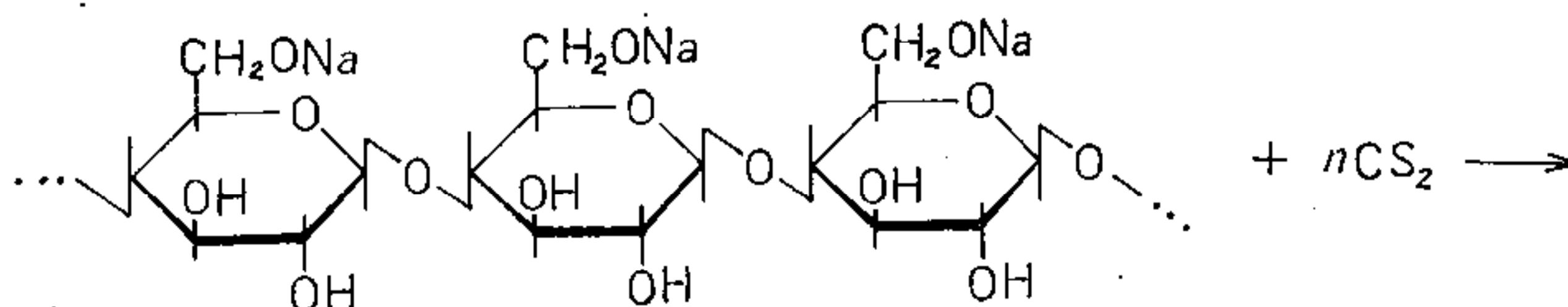


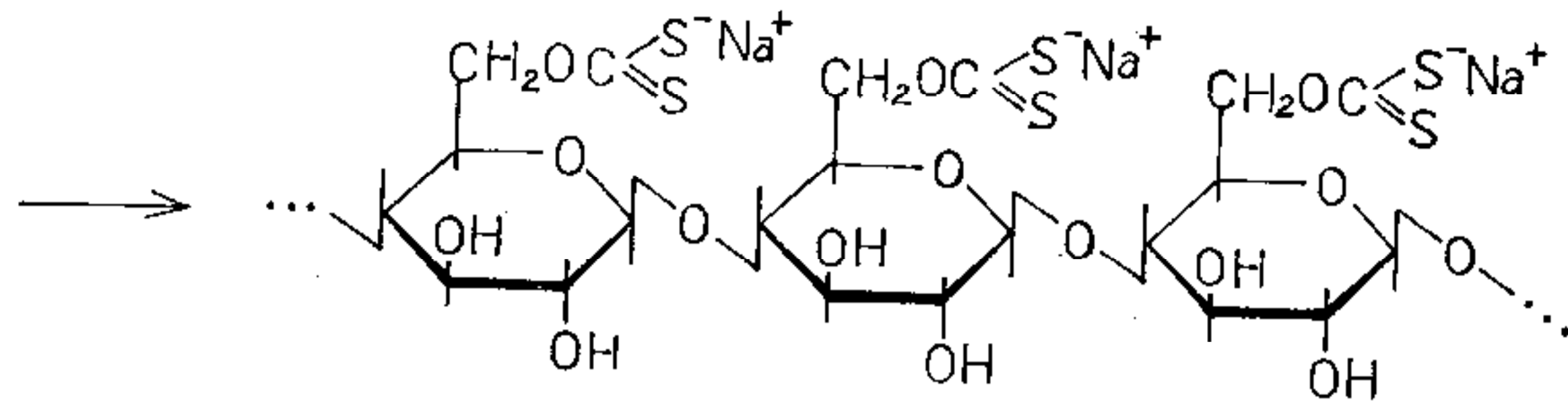
Phản ứng này làm thay đổi hình dạng sợi len cũng như sợi tóc. Nếu như muốn uốn hay nhuộm tóc, người ta dùng nhiệt uốn tóc sau khi đã phá hủy được liên kết disunfua. Sau đó, người ta dùng chất oxi hóa để tái tạo lại liên kết disunfua, nghĩa là tái tạo lại cấu trúc của tóc sau khi đã nhuộm.

4. Sợi biến tính (hay sợi nhân tạo)

Loại tơ này sản xuất bằng gia công các hợp chất cao phân tử tự nhiên như xenlulozơ, dẫn xuất của xenlulozơ, axit polyuric, protit,...

Phổ biến nhất là tơ viscozơ thu được bằng biến tính xenlulozơ. Sợi viscozơ thu được khi cho dung dịch xangtogenat xenlulozơ:





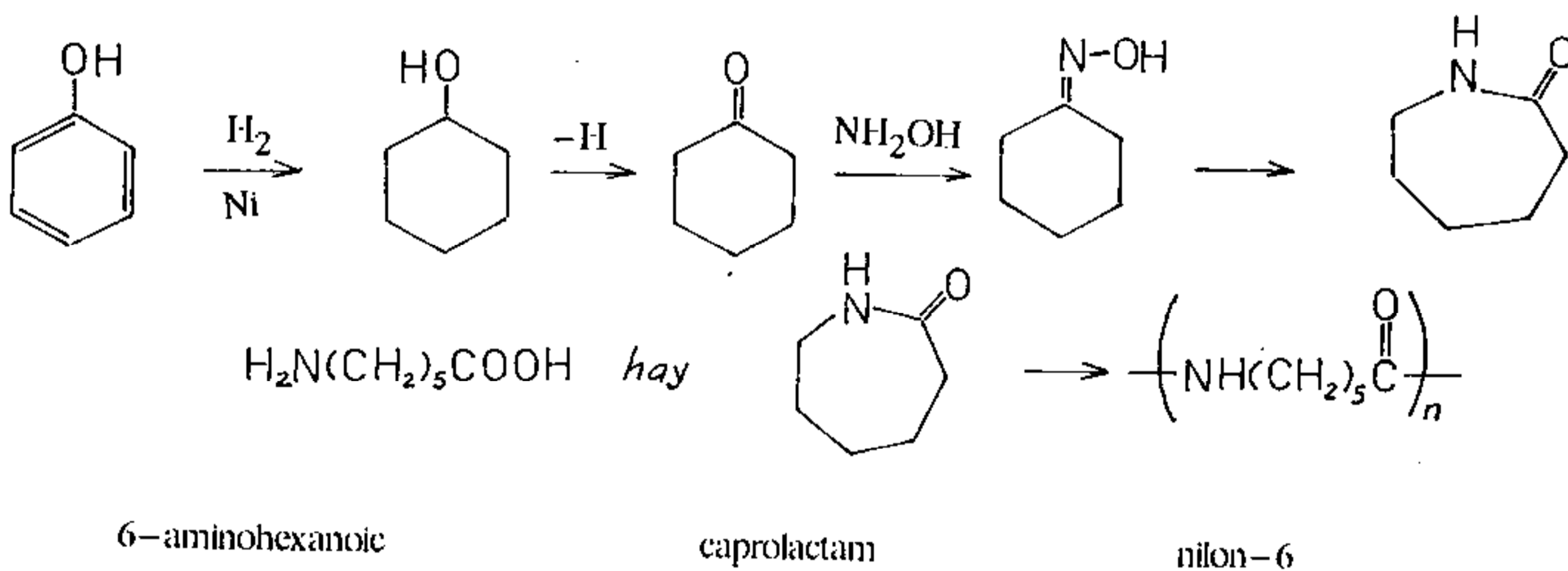
là dung dịch keo khuếch tán có độ nhớt cao nên còn gọi là dung dịch viscozơ, chảy qua khe nhỏ đi vào dung dịch axit sẽ tái tạo lại xenlulozơ ở dạng sợi gọi là sợi viscozơ.

Tơ viscozơ có tính chất tương tự bông nhưng có khối lượng phân tử thấp hơn và cấu trúc kém đều hòa hơn.

5. Tơ tổng hợp

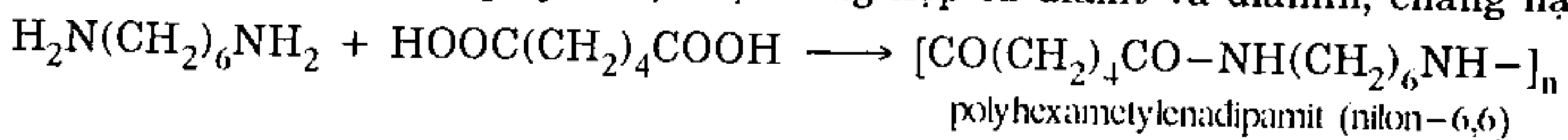
Polyme để tổng hợp tơ là polyme có khả năng hòa tan hay nóng chảy, có nhiệt độ mềm hóa rộng, có tính bền nhiệt trong giới hạn nhiệt độ rộng, không biến dạng và trở với dung môi, ánh sáng, xà phòng, dẫn nhiệt, không màu và không độc. Tính bền của tơ phụ thuộc chủ yếu vào khối lượng phân tử, khối lượng phân tử càng cao thì tơ càng bền. Tính bền của tơ cũng phụ thuộc vào tính phân cực của polyme, phân tử càng phân cực cao, tơ càng bền do tương tác và định hướng mạnh giữa các phân tử.

Tơ capron: là loại tơ polyamit, thường tổng hợp trong công nghiệp như sau:



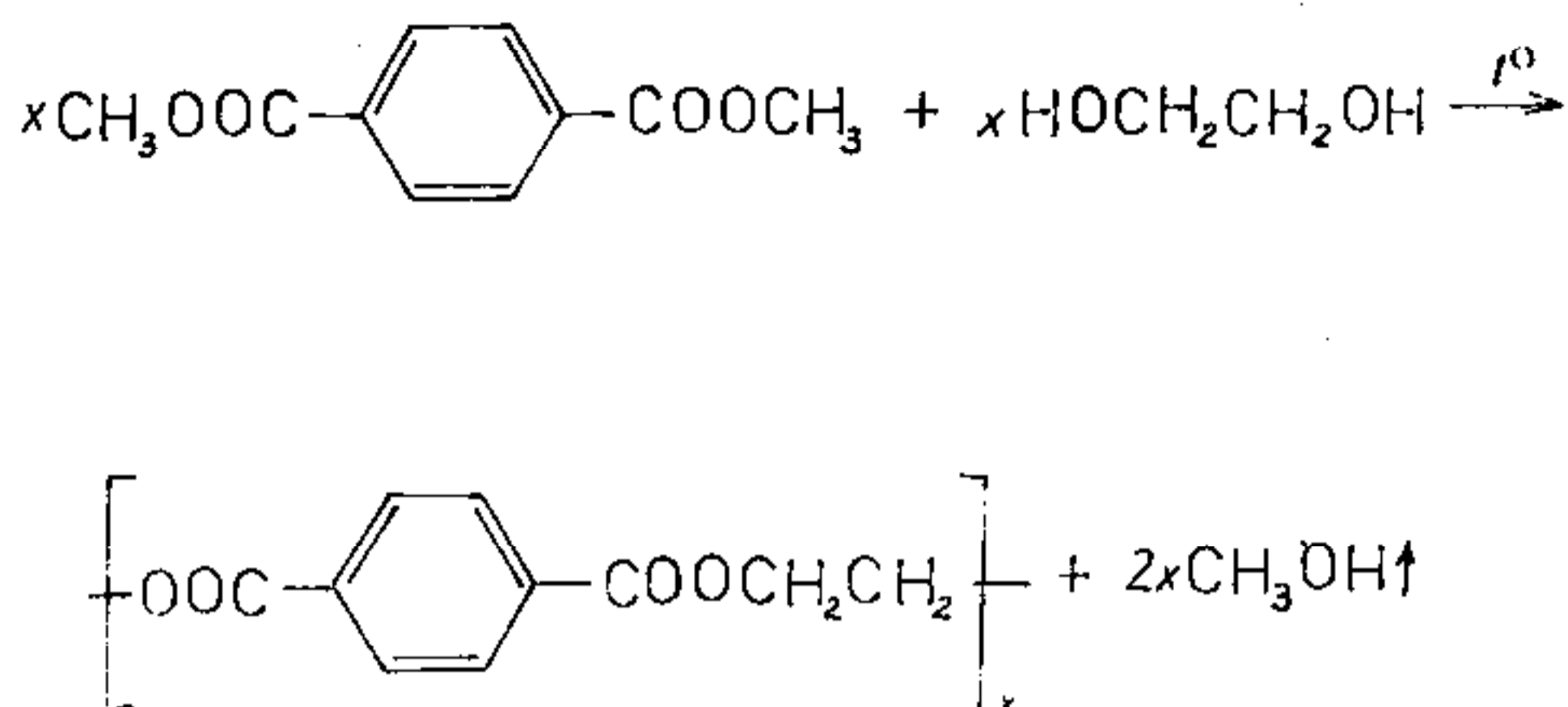
Phản ứng trùng hợp khi có hợp chất hoạt hóa nước ở 250°C trong khí quyển nitơ bằng phương pháp tuần hoàn hay liên tục. Tơ capron được tạo thành từ dung dịch hay từ trạng thái nóng chảy, có tính bền cao, cách điện cao, giữ được hình dạng khi gia công vật phẩm cũng như khi sử dụng.

Tơ nilon: cũng là loại tơ polyamit, được tổng hợp từ điaxit và điamin, chẳng hạn:



Tơ nilon có cấu trúc bền, không nhàu, mềm nhưng khả năng thấm nước kém hơn vải bông. Hiện nay chủ yếu dùng làm lưới đánh cá hay vải pha với các loại sợi khác.

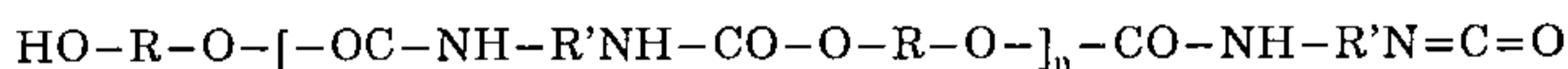
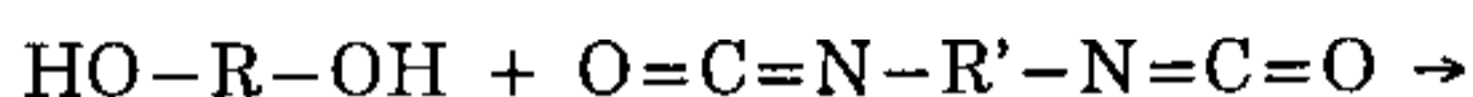
Tơ lapxan: thuộc loại sợi polyeste được tổng hợp từ điaxit hay dẫn xuất với diol. Chẳng hạn :



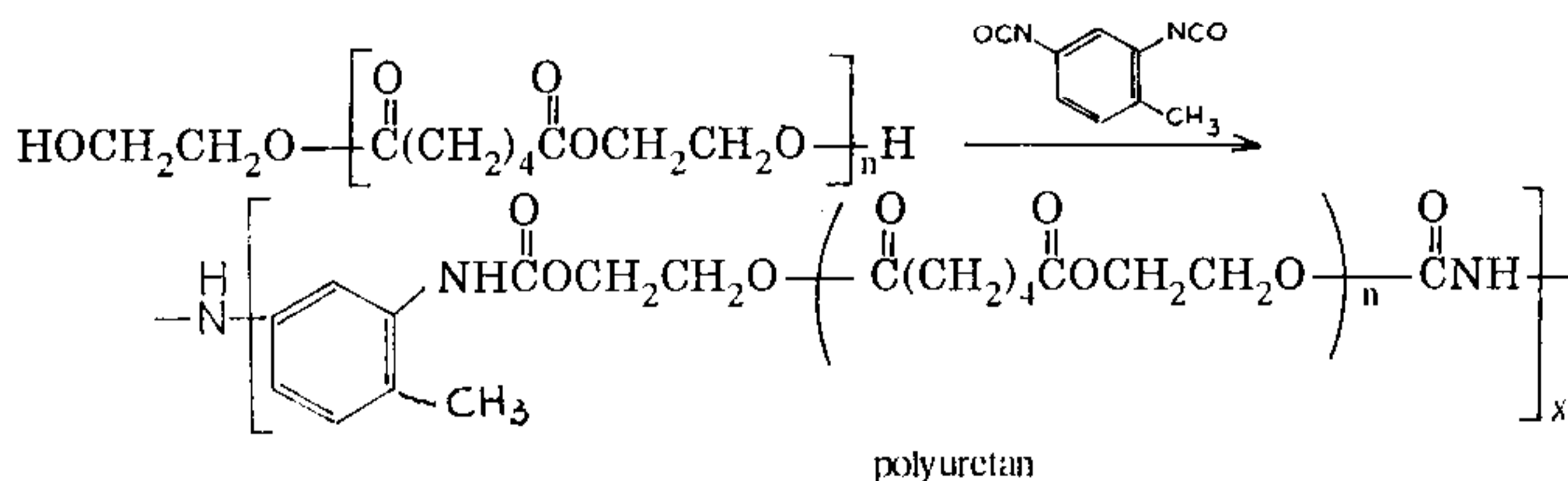
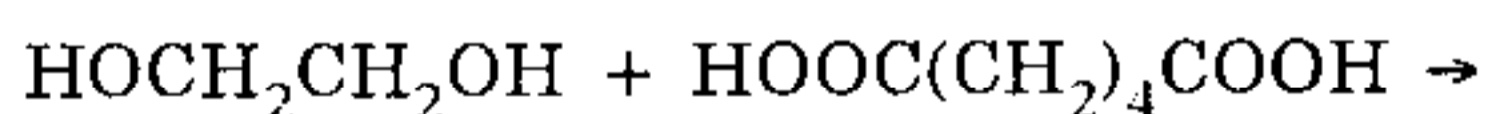
Phản ứng este hóa tiến hành ở 250°C , xúc tác axit, sau đó ngưng tụ dưới chân không. Tơ lapxan được kéo từ trạng thái nóng chảy.

Tơ lapxan có tính chất gần như len, bền với ánh sáng, giữ được hình dạng, giá thành rẻ hơn len gấp ba lần nhưng có nhược điểm là hay nhàu và không bền với môi trường kiềm.

Polyuretan được tổng hợp từ diol với diisoxyanat theo cơ chế trùng hợp phân bậc:



Polyme có nhóm uretan $\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}$ nên có tính phân cực rất cao, và độ bền nhiệt thấp, do đó, thường tổng hợp copolyme từ polyeste với diisoxyanat.



Polyme này có độ uốn dẻo lớn hơn, mặt khác, nếu dùng dư diisoxyanat sẽ tạo được sản phẩm polyme bọt hay polyme xốp do có CO_2 tạo thành khi thủy phân diisoxyanat.

17.17. NHỰA TRAO ĐỔI ION

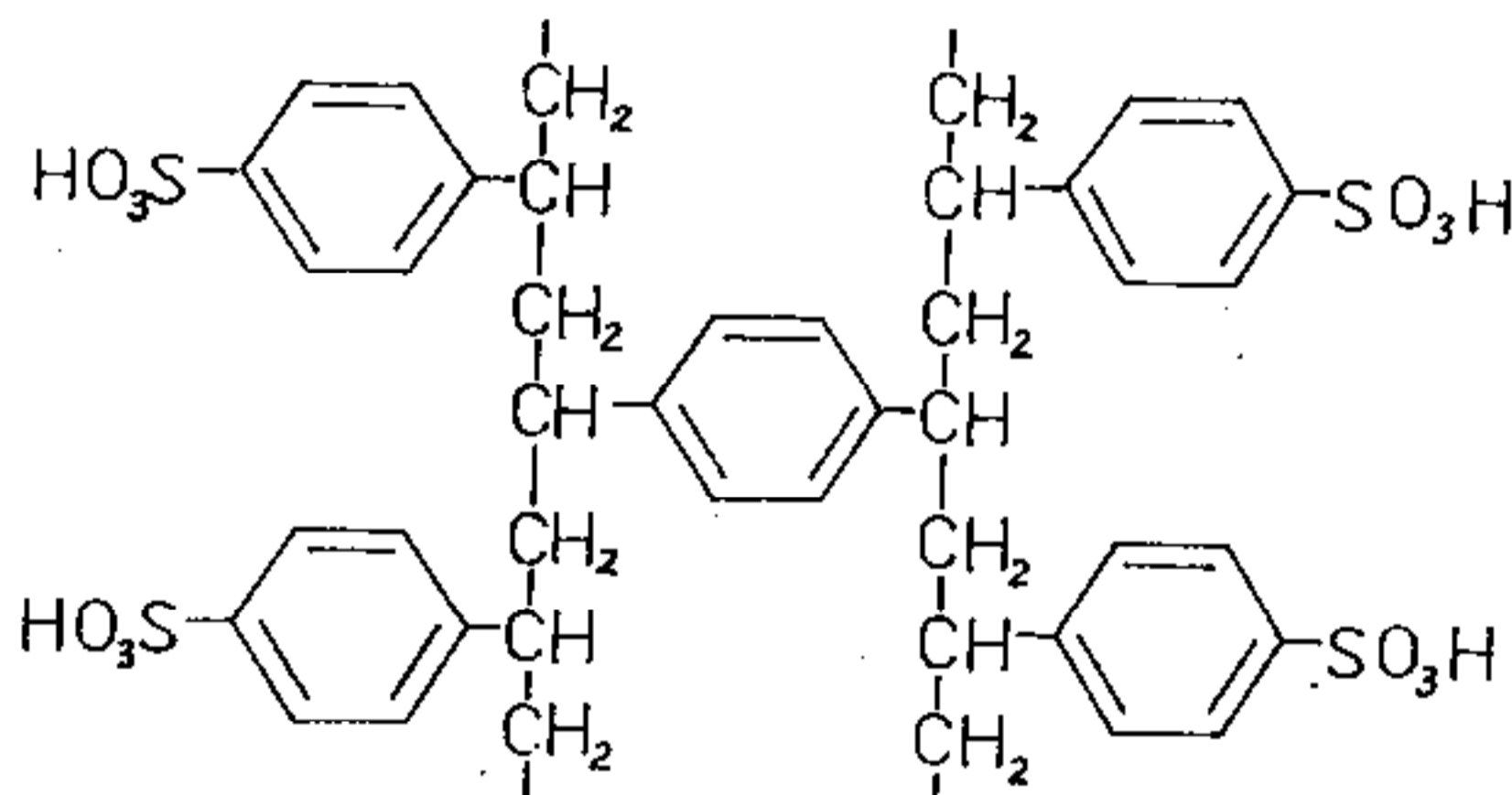
Nhựa trao đổi ion hay ionit polyme là những polyme vô định hình có cấu trúc không gian ba chiều chứa những nhóm ion có tính chất axit hay bazơ...

Đặc tính quan trọng nhất của nhựa trao đổi ion là không tan trong nước và dung môi khác, tuy có khả năng trương, do việc sử dụng nhựa trao đổi ion trên các cột tiếp xúc với dung môi trong thời gian rất lâu, mặt khác các ionit đòi hỏi không được thay đổi khối lượng, các tính chất hóa học và lý học trong vài chục năm.

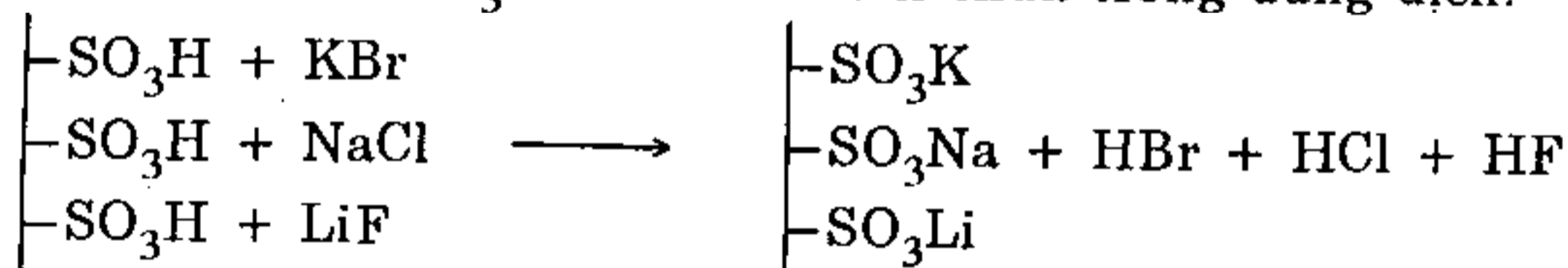
Tính không tan phụ thuộc vào cấu trúc mạng lưới không gian bằng cách tạo các liên kết cầu giữa các mạch polyme. Số lượng và chiều dài của các liên kết cầu có ảnh hưởng đến khả năng trao đổi ion, mạng lưới thưa hơn có khả năng trương hơn và tốc độ khuếch tán của ion sẽ lớn hơn các ionit có liên kết ngang dày hơn. Nên thay đổi mật độ của các liên kết cầu sẽ thay đổi được tính chất của nhựa mong muốn.

Các ionit được chia ra làm hai loại: cationit và anionit.

Nhựa cationit là loại nhựa có khả năng phân ly ra cation nhỏ, linh động (thường là H^+) có khả năng trao đổi với cation khác và anion polyme. Đa số các cationit là polyme axit đa chức chứa nhóm $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$, $-SH$, gốc của axit photphoric và arsenic:

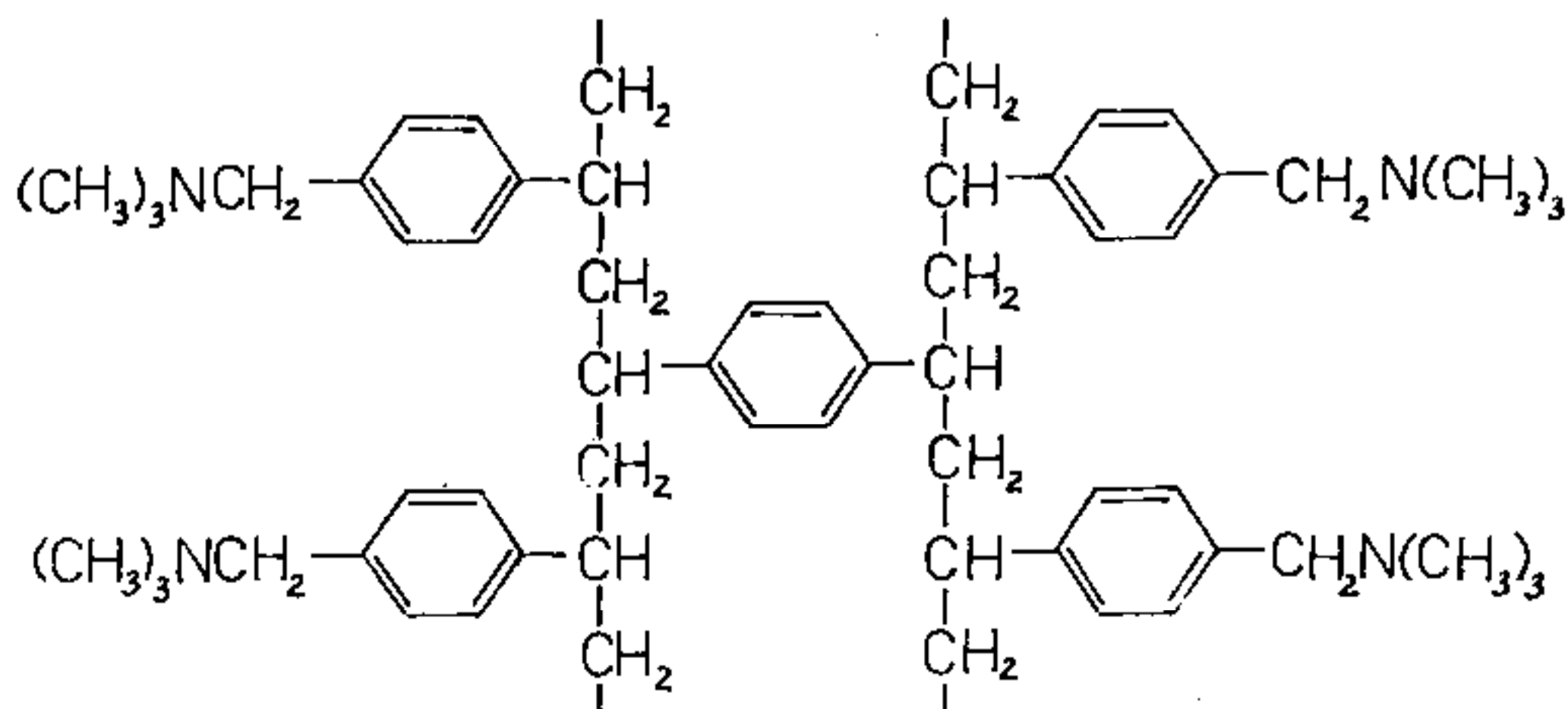


Nếu cho dung dịch nước đi qua các hạt cationit chứa nhóm SO_3H trên sẽ xảy ra sự trao đổi proton của nhóm SO_3H với các cation chứa trong dung dịch:



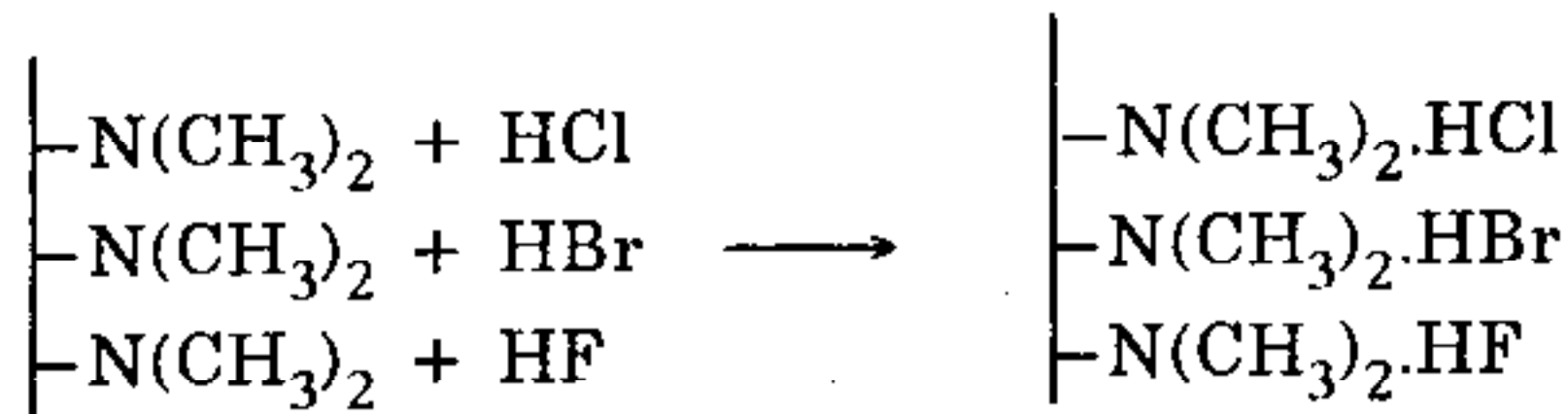
Các cationit có nhóm SO_3H là cationit mạnh hơn cationit có nhóm $COOH$.

Anionit phân ly ra anion nhỏ, dễ chuyển chỗ và cation polyme, là hợp chất cao phân tử không tan chứa các nhóm bazơ như $-NH_2$, $-NH_2OH$, $-NHR$, $-NR_2$, gốc kiềm sunfoni và photphoni bậc bốn, v.v...

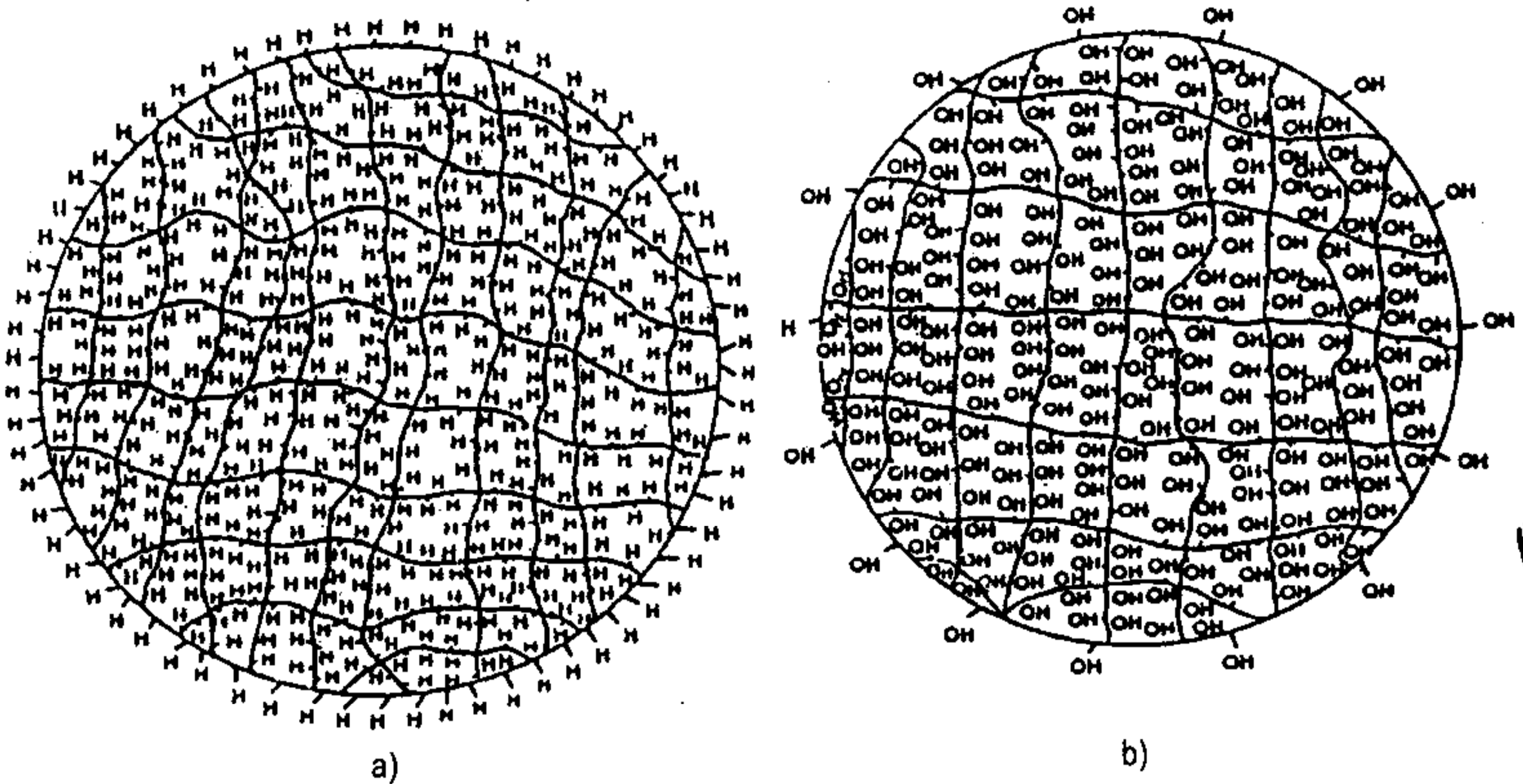


như các anionit chứa nhóm amin thơm là bazơ yếu hơn nhóm amin béo.

Nếu cho dung dịch chứa các axit đi qua anionit có nhóm $N(CH_3)_2$ sẽ thu được nước sạch cao:



Thường người ta sản xuất các ionit dưới dạng tiểu phân cầu bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương:



Hình 17.17. Tiểu phân ionit hình cầu: cationit (a); anionit (b).

Quá trình phản ứng ion trong dung dịch xảy ra nhanh, còn quá trình trao đổi ion là quá trình dị thể đi qua các giai đoạn khác nhau:

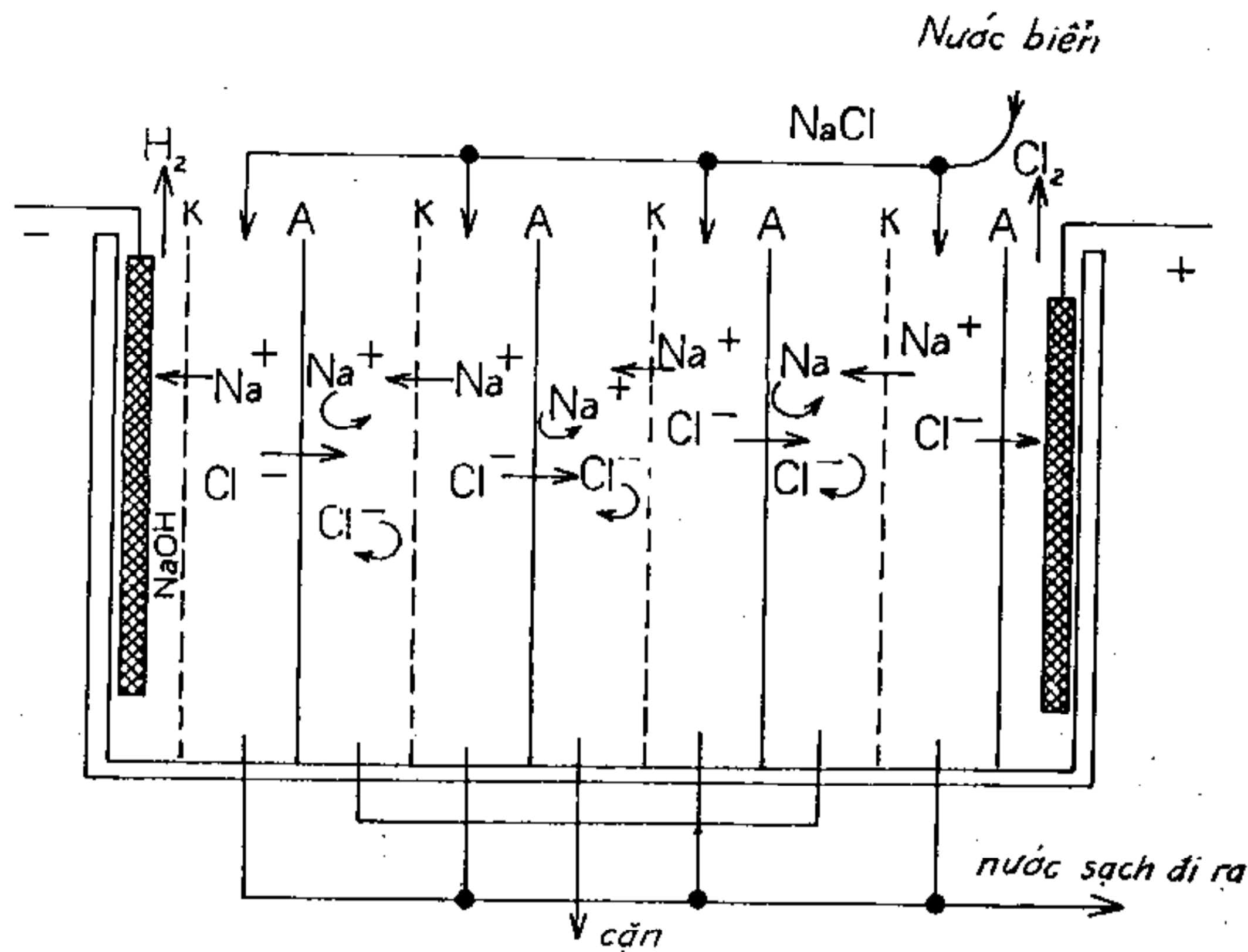
- chuyển ion tách ra khỏi dung dịch tới bề mặt ionit;
- chuyển ion này vào trong hạt ionit tới chỗ trao đổi;
- phản ứng hóa học trao đổi, nhận ion mới vào chỗ cũ của ionit;
- chuyển ion tách ra khỏi bề mặt hạt;
- chuyển ion này từ bề mặt hạt vào dung dịch.

Tốc độ của phản ứng trao đổi được xác định bằng tốc độ khuếch tán là tốc độ chậm nhất của trao đổi ion. Tốc độ phụ thuộc vào bản chất và nồng độ ion trong dung dịch, nhiệt độ và tốc độ chảy của dung dịch, đồng thời cũng phụ thuộc vào kích thước ionit. Chẳng hạn, ionit có độ xốp lớn, giống như chất dẻo bột hay hoạt tính, tốc độ khuếch tán có tính quyết định và không cần sự trương của ionit.

Ionit có thể tổng hợp dưới dạng ionit hỗn tạp, vừa chứa nhóm axit, vừa chứa nhóm bazơ.

Ionit có thể ở dạng màng, vải, ống, dây,... và cũng có ionit lỏng.

Các màng ionit là chất dẫn điện chọn lọc, chẳng hạn như điều chế nước không có muối, đặc biệt là điều chế nước từ nước biển như trên sơ đồ ở hình 17.18.



Hình 17.18. Sơ đồ lọc nước biển

Các polyme trao đổi ion được dùng trong sắc ký trao đổi ion và phân tích hóa học, tách các kim loại quý, tách ancaloit, tách các raxemat, tách và tinh chế các vitamin và kháng sinh...

Trong y học, các ionit dùng để tách ion canxi ra khỏi máu, chữa vết loét dạ dày, xác định pH của dịch dạ dày và tách các chất độc ra khỏi cơ thể, có những chất thuốc có tính chất axit và bazơ dùng ở dạng muối với ionit không có mùi và vị mà giữ được lâu trong cơ thể.

CHƯƠNG 18

PHƯƠNG PHÁP PHỔ TRONG HÓA HỮU CƠ

Hóa học hữu cơ hiện đại cần dùng các phương pháp phổ để nghiên cứu cấu trúc của các hợp chất hữu cơ, đặc biệt là các hợp chất mới. Thực tế, hóa hữu cơ có thể dùng tất cả các vùng phổ điện từ, từ tia Röntgen đến sóng radio vào việc nghiên cứu cấu trúc các hợp chất hữu cơ.

Sự áp dụng nhiều xạ tia Röntgen để xác định cấu trúc của hợp chất hữu cơ ở mạng lưới tinh thể, cũng như phương pháp nhiễu xạ electron và neutron, nhưng cho đến nay chưa được phổ biến sử dụng hàng ngày.

Ở đây chỉ đề cập đến những dạng phổ có áp dụng phổ biến hơn dựa trên những thay đổi thuận nghịch xảy ra trong nguyên tử hay phân tử ở trạng thái kích thích dưới tác dụng của các bức xạ điện từ.

18.1. PHỔ ĐIỆN TỪ

Bức xạ điện từ gồm nhiều loại bức xạ khác nhau có năng lượng xác định đặc trưng cho tính chất của sóng, chẳng hạn: tia vũ trụ, tia X, ánh sáng thấy, sóng vô tuyến, v.v...

Các bức xạ điện từ đều là sóng có tốc độ không đổi.

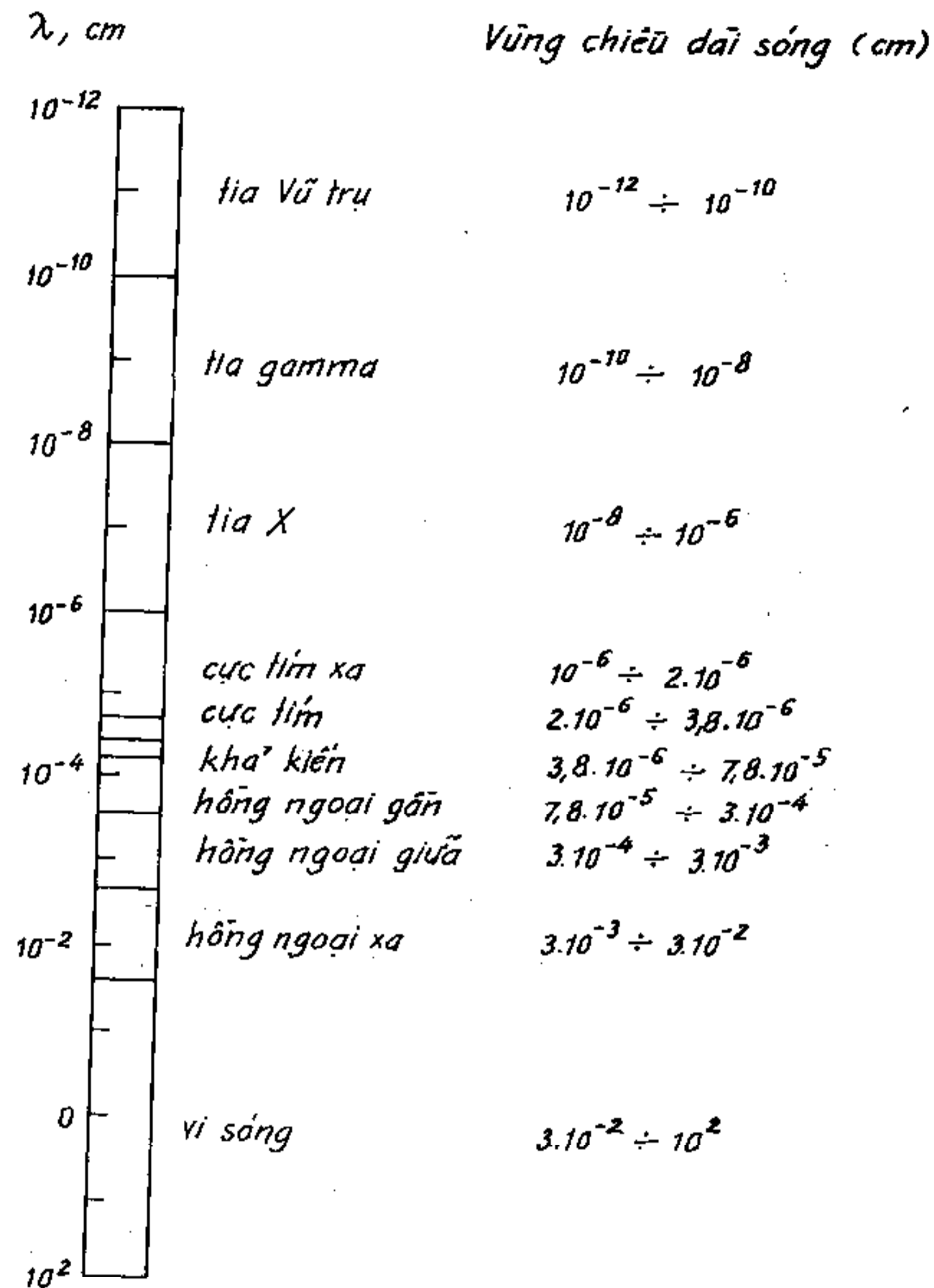
Sự phân chia các vùng dựa vào thực tế của các công cụ khác nhau có khả năng sinh ra và nhận các bức xạ điện từ trong các vùng khác nhau.

Các phân tử, và một phần phân tử đều luôn luôn chuyển động, gồm các pha chuyển động như chuyển động quay của các nguyên tử hay phân tử, chuyển động giao động của các liên kết và các electron hóa trị đều tuân theo định luật cơ bản của tự nhiên là lượng tử hóa. Các phân tử có thể tồn tại ở các trạng thái lượng tử khác nhau tương ứng với năng lượng cụ thể. Mỗi trạng thái đặc trưng bởi một hay nhiều số lượng tử.

Mỗi một hợp chất có thể hấp thụ năng lượng bức xạ trong các vùng khác nhau của phổ điện từ và có thể kích thích từ trạng thái cơ bản sang trạng thái có năng lượng cao hơn. Máy quang phổ là công cụ dùng để đo lượng bức xạ mà chất đã hấp thụ ở các chiều dài sóng khác nhau. Từ phổ của hợp chất, có thể tìm thấy những thông tin về cấu trúc của hợp chất.

Mối tương quan giữa chiều dài sóng và tần số sóng là:

$$\nu = c/\lambda$$



Hình 18.1. Các vùng phổ điện từ.

với λ = chiều dài sóng bằng cm, ν = tần số sóng bằng Hz, c = vận tốc ánh sáng ($2,998 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$)

Mối liên quan giữa năng lượng và tần số sóng là:

$$e = h.\nu$$

trong đó: e = năng lượng photon ánh sáng; h = hằng số Planck ($6,6242 \times 10^{-27} \text{ erg.s}$)
hay:

$$E = N.h.\nu$$

với E = năng lượng của một số Avogadro; N photon ($E = e \times 6,023 \times 10^{23}$).

Khi một hợp chất hấp thụ một bức xạ có chiều dài sóng xác định, một phân tử hấp thụ lấy một lượng năng lượng e và mỗi mol chất hấp thụ một lượng năng lượng E . Trong hóa hữu cơ, năng lượng truyền thống thường dùng là kcal/mol.

$$E \text{ (kcal/mol)} = \frac{2,857 \times 10^{-3}}{\lambda \text{ (cm)}}$$

Sự khác nhau về năng lượng của hai trạng thái lượng tử liên quan tới tần số ánh sáng bởi hằng số Planck:

$$\Delta E = h\nu$$

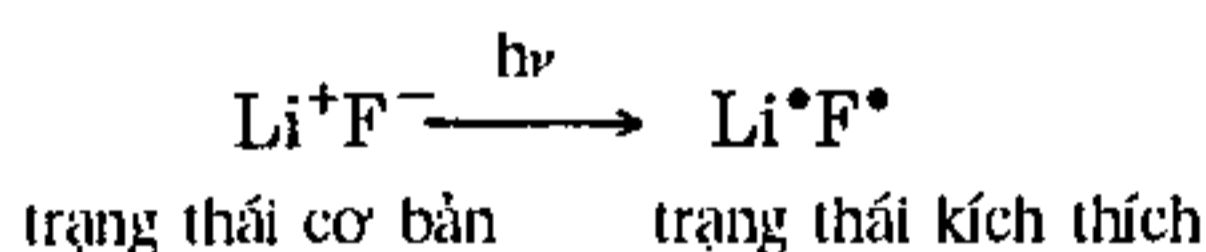
Quang phổ là quá trình thực nghiệm về năng lượng khác nhau giữa hai trạng thái của hệ được đo bằng tần số của ánh sáng tương ứng bị hấp thụ.

Sự khác nhau về năng lượng giữa hai trạng thái lượng tử phụ thuộc vào loại chuyển động. Độ dài sóng của ánh sáng gây ra sự chuyển mức khác nhau cho từng loại chuyển động khác nhau. Mỗi loại chuyển động tương ứng với sự hấp thụ của ánh sáng trong các phần khác nhau của phổ điện từ.

18.2. QUANG PHỔ ELECTRON

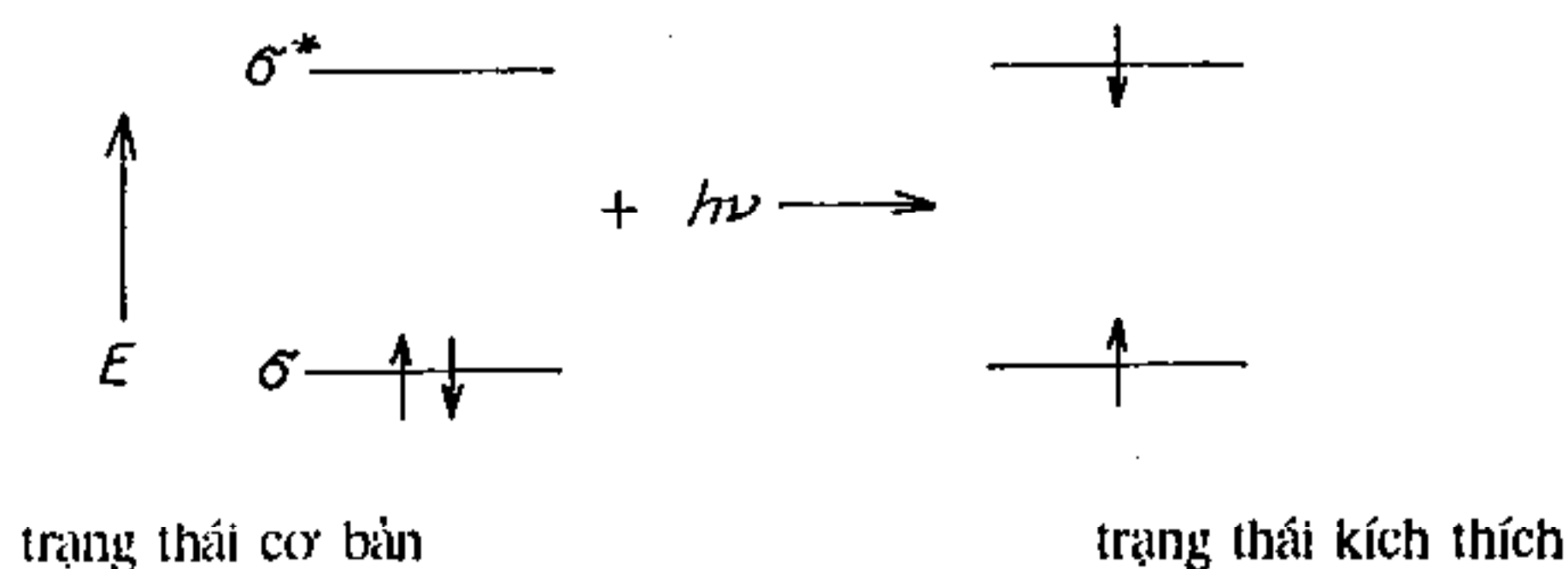
Một phân tử có thể hấp thụ các lượng tử của bức xạ vi sóng (gần 1 cal/mol) và thay đổi từ trạng thái dao động này sang trạng thái dao động khác. Sự thay đổi năng lượng dao động liên quan tới lượng tử ánh sáng trong vùng hồng ngoại của phổ (gần 3–10 kcal/mol), còn sự thay đổi năng lượng electron của phân tử liên quan tới ánh sáng trong vùng khả kiến (gần 40–70 kcal/mol) hay vùng tử ngoại (ở gần 70–300 kcal/mol).

Năng lượng thích hợp cho sự chuyển electron là biên độ của độ bền của liên kết vì electron đều là electron hóa trị. Năng lượng của lượng tử ánh sáng trong vùng này của phổ điện từ cần phải đủ kích thích electron từ trạng thái liên kết sang trạng thái phản liên kết. Trái với trạng thái cơ bản, trạng thái kích thích electron thường khó biểu diễn bằng các ký hiệu cộng hưởng. Chẳng hạn một phân tử hai nguyên tử, như trạng thái kích thích của LiF có thể mô tả bằng quá trình:



Sự hấp thụ photon liên quan tới sự thay đổi tỷ trọng electron từ flo tới liti và trạng thái kích thích của hai nguyên tử giống nhau.

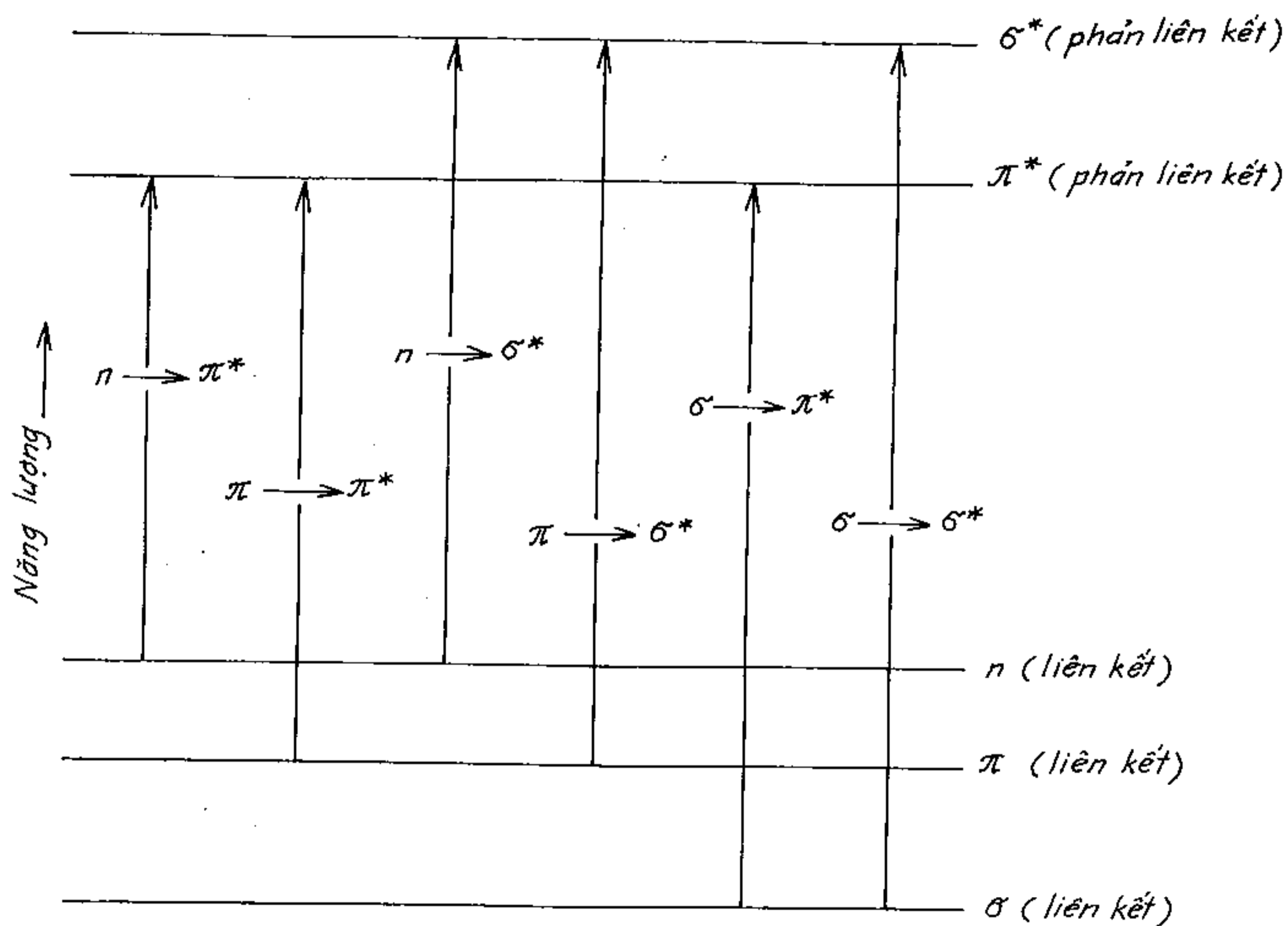
Trạng thái kích thích của phân tử đa nguyên tử không có thể mô tả đơn giản như vậy. Ở đây có thể áp dụng quan niệm obitan phân tử. Chẳng hạn, trạng thái electron của metan bao hàm sự kích thích của electron từ obitan phân tử liên kết σ , tới obitan phân tử phản liên kết σ^* .



Orbitan phân tử liên kết của metan, cũng như của ankan nói chung, có năng lượng tương đối thấp. Sự kích thích các electron này đòi hỏi ánh sáng có năng lượng cao với

chiều dài sóng khoảng 150 nm (1500Å). Ánh sáng trong vùng này bị hấp thụ mạnh bởi oxi trong không khí và sự đo phổ của những hợp chất này đòi hỏi phải có dụng cụ đặc biệt trong đó phải loại trừ không khí. Vùng phổ ánh sáng này gọi là vùng tử ngoại chân không và không quan trọng trong nghiên cứu hợp chất hữu cơ.

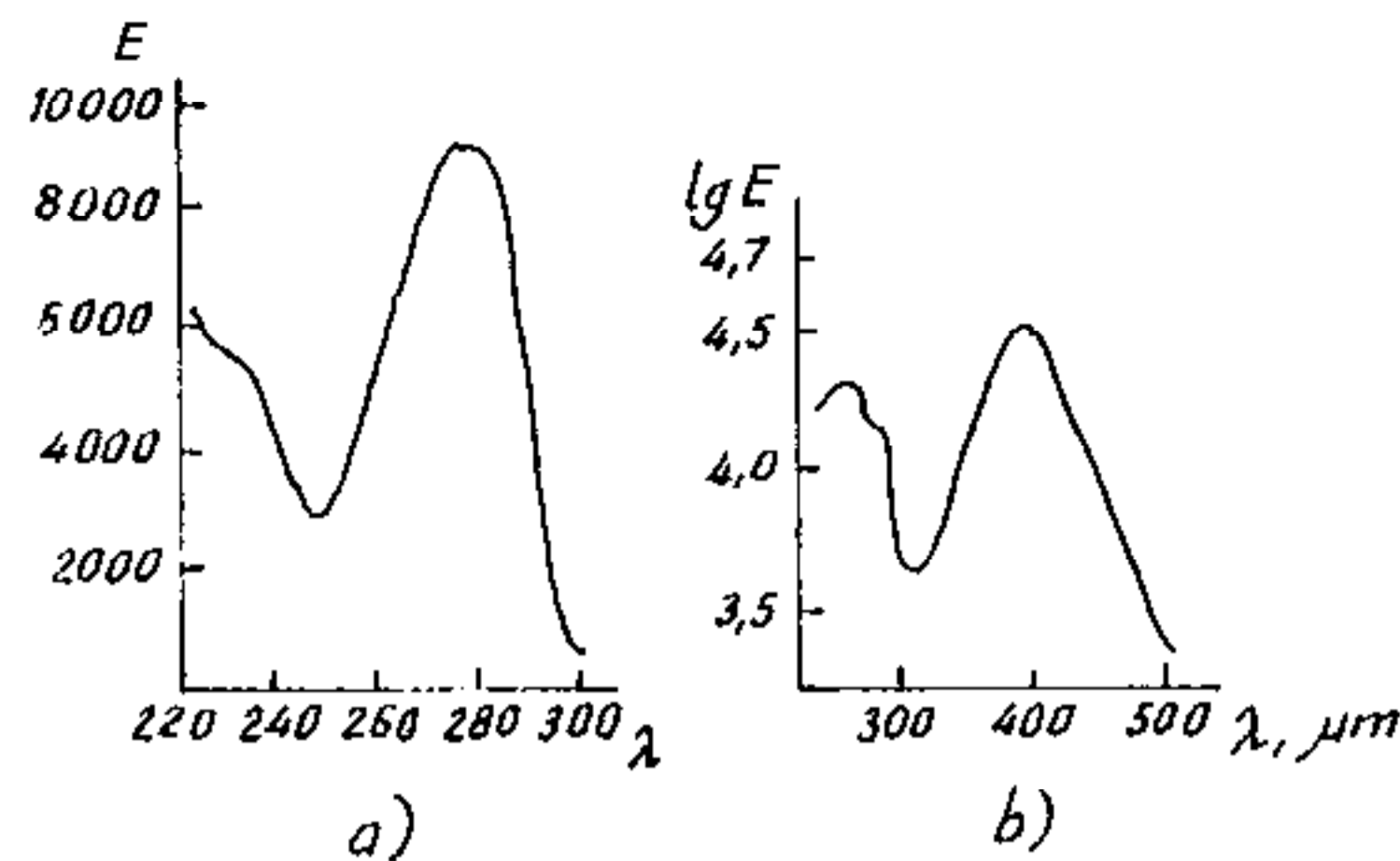
Chiều dài sóng của ánh sáng khoảng 200 nm không bị hấp thụ bởi không khí và đó là vùng quan trọng của nhà hóa học hữu cơ. Vùng 200–400 nm gọi là vùng tử ngoại, còn vùng phổ với chiều dài sóng từ 400 nm (ánh sáng tím) đến 750 nm (ánh sáng đỏ) gọi là vùng ánh sáng thấy hay khả kiến. Năng lượng này không đủ để kích thích các liên kết σ nhưng nằm trong vùng năng lượng của electron π , đặc biệt là electron π hệ liên hợp. Phổ electron trong vùng khả kiến là phổ quan trọng cho hệ liên hợp và các hợp chất này có màu. Sự kích thích electron nói chung là sự chuyển electron tới orbital có số nút tăng hơn, electron có nút nhiều hơn có năng lượng cao hơn trong hàm số sóng.



Hình 18.2. Năng lượng chuyển mức của các loại electron.

Sự hấp thụ năng lượng của ánh sáng khả kiến và tử ngoại gây ra sự chuyển electron từ trạng thái cơ bản E_1 sang trạng thái kích thích E_2 kèm theo sự thay đổi năng lượng dao động và quay của phân tử mà thường không có thể phân tích được trên cực hấp thụ nên các phổ liên quan tới sự kích thích electron đều rộng hơn.

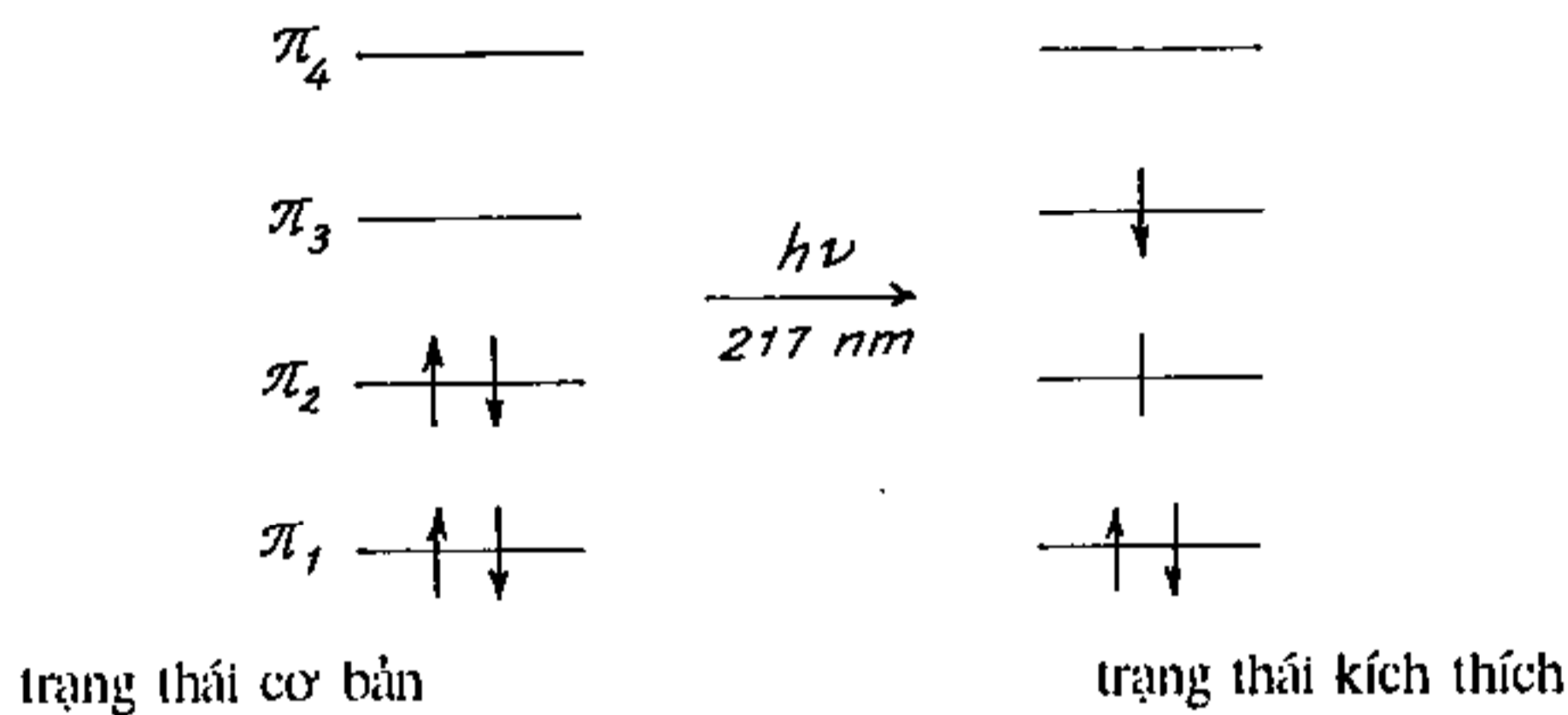
Chẳng hạn như phổ UV của cofein (a) và andehit propionic (b) trong dung dịch rượu (hình 18.3).



Hình 18.3. Phổ đồ electron của cafein (a) và andehit propionic (b).

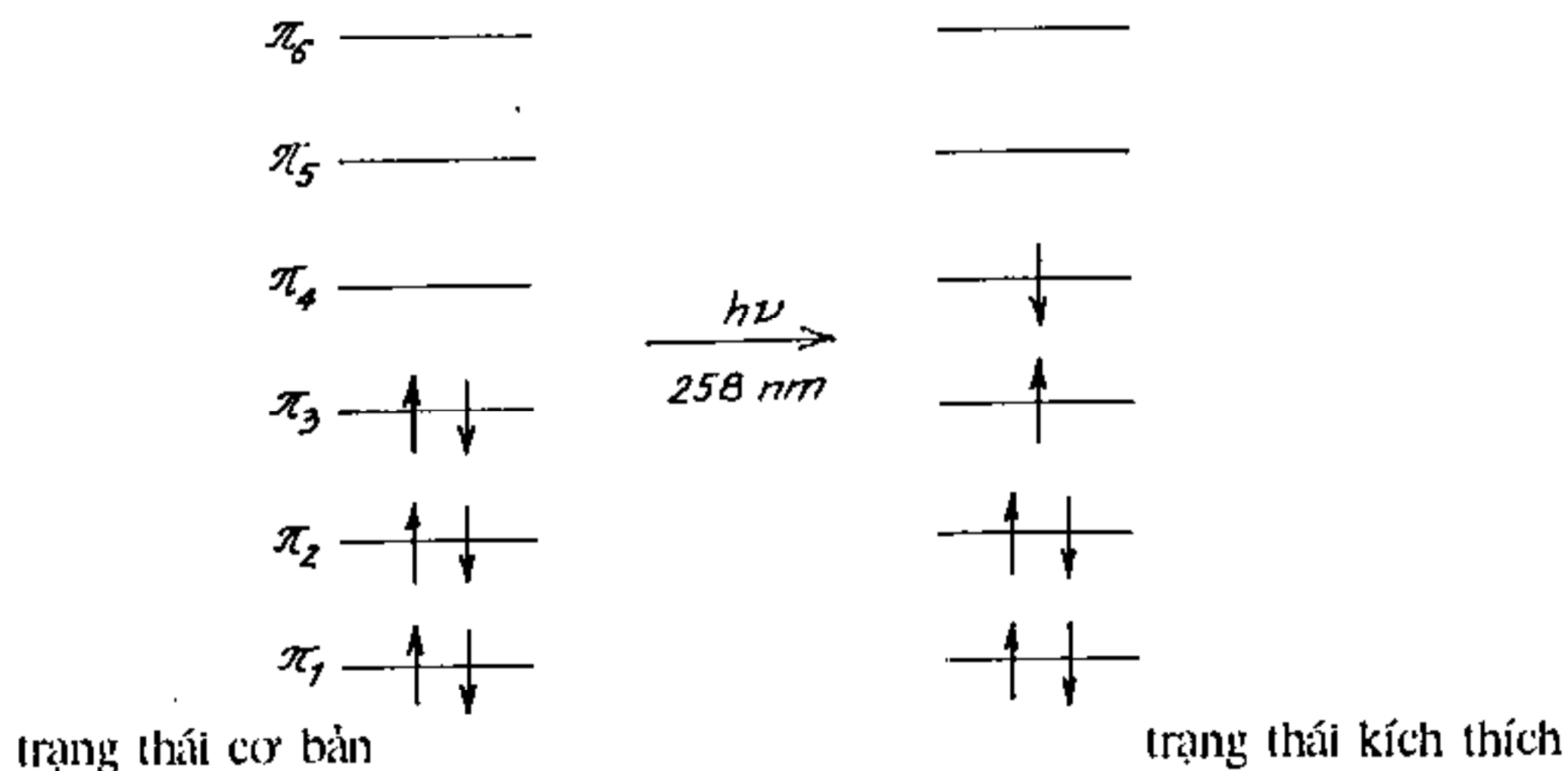
18.2.1. Sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$

Sự hấp thụ ánh sáng gây ra sự kích thích của electron từ obitan phân tử π liên kết tới obitan phân tử phản liên kết π^* là sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$. Chẳng hạn, 1,3-butadien có dải hấp thụ ở 217 nm (thường viết λ_{\max} là 217 nm) do sự kích thích electron từ π_2 tới π_3 do kích thích electron từ obitan π_2 có một nút tới obitan π_3 có hai nút.



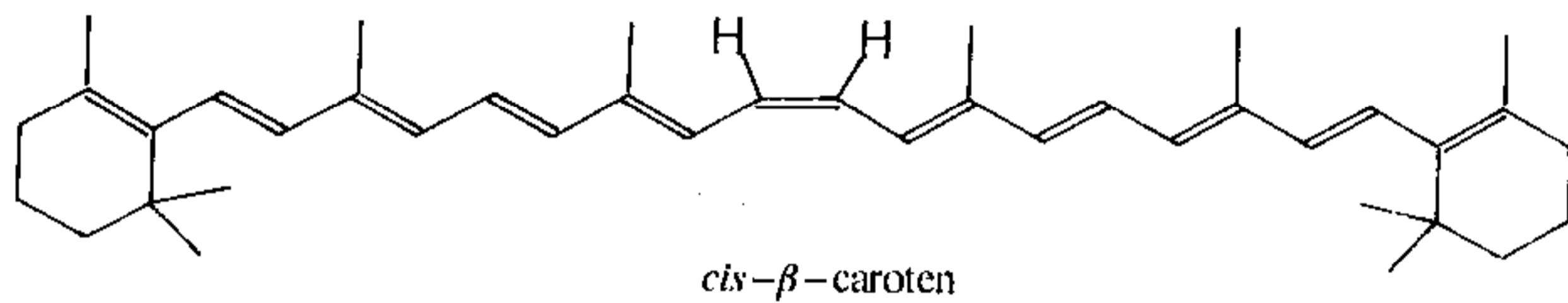
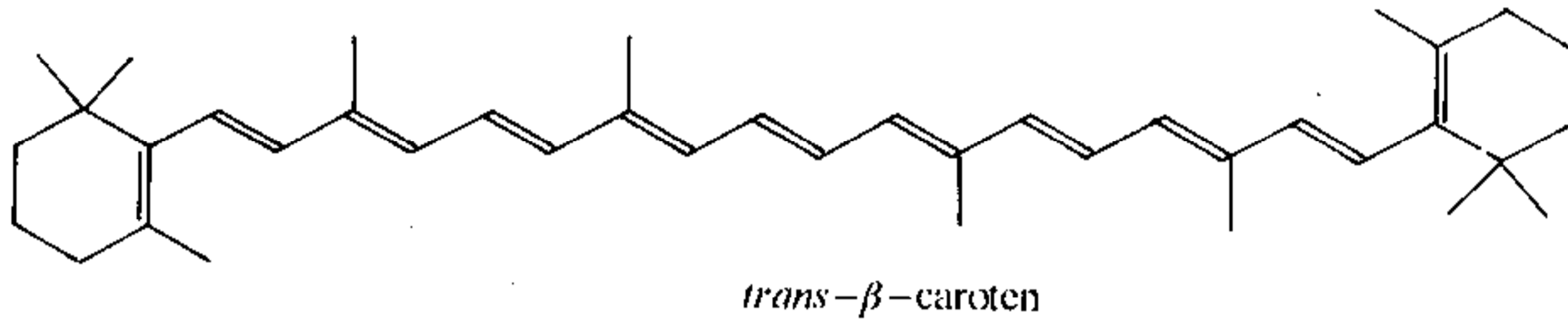
Hình 18.4. Trạng thái kích thích electron của 1,3-butadien

1,3,5-Hexatrien hấp thụ ở $\lambda_{\max} = 258$ nm. Năng lượng thấp hơn này kích thích electron từ π_3 , obitan π bị chiếm cao nhất của hexatrien, có hai nút, tới π_4 có ba nút. Mạch liên hợp càng dài thì chiều dài sóng của dải hấp thụ càng dài. Chẳng hạn năng lượng thấp nhất của chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ của 1,3,5,7-octatetraen ở sóng dài 304 nm, trong khi đó etylen hấp thụ ở vùng cực tím chân không ở 175 nm.



Hình 18.5. Sự kích thích electron của 1,3,5-hexatrien

Hidrocarbon liên hợp cao như *trans*-caroten, có 11 liên kết đôi liên hợp, có hai dải hấp thụ dài và mạnh trong dung dịch ankan ở 483 nm và 453 nm. Sự hấp thụ này trong vùng phổ khả kiến tương ứng với ánh sáng xanh tới xanh-xanh lá cây. Ánh sáng của màu bị hấp thụ bởi β -caroten có màu vàng tới da cam. *cis*- β -Caroten cũng có hai pic hấp thụ cùng chiều dài sóng nhưng cường độ yếu hơn vì trong *cis*- β -caroten có hai nhóm ở cùng phía với nối đôi nên có ảnh hưởng lập thể với nhau:

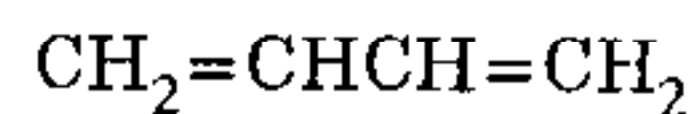


Bảng 18.1. Phổ electron của một số phân tử

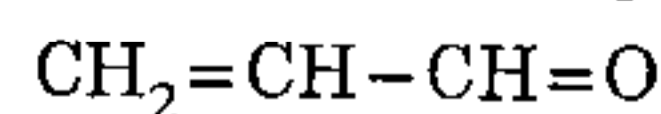
Hợp chất	Số nối đôi	λ_{\max} , Å	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$	Màu
etylen	1	1620	10	trong tương khí
butadien	2	2170	20	không màu
hexatrien	3	2580	35	" "
decatetraen	4	3100	42	" "
vitamin A	5	3280		" "
tetradecaenaen	6	3600	70	" "
α -caroten	10	4450	143	vàng

Sự tăng chiều dài hệ liên hợp, sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ đi về phía sóng dài hơn gọi là sự chuyển dịch batocrom, và khi sự chuyển dịch này đi vào vùng ánh sáng khả kiến thì vật có màu. Khi trong phân tử có các nhóm có cặp electron tham gia vào hệ liên hợp gây ra sự chuyển dịch batocrom gọi là những nhóm auxocrom như NH_2 , NR , OH , OR , SH , SR .

Các andehit hay xeton α , β -chứa no có sự hấp thụ cường độ cao từ sự chuyển electron từ π_2 tới π_3 . Sự chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ có cùng chiều dài sóng tương tự như dien:



$$\lambda_{\max} = 217 \text{ nm}$$



$$\lambda_{\max} = 218 \text{ nm}$$

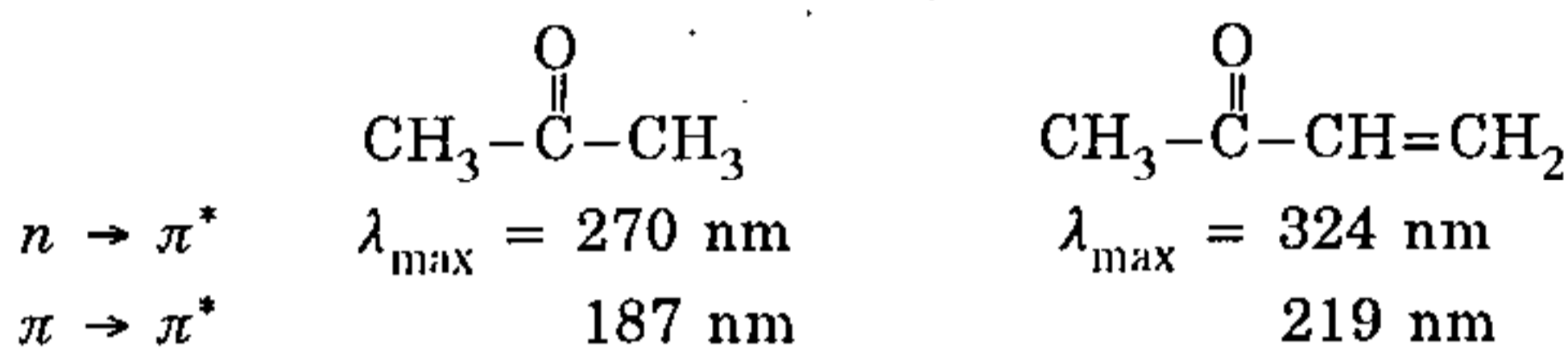
Cũng như các dien, chiều dài sóng hấp thụ của cacbonyl chứa no tăng khi tăng độ dài liên hợp.

Andehit	λ_{\max}	Andehit	λ_{\max}
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	220	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCHO}$	270
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{CHO}$	312	$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4\text{CHO}$	343
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_5\text{CHO}$	370	$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_6\text{CHO}$	393
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_7\text{CHO}$	415		

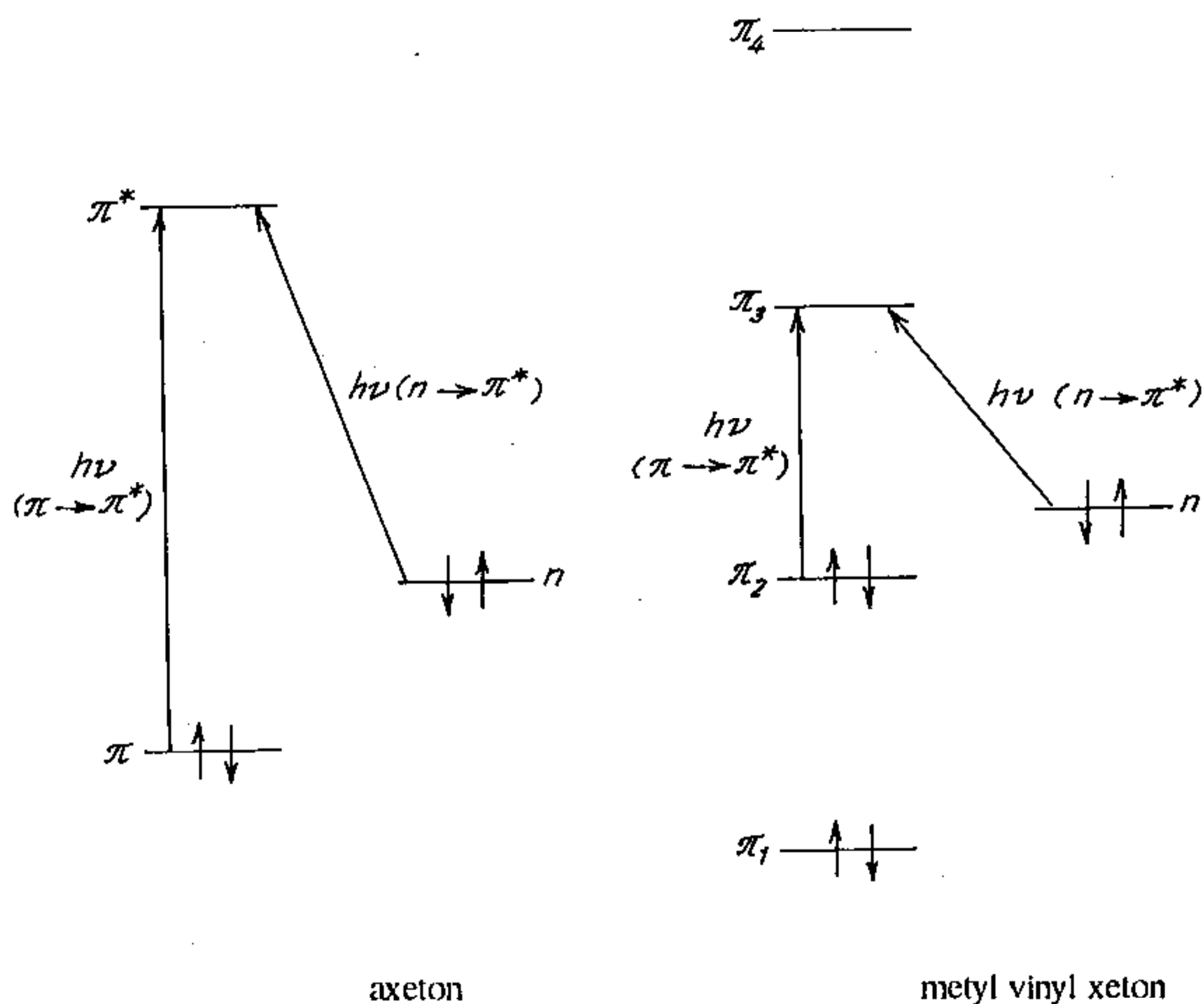
Sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ đặc trưng bằng cường độ mạnh, hệ số tắt thường lớn hơn 1000 và trong dung môi phân cực, sự hấp thụ chuyển về phía sóng dài hơn.

18.2.2. Sự chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$

Nhóm cacbonyl còn có sự hấp thụ đặc trưng khác liên quan tới cặp electron n của oxi. Các electron này cũng chỉ là của nguyên tử đơn giản, không bị giữ chặt như electron σ nên vẫn có thể kích thích tới obitan phân tử π^* . Quá trình này gọi là sự chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ và thường tìm thấy ở chiều dài sóng dài.



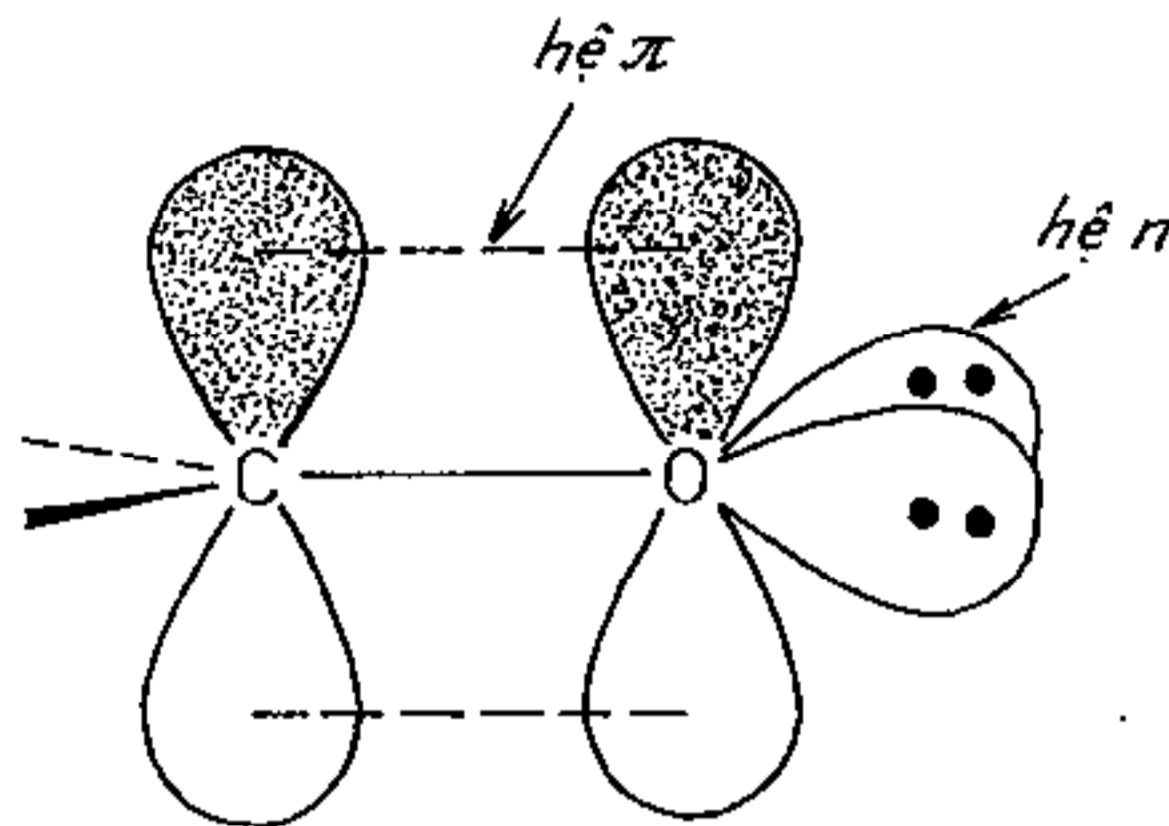
Hệ π của metyl vinyl xeton dài hơn axeton và cần năng lượng thấp hơn để kích thích, có thể so sánh trên giản đồ sau:



Hình 18.6. So sánh sự chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ và $\pi \rightarrow \pi^*$ của hai xeton.

Sự khác nhau đó cho thấy, hệ π của hệ liên hợp nối đôi của metyl vinyl xeton mạnh hơn trong axeton nên cả hai trạng thái chuyển $n \rightarrow \pi^*$ và $\pi \rightarrow \pi^*$ của metyl vinyl xeton đều ở sóng dài hơn (hay năng lượng thấp hơn).

Một đặc tính quan trọng của sự chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ là cặp electron n ở trong một vùng không gian khác với không gian của hệ π , trạng thái chuyển $n \rightarrow \pi^*$ đòi hỏi năng lượng thấp hơn (sóng dài hơn) là sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$.



Hình 18.7. Hệ π và n của nhóm cacbonyl.

Lượng tử ánh sáng chuyển $n \rightarrow \pi^*$ gặp được nhiều phân tử trước khi bị hấp thụ hơn là trường hợp chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$. Sự khác nhau đã tìm thấy bằng thực nghiệm về sự khác nhau về cường độ của phổ hấp thụ, sự hấp thụ $n \rightarrow \pi^*$ nói chung mạnh hơn (sự hấp thụ mạnh) sự hấp thụ $\pi \rightarrow \pi^*$ nhiều (sự hấp thụ yếu). Sự khác nhau về cường độ khoảng ba bậc về biên độ.

Cường độ này được xác định bằng hệ số tắt ϵ . Lượng ánh sáng hấp thụ phụ thuộc vào hệ số tắt và số phân tử trên đường đi của ánh sáng. Số phân tử phụ thuộc vào dung dịch và độ dài đường đi x của bình đo hấp thụ. Lượng ánh sáng mà đi qua dung dịch theo định luật Beer :

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

trong đó: I_0 là cường độ của ánh sáng, trước khi đi vào bình đo, I là cường độ ánh sáng hấp thụ ở bình đo, c là nồng độ mol/l và d là chiều dài của đường đi bằng cm.

Ví dụ, phổ cực tím của hai nồng độ của oxit mesityl $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$ của bình đo 1 cm tìm thấy sự hấp thụ $\pi \rightarrow \pi^*$ trong dung dịch rất loãng là 235 nm và tìm được hệ số tắt là:

$$\epsilon = \frac{\log I_0/I}{c \cdot d} = \frac{1,18}{(9,37 \times 10^{-5})(1)} = 12.600 \text{ l/mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

còn trong dung dịch loãng thì sự hấp thụ $n \rightarrow \pi^*$ yếu hơn chỉ đến mức có thể nhận thấy được.

Nồng độ dung dịch đặc hơn cho sự hấp thụ lớn hơn với sự chuyển mức là 326nm thì ϵ :

$$\epsilon = \frac{\log I_0/I}{c.d} = \frac{0,47}{(9,37 \times 10^{-3})(1)} = 50$$

Nồng độ càng cao thì sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ hấp thụ ánh sáng hoàn toàn hơn ở sóng dài hơn. Tỷ lệ của hai hệ số tắt $12.600/50 = 252$ đặc trưng cho hợp chất cacbonyl chưa no. Nói chung, sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ có ϵ khoảng 10^4 , còn sự chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ có ϵ khoảng 10–100.

Các nhóm ankyl cũng làm ảnh hưởng tới sự chuyển mức, chẳng hạn nhóm metyl làm tăng chiều dài sóng của cực hấp thụ lên khoảng 3–7 nm.

	λ_{\max}		λ_{\max}
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	219
$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	220	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	224
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	223,5	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	235
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	226		
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	227		

Bảng 18.2. Sự chuyển mức electron của một số hợp chất hữu cơ

Hợp chất	Mức chuyển	λ_{\max} , Å	ϵ_{\max}	Dung môi
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$n \rightarrow \pi^*$	2800	15	xyclohexan
	$\pi \rightarrow \pi^*$	1900	1100	
	$n \rightarrow \sigma^*$	1560	mạnh	
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	1620	10000	tương khí
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	2170	20900	hexan
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$	$\pi \rightarrow \pi^*$	2270	22500	hexan
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	1850	20000	rượu
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	1865	450	xyclohexan
$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	$\pi \rightarrow \pi^*$	2190	3600	
	$n \rightarrow \pi^*$	3240	24	rượu
CH_4	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	1219	mạnh	tương khí
CH_3CH_3	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	1350	mạnh	tương khí
CH_3-Cl	$n \rightarrow \sigma^*$	1725	yếu	tương khí
CH_3-Br	$n \rightarrow \sigma^*$	2040	200	tương khí
CH_3-I	$n \rightarrow \sigma^*$	2575	365	pentan
CH_3-OH	$n \rightarrow \sigma^*$	1835	150	tương khí
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	$n \rightarrow \sigma^*$	1838	2520	tương khí
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$n \rightarrow \sigma^*$	2273	900	tương khí

Sự tăng chiều dài sóng là do hiệu ứng tương tác của các obitan σ của gốc ankyl thế với hệ π gọi là hiệu ứng siêu liên hợp H . Hiệu ứng này nhỏ hơn hiệu ứng liên hợp. Chẳng hạn hiệu ứng của nhóm metyl chỉ bằng 10% hiệu ứng liên hợp của nhóm vinyl thế.

Các nhóm cacbonyl của axit cacboxylic và dẫn xuất khác với xeton. Axit ankanoic có dải hấp thụ cường độ yếu ở khoảng 200–210 nm, anhidrit ở sóng dài hơn, còn clorua axit còn dài hơn ở khoảng 235 nm.

Ancol và ete không có hệ liên hợp, trong suốt trong vùng tử ngoại và khả kiến. Etanol và ete là dung môi chung cho phổ tử ngoại.

Các sunfua có cực hấp thụ mạnh ở 210 và cực yếu ở 230 nm. Sự hấp thụ liên quan tới sự chuyển mức cặp electron n của S tới obitan $3d$.

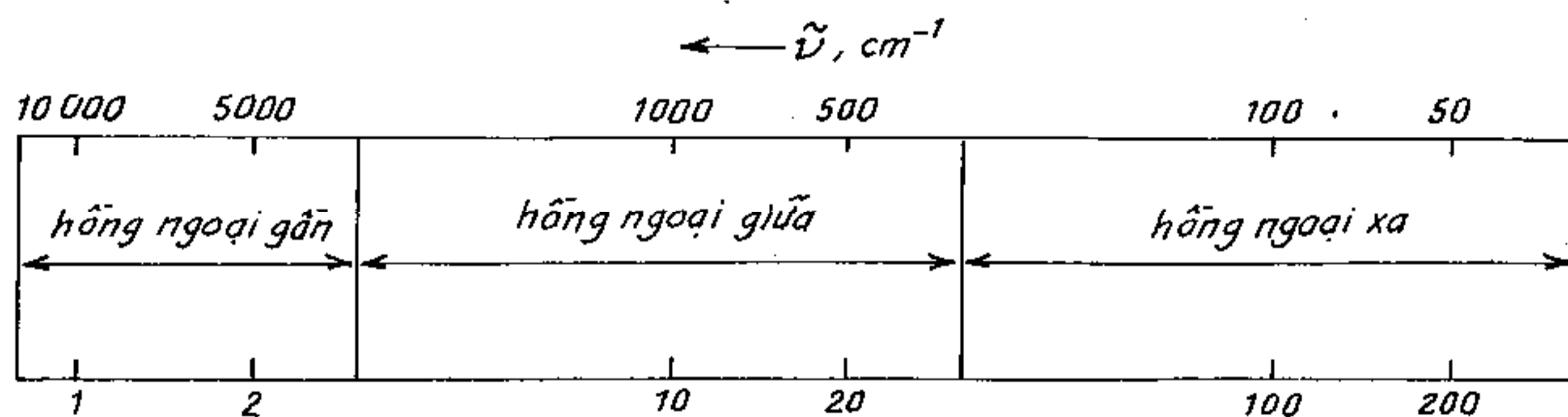
Các axetylen hấp thụ ở vùng cực tím chân không. Các nối ba liên hợp có sự hấp thụ ở vùng cực tím khi có liên hợp π . Nhóm $C\equiv N$ hấp thụ ở sóng ngắn gần 160 nm. Các ankyl florua và clorua không có sự hấp thụ trong vùng cực tím. Song các ankyl bromua và iodua có λ_{\max} ở vùng 250–260 nm. Sự hấp thụ này được quy cho sự chuyển mức của cặp electron n tới obitan phản liên kết σ^* . Liên kết brom–cacbon và iot–cacbon đủ yếu nên obitan σ^* có năng lượng thấp cần cho sự chuyển năng lượng trong vùng cực tím.

18.3. PHỔ HỒNG NGOẠI (IR)

Vùng phổ hồng ngoại có chiều dài sóng biểu thị bằng micron (μ) với $10^4 \mu = 1 \text{ cm}$ và bằng số sóng $\tilde{\nu}$ là số sóng trên cm nên có đơn vị là cm^{-1}

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda$$

Vùng phổ hồng ngoại gồm có ba phần: hồng ngoại gần ($\lambda = 0,78 - 3,0 \mu$, $\nu = 12.820 \div 3333 \text{ cm}^{-1}$), hồng ngoại giữa ($\lambda = 3 \div 30 \mu$, $\nu = 3333 \div 333 \text{ cm}^{-1}$) và hồng ngoại xa ($\lambda = 30 \div 300 \mu$, $\nu = 333 \div 33 \text{ cm}^{-1}$). Vùng hồng ngoại gần tương ứng với năng lượng 37 – 10 kcal/mol, có một số hợp chất hữu cơ hấp thụ ở vùng này, vùng hồng ngoại giữa có $E = 10 - 1 \text{ kcal/mol}$, tương ứng với sự khác nhau giữa các trạng thái dao động. Phổ trong vùng này được dùng nhiều cho nhà hóa học hữu cơ. Vùng hồng ngoại xa có $E = 1,0 - 0,1 \text{ kcal/mol}$. vùng này ít dùng cho hợp chất hữu cơ.



Các vùng phổ hồng ngoại λ, μ

18.3.1. Sự dao động phân tử

Các nguyên tử trong phân tử không chiếm vị trí cố định mà thực tế dao động xung quanh giá trị trung bình của khoảng cách giữa các nguyên tử. Sự chuyển động dao động

là lượng tử hóa. Ở nhiệt độ phòng, các phân tử ở trạng thái dao động chậm nhất. Khi hấp thụ ánh sáng có năng lượng thích hợp, phân tử trở nên bị kích thích tới mức dao động thứ hai. Ở mức này, biên độ dao động của phân tử lớn hơn. Nói chung, mỗi hấp thụ năng lượng của lượng tử ánh sáng hồng ngoại chỉ có thể có hai mức dao động nếu momen lưỡng cực của phân tử khác nhau. Sự thay đổi momen lưỡng cực với sự thay đổi khoảng cách giữa các nguyên tử theo sự dao động tương ứng với trường điện dao động mà có thể tương tác với trường điện dao động liên kết với bức xạ điện từ. Điều kiện cần thiết là sự hấp thụ lượng tử dao động kèm theo sự thay đổi momen lưỡng cực là đã biết trong quy tắc chọn lọc. Sự thay đổi lớn momen lưỡng cực, sự hấp thụ càng mạnh. Sự chuyển mức dao động mà không có sự chuyển đổi momen lưỡng cực của phân tử là không tìm thấy. Chẳng hạn, monooxit cacbon và clorua iot hấp thụ ánh sáng hồng ngoại, còn hidro, nitơ, clo và các phân tử hai nguyên tử đối xứng khác không hấp thụ được.

C=O, I-Cl
hấp thụ

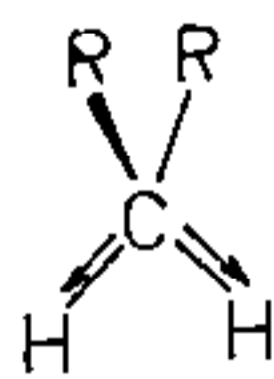
H₂, Cl₂, N₂
không hấp thụ

Như vậy, trong phổ IR, sự dao động của các nguyên tử trong phân tử liên quan tới sự thay đổi momen lưỡng cực của phân tử.

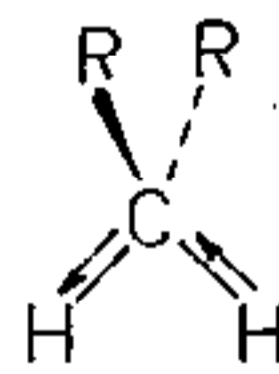
Đối với phân tử phức tạp hơn sẽ có nhiều dao động hơn. Các phân tử không đường thẳng chứa n nguyên tử có $3n-6$ cách dao động cơ bản. Mỗi dao động sẽ biểu thị một cực trên giản đồ, nhưng cũng có vùng bị cấm, đó là các dao động đối xứng.

Các phân tử đa nguyên tử biểu lộ hai loại dao động phân tử khác nhau, dao động hóa trị (dao động kéo thay đổi góc hóa trị) và biến dạng. Sự dao động của hidro là trường hợp đặc biệt vì có khối lượng nhỏ có nhiều chuyển động hơn so với nguyên tử khối lượng cao. Chẳng hạn sự chuyển động hóa trị và biến dạng của nhóm metylen như sau:

Dao động hóa trị liên quan tới dao động của nguyên tử dọc theo trục nối hai trung tâm (kéo dài hay rút ngắn liên kết):

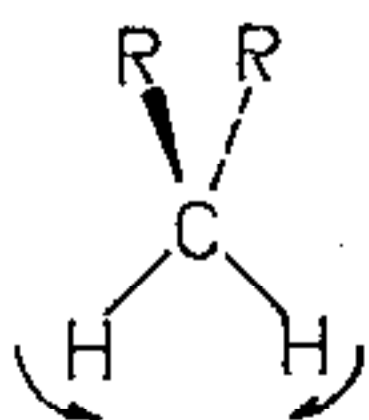


đối xứng

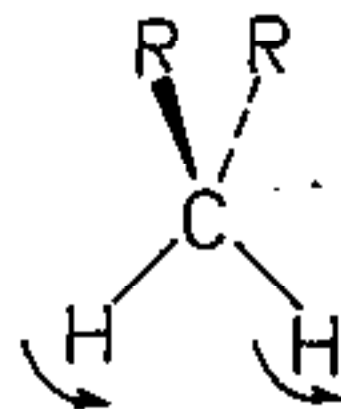


không đối xứng

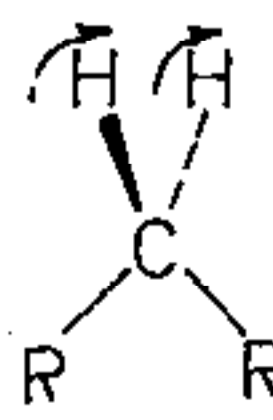
Dao động biến dạng kèm theo sự thay đổi góc hóa trị:



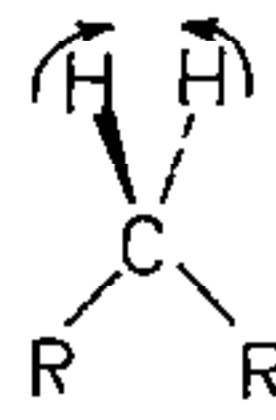
kéo vào
trong mặt phẳng



kéo lác trong
mặt phẳng



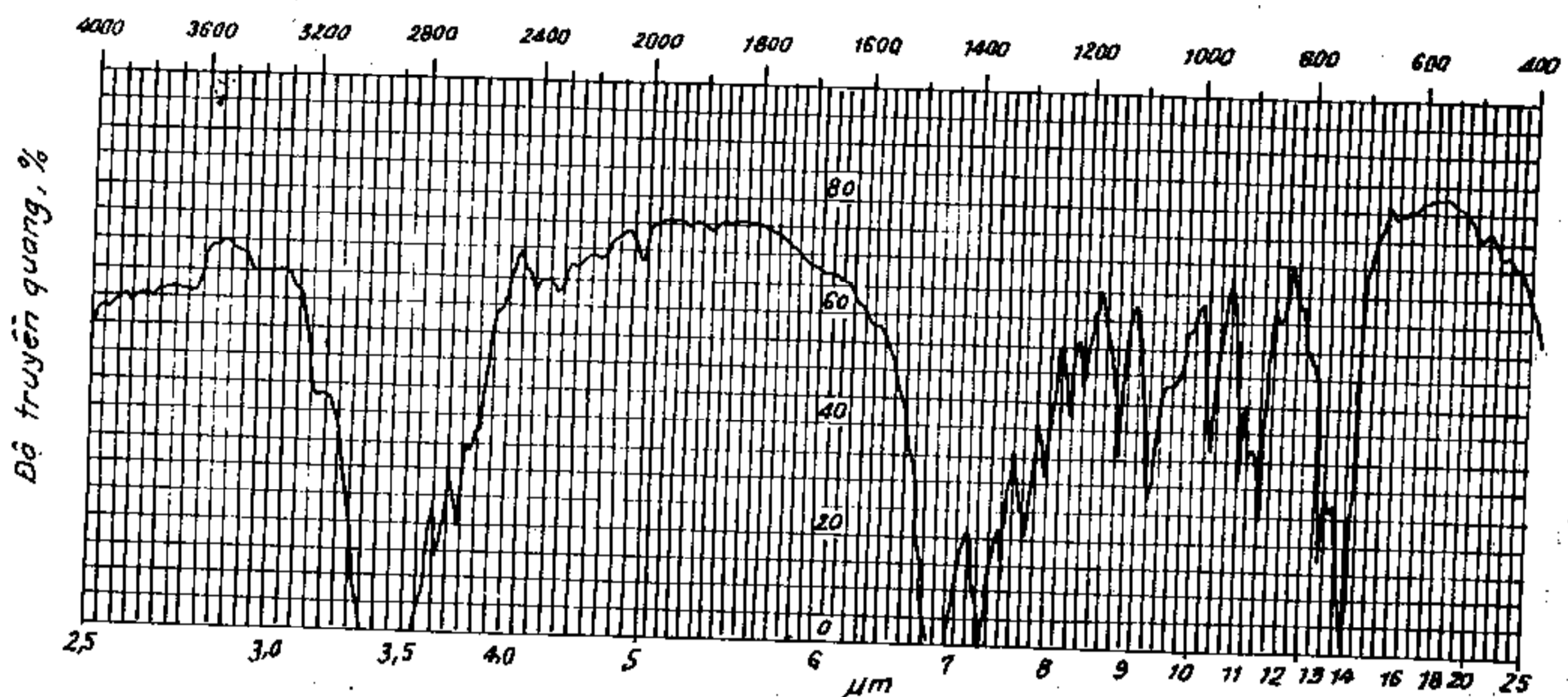
lác ngoài
mặt phẳng



xoắn ngoài
mặt phẳng

Đối với các phân tử hữu cơ đa nguyên tử, khả năng hấp thụ các dải hấp thụ hồng ngoại rất rộng. Chẳng hạn pentan có 45 dải hấp thụ hồng ngoại, decan có 90, triacontan có 270 dải. Nhiều dao động này đã tìm thấy có cùng một tần số và không phải tất cả các dải có thể thấy sự hấp thụ độc lập.

Chẳng hạn, phổ IR của *n*-octan đo trên máy Perkin-Elmer Model 735 Spectrometer cho thấy có bốn hấp thụ ở 2925, 1465, 1380, 720 cm^{-1} tương ứng với sự dao động hóa trị của C-H, kiểu dao động hóa trị kéo vào của CH_2 và CH_3 , kiểu dao động lắc của CH_3 và của CH_2 .



Hình 18.8. Phổ IR của octan.

Sự dao động phân tử thực tế phức tạp hơn. Tất cả các nguyên tử trong phân tử đều hướng tới dao động, song một vài dao động phân tử có thể chỉ do chuyển động của một vài nguyên tử này đối với nguyên tử khác và bỏ đi những nguyên tử còn lại trong phân tử. Điều đó có liên quan tới sự dao động của các liên kết riêng. Với sự gần đúng, tần số dao động của liên kết liên quan tới khối lượng của nguyên tử dao động và hằng số lực f của liên kết dao động bởi phương trình:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

với ν = tần số dao động cm^{-1} , c = vận tốc ánh sáng cm.s^{-1} , m_1 = khối lượng nguyên tử 1, m_2 = khối lượng nguyên tử 2, f = hằng số lực $\text{cm}^{-1} (\text{g.s}^{-2})$. Phương trình tương ứng với quy tắc Hooke.

Hằng số lực lớn, tần số dao động cao và năng lượng nằm giữa hai mức năng lượng dao động lớn hơn. Hằng số lực của liên kết đơn, đôi và ba tương ứng là 5×10^5 , 10×10^5 và $15 \times 10^5 \text{ dyn.cm}^{-1}$.

Hằng số lực biểu hiện độ bền của liên kết và nói chung tỷ lệ với năng lượng phân ly của liên kết và theo luật Hooke, có thể dự đoán tần số dao động của một liên kết, chẳng

hạn, tần số dao động của $-^{12}\text{C}-^1\text{H}$:

$$\nu = \frac{1}{2\pi \cdot 2,988 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}} \sqrt{\frac{5 \times 10^5 \text{ g.s}^{-2} \left[\frac{12}{6,023} + \frac{1}{6,023} \right] \times 10^{23} \text{ g}}{\left[\frac{12}{6,023} \times 10^{-23} \text{ g} \right] \left[\frac{1}{6,023} \times 10^{-23} \text{ g} \right]}}$$

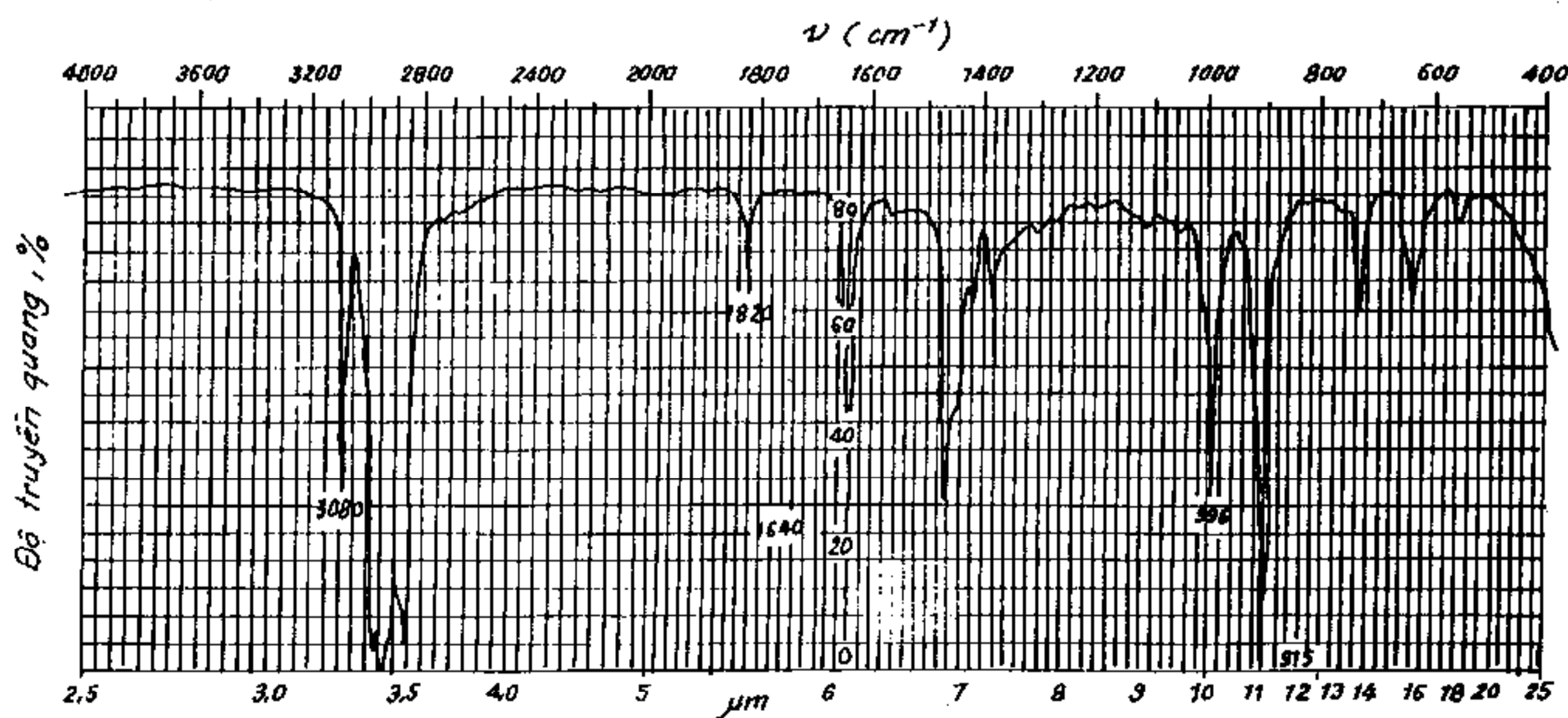
$\nu = 3032 \text{ cm}^{-1}$ mà thực tế C-H hấp thụ ở $2850-3000 \text{ cm}^{-1}$

Vùng phổ hồng ngoại ở các dao động hóa trị liên kết khác nhau phụ thuộc vào liên kết là đơn, đôi, ba hay hiđro.

Bảng 18.3 Giá trị hấp thụ hồng ngoại

Liên kết	Vùng hấp thụ, cm^{-1}
C-C, C-N, C-O	800-1300
C=C, C=N, C=O	1500-1900
C≡C, C≡N	2000-2300
C-H, N-H, O-H	2800-3650

Các phổ cho thông báo về giá trị của các pic hấp thụ đặc trưng cho từng liên kết và có thể dựa vào luật Hooke. Chẳng hạn, so sánh phổ của 1-octen và 1-octadexen có thể biết vùng 3080 cm^{-1} là đặc trưng cho liên kết C-H của olefin, dải 1640 cm^{-1} là dao động hóa trị của liên kết đôi cacbon-cacbon, dải 995 và 915 cm^{-1} là dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của liên kết C-H olefin.



Hình 18.9. Phổ IR của 1-octen.

Dải hấp thụ đặc trưng cho liên kết đôi có thể áp dụng cho tính chưa no của hợp chất hữu cơ. Các nhà hóa học hữu cơ sử dụng phổ IR như là bán thực nghiệm. Mỗi nhóm chức có một dải hấp thụ trong một vùng xác định của phổ IR.

18.3.2. Phổ IR của các loại hợp chất

1. Ankan

Phổ IR của ankan có:

vùng 2850–3000 cm^{-1} là dao động hóa trị của liên kết C–H;

vùng 1450–1470 cm^{-1} là dao động hóa trị của CH_2 và CH_3 ;

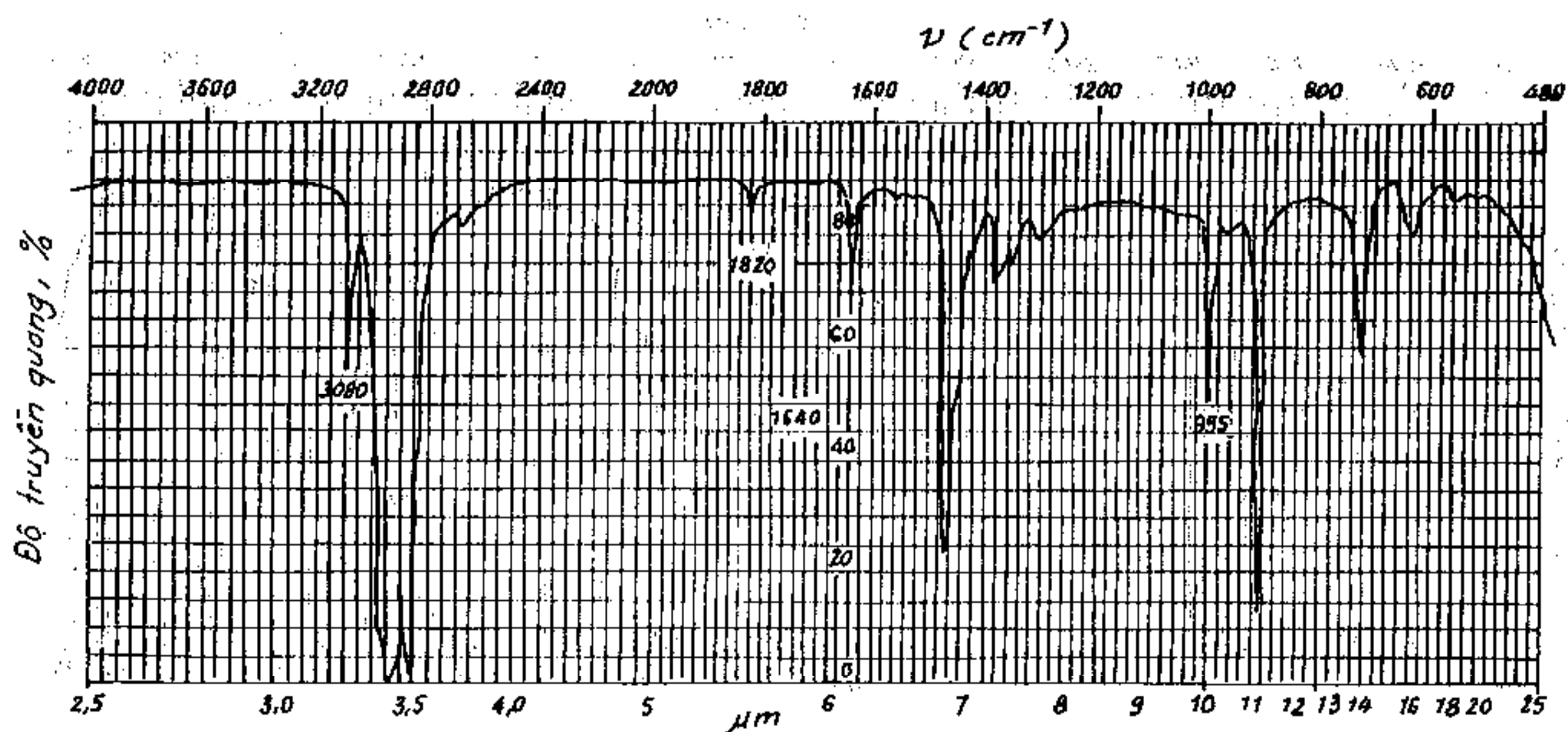
vùng 1370–1380 cm^{-1} là dao động quá lắc trong mặt phẳng của CH_3 .

vùng 720–725 cm^{-1} là dao động quá lắc trong mặt phẳng của CH_2 .

2. Anken

Sự dao động kéo của liên kết C–H của olefin nằm ở vùng số sóng cao hơn (chiều dài sóng ngắn hơn) là liên kết C–H ankan do liên kết C–H anken có bản chất s lớn hơn và bền hơn C–H ankan. Liên kết bền hơn sẽ khó dao động hóa trị hơn (hằng số lực lớn) và cần có năng lượng lớn hơn hay tần số ánh sáng cao hơn. Anken có một hidro dính vào liên kết đôi hấp thụ trong vùng 3050–3150 cm^{-1} và cường độ tương đối của dải này so với C–H ankan tỷ lệ với số tương đối của hai loại hidro trong phân tử.

Liên kết C=C có dao động hóa trị trong vùng 1645–1670 cm^{-1} ; dải này mạnh nhất khi chỉ có một nhóm ankyl dính với nối đôi. Khi có nhiều nhóm ankyl cộng vào liên kết đôi, cường độ hấp thụ giảm vì có sự thay đổi nhỏ của momen lưỡng cực. Các anken ba, bốn hay đối xứng, dải dao động hóa trị của C=C có cường độ thấp mà thường không quan sát được.



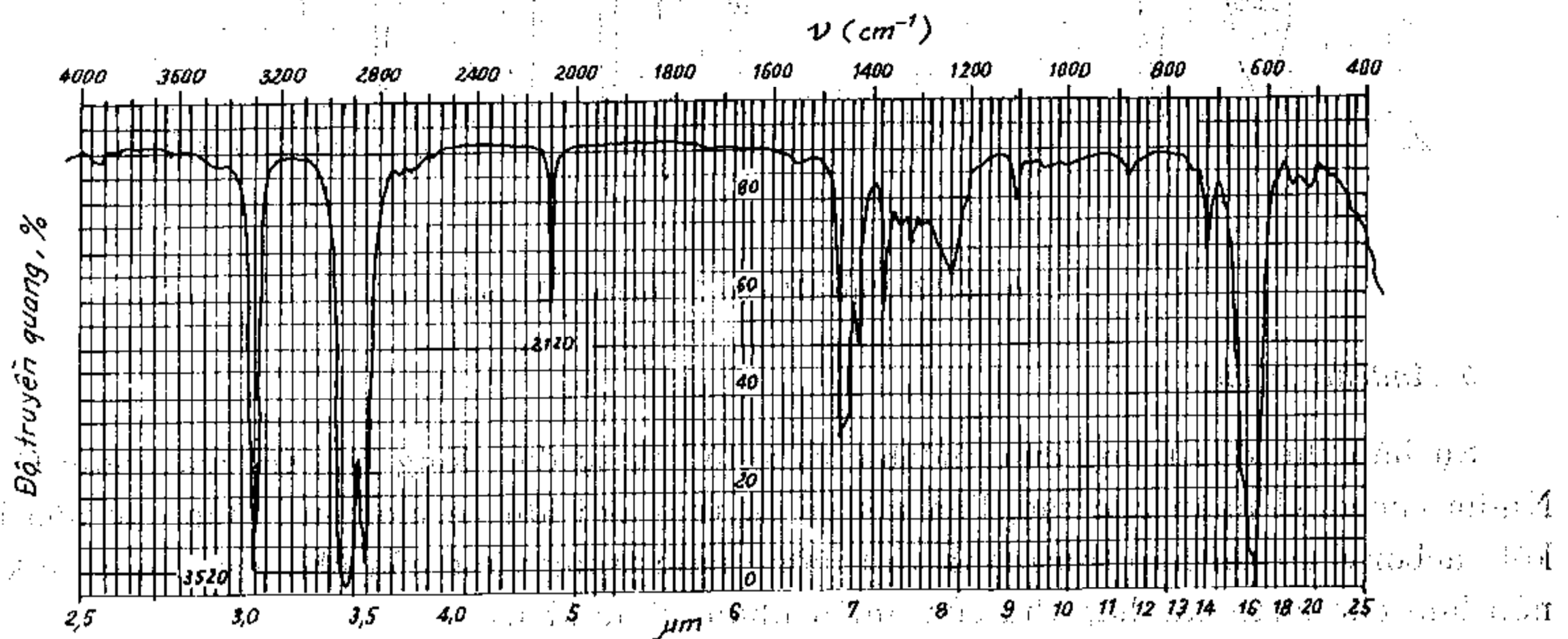
Hình 18.10. Phổ IR của 1-octadecen.

Sự dao động biến dạng không phẳng của C–H anken ở vùng 650 và 1000 cm^{-1} . Các anken cuối mạch có sự dao động đặc biệt mạnh và gần ở giữa 890 và 990 cm^{-1} .

3. Ankin

Ankin cuối mạch có dao động hóa trị của C–H ở $3300\text{--}3320\text{ cm}^{-1}$ và dao động biến dạng C–H mạnh ở $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. Liên kết $\text{C}\equiv\text{C}$ ankin cuối mạch có dao động hóa trị ở $2100\text{--}2140\text{ cm}^{-1}$. Liên kết $\text{C}\equiv\text{C}$ trong mạch dao động biến dạng ở dải yếu $2200\text{--}2260\text{ cm}^{-1}$. Trong hidrocacbon, liên kết $\text{C}\equiv\text{C}$ có sự thay đổi nhỏ momen lưỡng cực nên dải này yếu, thường không quan sát được.

Nhóm $\text{C}\equiv\text{N}$ hấp thụ ở vùng $2210\text{--}2260\text{ cm}^{-1}$.



Hình 18.11. Phổ IR của 1-octyn.

4. Halogenua ankyl

Sự hấp thụ đặc trưng của C–X hóa trị ở $1000\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ cho C–F, $750\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ cho C–Cl, $500\text{--}680\text{ cm}^{-1}$ cho C–Br và $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ cho C–I.

Thực tế các hấp thụ này ít dùng trong mô tả.

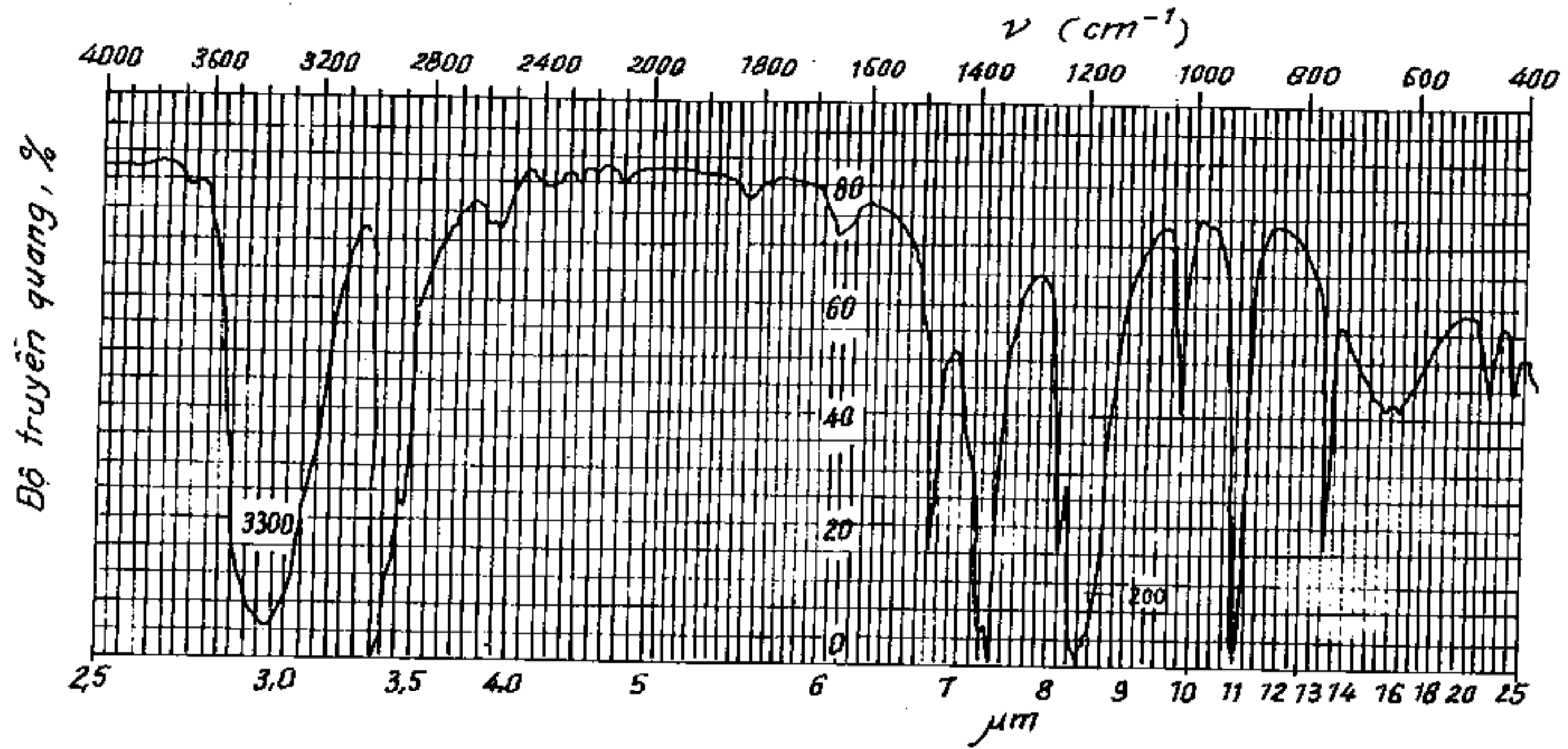
5. Ancol và ete

Ancol và ete có cực hấp thụ của liên kết hóa trị C–O ở $1050\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, song giá trị này nằm trong vùng có rất nhiều các giá trị khác nên không có giá trị chẩn đoán lớn, nên liên kết O–H dao động hóa trị ở $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ được dùng nhiều hơn.

OH tự do	[O–H]	3620 cm^{-1}
OH tổ hợp (hàng liên kết hidro)	[O–H...O–]	$3250\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$

Phổ trên hình 18.12 cho thấy phổ hấp thụ của O–H ở 3440 cm^{-1} kèm theo một pic ở 3620 cm^{-1} .

Trong dung dịch rất loãng, pic 3620 cm^{-1} mạnh hơn pic 3440 cm^{-1} . Cả hai dải này đều là dao động hóa trị của O–H.

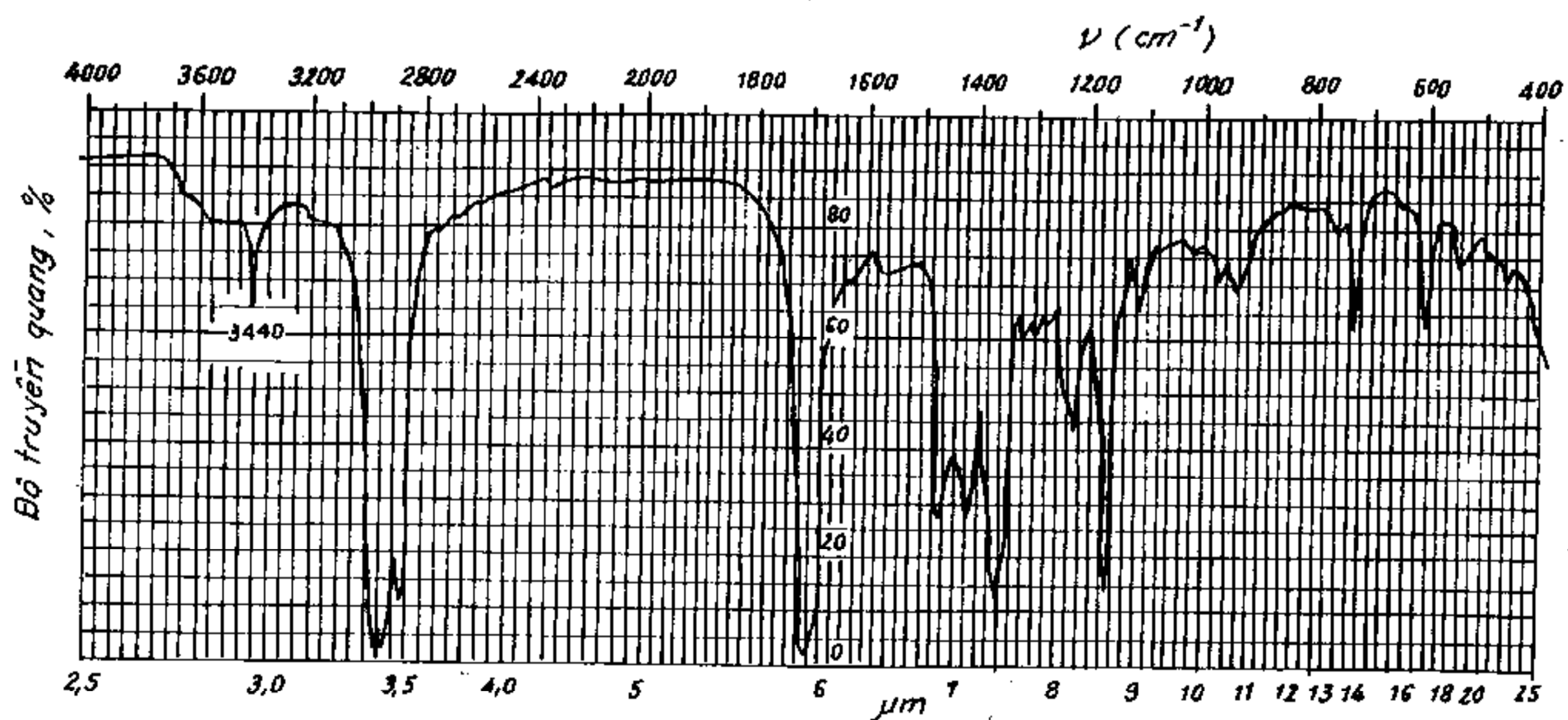


Hình 18.12. Phổ IR của 2-metyl-2-propanol.

6. Andehit xeton

Sự hấp thụ đặc trưng của andehit và xeton là sự dao động hóa trị của nhóm C=O. Nhóm cacbonyl phân cực cao, liên kết có sự thay đổi lớn về momen lưỡng cực nên liên kết cacbonyl có dải hấp thụ mạnh và thường nằm trong vùng của nhiều nhóm chức khác nên làm che chắn các hấp thụ của nhiều nhóm chức khác.

Andehit no có dải hấp thụ ở 1725 cm^{-1} , xeton no có dải ở 1715 cm^{-1}



Hình 18.13. Phổ IR của 2-heptanon.

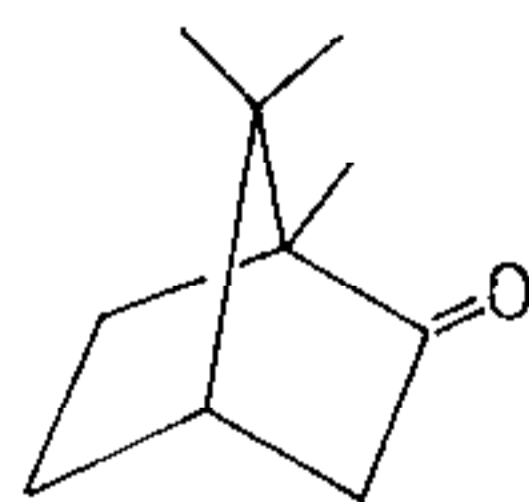
Phổ của 2-heptanon (hình 18.13) có cực hấp thụ mạnh của C=O thường có overton ở vùng 3440 cm^{-1} .

Bảng 18.4. Tần số dao động hóa trị của cacbonyl

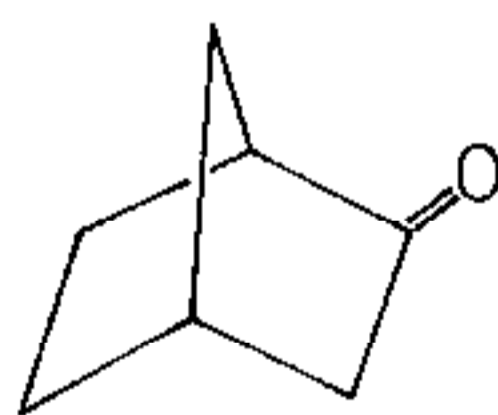
Hợp chất cacbonyl	Tần số, cm^{-1}
andehit mạch hở	1740–1720
andehit thơm	1715–1695
xeton mạch hở	1735–1705
xeton vòng:	
ba cạnh	1850
bốn cạnh	1780
năm cạnh	1745
sáu cạnh	1715
bảy cạnh	1705
aryl xeton	1720–1705
diaryl xeton	1670–1660
α -đixeton	1730–1710
β -đixeton	1640–1540

Tần số hấp thụ của nhóm C=O phụ thuộc vào số cạnh của vòng, trong đó có liên quan tới góc C–C=O của hai liên kết C–C và C=O. Chẳng hạn, xyclohexanon và xeton mạch hở đều có góc C–C=O là 112° và đều là lai hóa sp^2 . Vòng nhỏ hơn thì tương ứng với góc liên kết nội nhỏ hơn và cao hơn thì góc C–C=O rộng hơn.

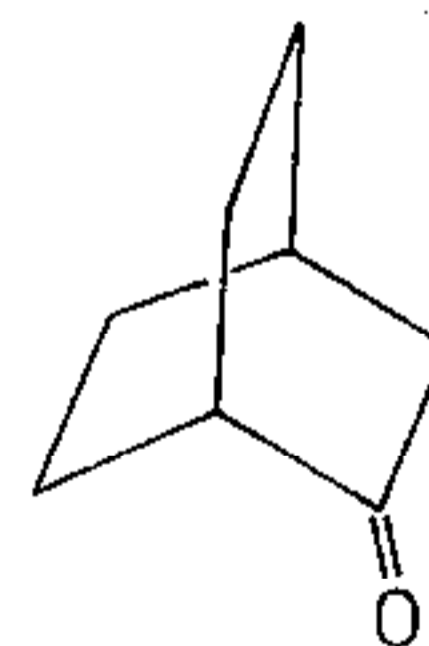
Tần số hấp thụ của cacbonyl vòng áp dụng tốt cho hệ đa vòng như các hợp chất sau:



campho, $\nu_{\text{CO}} = 1740$



norbornanon, $\nu_{\text{CO}} = 1731$

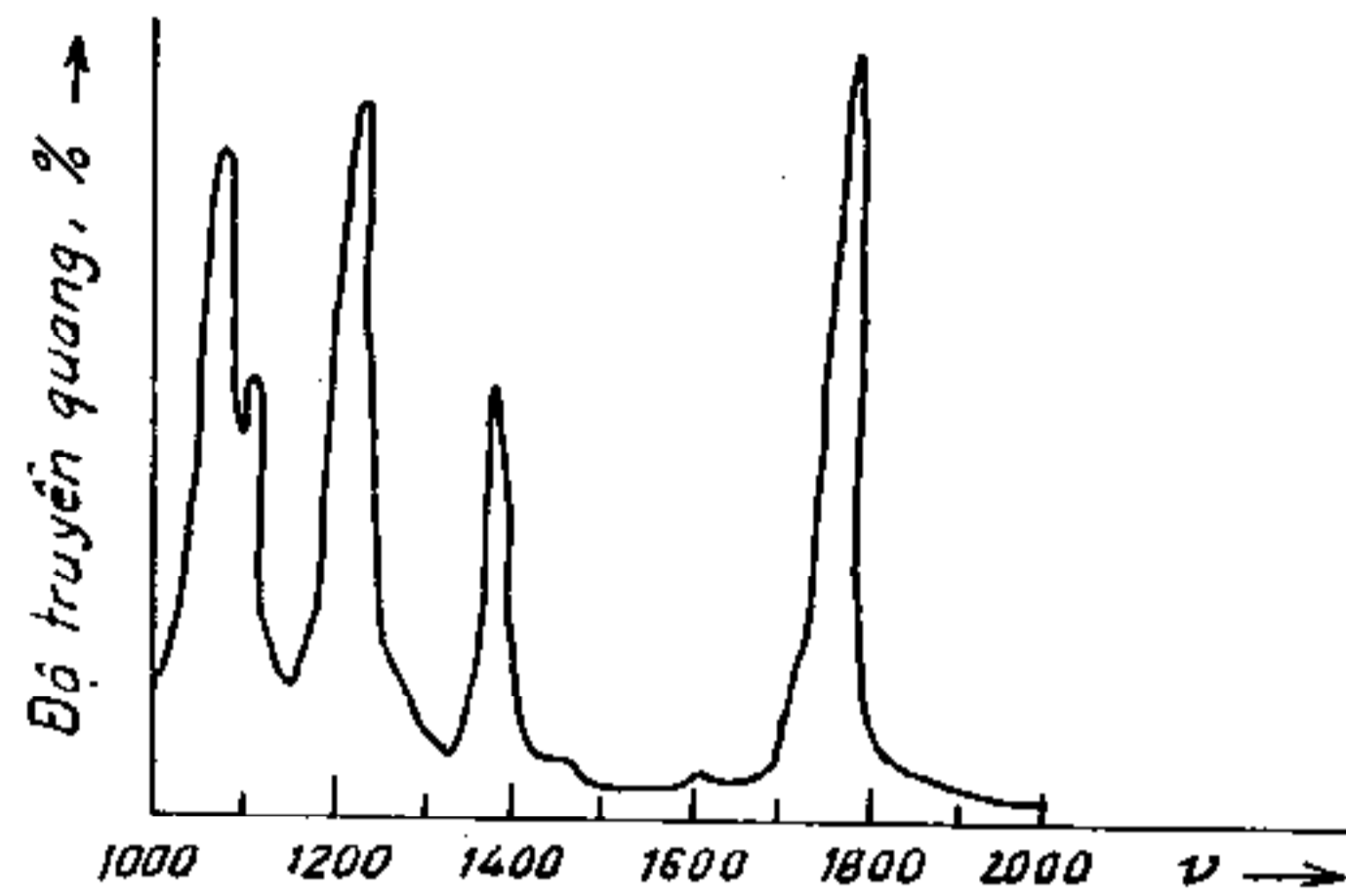


bicyclo [2.2.2] octan, $\nu_{\text{CO}} = 1731$

Chẳng hạn, campho là một phần của vòng năm cạnh nên có tần số là 1740 cm^{-1} , đặc trưng cho xyclopentanon mà thực tế là nhóm cacbonyl cũng là một phần của vòng sáu cạnh nhưng không có liên quan, song ở norbornanon có pic hấp thụ ở 1731 cm^{-1} cao hơn xyclohexanon đó. Hiệu ứng sức căng vòng phụ thuộc vào cấu trúc, có sự thay đổi vài cm^{-1} và còn phụ thuộc vào cấu dạng như cấu dạng thuyền và ghế.

7. Axit cacboxylic và este

Axit và este cùng có pic hấp thụ đặc trưng của nhóm C=O nằm trong vùng 1700–1750 và của este ở vùng 1750–1730, đặc biệt là các este có nhóm thế hút electron ở vị trí α ở vùng 1770–1745.



Hình 18.14. Phổ IR của este $\text{CHF}_2\text{CFCICOOCH}_3$ ($\nu_{\text{CO}} = 1785 \text{ cm}^{-1}$)

Bảng 18.5. Sự hấp thụ IR (chính)

Lợi hợp chất	Tần số, cm^{-1}	Cường độ	Loại dao động	
1. Ankan	2850–3000	mạnh	C-H hóa trị } CH_2 và CH_3 dao động	
	1450–1470	mạnh		
	1370–1380	mạnh		
	720–725	trung bình		
2. Anken	a) $\text{RCH}=\text{CH}_2$	3080–3140	trung bình	=C-H hóa trị overton C=C hóa trị } C-H dao động không phẳng
		1800–1860	trung bình	
	1645	trung bình		
	990	mạnh		
	910	mạnh		
b) $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	3080–3140	trung bình	=C-H hóa trị overton C=C hóa trị C-H dao động không phẳng	
	1750–1800	trung bình		
	1650	trung bình		
	890	mạnh		
c) <i>cis</i> - $\text{RCH}=\text{CHR}$	3020	yếu	=C-H hóa trị C=C hóa trị C-H dao động không phẳng	
	1660	yếu		
	675–725	trung bình		
d) <i>trans</i> - $\text{RCH}=\text{CHR}$	3020	yếu	=C-H hóa trị C=C hóa trị C-H dao động không phẳng	
	1675	rất yếu		
	970	mạnh		

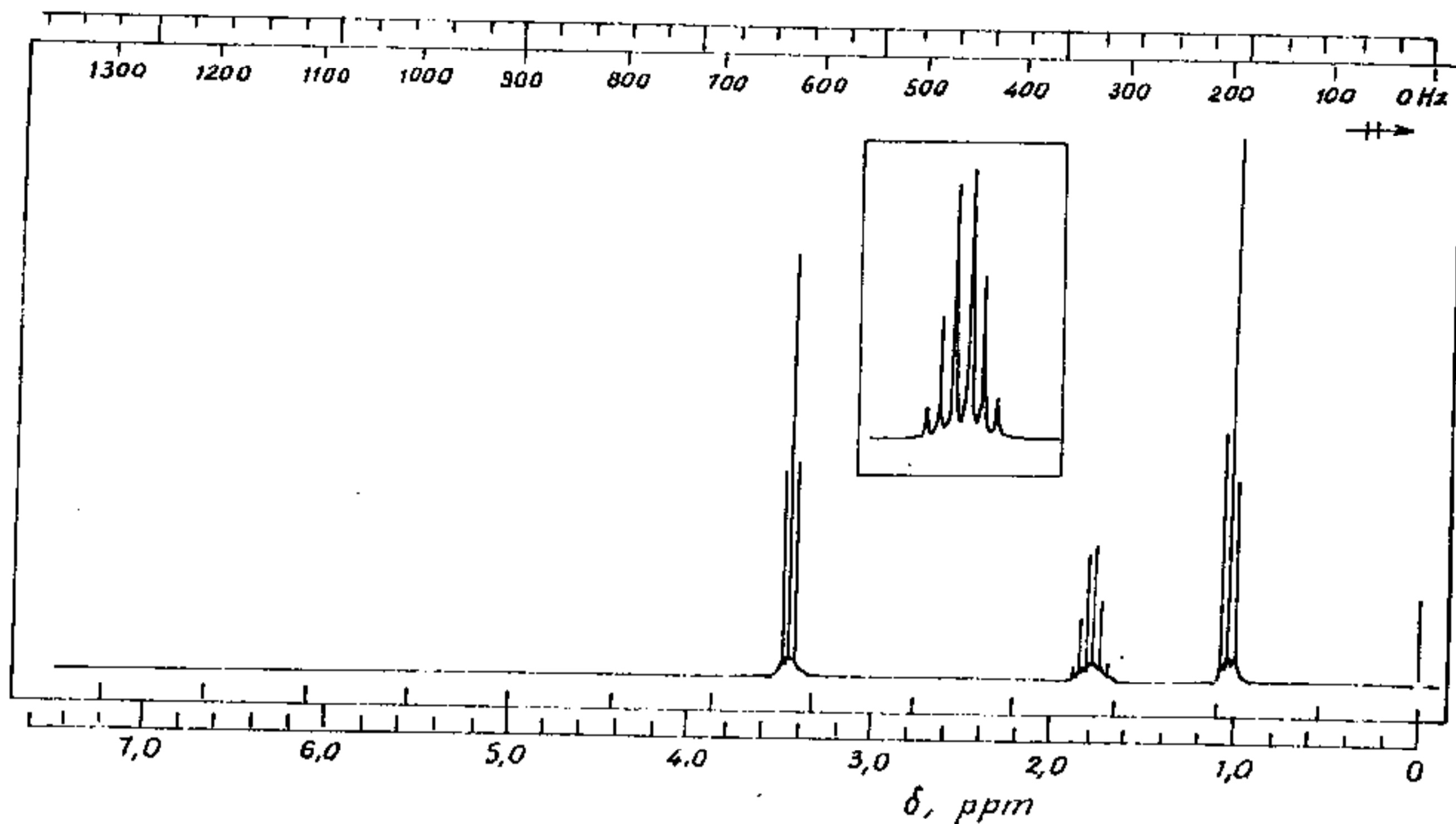
Bảng 18.5 (tiếp)

Loại hợp chất	Tần số cm^{-1}	Cường độ	Loại dao động
e) $-\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	3020 1670 790–840	yếu yếu mạnh	$=\text{C}-\text{H}$ hóa trị $\text{C}=\text{C}$ hóa trị $\text{C}-\text{H}$ dao động không phẳng
f) $-\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	1670	rất yếu	$\text{C}=\text{C}$ hóa trị
3. Ankyne			
a) $\text{RC}\equiv\text{CH}$	3300 2100–2140 600–700	mạnh trung bình mạnh	$\equiv\text{C}-\text{H}$ hóa trị $\text{C}\equiv\text{C}$ hóa trị $\equiv\text{C}-\text{H}$ dao động không phẳng
b) $\text{RC}\equiv\text{CR}$	2190–2260	rất yếu	$\text{C}\equiv\text{C}$ hóa trị
4. Ankylo halogenua			
a) $\text{R}-\text{F}$	1000–1350	rất mạnh	$\text{C}-\text{F}$ hóa trị
b) $\text{R}-\text{Cl}'$	750–850	mạnh	$\text{C}-\text{Cl}$ hóa trị
c) $\text{R}-\text{Br}$	500–680	mạnh	$\text{C}-\text{Br}$ hóa trị
d) $\text{R}-\text{I}$	200–500	mạnh	$\text{C}-\text{I}$ hóa trị
5. Ancol			
a) RCH_2OH	3600 3400 1050	biến đổi mạnh mạnh	$\text{O}-\text{H}$ tự do $\text{O}-\text{H}$ liên kết $\text{C}-\text{O}$ hóa trị
b) R_2CHOH	3600 3400	biến đổi mạnh	$\text{O}-\text{H}$ tự do $\text{O}-\text{H}$ liên kết
c) R_3COH	3600 3400 1200	biến đổi mạnh mạnh	$\text{C}-\text{O}$ hóa trị $\text{C}-\text{O}$ hóa trị $\text{C}=\text{O}$ hóa trị
6. Ete	1070–1150	mạnh	$\text{C}-\text{O}$
7. Andehit	1725 2720, 2820	mạnh trung bình	$\text{C}=\text{O}$ hóa trị $\text{C}=\text{O}$
a) mạch hở	1715	mạnh	$\text{C}=\text{O}$
b) vòng ba cạnh	1850	mạnh	$\text{C}=\text{O}$
c) vòng bốn cạnh	1780	mạnh	$\text{C}=\text{O}$
d) vòng năm cạnh	1745	mạnh	$\text{C}=\text{O}$
e) vòng sáu cạnh	1715	mạnh	$\text{C}=\text{O}$
f) vòng bảy cạnh	1705	mạnh	$\text{C}=\text{O}$
8. Axit	1700–1750	mạnh	$\text{C}=\text{O}$
9. Este	1700–1750	mạnh	$\text{C}=\text{O}$
10. Amin	3300–3500 (cực kép) 3300–3500 (cực đơn)	mạnh mạnh	$\text{C}-\text{NH}_2$ $\text{C}-\text{N}-\text{C}-$ H

18.4. PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN

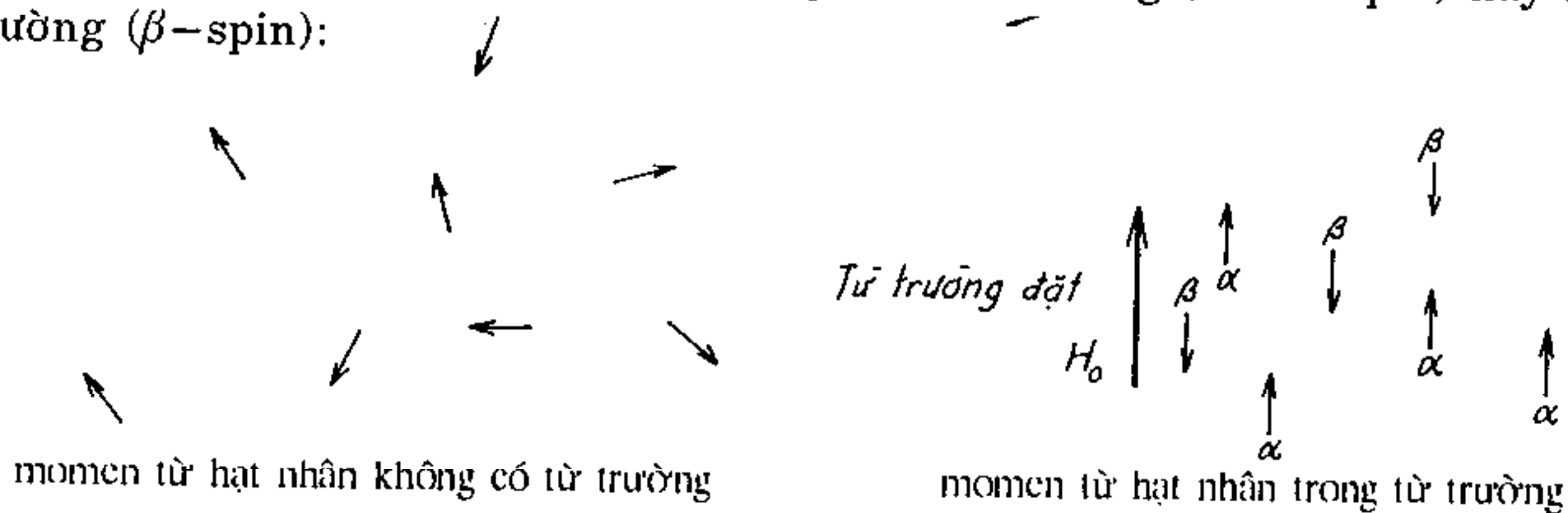
18.4.1. Phổ cộng hưởng từ proton HNMR

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) là phương pháp phổ quan trọng và phát triển nhanh nhất trong hóa hữu cơ. Trong phổ NMR, một dung dịch của mẫu chất đặt trong một công cụ mà thực tế là ống mẫu đặt chính xác giữa các cực của một nam châm mạnh và phổ thu được ở dạng đường cong. Chẳng hạn, như phổ NMR của 1-clopropan (hình 18.14).

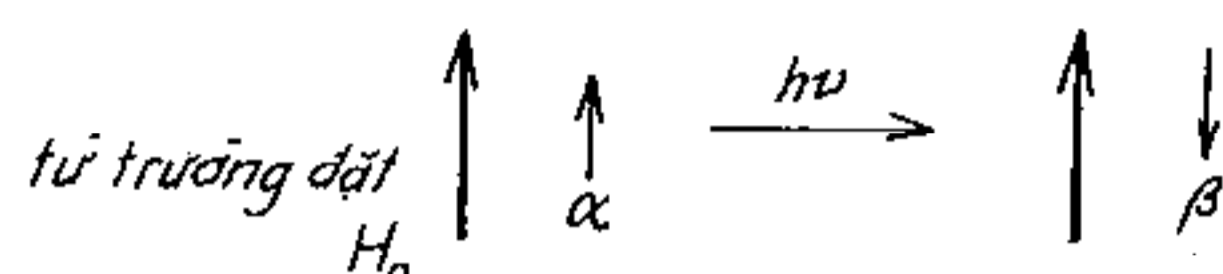


Hình 18.15. Phổ ^1H NMR của 1-clopropan

Phổ cộng hưởng từ khác với các phổ khác là phân tử được đặt trong trường từ mạnh tạo ra sự khác nhau về năng lượng giữa hai trạng thái do sự hấp thụ ánh sáng có năng lượng tương ứng. Khi không có trường từ, các trạng thái khác nhau đó có cùng một năng lượng. Sự vận động trong phổ NMR là spin hạt nhân. Hạt nhân của nhiều nguyên tử đều quay trên trục, mang điện tích dương, và mỗi hạt nhân có thể là tiểu phân quay chứa điện tích theo luật vật lý. Một điện tích chuyển động, dương hay âm, liên quan tới trường từ. Hạt nhân quay có tính từ nhỏ, từ đó hạt nhân có momen từ. Trong không gian tự do, các momen từ này định hướng lộn xộn nhưng chúng có tính chất lượng tử hóa trong trường từ nên có sự định hướng cụ thể. Các hạt nhân như ^1H , ^{13}C , ^{19}F , spin hạt nhân có thể có hai giá trị tương ứng với số lượng tử $+1/2$ ($=\alpha$) và $-1/2$ ($=\beta$). Khi các hạt nhân này đặt trong trường từ, momen từ hướng theo từ trường (với α -spin) hay ngược hướng từ trường (β -spin):



Trong từ trường đặt, momen từ hướng theo từ trường. Các momen từ trái với hướng từ trường có trạng thái năng lượng cao hơn momen từ có hướng dọc theo từ trường. Đối với ^1H , ^{13}C , ^{19}F , trạng thái spin β (trái với hướng từ trường) có trạng thái năng lượng cao hơn trạng thái α . Nếu hệ được bức xạ bằng ánh sáng có chiều dài sóng hay tần số thích hợp thì hạt nhân trạng thái α có thể hấp thụ lượng tử ánh sáng và có thể chuyển tới năng lượng cao hơn của trạng thái spin β :



Các hạt nhân ^1H , ^{13}C , ^{19}F , có hạt nhân với spin là $\pm 1/2$, bởi vì sự hạn chế khi lượng tử hóa, chỉ hai hướng là được phép cho các hạt nhân này trong từ trường.

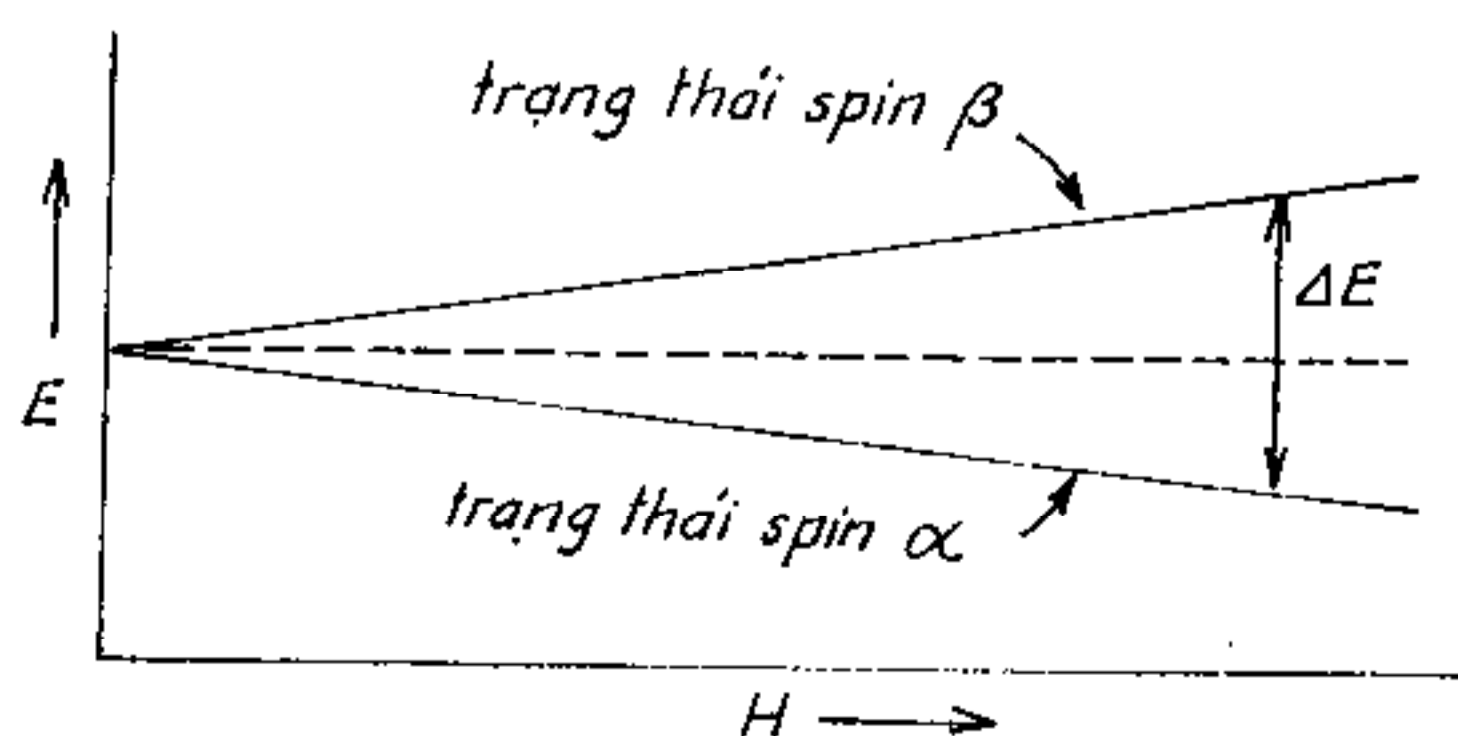
($+1/2$) α -spin momen từ hạt nhân hướng dọc theo trường từ đặt, năng lượng thấp hơn)

($-1/2$) β -spin (momen từ hạt nhân ngược hướng với trường từ năng lượng cao hơn). Nhiều hạt nhân không có spin. Tất cả các hạt nhân chẵn-chẵn (có số chẵn proton và số chẵn nơtron) thuộc loại này, như ^{12}C và ^{16}O , có cặp proton và nơtron có spin ngược nhau nên spin của hạt nhân này là bằng không. Có hạt nhân khác như ^{14}N có ba trạng thái spin hay nhiều hơn trong trường từ. Nói cách khác, các hạt nhân có tính từ khi có số khối lẻ hay có số khối chẵn nhưng số nguyên tử lẻ, những hạt nhân có số khối chẵn và số nguyên tử chẵn không có tính chất từ và không cho tín hiệu NMR. Trong hóa hữu cơ, phổ biến dùng phổ NMR của ^1H , ^{19}F , ^{31}P , ^{13}C .

Sự khác nhau về năng lượng giữa hai trạng thái theo phương trình:

$$\nu = \frac{\gamma \cdot H}{2\pi}$$

trong đó H là cường độ trường từ ở hạt nhân và γ là hệ số tỷ lệ đặc trưng cho mỗi loại hạt nhân. Đại lượng này là hệ số của momen góc (từ khối lượng hạt nhân quay) và momen từ (từ điện tích hạt nhân quay) và là đặc trưng và khác nhau cho mỗi hạt nhân. Như vậy, sự khác nhau về năng lượng giữa trạng thái α và β trong trường từ tỷ lệ với cường độ trường từ với hằng số tỷ lệ đặc trưng của hạt nhân.



Hình 18.16. Sự khác nhau về năng lượng ΔE của trạng thái α - và β -spin là một hàm số của trường từ ở hạt nhân.

Nói cách khác, sự khác nhau về năng lượng giữa trạng thái spin α và β càng lớn khi cường độ trường từ càng lớn, còn khi không có trường từ thì hai trạng thái có cùng năng lượng.

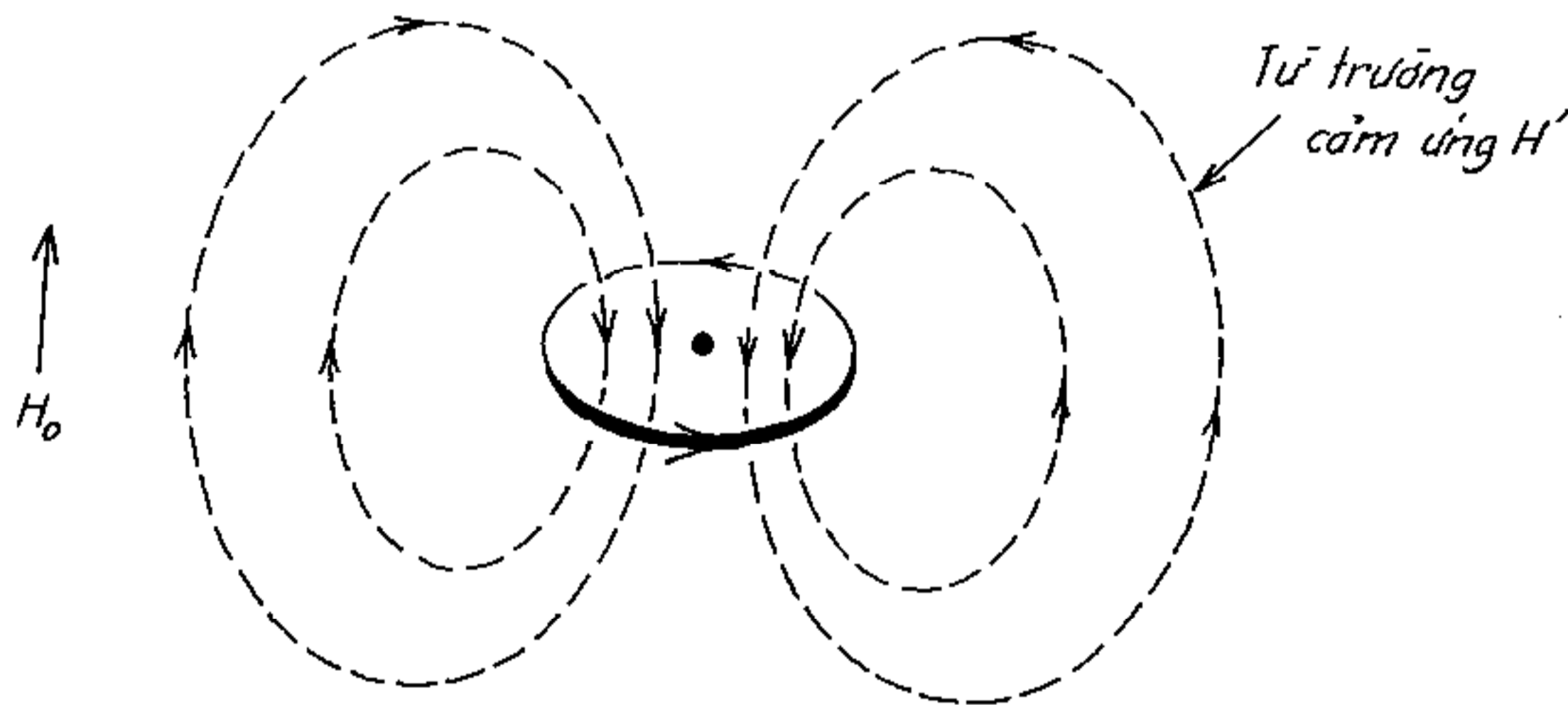
Đối với ^1H , γ có giá trị $2,6753 \times 10^4$ độ s^{-1} gauss $^{-1}$. Khi H có đơn vị bằng gauss, tần số ν có đơn vị chu kỳ trên giây hay hertz (Hz). Đơn vị năng lượng dùng chung trong NMR bằng phương trình sau:

$$E (\text{cal.mol}^{-1}) = 9,54 \times 10^{-11} \nu (\text{Hz})$$

Sự khác nhau về năng lượng tỷ lệ với trường từ và quá nhỏ. Chẳng hạn, nguyên tử hydro cô lập trong trường từ 42,276 gauss, sự khác nhau về năng lượng giữa trạng thái spin α và β là $\Delta E = (26,753)(42,276)/2\pi = 180 \times 10^6 \text{ Hz} = 180 \text{ MHz}$. Tần số của 180 MHz tương ứng với chiều dài sóng 1670 cm và nằm trong vùng sóng radio của phổ điện từ. Một trường từ 42.000 gauss là trường từ tương đối mạnh dễ chấp nhận cho kỹ thuật hiện đại. Máy phổ NMR thường có cường độ từ từ 20.000 – 80.000 gauss.

18.4.2. Độ chuyển dịch hóa học

Trong phổ NMR, các proton tự do có thể lơ lửng trong trường từ, còn một proton trong phân tử bị bao vây bởi các điện tích electron nên trong trường từ các electron hoạt động theo hướng hoạt động cảm ứng trường từ đặc trưng bởi momen từ ngược với từ đặt bởi nam châm ngoài. Trường từ thuần túy trên hạt nhân hydro nhỏ hơn từ trường đặt



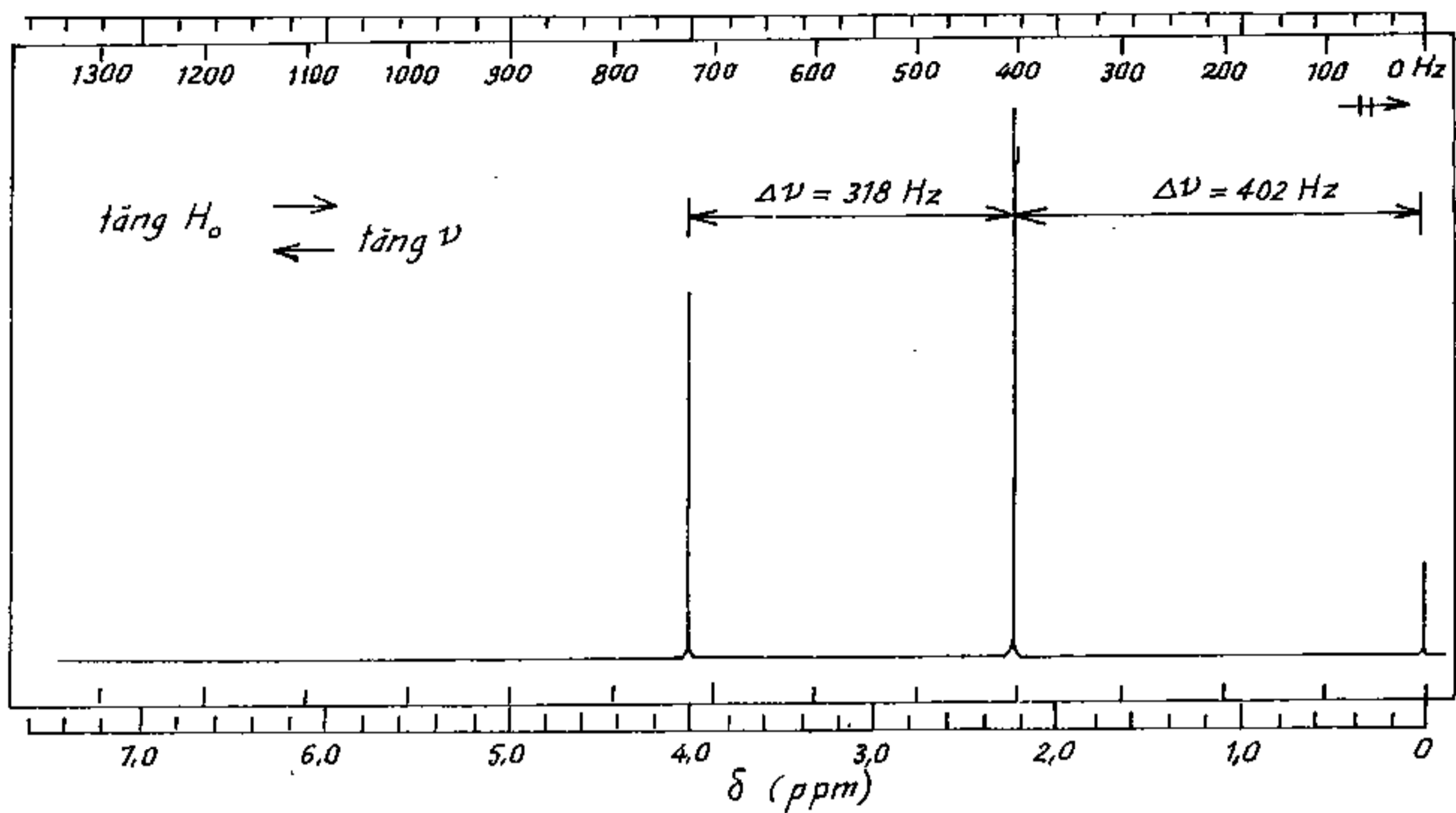
Hình 18.17. Trường từ ngoài bị khử bởi electron trong vòng electron.

Trường từ H thực nghiệm bởi hạt nhân là:

$$H = H_0 - H'$$

với H_0 là từ trường đặt và H' là từ trường cảm ứng, điều đó gọi là sự chắn điện từ. Nếu bức xạ proton bằng sóng radio với tần số 180 MHz, sự thay đổi trạng thái năng lượng $\alpha \rightarrow \beta$ của spin nhận được trường từ 42,276 gauss ở proton, nhưng do hạt nhân bị chắn bởi electron, từ trường đặt cần phải cao hơn 42,276 gauss để cho từ trường ở hạt nhân có giá trị cộng hưởng là 42,276 gauss, cường độ trường từ tương ứng với tần số vô tuyến cần cho sự chuyển spin. Proton ở trong môi trường electron khác nhau cho một sự chắn

khác nhau và sự hấp thụ năng lượng của năng lượng ánh sáng cho giá trị khác nhau cho từ trường đặt hay tần số ánh sáng bức xạ. Sự thay đổi này gọi là độ chuyển dịch hóa học. Chẳng hạn, phổ của 1,2,2-triclopropan có phổ sau:



Hình 18.18. Phổ ^1H NMR của 1,2,2-triclopropan ở 180 MHz.

Phổ có hai cực tương ứng với nhóm metylen và nhóm metyl. Nhóm metylen liên kết với Cl là nguyên tố âm điện mạnh, hút electron từ cacbon và hidro. Vì xung quanh nhóm metylen có tỷ trọng electron nhỏ hơn, sự chắn từ ở proton này nhỏ hơn proton nhóm metyl. Trường từ bị khử chậm ở nhóm CH_2 hơn nhóm CH_3 và trường đặt có thể tăng lên một ít tới cộng hưởng cần thiết. Do đó, nhóm metylen xuất hiện ở bên trái và ở từ trường thấp hơn nhóm metyl. Chú ý là sự khác nhau khoảng 0,021 gauss so với từ trường đặt là 42,000 gauss.

Sự chắn electron ở hạt nhân thấp hơn, từ trường hiệu dụng ở proton cao hơn và tần số cần cho điều kiện cộng hưởng cao hơn. Nếu đặt tần số tăng từ trái sang phải như ở phổ trên thì nhóm metylen gần tần số cao hơn nhóm metyl, sự khác nhau về tần số là 318 Hz hay nhóm metylen ở trường thấp hơn 318 Hz. Trng thực tế người ta so sánh với chất chuẩn. Chất chuẩn dùng cho proton NMR là tetrametylsilan $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, viết tắt là TMS, là chất lỏng bay hơi, sôi ở $26,5^\circ\text{C}$, tương đối trơ với các tác nhân và tan trong nhiều chất lỏng hữu cơ. Thêm một lượng nhỏ TMS vào mẫu 1,2,2-triclopropan sẽ cho phổ cực xa ở bên phải. Tất cả các hidro của TMS đều tương đương và cho một vạch nhóm đơn giản 402 Hz từ metyl. Vì silicon là có tính chất cho electron tới cacbon và làm tăng tỷ trọng của nhóm metyl nên làm tăng sự chắn ở đây. Sự chắn cao ở TMS gây ra sự cộng hưởng từ cao hơn các proton khác trong hợp chất hữu cơ.

Độ chuyển dịch hóa học của nhóm metyl bây giờ là 669 Hz về phía trường thấp từ TMS thay thế cho 402 Hz.

Để độc lập với đơn vị đo ở các máy, người ta dùng đơn vị δ , đơn giản là tỷ lệ của độ

chuyển dịch hóa học của cộng hưởng bằng Hz với tổng tần số ánh sáng dùng. Vì giá trị nhỏ nên thường nhân với 10^6 nên δ có đơn vị phần triệu (ppm) và biểu thị độ chuyển dịch hóa học từ trường thấp (tần số cao) từ TMS:

$$\delta_c = \frac{\nu_c - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} \cdot 10^6 \text{ ppm}$$

Trong phương trình trên, δ_c là độ chuyển dịch hóa học của proton i , ν_c là tần số cộng hưởng của proton, ν_{TMS} là tần số cộng hưởng của TMS, và ν_0 là tần số thao tác của máy. Đối với 1,2,2-triclopropan thì δ_{CH} là $402/180$ (hay $531/300$) = 2,23 ppm và δ_{CH} là $720/180$ (hay $1200/300$) = 4,00 ppm.

Bảng 18.6. Độ chuyển dịch hóa học của proton C-H

Y	CH ₃ Y	CH ₃ -C-Y	CH ₃ -C-C-Y	R-CH ₂ -Y	RCH ₂ -C-Y	R ₂ CH-Y
H	0,23	0,9	0,9	0,9	1,3	1,3
CH=CH ₂	1,71	1,0		2,0		1,7
C≡CH	1,80	1,2	1,0	2,1	1,5	2,6
C ₆ H ₅	2,35	1,3	1,0	2,6	1,7	2,9
F	4,27	1,2		4,4		
Cl	3,06	1,5	1,1	3,5	1,8	4,1
Br	2,69	1,7	1,1	3,4	1,9	4,2
I	2,16	1,9	1,0	3,2	1,9	4,2
OH	3,39	1,2	0,9	3,5	1,5	3,9
OR	3,24	1,2	1,1	3,3	1,6	3,6
OCOCH ₃	3,67	1,3	1,1	4,0	1,6	4,9
CHO	2,18	1,1	1,0	2,4	1,7	2,4
COCH ₃	2,09	1,1	0,9	2,4	1,6	2,5
COOH	2,08	1,2	1,0	2,3	1,7	2,6
NH ₂	2,47	1,1	0,9	2,7	1,4	3,1
NHCOCH ₃	2,71	1,1	1,0	3,2	1,6	4,0
SH	2,00	1,3	1,0	2,5	1,6	3,2
CN	1,98	1,4	1,1	2,3	1,7	2,7
NO ₂	4,29	1,6	1,0	4,3	2,0	4,4

18.4.3. Tương tác spin-spin

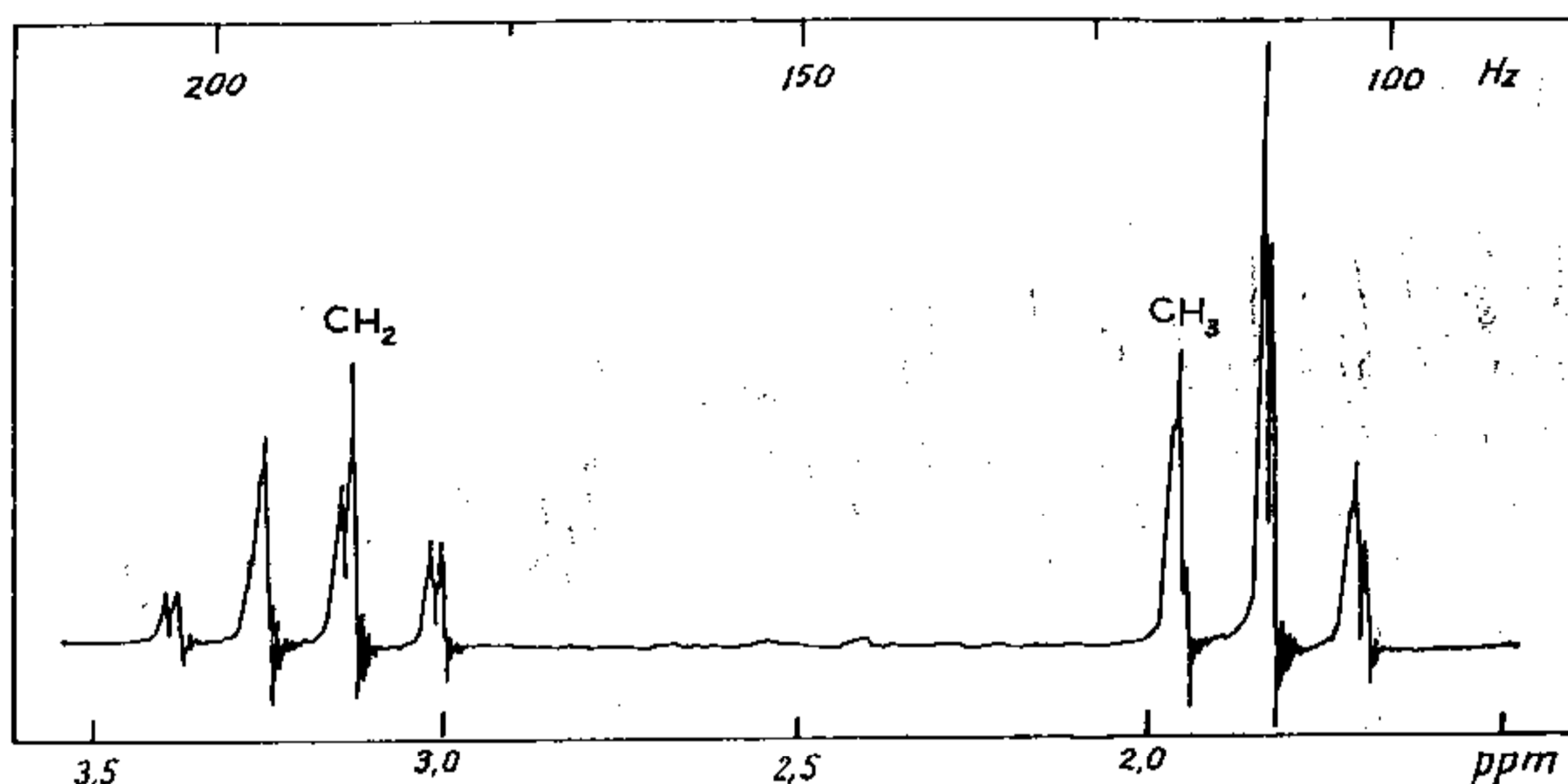
Trong các phân tử hữu cơ, các proton nằm bên cạnh cacbon khác có độ chuyển dịch hóa học khác nhau. Mỗi tín hiệu này thực tế là một nhóm vạch và là kết quả của sự phân tích tương tác spin-spin.

Tương tác spin-spin là tương tác giữa các proton nằm ở gần nhau trong một phân tử, là momen từ của proton bên cạnh (hay hạt nhân có momen từ bên cạnh) gây ra một số hiệu chỉnh trong trường từ hiệu dụng ở proton quan sát.

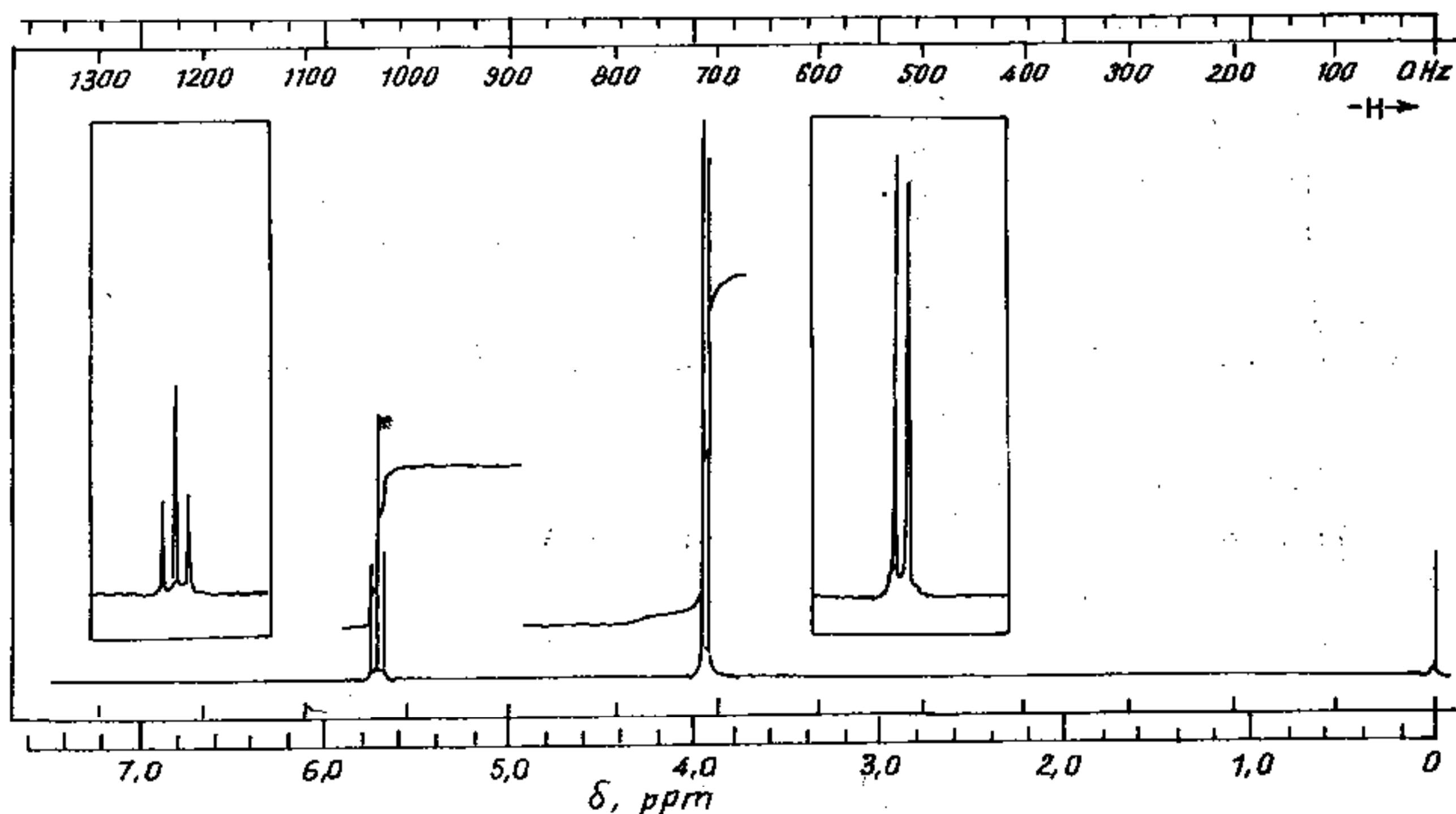
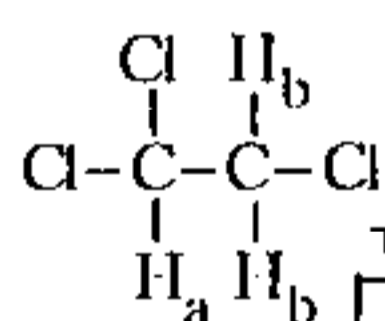
Chẳng hạn, phân tử có hai proton tương tác A và B, trong từ trường, proton A có thể nhận hai giá trị spin (+1/2) hay (-1/2), còn proton B sẽ tác dụng trong trường

$H_{hd}-a$ và $H_{hd}+a$ với a là số hiệu chỉnh do momen từ của nhân A. Trong mẫu có một lượng proton A với hai định hướng thì xuất hiện hai vạch (doublet), nghĩa là tín hiệu proton A tương tác với proton B.

Trên ví dụ của etyl iodua, tín hiệu của nhóm methyl và nhóm metylen cho hai nhóm vạch. Các nhóm này bao gồm các đường cách nhau một khoảng cách đồng nhất (hiệu ứng bậc nhất). Nhóm đầu chứa ba đường, nhóm thứ hai có hai đường gây ra bởi tương tác từ có tên là tương tác spin-spin. Nếu phân tích xa hơn các đường này thu được tương tác spin-spin bậc hai.



Hình 18.19. Phổ ^1H NMR của iodua etyl ở 60 MHz đối với TMS.



Hình 18.20. Phổ ^1H NMR của 1,1,2-tricloetan,

Sự phân tích bậc nhất gây ra sự thay đổi trường từ hình thành do ảnh hưởng của momen từ của hạt nhân bên cạnh đối với hạt nhân xác định.

Cũng như phổ NMR của $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ có một triplet ở $\delta = 5,8$ ppm và một dublet ở $\delta = 3,9$ ppm. Triplet là kết hợp với H_a bị phản chấn nhiều hơn vì liên kết với cacbon chứa hai clo. Hai H_b tương đương nhau kém bị phản chấn hơn vì liên kết với cacbon chứa một clo.

Nếu không có tương tác spin-spin vị trí cộng hưởng của H_a và H_b tương ứng là δ_a và δ_b . Trong phân tử đã cho, hai hạt nhân H_b có spin là $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ và $\beta\beta$. Nếu cả hai hạt nhân H_b có α -spin, hiệu ứng tương tác làm tăng từ đặt và tần số cao hơn cần cho H_a vào cộng hưởng. H_a trong phân tử đi vào cộng hưởng ở tần số cao hơn với sự sắp xếp của spin H_b hơn là không tương tác với H_b . Nếu spin của H_b là $\alpha\beta$ hay $\beta\alpha$ không có hiệu ứng tới trường thực nghiệm bởi H_a vì spin ngược dấu của hai nhân H_b bằng không. Nếu cả hai H_b có spin β , trường từ kết hợp với tương tác của H_a và tần số thấp hơn cần cho cộng hưởng H_a . Thực tế, xác suất của hai nhân H_b và $\alpha\beta$, $\beta\alpha$, $\alpha\alpha$, $\beta\beta$ là 1:1:1:1, vì $\alpha\beta$ và $\beta\alpha$ tương đương nhau về năng lượng nên H_a cộng hưởng có ba đường với cường độ 1:2:1. Tần số cộng hưởng của hai hidro H_b có hai đường vì H_a có thể có spin α và β . Trong trường hợp này $J=7$ Hz.

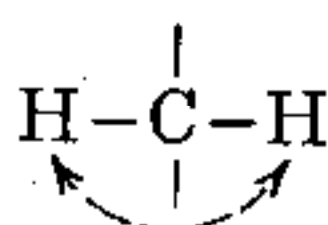
Ba hidro trong nhóm metyl có thể có các trạng thái spin: $\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\alpha\beta$, $\alpha\beta\alpha$, $\beta\alpha\alpha$, $\alpha\beta\beta$, $\beta\beta\alpha$, $\alpha\beta\beta$, và $\beta\beta\beta$, tìm thấy bốn cực với tỷ lệ diện tích là 1:3:3:1. Các số này như là hệ số đa thức như bảng dưới:

Bảng 18.7. Số cực và tỷ lệ diện tích của NMR

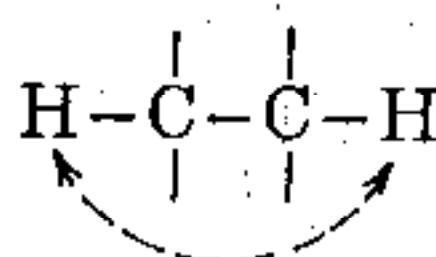
Số hidro tương đương cạnh nhau	Tổng số cực	Tỷ lệ diện tích
0	1	1
1	2	1:1
2	3	1:2:1
3	4	1:3:3:1
4	5	1:4:6:4:1
5	6	1:5:10:10:5:1
6	7	1:6:15:20:15:6:1

Nói chung, nếu proton hay nhóm proton tương tự nhau có tham gia tương tác spin với n proton đương lượng thì tín hiệu có $n+1$ vạch hay đường. Khoảng cách giữa các vạch liên nhau có: độ bội giống nhau. Độ lớn đo bằng Hz và gọi là hằng số tương tác spin-spin J .

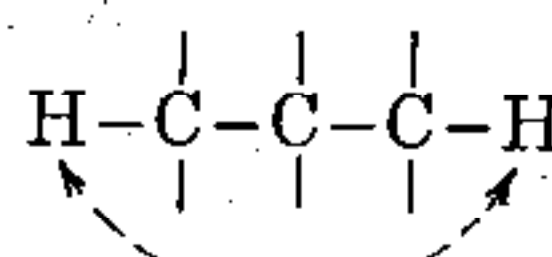
Tương tác spin-spin do tương tác giữa proton này với proton khác nên phụ thuộc vào số và loại liên kết phân chia giữa hai hạt nhân, cũng như vào tính chất không gian giữa các nhóm. Trong trường hợp hệ không có nối đôi và có góc hóa trị bình thường, giá trị tương tác giữa các proton không tương đương là:



10-15 Hz



5-8 Hz

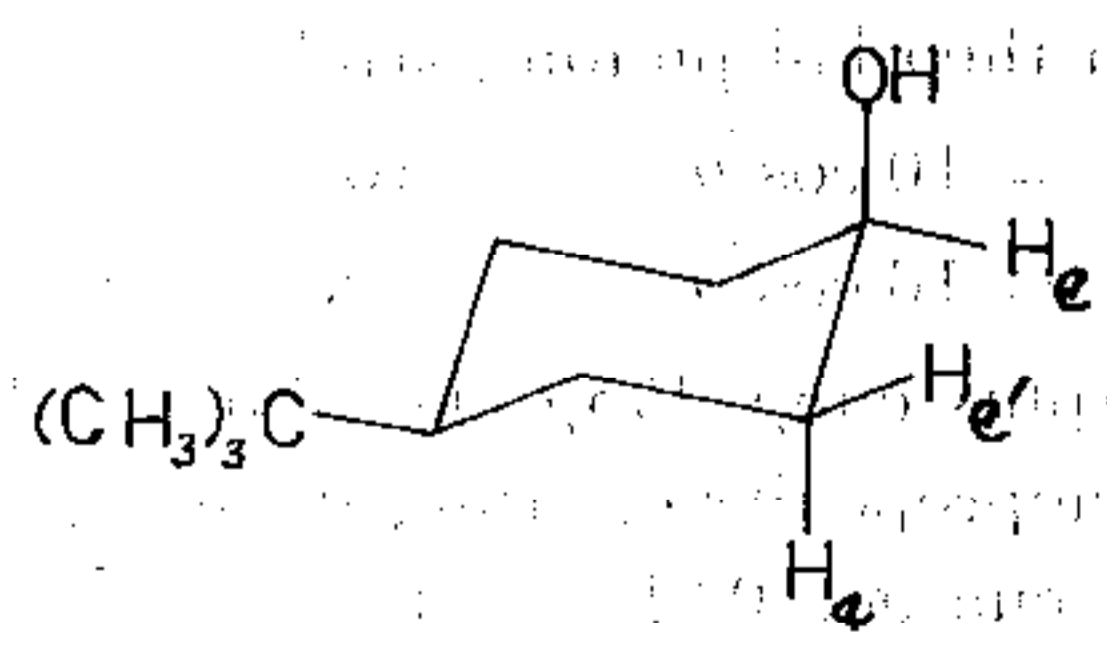
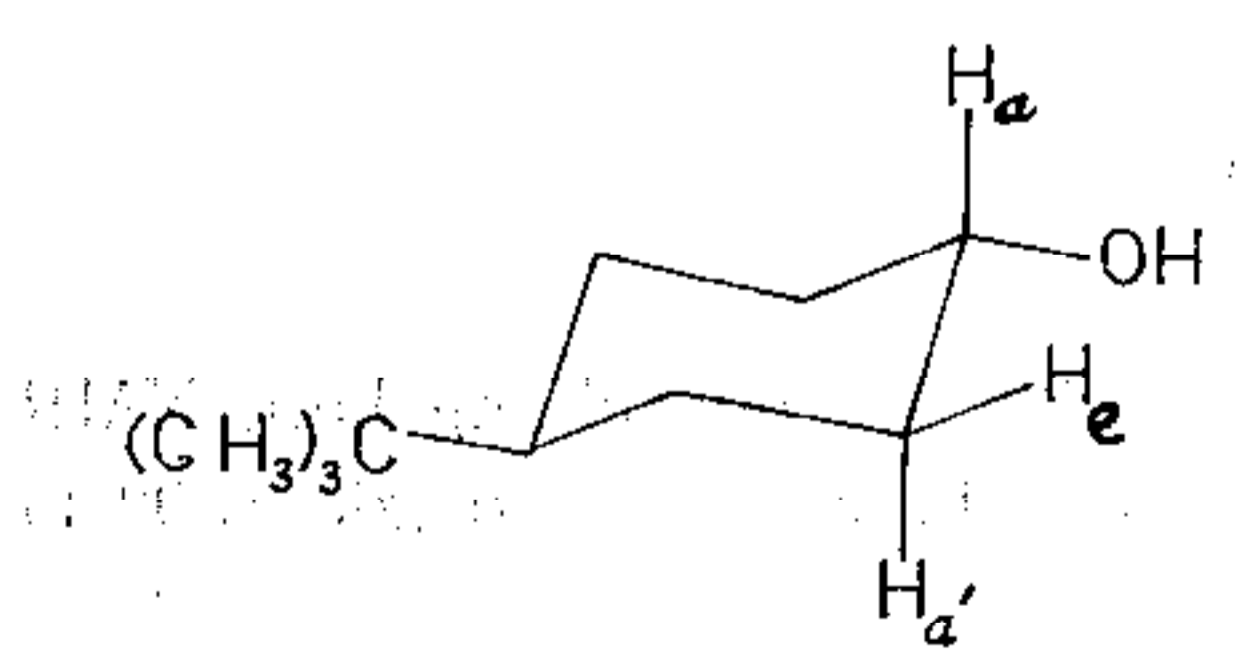


0 Hz

Bảng 18.8. Giá trị J của một số hợp chất

Cấu tử	J , Hz	Cấu tử	J , Hz
	12-15		J_{aa} 9-13 J_{ae} 2-4 J_{ee} 2,7-4
	0,35-2		J_{AB} 7-10 J_{AC} 2-3 J_{AD} < 1,5
	2-9		J_{AB} 7,5-8 J_{AC} 1,4-2 J_{BC} 5,2-5,5 J_{CD} 0,9
	6-14		J_{AB} 3-4 J_{AC} 0,6-1 J_{BC} 1,8-2
	11-18		
	4-10		
	0,5-2		
	10-13		
	1-3		
	2-3		

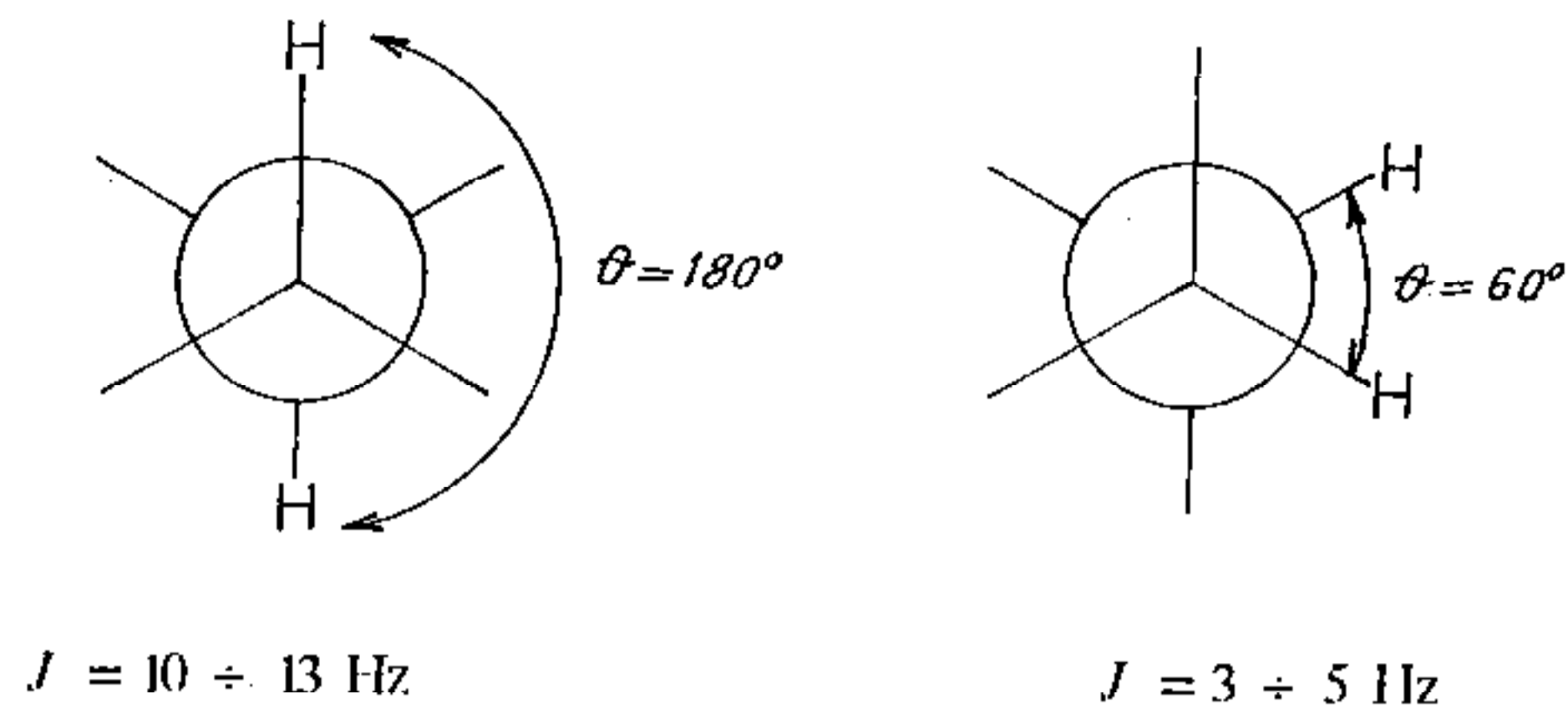
Khi có nhóm liên kết với nối đôi hay ba thì quan sát được sự khác nhau về tương tác spin-spin. Giá trị J của hidro trục (α) và biên (e) trong các xycloankan cũng khác nhau. Chẳng hạn trong xyclohexanol:



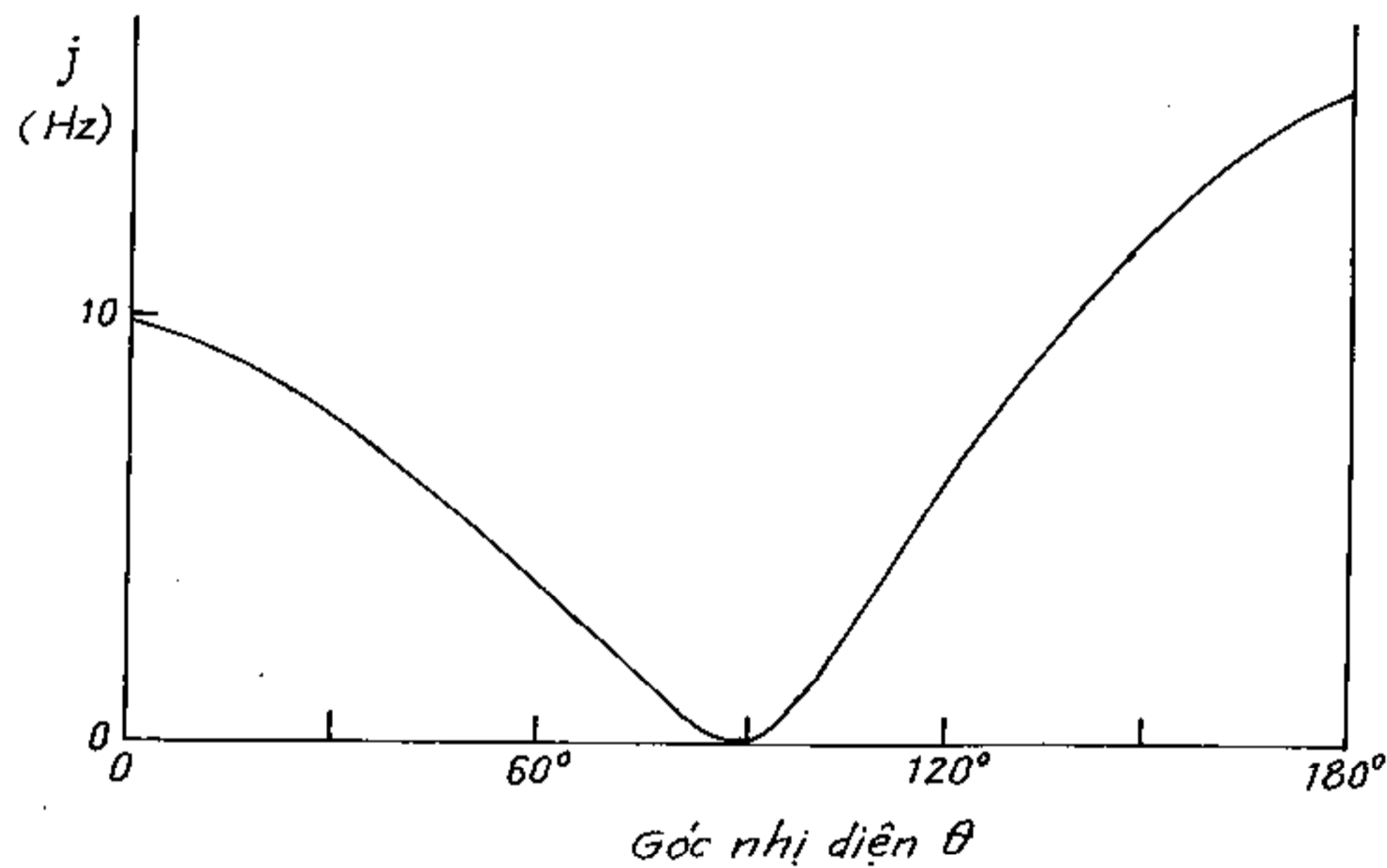
$J_{aa'} = 11,1 \text{ Hz}$
 $J_{ae} = 4,3 \text{ Hz}$

$J_{ee'} = 2,7 \text{ Hz}$
 $J_{ae} = 3,0 \text{ Hz}$

Do góc nhị diện của hai hidro axial là 180° , còn hai hidro biên là 60° :



Quan hệ giữa J và góc nhị diện được mô tả bằng lý thuyết và mô hình đường cong Karplus trong đó J cực tiểu khi góc là 90° (hình 18.21).



Hình 18.21. Đường cong Karplus.

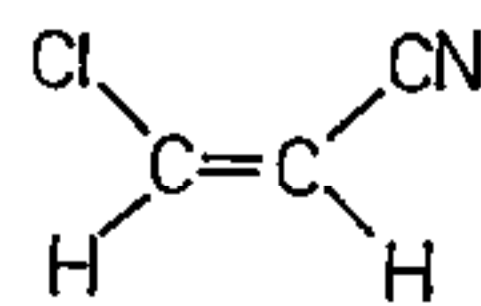
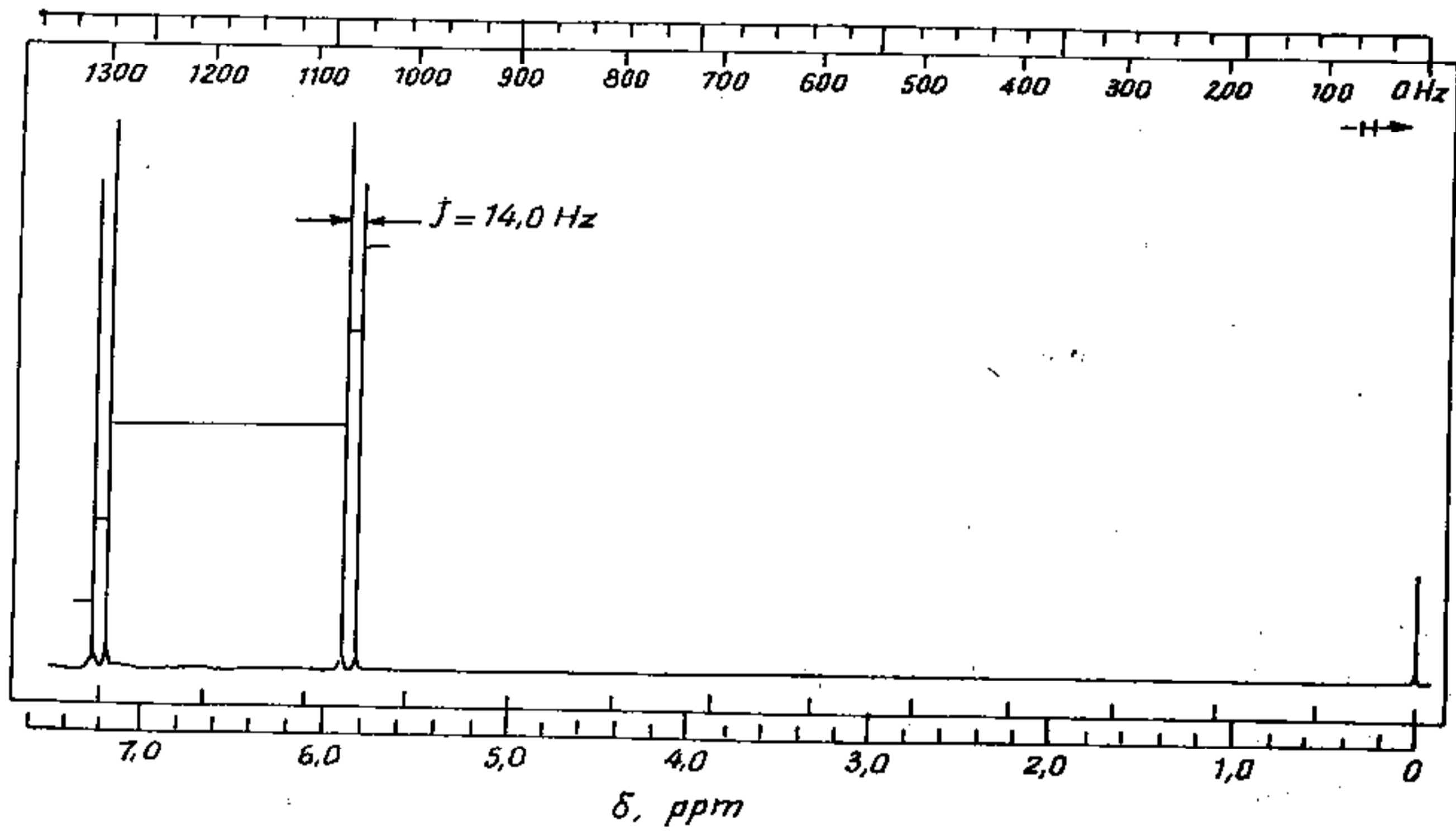
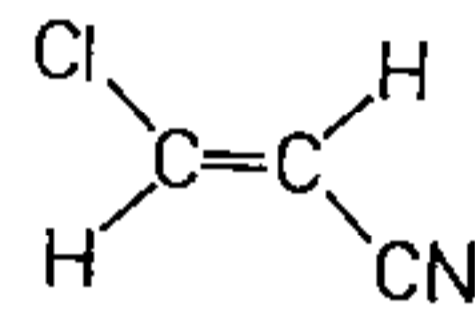
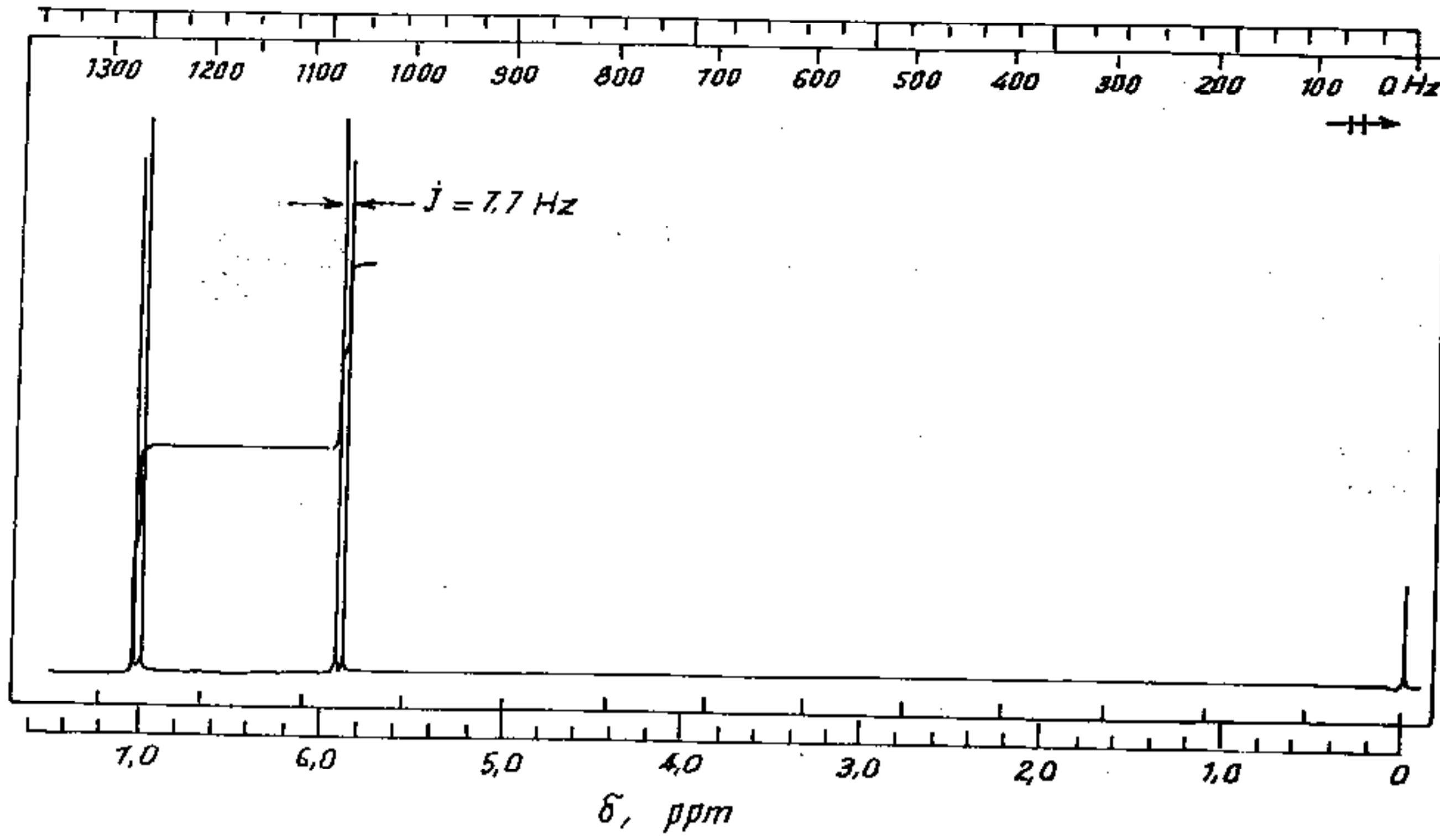
Và được phân tích theo hai phương trình:

$$J_{HH'} = 10 \cdot \cos^2 \theta \quad (0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ)$$

$$J_{HH'} = 16 \cdot \cos^2 \theta \quad (90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ)$$

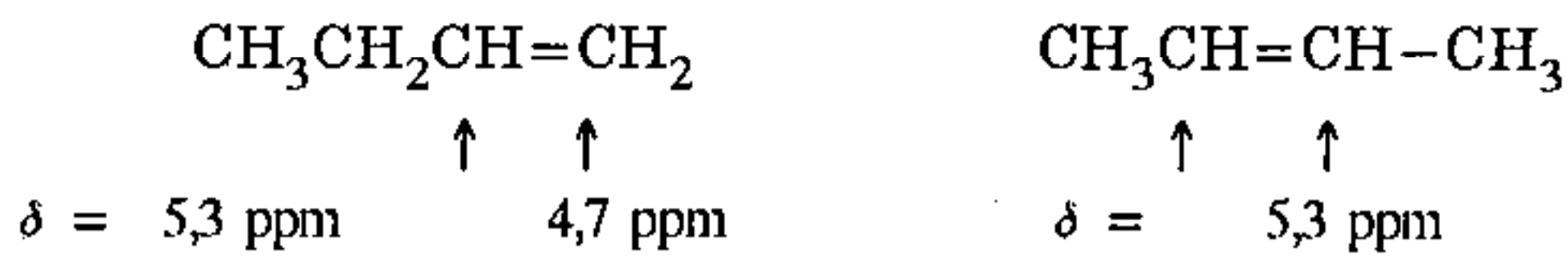
Phương trình Karplus cũng dùng cho hidro đính với liên kết đôi, chẳng hạn, NMR của (*E*)- và (*Z*)-3-clopropenitrin, trong đó hằng số J của hidro *trans* có góc 180° là 14,0 Hz, còn hidro *cis* của góc 0° là 7,7 Hz.

Nói chung, J của hidro *trans* có bậc 11–19 Hz, còn hidro *cis* là 5–14 Hz. Đối với anken một lần thế $\text{CH}_2=\text{CHX}$, tất cả hidro là không tương đương. Chẳng hạn phổ NMR của 3,3-dimetyl-1-buten có $J_{\text{trans}} = 18 \text{ Hz}$ và $J_{\text{cis}} = 2,0 \text{ Hz}$. Nếu so sánh giữa anken và xycloankan, J_{a-a} rộng hơn ở 10–13 Hz, còn J_{a-c} và J_{c-c} nhỏ hơn chỉ 3–5 Hz, J_{trans} rộng 11–19 Hz và J_{cis} nhỏ hơn 5–14 Hz.

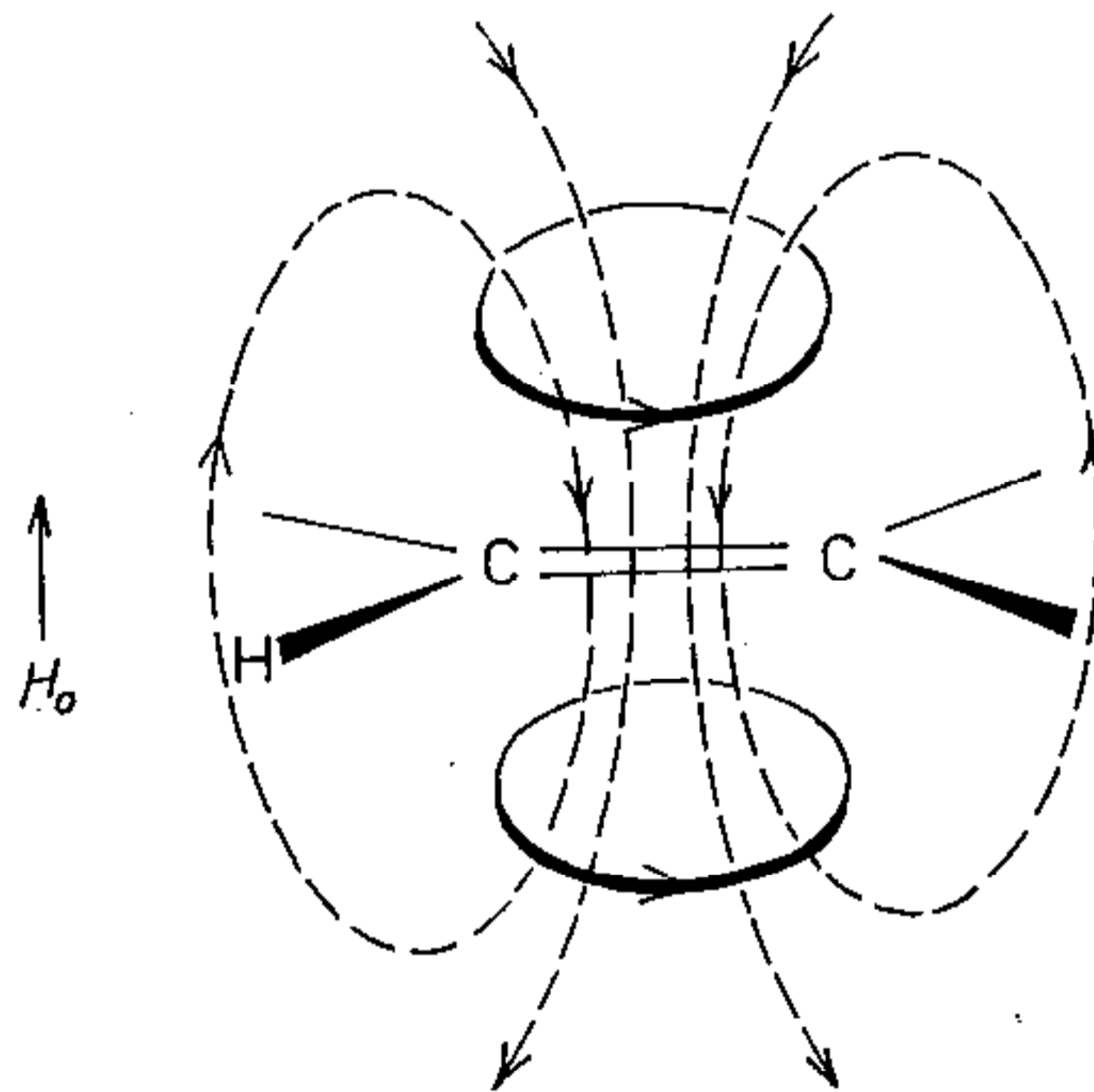


Hình 18.22. Phổ ^1H NMR của (E)- và (Z)-3-clopropennitrin.

Trong anken, các hidro đính với cacbon nối đôi cộng hưởng ở trường thấp hơn ankan, trong vùng 4,5–5,5 ppm. Hằng số J của hidro cuối mạch có $\delta = 4,7$ còn ở mạch là $\delta = 5,3$ ppm:



Hiệu ứng này là sự chuyển động cảm ứng của electron liên kết bởi đám mây electron. Trong liên kết đôi, electron π phân cực hơn electron σ và tự do hoạt động hơn trong trường từ. Mỗi đám mây electron là dị hướng từ. Khi phân tử định hướng để mặt phẳng nối đôi thẳng góc với từ trường đặt, các electron π có sự chuyển động vòng sinh ra một dòng từ cảm ngược với từ trường đặt ở giữa liên kết đôi. Các hidro vinyl ở ngoài lực của đường từ cùng hướng với từ trường đặt, do đó cần có tần số cao hơn cho cộng hưởng.



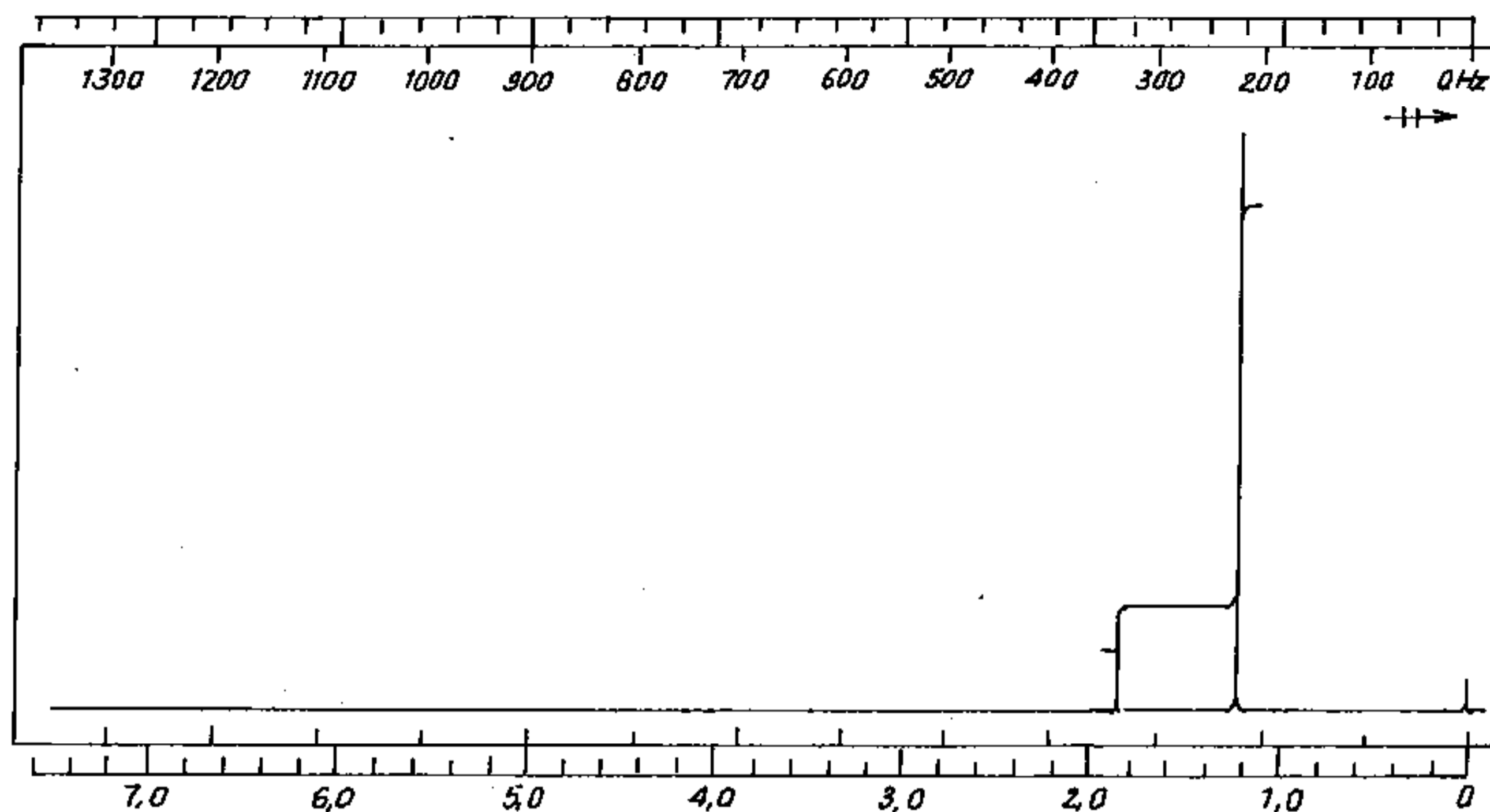
Hình 18.23. Sự chuyển động cảm ứng của electron π của liên kết đôi trong từ trường.

Cộng hưởng của hidro ở cacbon liền với cacbon nối đôi nằm ở trường yếu hơn 0,8 ppm. Hiệu ứng này một phần do hiệu ứng cảm ứng yếu của cacbon lai hóa sp^2 của nối đôi và một phần do sự dị hướng từ của hệ π của liên kết đôi.

Ngược với các proton anken, các hidro đính với nối ba cộng hưởng ở từ trường cao hơn, $\delta=2$ ppm. Các C–H ankyn cũng cộng hưởng gần cùng một chỗ với C–H ankan.

Trong anken, hiệu ứng dị hướng của electron π C=C có hiệu ứng phản chắn của hidro vinyl. Điều đó làm tăng hiệu ứng cảm ứng của cacbon anken lai hóa sp^2 âm điện. Trong trường hợp ankyn, hiệu ứng của electron π của nối ba làm giảm hiệu ứng cảm ứng bình thường. Do hiệu ứng của hai hiệu ứng ngược chiều nhau nên vị trí cộng hưởng của hidro axetylen giống như ankan. Hidro ở cacbon bên cạnh nối ba nằm ở trường yếu hơn 1 ppm so với vị trí của ankan.

Chẳng hạn, phổ của 3,3-dimetyl-1-butyne (hình 18.24).



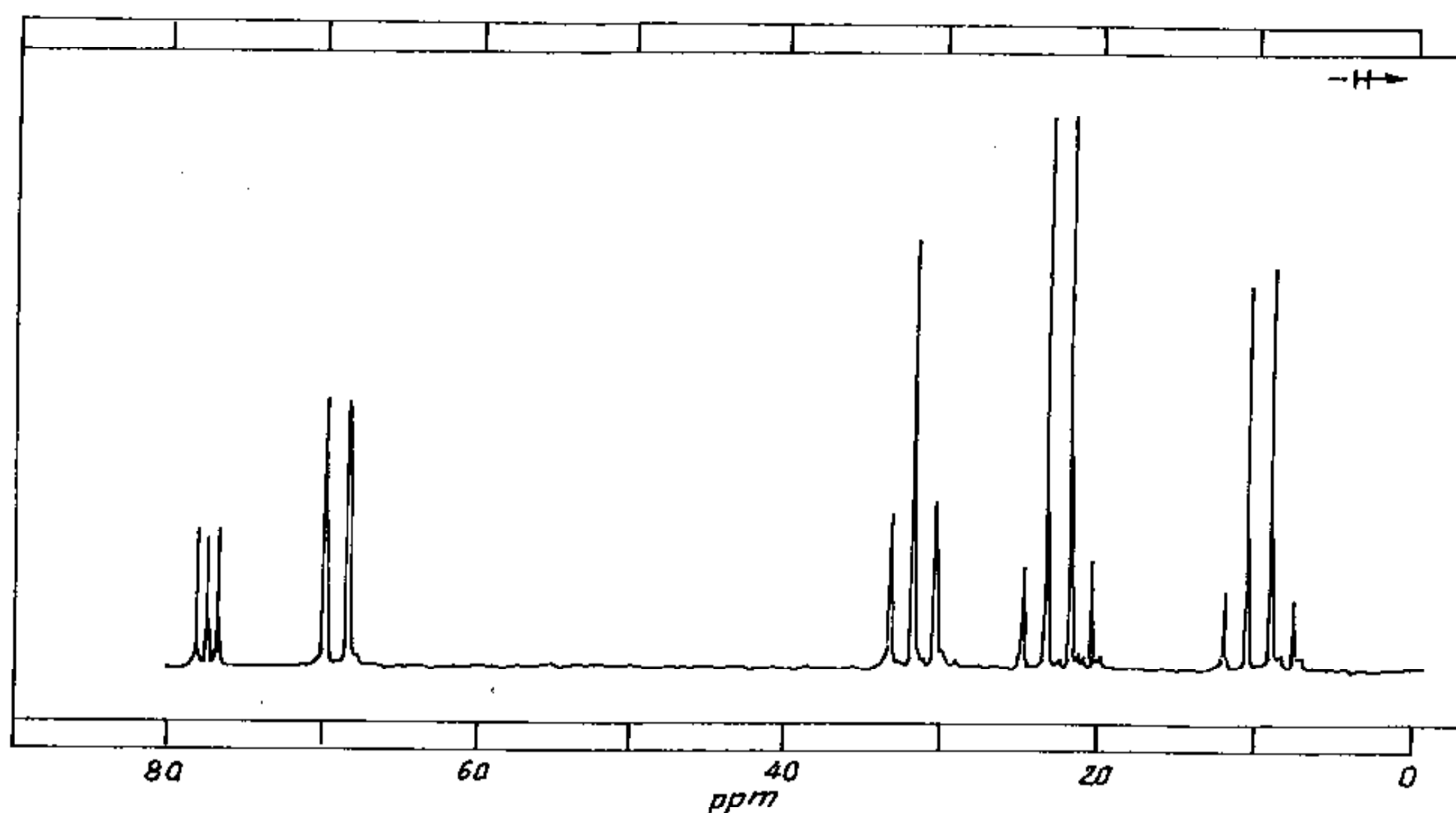
Hình 18.24. Phổ ^1H NMR của 3,3-dimetyl-1-butyne

18.4.4. Phổ cộng hưởng từ cacbon CMR

Cộng hưởng từ nói chung ở trên cũng là phổ cộng hưởng proton PMR hay ^1H NMR, phổ biến và thông dụng nhất, ngoài ra còn dùng phổ của các nguyên tố khác như ^{19}F NMR, ^{13}C NMR.

Phổ CMR quan sát sự cộng hưởng của bản thân cacbon và có vai trò quan trọng trong việc xác định cấu trúc hợp chất hữu cơ. Sự khác nhau quan trọng giữa ^1H NMR và CMR là trong proton NMR quan sát được một lượng đồng vị giàu ^1H , còn cacbon lại giàu ^{12}C có hạt nhân chẵn-chẵn không có spin hạt nhân và momen từ. Trong tự nhiên, lượng đồng vị ^{13}C chỉ tồn tại có 1%, và do đó phân tử có hai ^{13}C liên nhau trong phân tử là rất ít ($10^{-2} \times 10^{-2} = 10^{-4}$) nên không quan sát thấy tương tác spin-spin giữa hạt nhân cacbon. Mặt khác, trong phổ CMR cần dùng một lượng mẫu lớn hơn khoảng 5–10 mg (với proton NMR cần $0,1^{-1}$ mg).

Chẳng hạn, CMR của 2-butanol đo ở máy phổ kế với cường độ từ mạnh 58,717 gauss, tương ứng với tần số 62,5 MHz cho ^{13}C . Trong cách đo này, chỉ tìm thấy một ghép liên kết của $^{13}\text{C} - \text{H}$ còn $^{13}\text{C} - \text{C} - \text{H}$ không tìm thấy. Trong phổ của 2-butanol này có bốn tín hiệu cho bốn cacbon và một tín hiệu triplet 1:1:1 là của dung môi CDCl_3 . Bốn cacbon của 2-butanol có một dublet, một triplet và hai quatet là tương tác spin-spin của hidro dính với cacbon. Cũng như trong proton NMR, oxi âm điện cao đã làm cho C_2 cộng hưởng ở trường yếu hơn cacbon khác. Độ chuyển dịch hóa học của CMR lớn hơn trong proton NMR, $\delta = 10,2$ cho C_4 và 69,0 cho C_2 .



Hình 18.25. Phổ CMR của 2-butanol.

Bảng 18.9. Độ chuyển dịch hóa học CMR của ancol

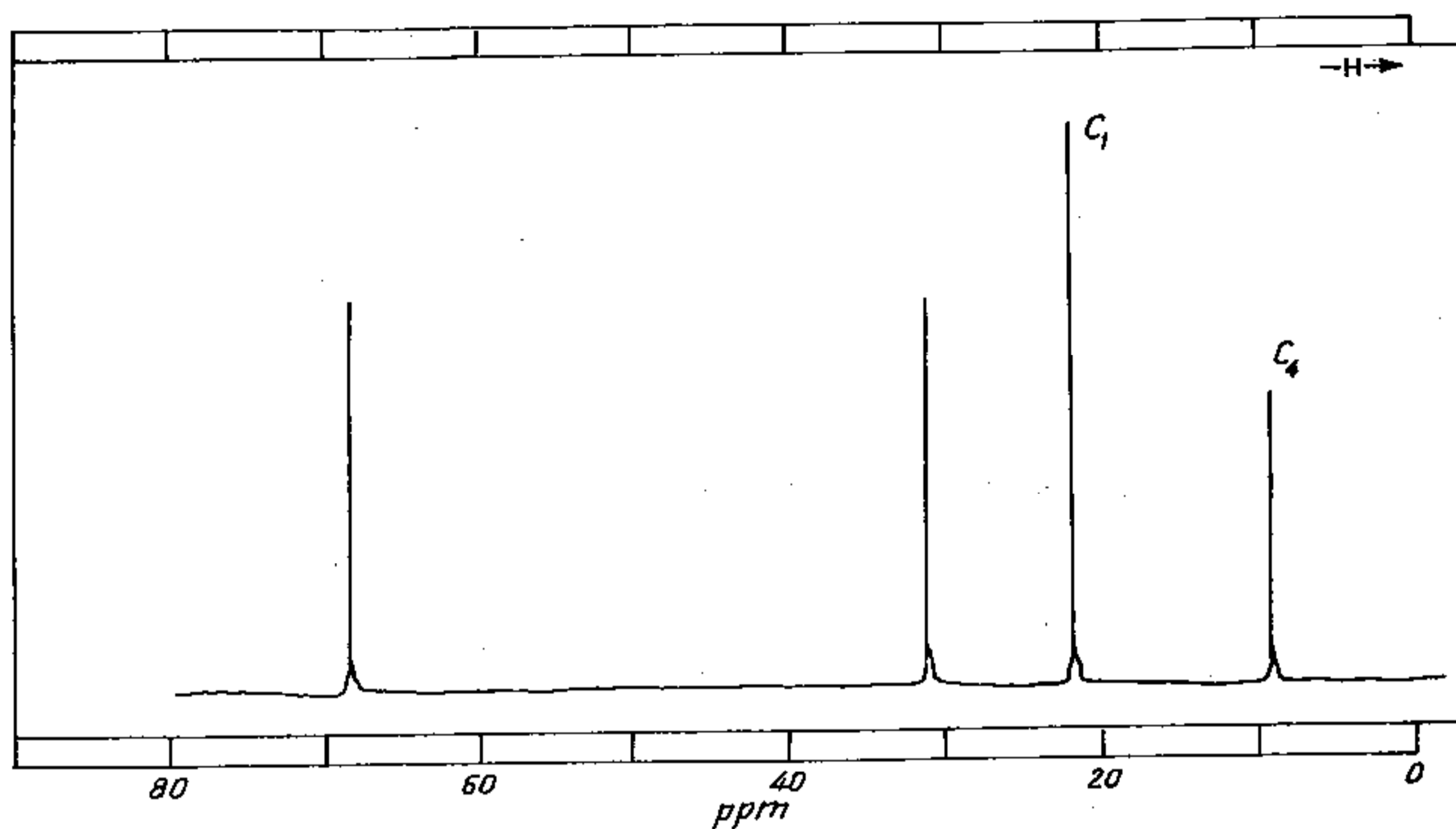
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
metanol	49,3				
etanol	57,3	17,9			
1-propanol	63,9	26,1	10,3		
2-propanol	25,4	63,7	25,4		
1-butanol	61,7	35,3	19,4	13,9	
2-metyl-1 propanol	69,2	31,1	19,2		
2-metyl-2 propanol	32,6	68,7	31,6		
1-pentanol	62,1	32,8	28,5	22,9	14,1
2-pentanol	23,6	67,3	41,9	19,4	14,3
3-pentanol	10,1	30,0	74,1	30,0	10,1

Nếu tiến hành đo 2-butanol trên máy với tần số radio 250 MHz thì thu được phổ đơn giản hơn do đã che chắn được các tần số cộng hưởng của proton trong phân tử, gọi là sự phản ghép (decoupling) của proton (hình 18.26).

Thường trong nghiên cứu, cần dùng cả hai loại phổ, loại phản ghép proton dùng để đo độ chuyển dịch hóa học của mỗi cacbon và thấy được số cacbon khác nhau trong phân

tử, còn phổ ghép-proton chủ yếu dùng để phân tích số hidro đính với cacbon.

Cũng như trong phổ proton-NMR, tần số cộng hưởng trong CMR cũng chịu ảnh hưởng của các nhóm thế đính với cacbon quan sát nhưng ảnh hưởng trong CMR lớn hơn trong proton-NMR nhiều. Chẳng hạn, độ chuyển dịch hóa học của CH_4 là $-2,1$ ppm, etan là $5,9$ ppm, nghĩa là thế một H bằng một nhóm CH_3 gây ra độ chuyển dịch hóa học về trường yếu đến 8 ppm.



Hình 18.26. Phổ CMR phân ghép proton của 2-butanol.

Nếu thay thế hidro ở cacbon giữa propan và isobutan bằng nhóm CH_3 , độ chuyển dịch hóa học về trường yếu đến $+9$ ppm, thường gọi hiệu ứng của nhóm thế này là "hiệu ứng α ". Hiệu ứng của các nhóm thế ở cacbon bên cạnh trong CMR cũng rất mạnh, chẳng hạn thế hidro ở cacbon bên cạnh bằng nhóm CH_3 như etan ($5,9$ ppm) và propan $15,6$ ppm thì độ chuyển dịch hóa học chuyển về trường yếu đến $+9,5$ ppm, gọi là "hiệu ứng β ". Ngoài ra cũng có "hiệu ứng γ " làm độ chuyển dịch hóa học về trường mạnh hơn đến $-2,5$ ppm.

Trên cơ sở đó, có thể ước tính các độ chuyển dịch hóa học bằng các hiệu ứng α , β , γ của một ankan. Chẳng hạn, độ chuyển dịch của metylhexan (bảng 18.11).

Đối với anken, độ chuyển dịch hóa học CMR của một cacbon lai hóa sp^2 cộng hưởng ở $90-120$ ppm về trường yếu so với cacbon sp^3 cùng nhóm thế. Hiệu ứng nhóm thế cũng tương tự như ankan, trừ hiệu ứng γ phụ thuộc vào lập thể nhiều hơn ở cacbon quan sát và cacbon thế.

Bảng 18.10. Độ chuyển dịch hóa học CMR của ankan

	C ₋₁	C ₋₂	C ₋₃	C ₋₄	C ₋₅	C ₋₆
metan	-2,1					
etan	5,9	5,9				
propan	15,6	16,1	15,6			
isobutan	24,3	25,2	24,3			
neopentan	31,5	27,9	31,5			
n-butan	13,2	25,0	25,0	13,2		
2-metylbutan	22,0	29,9	31,8	11,5		
2,3-dimetylbutan	19,3	34,1	34,1	19,3		
2,2,3-trimetylbutan	27,2	32,9	38,1	15,9		
n-pentan	13,7	22,6	34,5	22,6	13,7	
2-metylpentan	22,5	27,8	41,8	20,7	14,1	
3-metylpentan	11,3	29,3	36,7	29,3	11,3	
3,3-dimetylpentan	6,8	25,1	36,1	25,1	6,8	
n-hexan	13,9	22,9	32,0	32,0	22,9	13,9

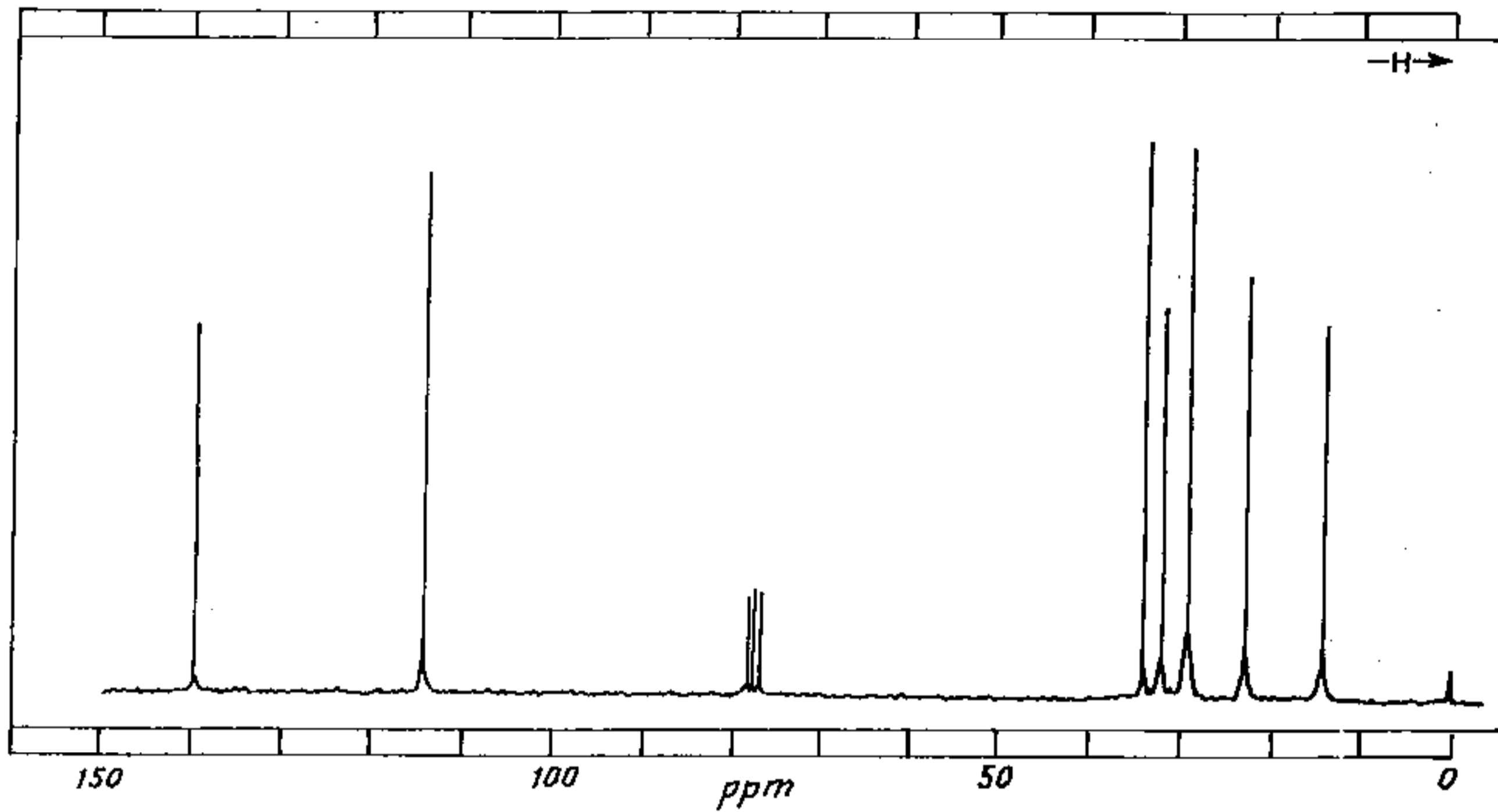
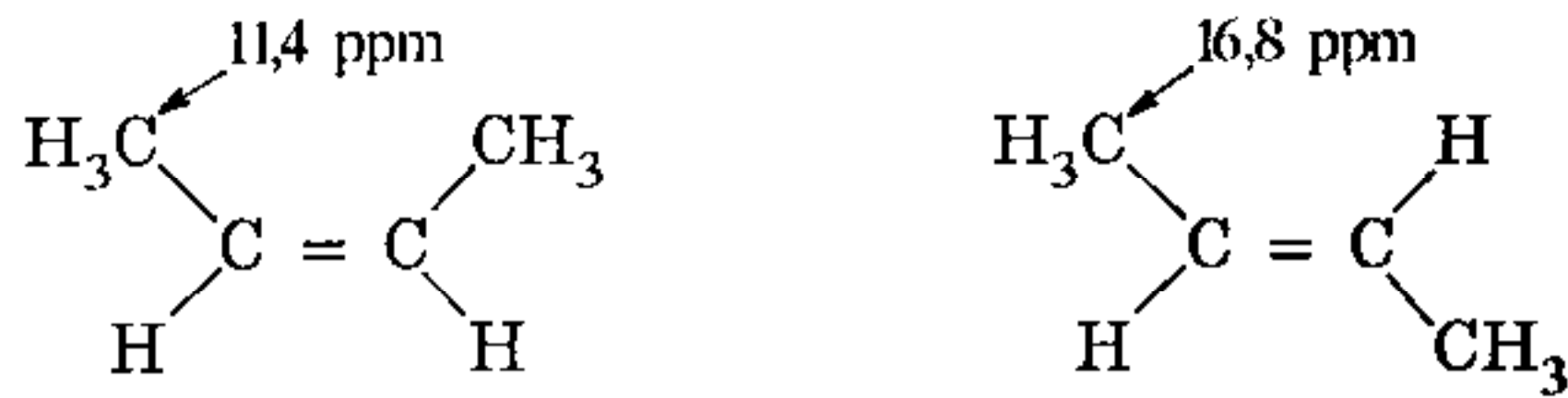
Bảng 18.11. Độ chuyển dịch hóa học CMR của 2-metylhexan

Carbon	Độ chuyển dịch trong n-hexan	Tính thêm hiệu ứng	Độ chuyển dịch ước tính	Độ chuyển dịch thực tế
1	13,9	β , + 9,5	23,4	22,4
2	22,9	α , + 9,0	31,9	28,1
3	32,0	β , + 9,5	41,5	38,9
4	32,0	γ , - 2,5	29,5	29,7
5	22,9	không	22,9	22,9
6	13,9	không	13,9	13,9

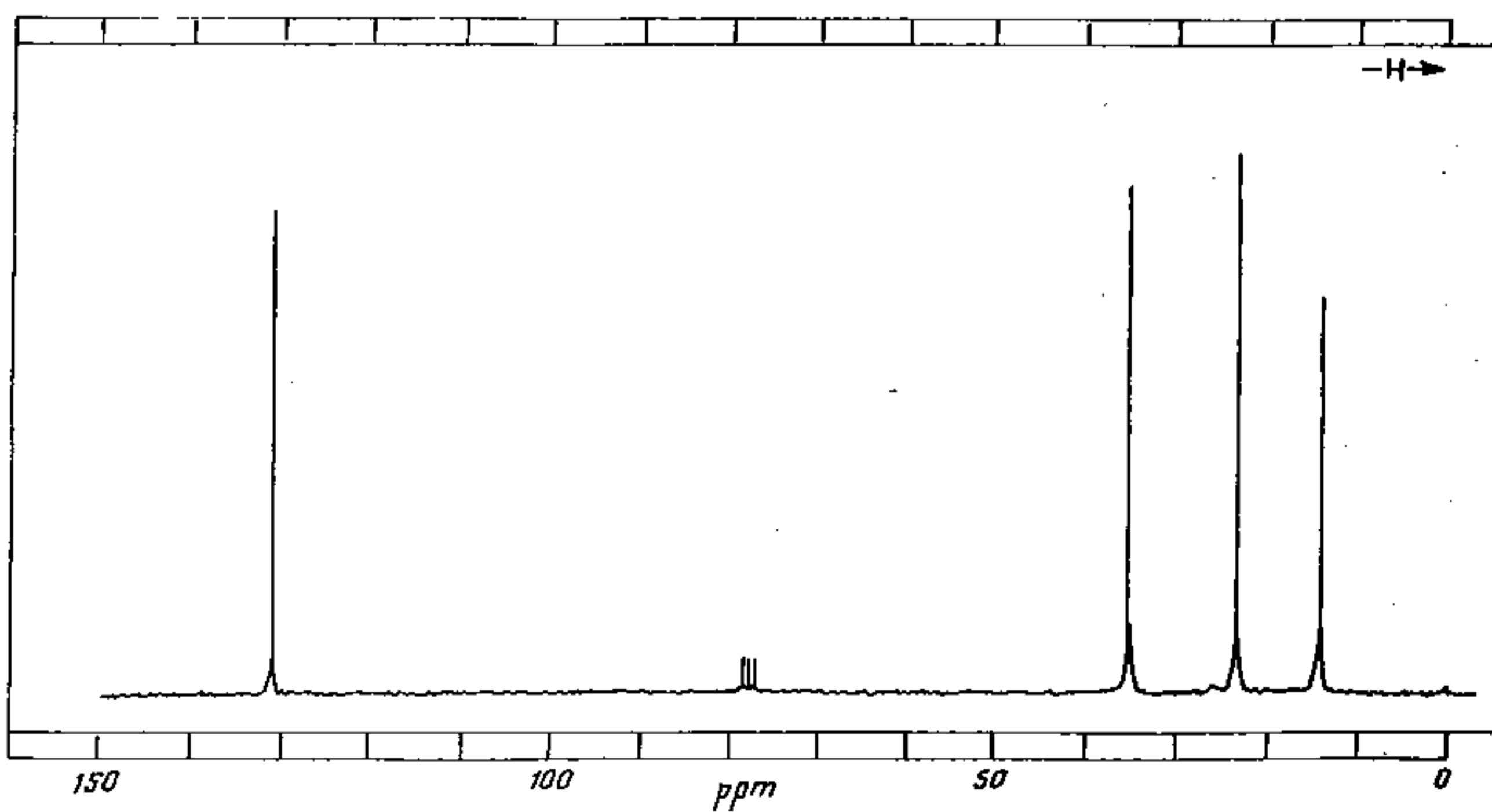
Bảng 18.12. Độ chuyển dịch hóa học CMR của anken

	C ₋₁	C ₋₂	C ₋₃	C ₋₄	C ₋₅	C ₋₆
propen	115,4	135,7	18,7			
1-buten	112,8	140,2	23,8	9,3		
cis-2-buten	11,4	124,2	124,2	11,4		
trans-2-buten	16,8	125,4	125,4	16,8		
1-penten	114,3	138,9	36,0	22,1	13,6	
cis-2-penten	12,0	122,8	132,4	20,3	13,8	
trans-2-penten	17,3	123,6	133,2	25,8	13,6	
1-hexen	114,1	139,1	33,6	31,2	22,2	13,9
cis-2-hexen	12,3	123,7	130,6	29,3	23,0	13,5
trans-2-hexen	17,5	124,7	131,5	35,1	23,1	13,4
cis-3-hexen	14,3	20,6	131,0	131,0	20,6	14,3
trans-3-hexen	13,9	25,8	131,2	131,2	25,8	13,9

Độ chuyển dịch hóa học của đồng phân *cis-trans* khác nhau khoảng $-5,4$ ppm mà có thể giải thích bằng hiệu ứng γ của đồng phân *cis*:



Hình 18.27. Phổ CMR của 1-octen

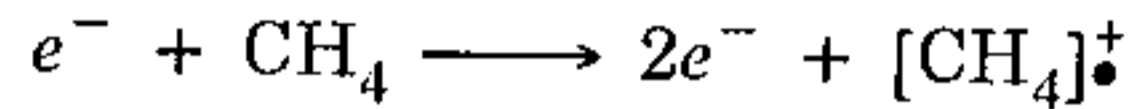


Hình 18.28. Phổ CMR của *trans*-4-octen

Trong hai phổ trên, phổ CMR của *trans*-4-octen chỉ có bốn tín hiệu cộng hưởng do tính đối xứng của phân tử (tín hiệu triplet ở 76 ppm là của dung môi CDCl_3).

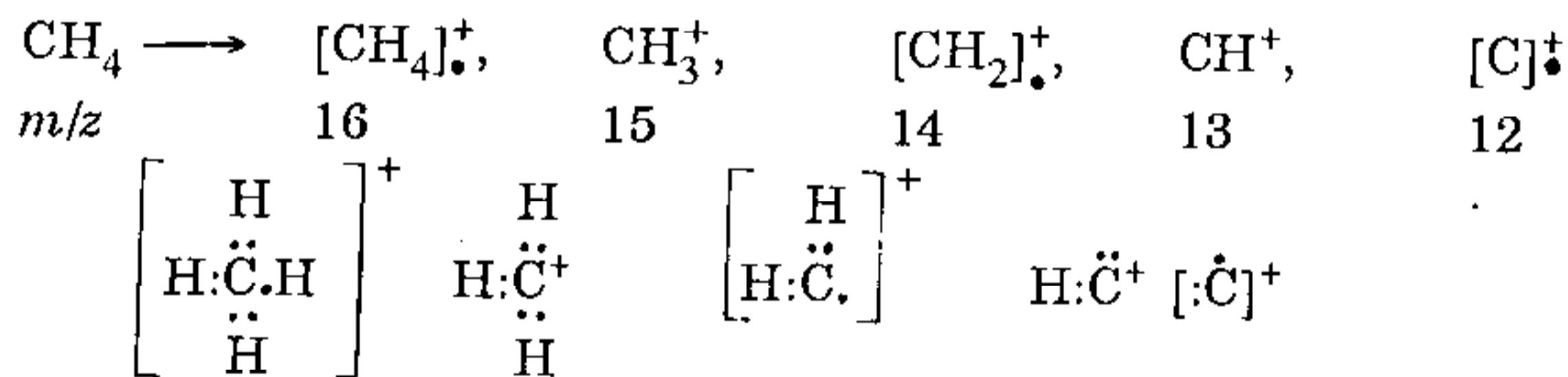
18.5. QUANG PHỔ KHỐI

Quang phổ khối dùng để nghiên cứu cấu trúc hợp chất hữu cơ bằng cách cho một chùm electron có năng lượng lớn hơn năng lượng ion hóa (khoảng 8–13 eV, 185–300 kcal/mol) đi qua mẫu hợp chất hữu cơ nghiên cứu trong trạng thái chân không (10^{-7} – 10^{-9} mmHg) xảy ra sự tách ra một electron hóa trị để hình thành ion phân tử mang điện dương năng lượng cao:



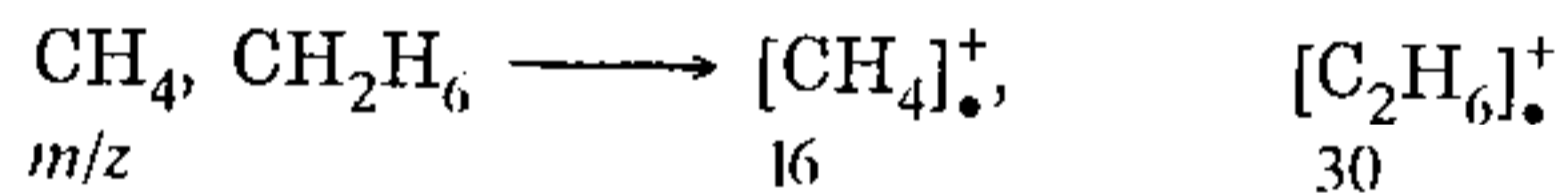
Phân tử CH_4 có tám electron hóa trị của liên kết hidro–cacbon, mất đi một electron hóa trị để thành $[\text{CH}_4]^+$. Ký hiệu $[\text{CH}_4]^+$ chứng tỏ có bảy electron hóa trị trong cấu trúc. Dấu (+) chứng tỏ tiểu phân mang một điện tích dương, dấu (•) chứng tỏ có một electron tự do.

Ion phân tử rất linh động, ở trạng thái năng lượng rất cao nên có thể bị bắn phá tiếp để thành ion chứa điện tích dương và phân tử trung hòa hay gốc với tỷ lệ khối lượng trên điện tích khác nhau (m/z):



(tiểu phân có số hidro chẵn là cation–gốc, còn có hidro lẻ là cation)

Nếu trong một hỗn hợp chất thì sẽ cho một hỗn hợp cation gốc khác nhau có m/z khác nhau, chẳng hạn:



Máy phổ khối là công cụ để ion hóa phân tử trong chân không, phân tích các ion sinh ra trên cơ sở tỷ lệ khối lượng trên điện tích m/z và ghi lấy lượng tương đối của các ion khác nhau hình thành.

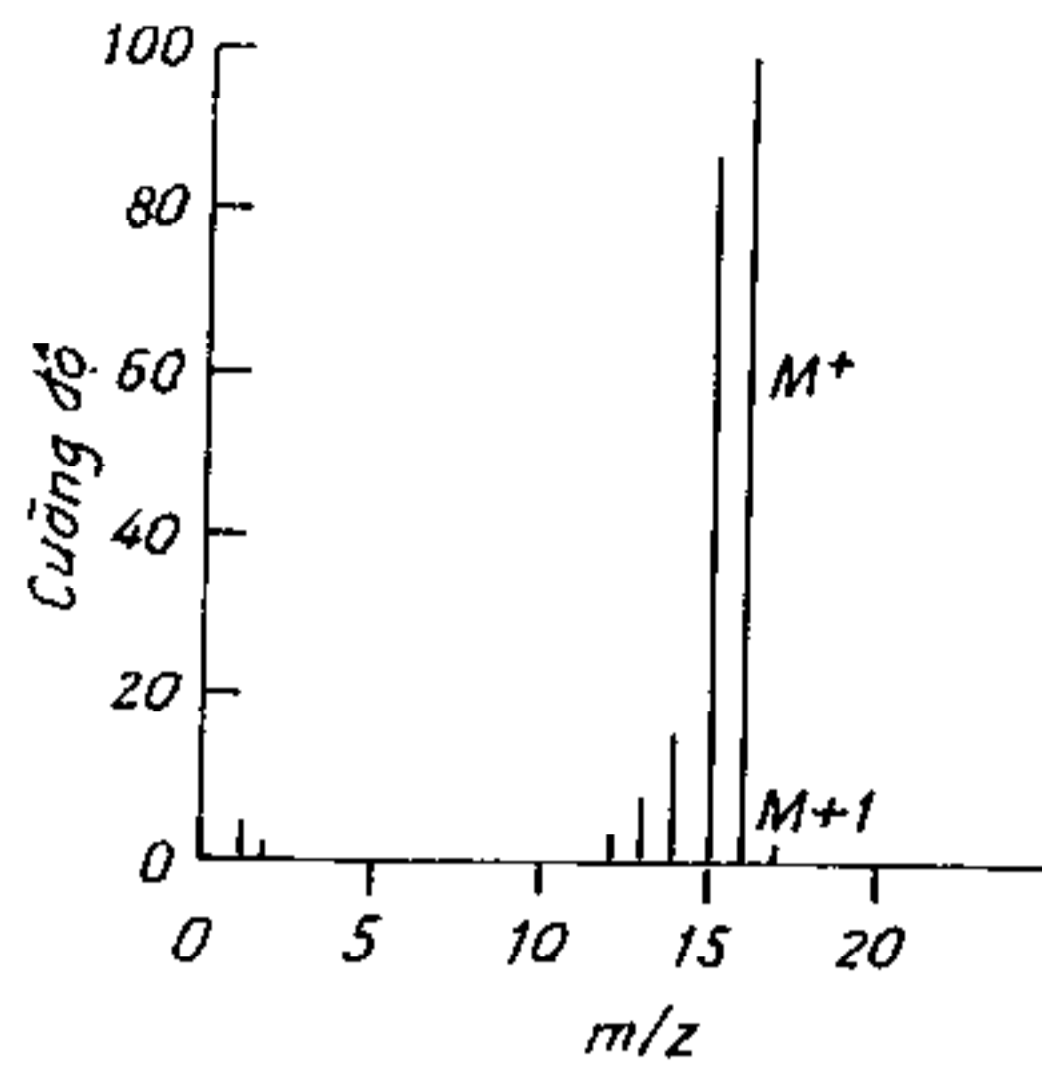
Quang phổ khối khác với các phổ khác là không có sự hấp thụ ánh sáng nhưng vẫn gọi là phổ vì các phổ đồ thu được cũng giống như các phổ khác.

Electron tương tác với phân tử trong buồng ion hóa của khối phổ kế, sự ion hóa xảy ra khi electron chuyển cho phân tử một năng lượng bằng hay lớn hơn thế ion hóa và sự phân mảnh phân tử sẽ xảy ra hình thành cation và gốc tự do. Chùm electron dùng cho ion hóa có năng lượng là 50–70 eV (1150–1610 kcal/mol) lớn hơn năng lượng liên kết nhiều (50–130 kcal/mol) nên sự phân mảnh rất mạnh và có thể xảy ra theo các cách khác nhau.

1. Sự phân mảnh xảy ra do sự phân cắt một liên kết

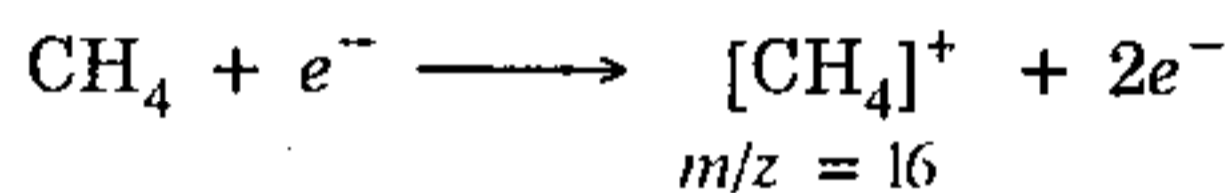
Sự phân mảnh khi có sự bắn phá của chùm electron xảy ra bằng sự phân cắt một liên kết, chẳng hạn, sự phân mảnh hidrocarbon đơn giản là CH_4 .

m/z	Cường độ
1	3,4
2	0,2
12	2,8
13	8,0
14	16,0
15	86,0
16	100,0
17	1,11



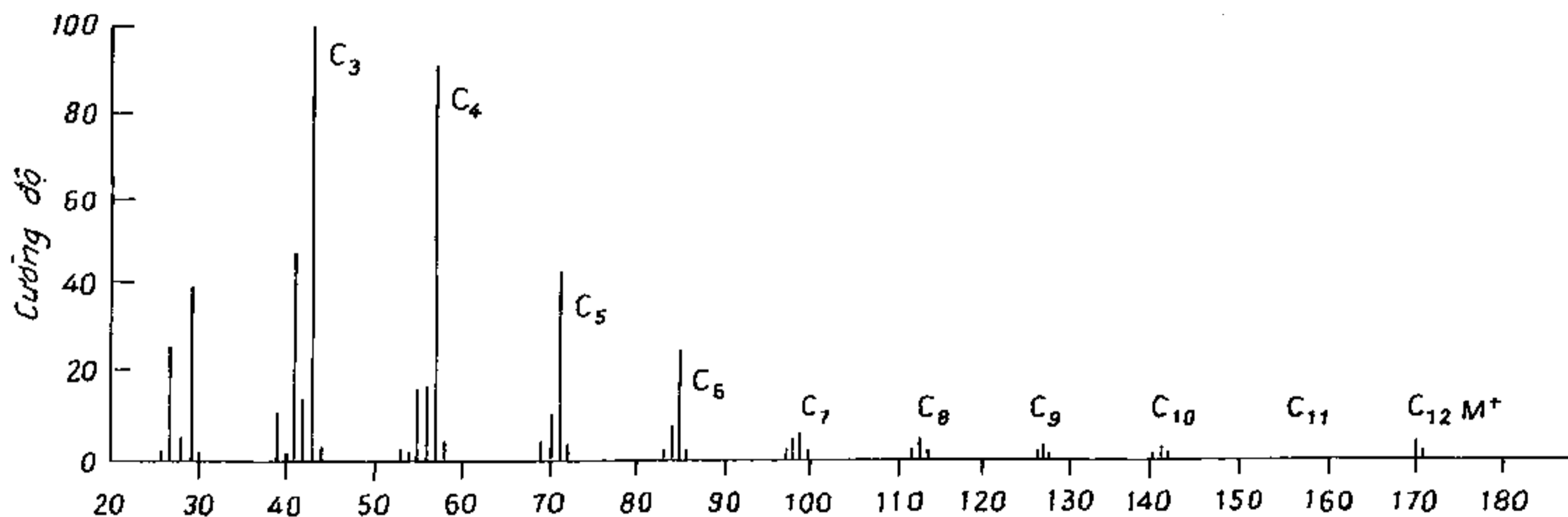
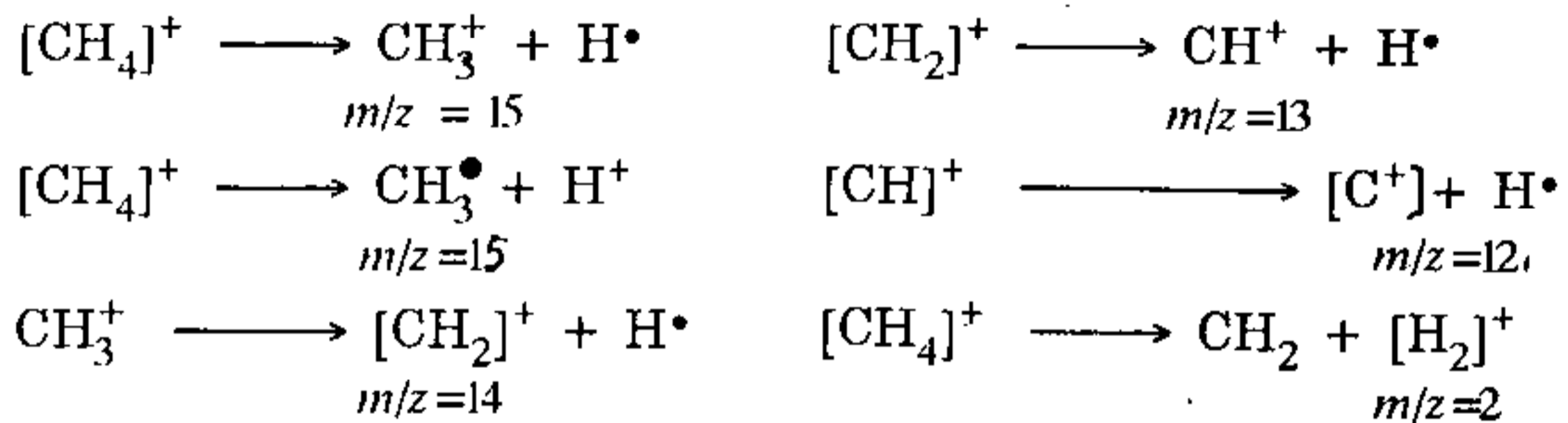
Hình 18.29. Phổ khối của metan.

Từ phổ đồ và cường độ tương ứng với tỷ lệ m/z cho thấy, cực cơ bản mạnh nhất là ion phân tử có $m/z = 16$:



bên cạnh có cực của đồng vị có $m/z = 17$ ($M+1$) với cường độ chỉ 1,11% mà theo tính toán là 0,07%.

Các cực khác có cường độ và m/z tương ứng với sự phân mảnh như sau:

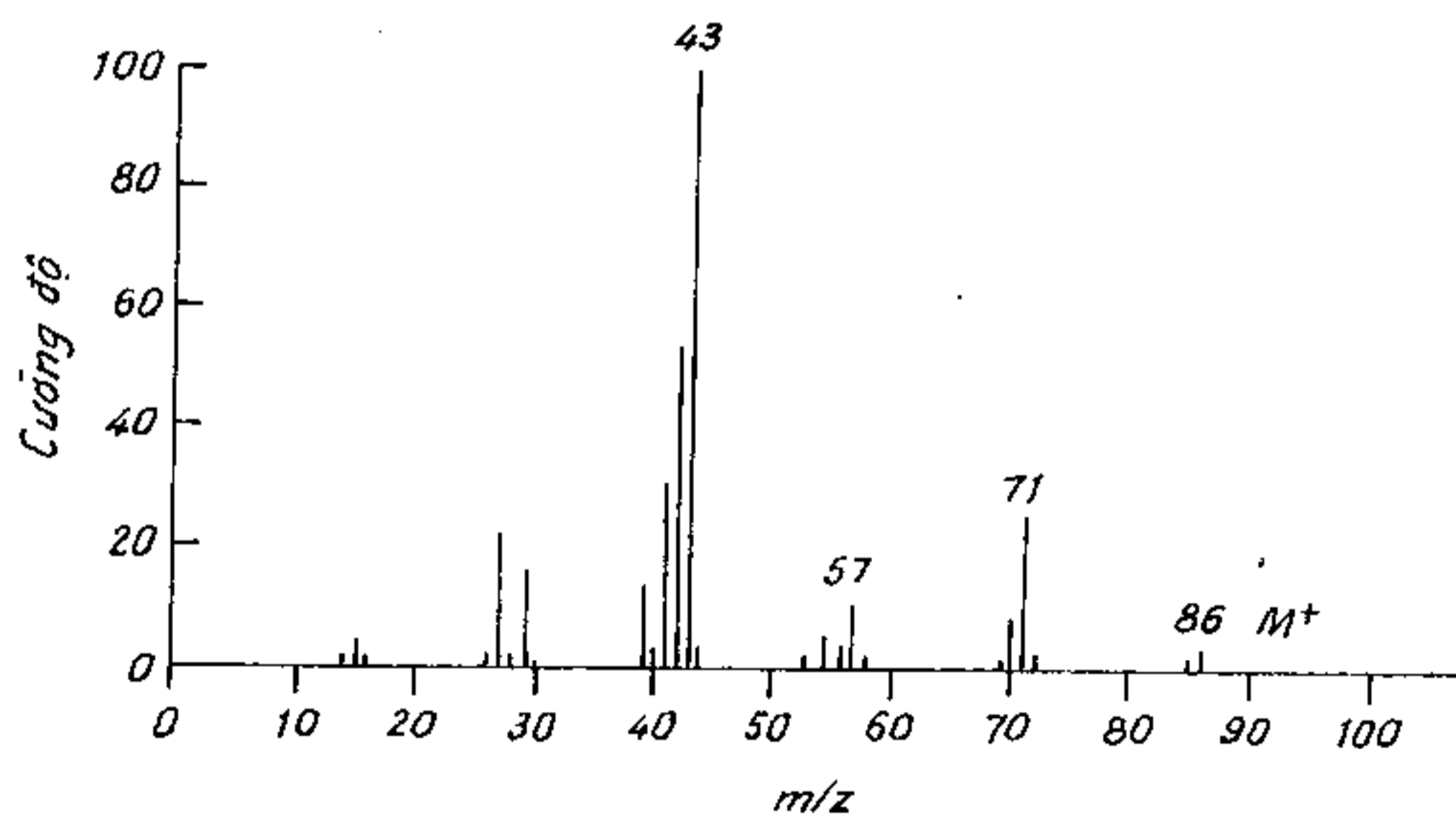
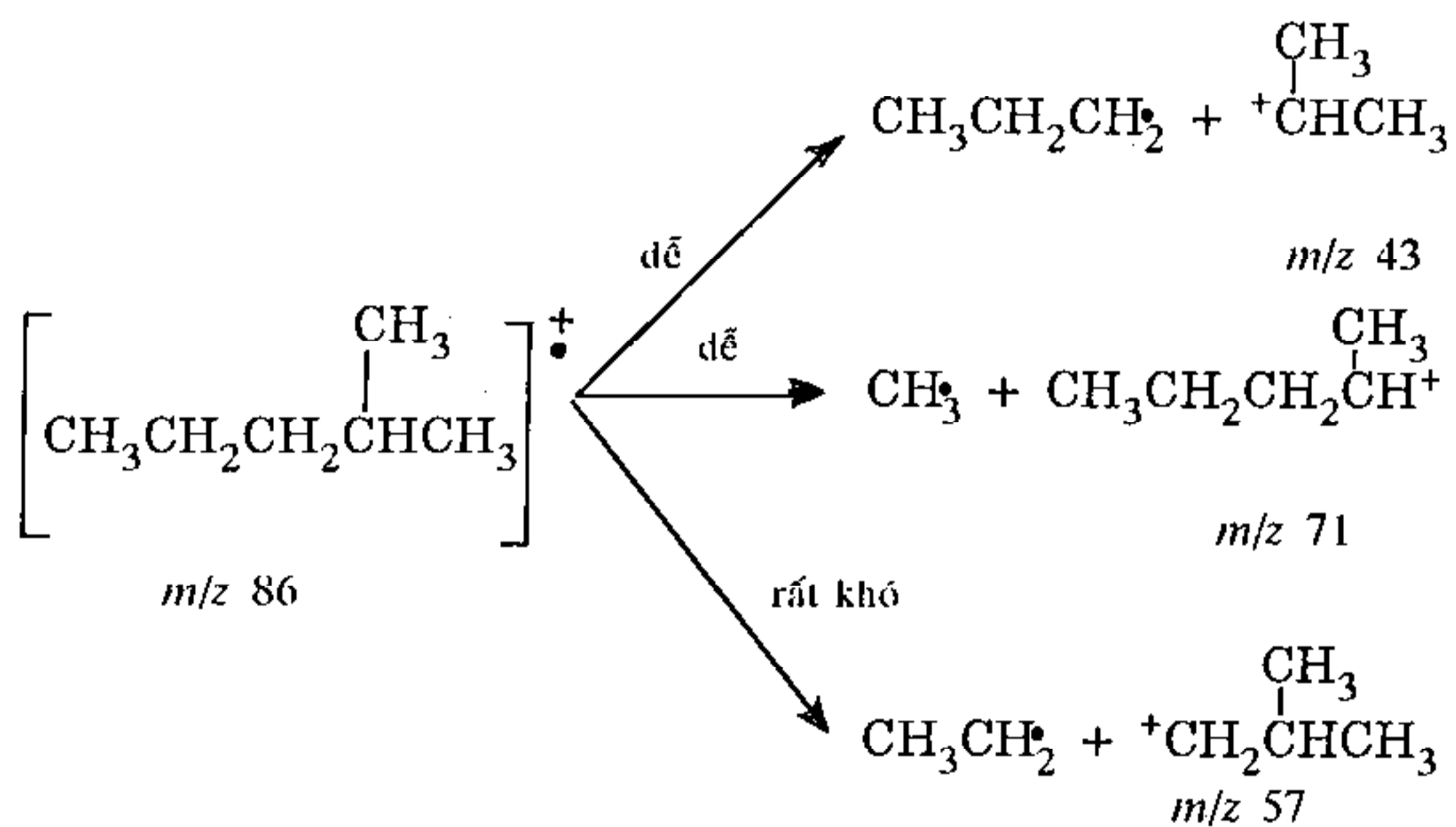


Hình 18.30. Phổ khối của n-đodekan.

Các ankan cao hơn sẽ cho phổ phức tạp hơn, chẳng hạn phổ khối của *n*-dodecan cho phổ khối phức tạp (hình 18.30).

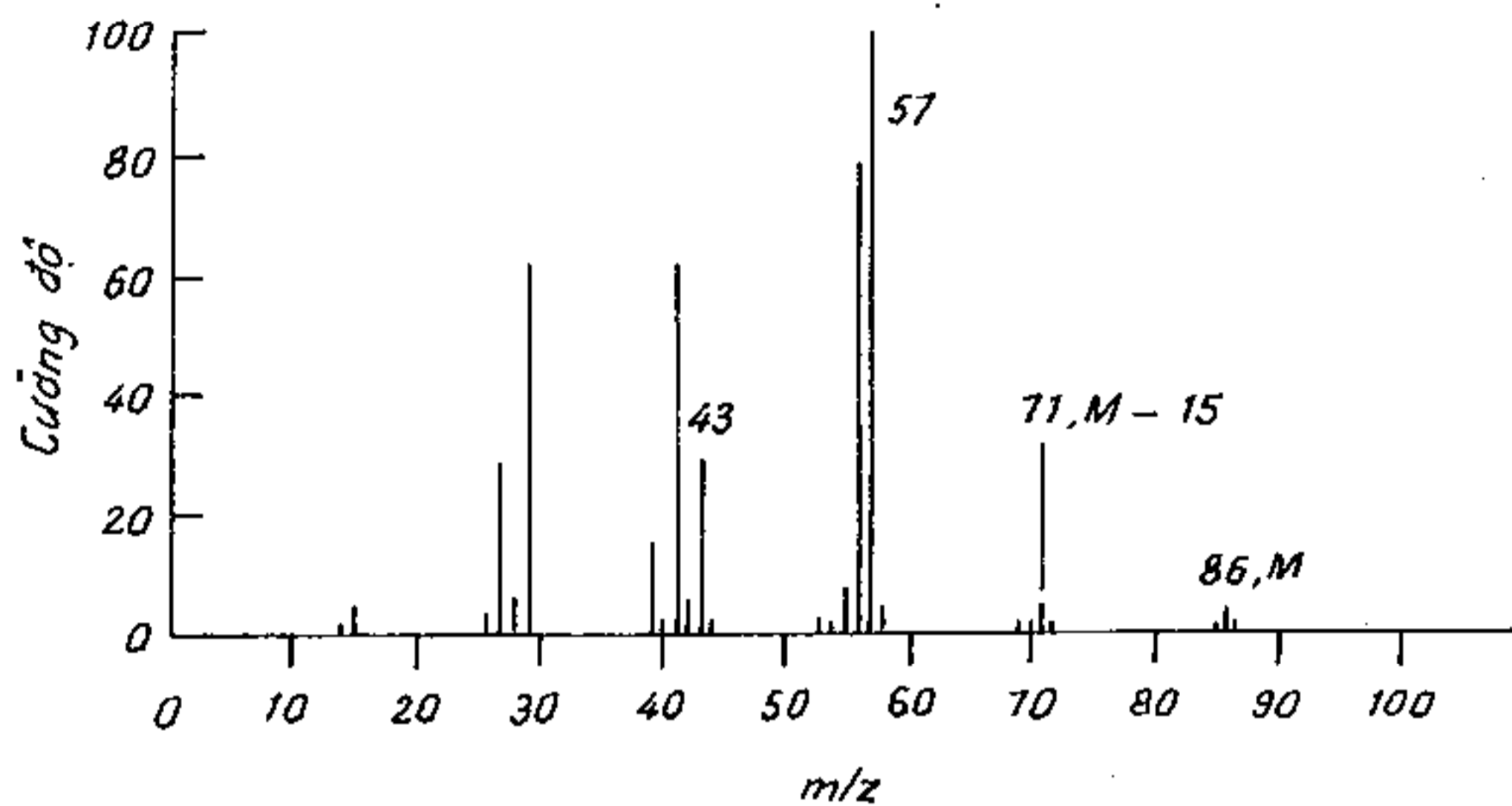
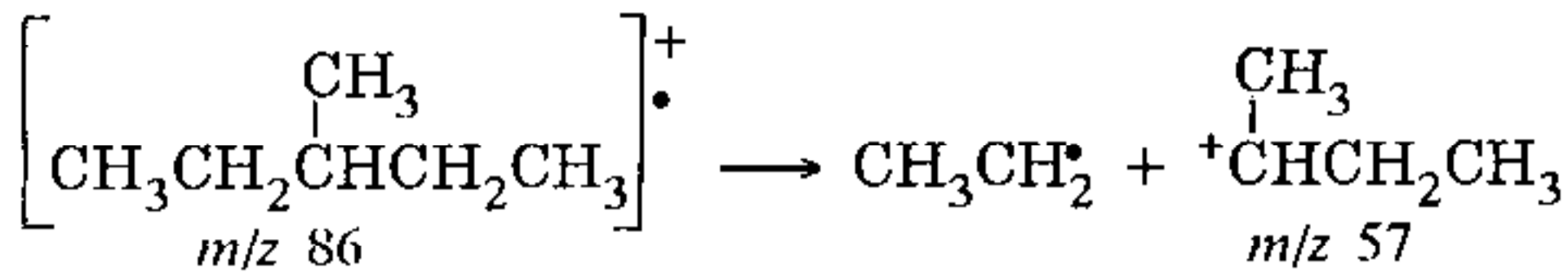
Trong đó cho thấy cường độ của ion phân tử ở $m/z=17$ chỉ bằng 4% cực chính tương ứng với $m/z=127$ ($M-43$), còn cực ứng với $m/z=155$ tương ứng với phân cắt CH_3 quá yếu không xuất hiện trên phổ và cường độ giảm một cách đều hòa khi tăng khối lượng tiểu phân bắt đầu từ $m/z=(M-43)$.

Khi ankan có mạch nhánh, lượng phân mảnh ở điểm nhánh lớn hơn vì tạo được cacbocation bền hơn. Chẳng hạn, trong khối phổ của 2-metylpentan, sự hình thành C_3H_7 hay CH_3 sẽ lớn hơn C_2H_5 do sự hình thành cacbocation bậc hai dễ hơn là cacbocation bậc nhất:



Hình 18.31. Phổ khối của 2-metylpentan.

Nếu đem xác định khối phổ của đồng phân 3-methylpentan thì có ba đường phân cắt liên kết tạo cacbocation bậc hai, trong đó có hai phân cắt cho C_2H_5 nên có cường độ mạnh nhất tương ứng với cực ($M-29$), như trên phổ đồ sau:

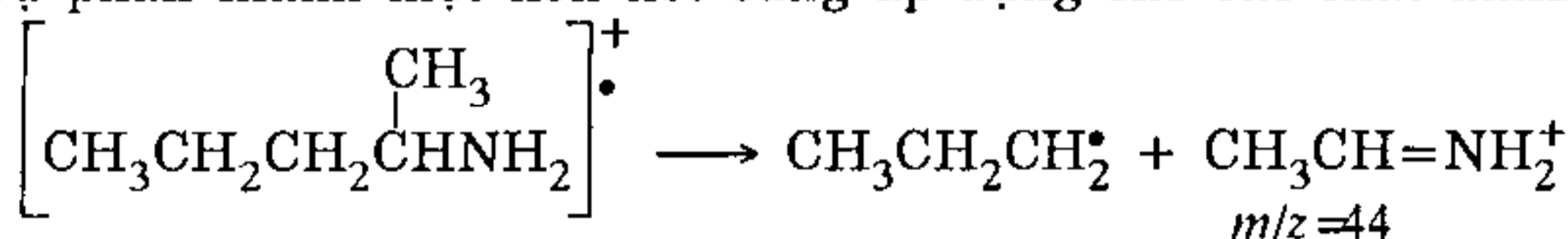


Hình 18.32. Phổ khối của 3-methylpentan.

Chú ý là, 3-methylpentan không thể phân cắt cho cực ở $m/z=43$ nhưng ở đây có xuất hiện trên phổ ($M-43$) do sự đồng phân hóa khung cacbon.

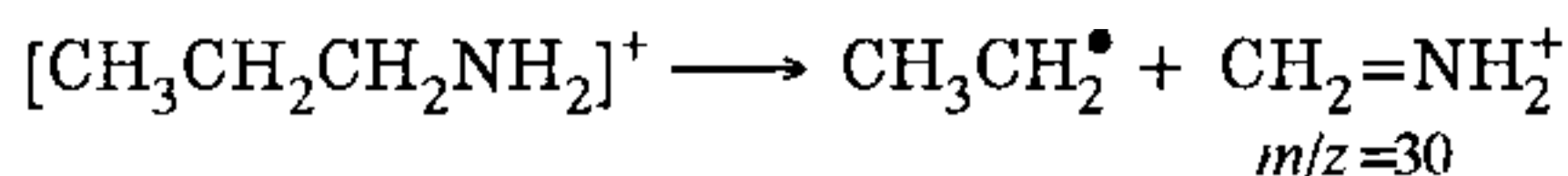
Phương thức phân mảnh một liên kết theo quy tắc ở trên là chung cho khối phổ. Cation gốc càng dễ bị phân cắt liên kết nếu hình thành được tiểu phân cation bền hơn theo quy tắc chung về độ bền của cation trong hóa hữu cơ: bậc ba > bậc hai > bậc nhất.

Sự phân mảnh một liên kết cũng áp dụng cho các chất amin, chẳng hạn:

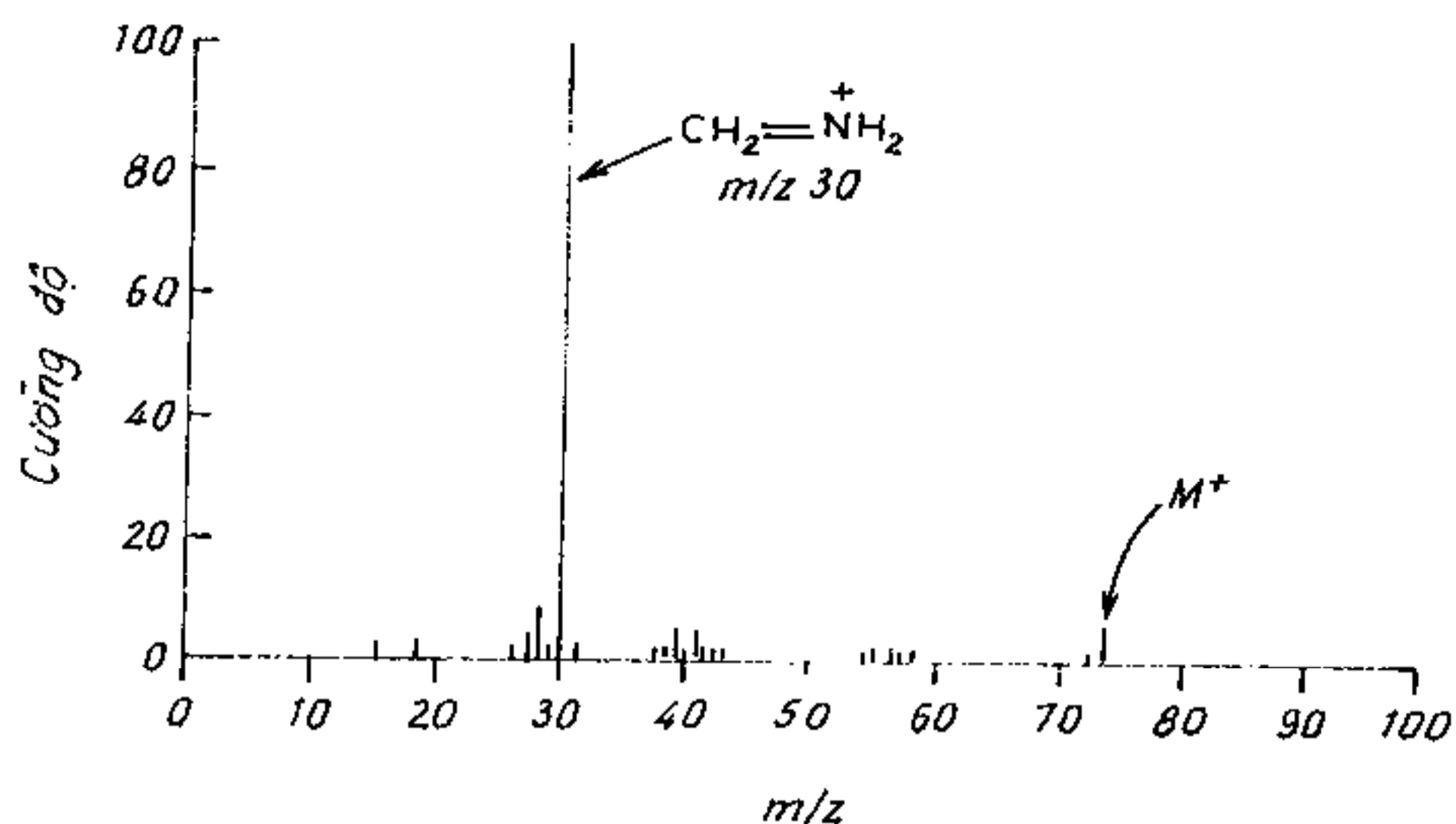


Ở đây, sự phân cắt liên kết bên cạnh liên kết cacbon-nitơ tạo thành gốc ankyl và ion imoni.

Nếu amin bậc nhất không có mạch nhánh ở cacbon có nitơ thì thu được tiểu phân có $m/z=30$:

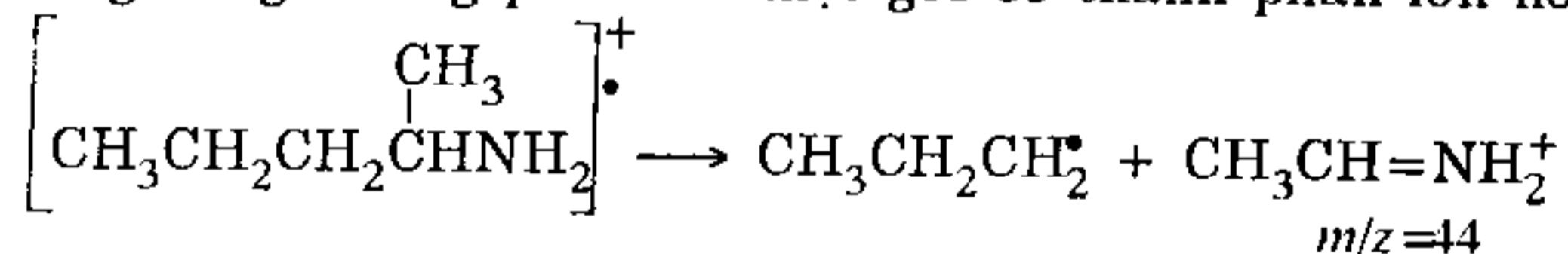


như trên phổ của $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$:



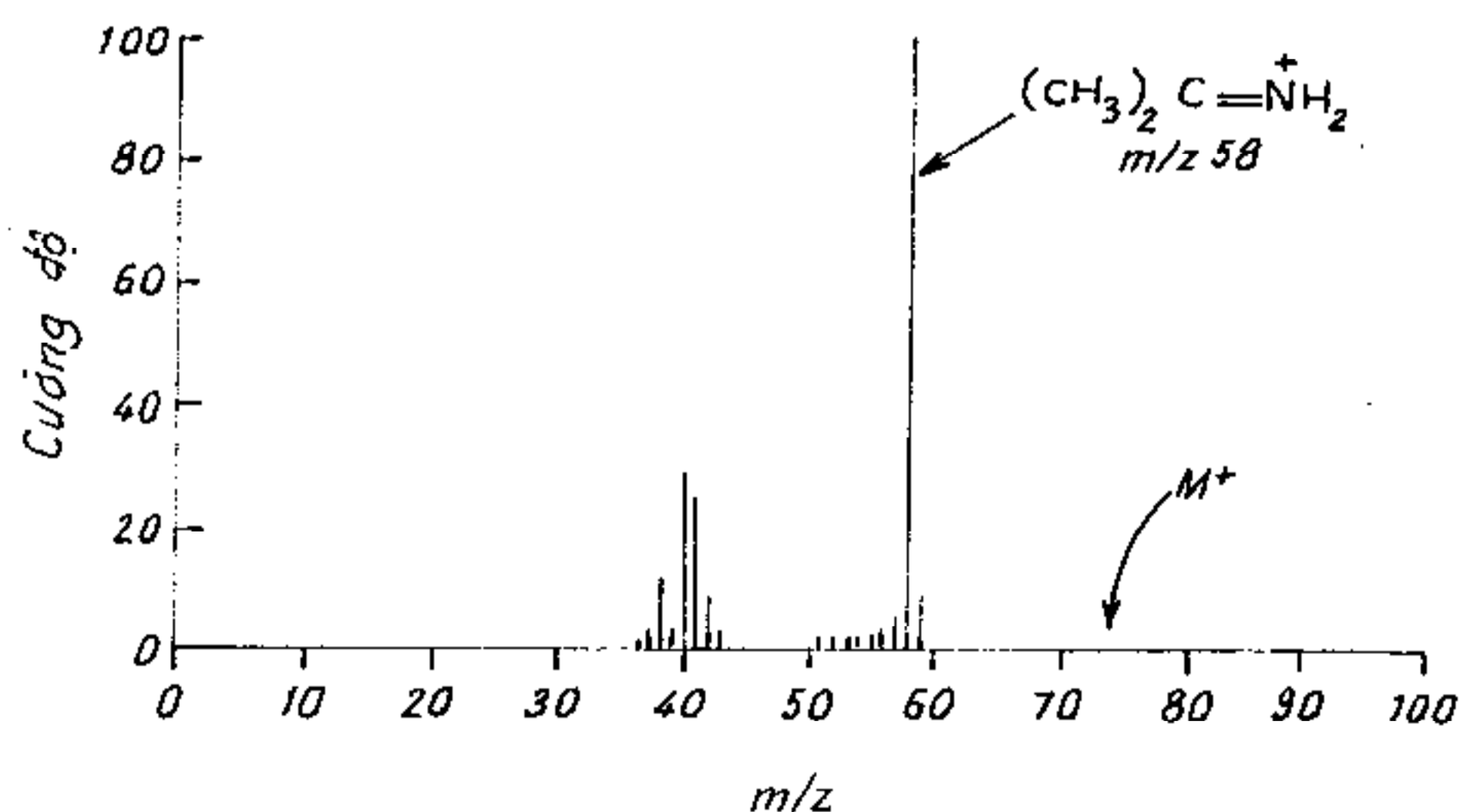
Hình 18.33. Phổ khối của $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$

Nếu cacbon đính với nitơ có mạch nhánh thì cũng có sự phân cắt tương tự, cho một ion imoni đồng đẳng nhưng phân cắt một gốc có thành phần lớn hơn sẽ ưu tiên hơn:



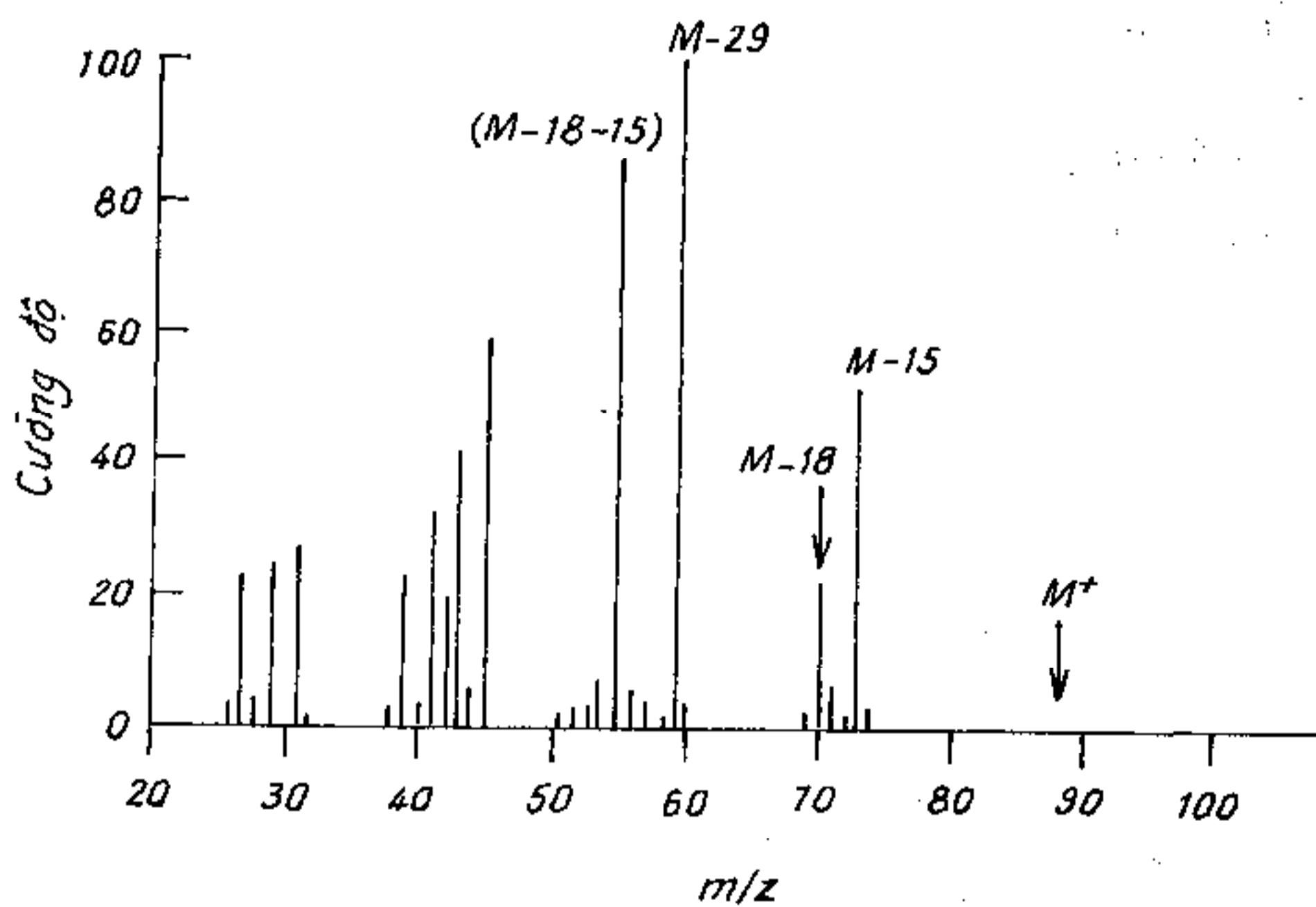
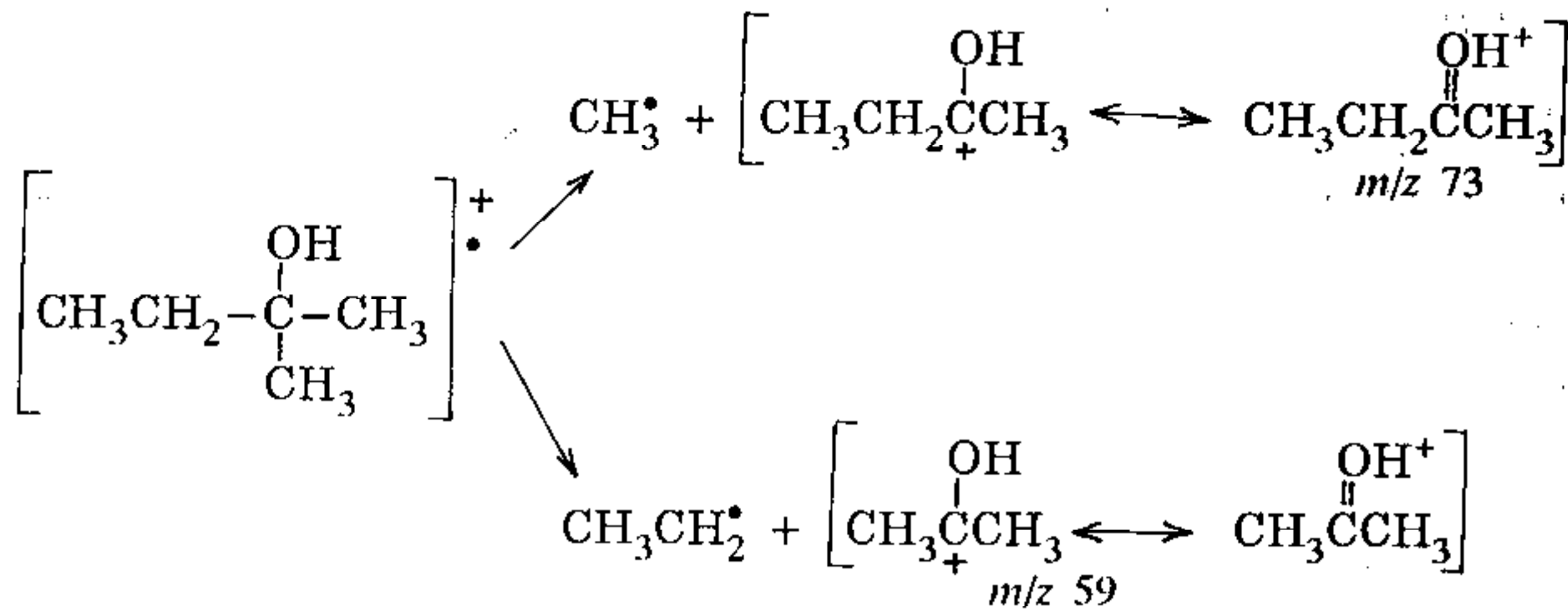
như trên phổ của $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$ (hình 18.34).

Sự phân mảnh bằng phân cắt hai liên kết để tách ra phân tử trung hòa và thường cho cực ion phân tử yếu. Chẳng hạn, phân mảnh loại ancol như 2-metyl-2-butanol cho



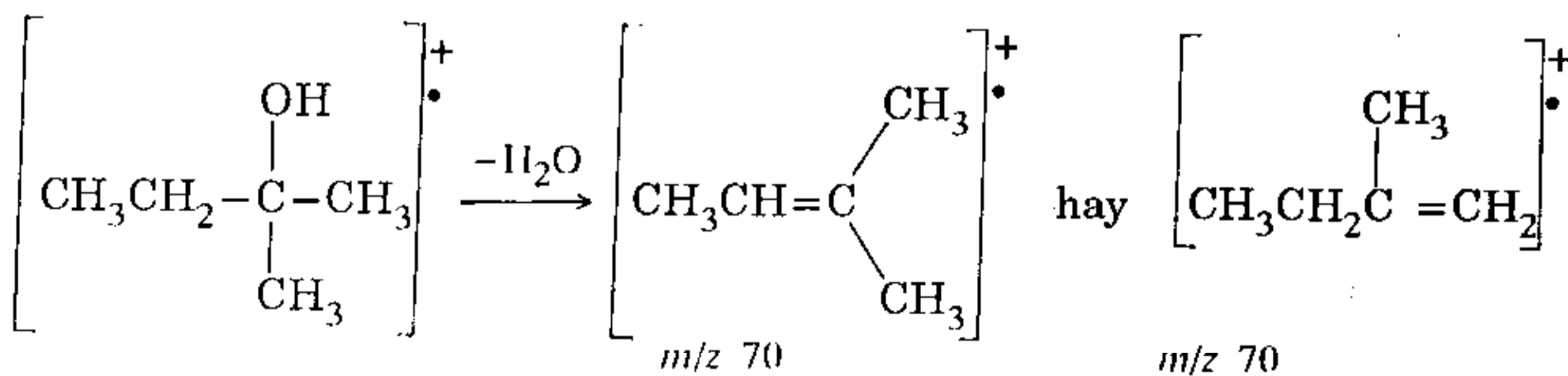
Hình 18.34. Phổ khối của $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$.

ion phân tử với $m/z=73$ và $m/z=59$ đều tương ứng với sự hình thành ion oxoni bền mà không quan sát thấy ion với $m/z=88$.

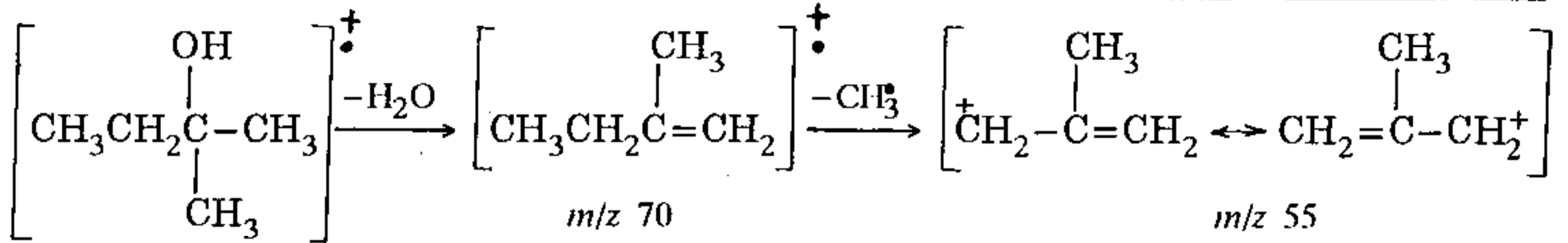


Hình 18.35. Khối phổ của 2-metyl-2-butanol

Song trong trường hợp này có sự xuất hiện ion phân tử với $m/z=70$, tương ứng với sự tách nước từ ion phân tử:

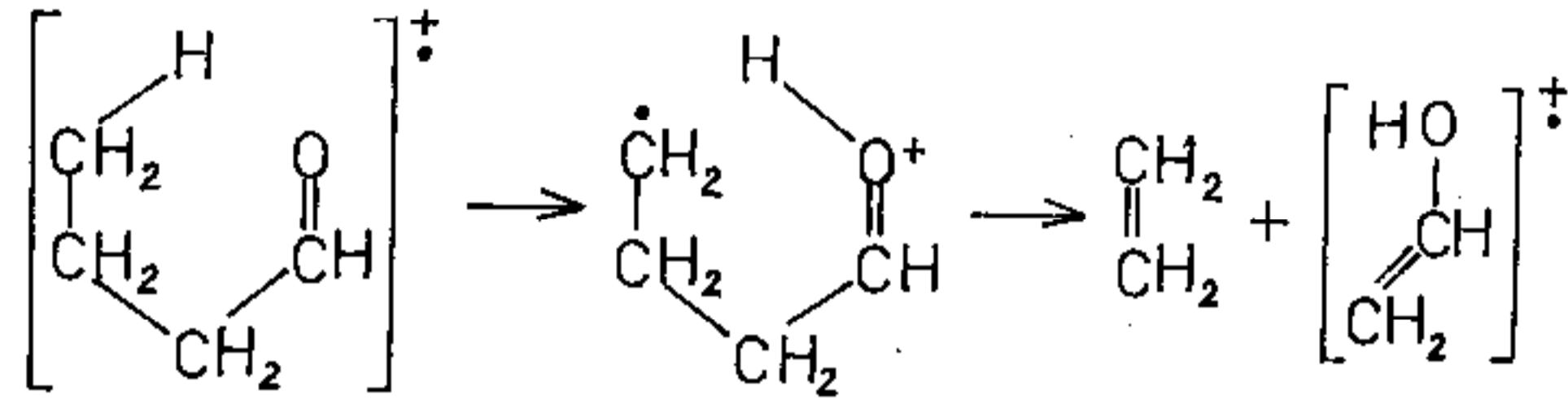


Và ion gốc này chịu sự phân cắt một liên kết như trường hợp trên:



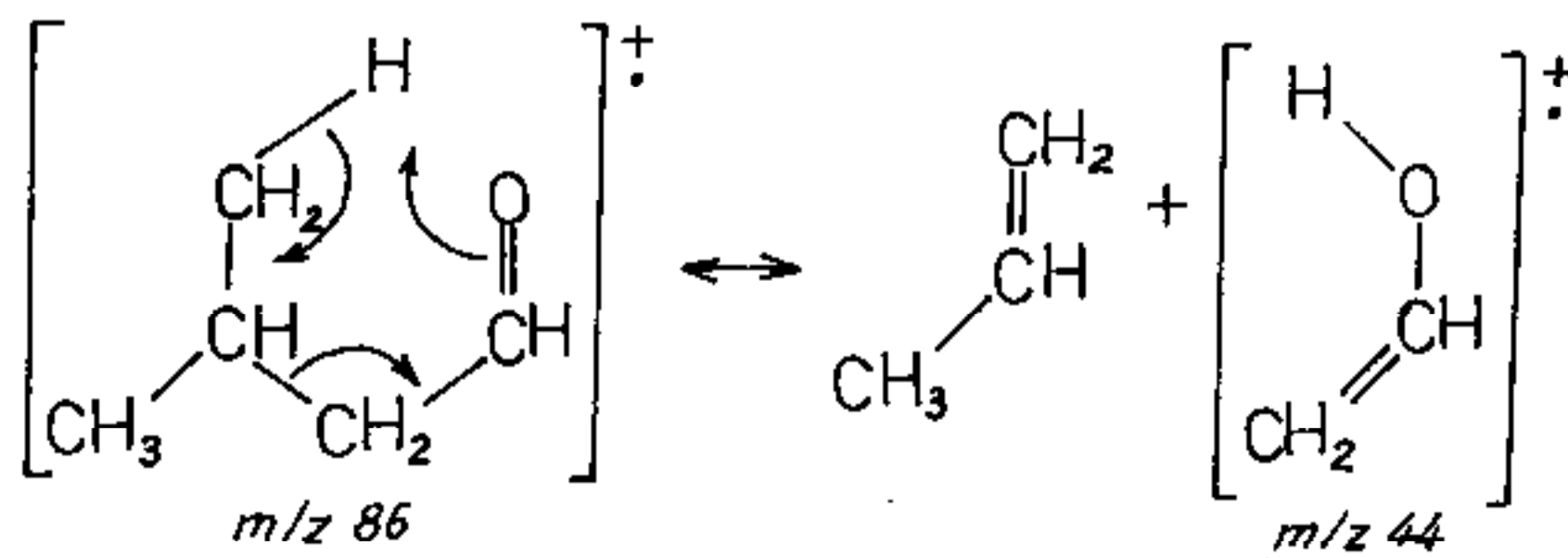
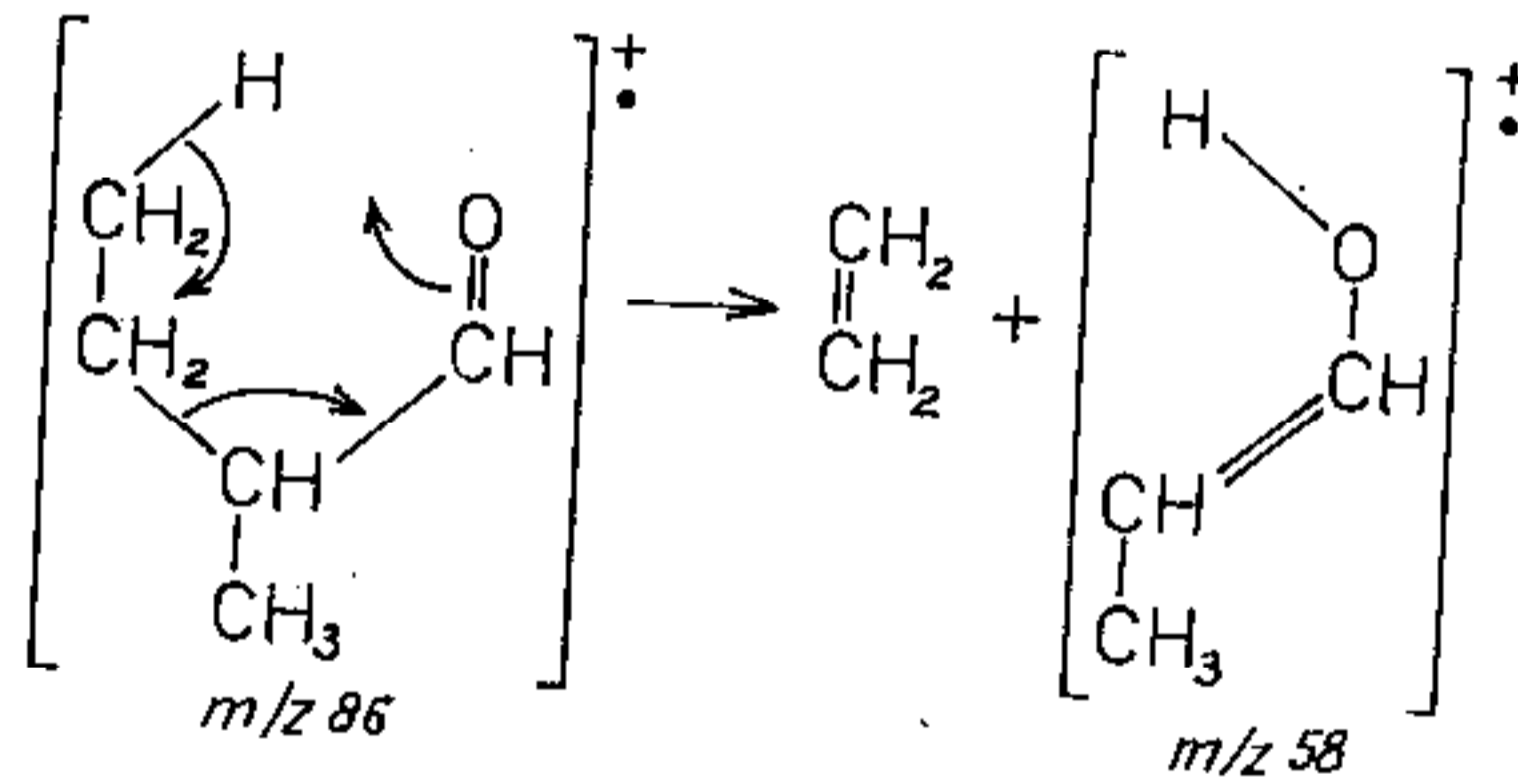
Sự phân cắt này hình thành gốc allyl thế rất bền nên cường độ của ion $m/z=55$ này rất mạnh.

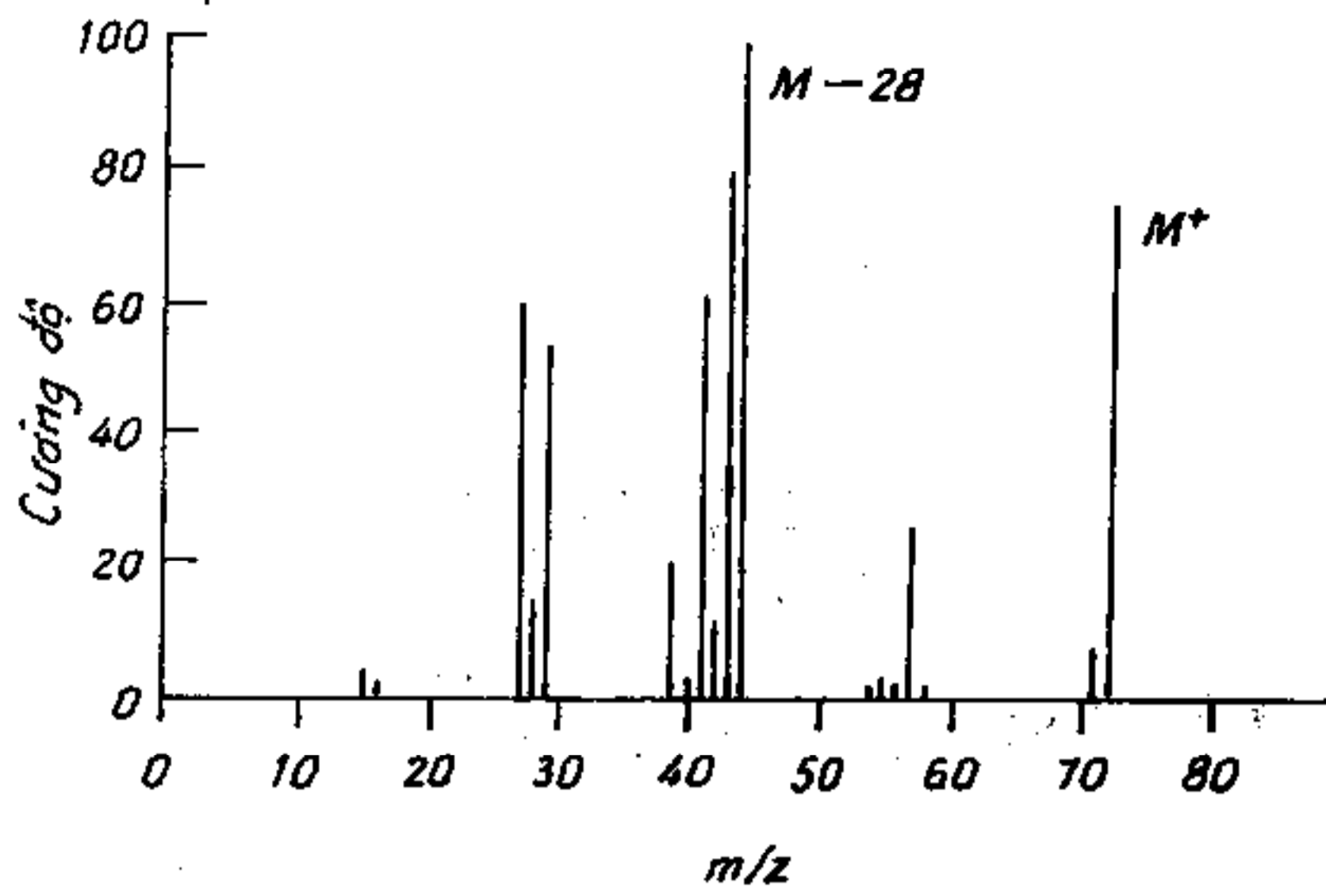
Sự phân mảnh có tách ra phân tử trung hòa cũng gặp trong khối phổ của andehit, như butyrandehit:



còn với các andehit thế có thể chuyển vị hay đồng phân hoá.

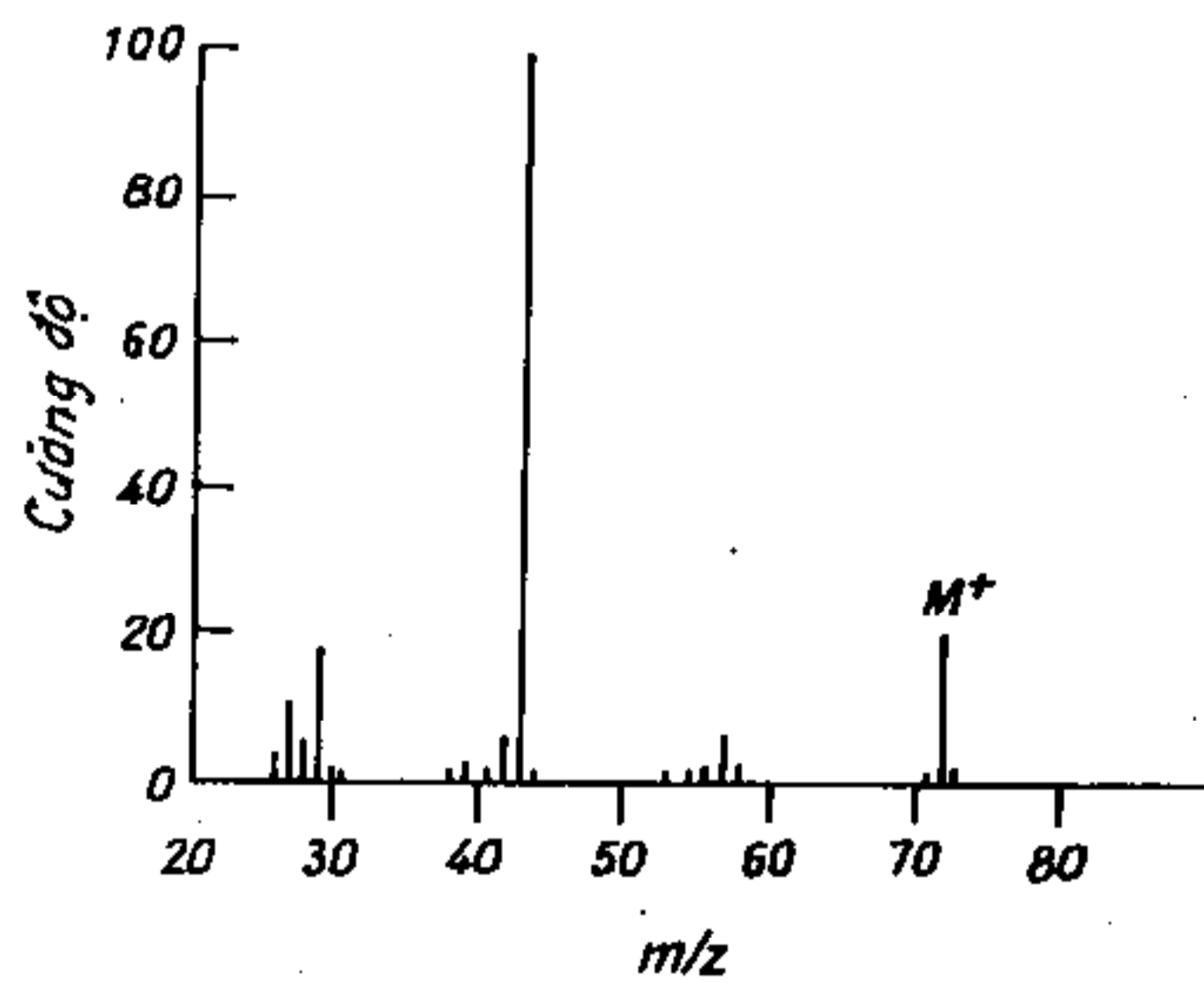
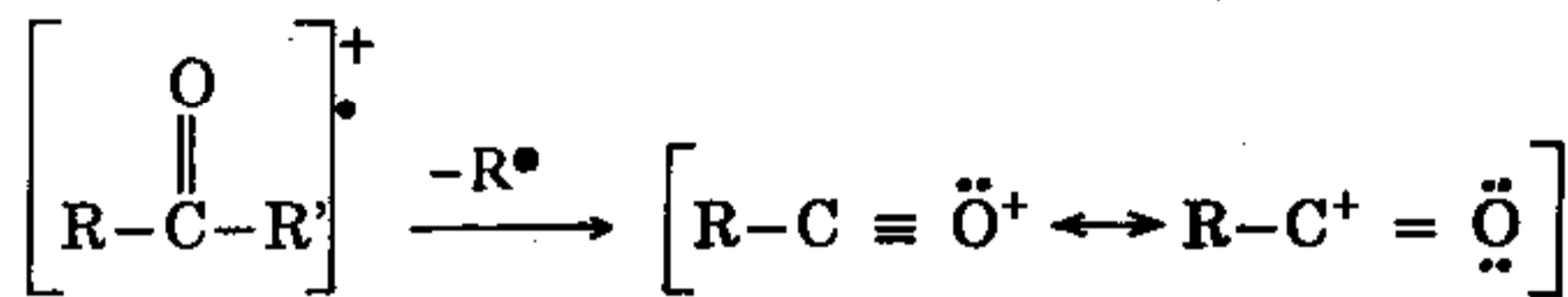
Phản ứng chuyển vị này gọi là chuyển vị McLafferty, giải thích cho sự đồng phân hóa của các andehit và xeton, chẳng hạn sự chuyển vị giữa 2-metylbutanal và 3-metylbutanal cho phổ với cực mạnh ở $m/z=58$ và $m/z=44$ từ hai đồng phân khác nhau bằng sự phân mảnh như sau:





Hình 18.36. Khối phổ của butyraldehyt.

Sự phân mảnh của xeton có sự phân cắt liên kết ở nhóm cacbonyl cho cation loại ion oxoni:



Hình 18.37. Khối phổ của 2-butanon.

CƠ SỞ HOÁ HỌC HỮU CƠ

TẬP 3

Tác giả: PGS. TS. THÁI DOẢN TÍNH

<i>Chịu trách nhiệm xuất bản</i>	:	PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI
<i>Biên tập</i>	:	ThS. NGUYỄN HUY TIẾN
<i>Sửa chế bản</i>	:	QUANG HUY, MAI HƯƠNG
<i>Trình bày bìa</i>	:	LAN HƯƠNG

**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 - TRẦN HƯNG ĐẠO, HÀ NỘI**

In 800 cuốn, khổ 19 x 27cm tại Xưởng in NXB Văn hóa Dân tộc
Quyết định xuất bản số: 136-2006/CXB/75.3-06/KHKT - 12/4/2006
In xong và nộp lưu chiểu quý III năm 2006.

206113



* 2 0 0 9 D V L 3 1 4 8 *

Giá: 70.000d