

PGS. TS. ĐỖ ĐÌNH RẪNG (Chủ biên)
PGS. TS. ĐẶNG ĐÌNH BẠCH - PGS. TS. LÊ THỊ ANH ĐÀO
ThS. NGUYỄN MẠNH HÀ - TS. NGUYỄN THỊ THANH PHONG

Hoá học Hữu cơ

3



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

ĐỖ ĐÌNH RĂNG (Chủ biên) - ĐẶNG ĐÌNH BẠCH - LÊ THỊ ANH ĐÀO
NGUYỄN MẠNH HÀ - NGUYỄN THỊ THANH PHONG

HOÁ HỌC HỮU CƠ

3

(Tái bản lần thứ nhất)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

Chương XIII

HỢP CHẤT CHỨA NITƠ

Hợp chất chứa nitơ bao gồm nhiều loại khác nhau.

*) Loại hợp chất chứa một nguyên tử nitơ, như :

- Hợp chất nitro (RNO_2 hoặc $ArNO_2$) : là dẫn xuất thế nhóm $-OH$ của axit nitric $HO-NO_2$.

- Hợp chất nitroso (RNO) : là dẫn xuất thế nhóm $-OH$ của axit nitơ $HO-NO$.

- Hợp chất ankyl hoặc arylhidroxylamin ($RNHOH$, $ArNHOH$) : là dẫn xuất thế hiđro của hidroxylamin NH_2-OH .

- Hợp chất amin : là dẫn xuất thế hiđro của amoniac, như RNH_2 , R_2NH , R_3N .

- Hợp chất có các chức khác nhau như oxim, amit, nitrin đã được nghiên cứu ở chương các hợp chất cacbonyl và axit cacboxylic.

*) Loại hợp chất chứa hai nguyên tử nitơ trở lên, như :

- Hợp chất muối diazoni : $[Ar-N \equiv N^+]X^-$

- Hợp chất hidrazo, *thí dụ* : $Ar-NH-NH-C_6H_5$.

- Hợp chất azoxi : $Ar-N = \underset{\downarrow}{O}{N} - Ar$

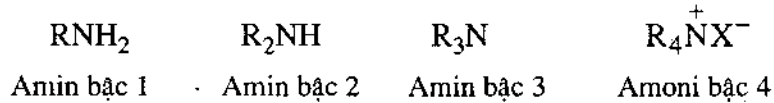
- Hợp chất azo : $Ar-N=N-Ar$.

- Hợp chất điamin, *thí dụ* : $R-\underset{\downarrow}{NH_2}CH-CH_2-NH_2 \dots$

Loại hợp chất dị vòng chứa một nitơ được xem xét ở chương Hợp chất dị vòng, loại hợp chất amino axit được xem xét ở chương Amino axit. Ở đây, ta chỉ xét một số hợp chất tiêu biểu như amin, muối amoni, muối diazo, chất màu azo và điamin.

§1. AMIN

Amin là dẫn xuất của amoniac, trong đó các nguyên tử hydro được thay thế bằng các gốc hidrocacbon (no, không no, thơm). Tùy theo số gốc hidrocacbon liên kết với nguyên tử nitơ mà có các loại amin bậc 1, bậc 2, bậc 3, muối amoni bậc 4.



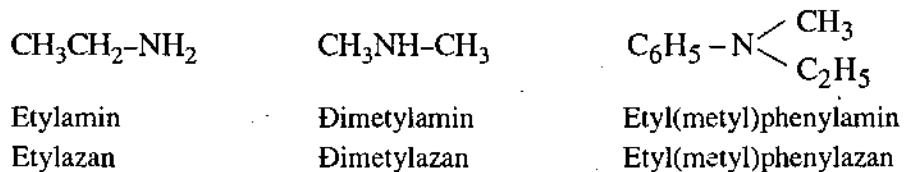
Tùy thuộc vào đặc điểm của gốc hidrocacbon mà ta có các loại amin tương ứng như amin thơm, amin mạch hở béo, v.v...

I. DANH PHÁP

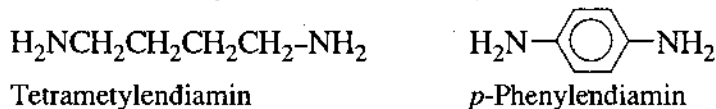
Tên của amin được gọi theo danh pháp gốc chức, danh pháp thay thế và danh pháp thường.

1. Danh pháp gốc - chức

a) Tên của amin hợp bởi tên gốc hidrocacbon và đuôi amin hoặc azan, nếu các gốc giống nhau thì thêm tiền tố đi-, tri- ..., nếu các gốc khác nhau mà có 3 gốc thì gọi (viết) tên các gốc theo vần a, b, c... và gốc ở giữa để trong ngoặc. *Thí dụ* :

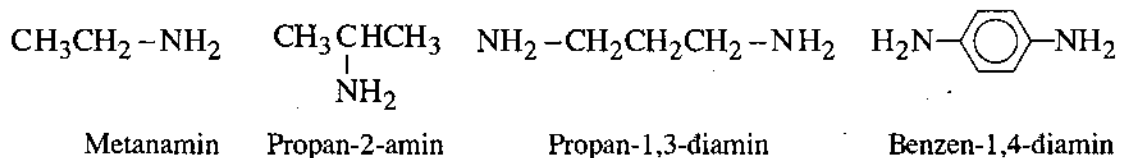


b) Các diamin có tên gốc đa hoá trị kiểu "ylen" + diamin. *Thí dụ* :

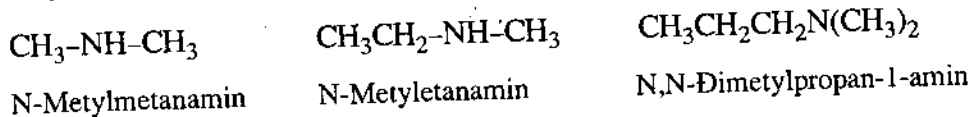


2. Danh pháp thay thế

a) Tên của các amin hợp bởi tên hidrocacbon và đuôi amin hoặc di-, triamin (với các di-, triamin) kèm theo "locant". *Thí dụ* :

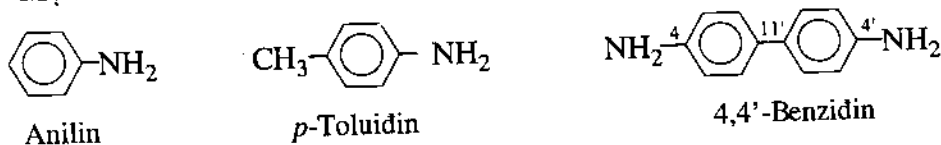


b) Tên của các amin bậc hai, bậc ba là tên của amin bậc một có các nhóm thế N-ankyl. *Thí dụ* :

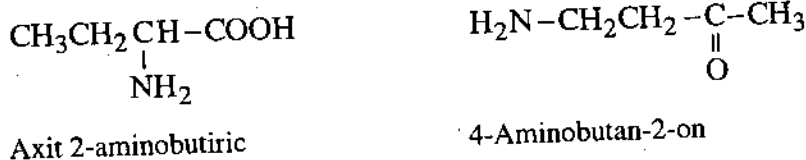


3. Danh pháp thường (tên riêng)

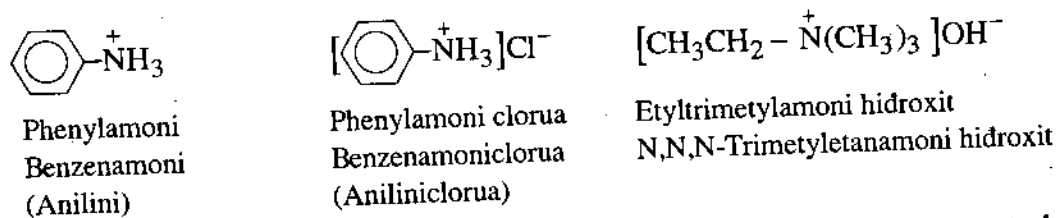
Một số amin có tên riêng được IUPAC lưu dùng. *Thí dụ* :



4. Trong nhiều hợp chất tạp chức có chứa amin thì nhóm -NH_2 được coi là nhóm thế và có tên là amino. *Thí dụ* :



5. Khi nhóm -NH_2 bị proton hoá thành nhóm -NH_3^+ gọi là nhóm amoni và tên của hợp chất "amoni" này được gọi theo danh pháp gốc - chức hoặc danh pháp thay thế. *Thí dụ* :



6. Các amin là các hợp chất dị vòng được gọi tên theo hợp chất dị vòng (xem chương 13).

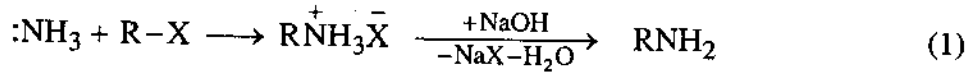
II. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

1. Ankyli hoá amoniac và ankylamin của nó

a) Ankyli hoá bằng ankyl halogenua RX (phương pháp Hoffman, 1850)

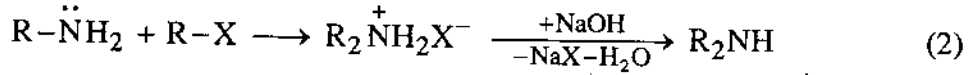
Khi ankyli hoá amoniac và amin các bậc bằng ankyl halogenua, người ta sẽ thu được một hỗn hợp amin các bậc khác nhau và cả muối amoni bậc 4 tùy thuộc vào tỉ lệ

mol của các chất tham gia phản ứng. Để điều chế amin có bậc nào đó cần phải cho muối amoni tạo ra tác dụng với kiềm :



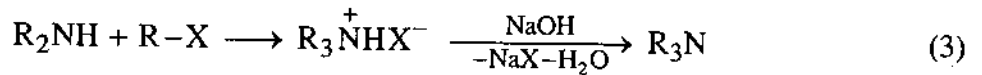
Amoniac

Amin bậc 1



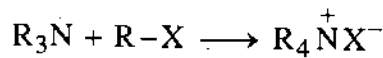
Amin bậc 1

Amin bậc 2



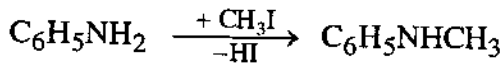
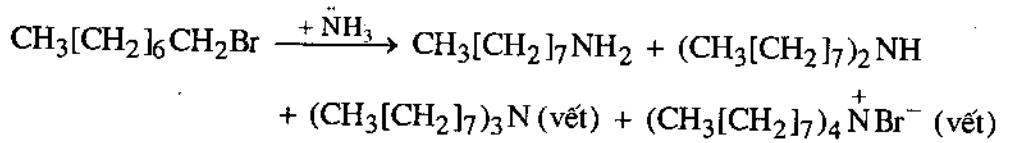
Amin bậc 2

Amin bậc 3

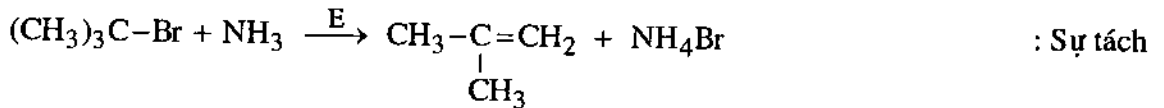
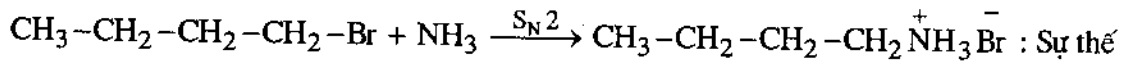


Amin bậc 3

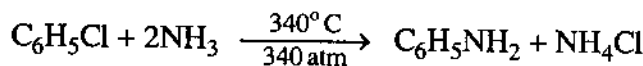
Muối amoni bậc 4



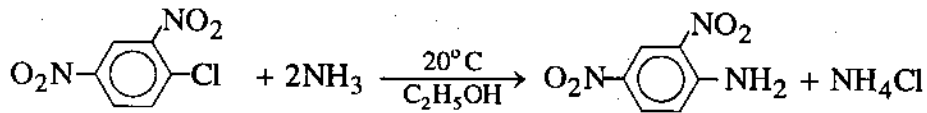
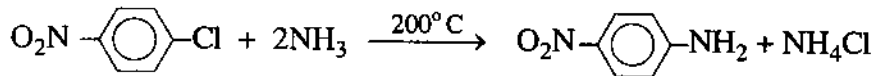
Phản ứng trên xảy ra theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}2$ vì amoniac và các amin là những tác nhân nucleophin rất tốt khi phản ứng với anky halogenua. Các amin bậc 3 phản ứng rất nhanh với anky halogenua để tạo ra muối amoni bậc 4. Các anky halogenua bậc 3 khi phản ứng với amoniac hoặc amin bậc 1 thường có xu hướng tách loại HX để tạo ra anken (chiếm ưu thế hơn phản ứng thế). *Thí dụ :*



Khi aryl hoá amoniac bằng các arylhalogenua thường phải thực hiện phản ứng ở điều kiện nhiệt độ cao, áp suất cao :

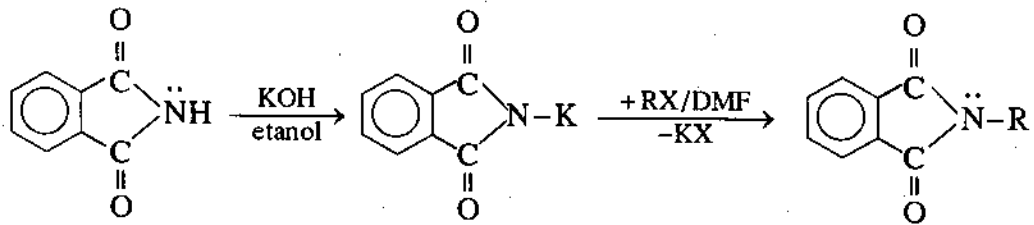


Nhưng nếu trong phân tử aryl halogenua có các nhóm thế hút electron (-I, -C) ở vị trí ortho hoặc para thì phản ứng xảy ra dễ dàng hơn :



2,4-Đinitroanilin

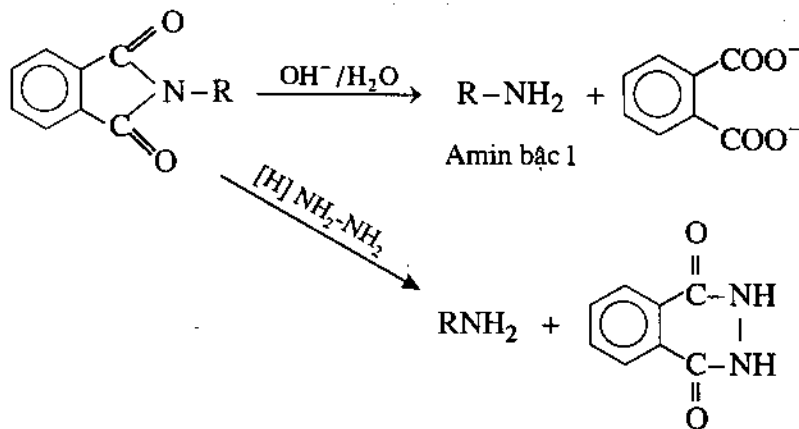
* Phương pháp tốt nhất để điều chế amin bậc một không lẫn amin các bậc là ankyli hoá kali phtalimit bằng dẫn xuất ankyli halogenua (phương pháp tổng hợp Gabriel).



Phtalimit

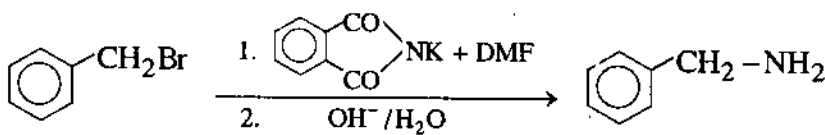
Kali phtalimit

Ankyl phtalimit



Amin bậc 1

Thí dụ :



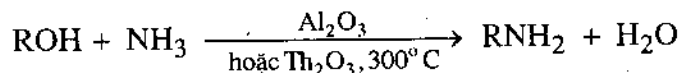
Benzyl bromua

Benzylamin (82%)

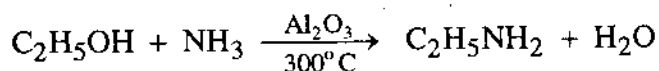
Trong phtalimit có nhóm imin $(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-)$ tương tự như trong etyl axetoaxetat. Nhóm $-\text{NH}-$ có hai nhóm cacbonyl hút electron mạnh nên nguyên tử hidro của $>\text{N}-\text{H}$ rất linh động, dễ phản ứng với KOH để tạo anion $>\text{N}^-$ phản ứng nhanh với ankyli halogenua tạo ankyli phtalimit. Liên kết imit $>\text{N}-\text{R}$ trong ankyli phtalimit dễ bị đứt khi thủy phân với kiềm để tạo amin bậc 1.

b) Ankylation by alcohol

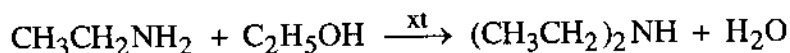
When the catalyst is thorium oxide Th_2O_3 or aluminum oxide Al_2O_3 (or chromium oxide) at a temperature of 300°C , NH_3 or primary and secondary amines can be alkylated by alcohol:



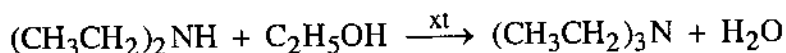
This is the method used in industry to produce amines.



Ethylamine

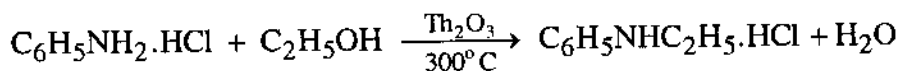


Diethylamine



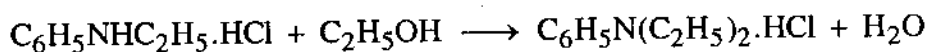
Triethylamine

Other amines can also be prepared similarly.



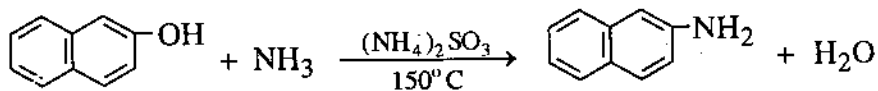
Aniline hydrochloride

N-Ethylaniline hydrochloride



N,N-Diethylaniline hydrochloride

We can also prepare β -naphthylamine from β -naphthol, but the catalyst is ammonium sulfite, at a temperature of 150°C .



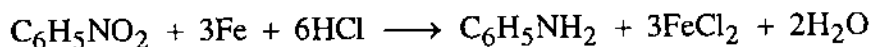
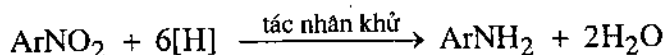
β -Naphthol

β -Naphthylamine

2. Reduction of nitro compounds

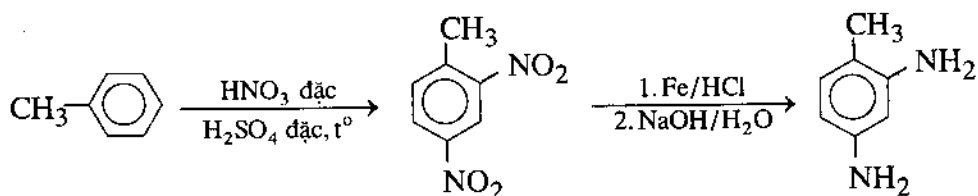
a) Reduction of nitro, nitroso compounds

The method of reducing nitro, nitroso compounds allows the preparation of primary and secondary amines. The reducing agent is usually hydrogen gas, with platinum, platinum dioxide PtO_2 , palladium or nickel as catalyst; or it can be a metal like Fe, Zn, Sn in an acidic medium. Besides, it is possible to use $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, sodium sulfite. Usually and most effectively, it is done with Fe in HCl:



Nitrobenzen

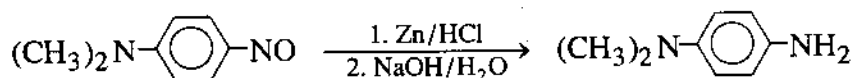
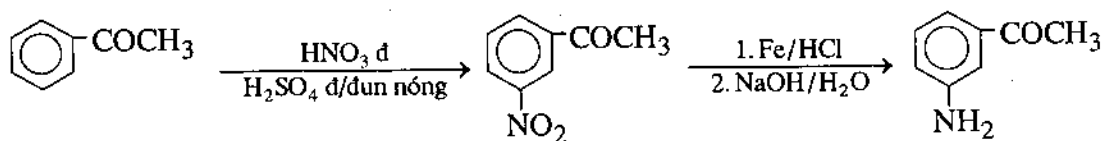
Anilin



Toluen

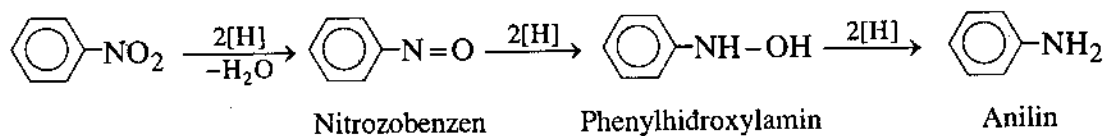
2,4-Đinitrotoluen

2,4-Điaminotoluen

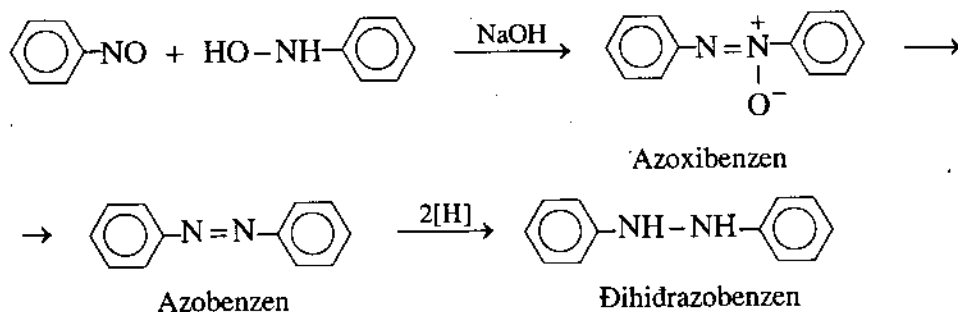


Lượng axit HCl thực tế chỉ cần dùng 1/40 so với lượng HCl tính theo lí thuyết, vì sau khi tạo Fe^{2+} thì lại bị oxi hoá thành Fe^{3+} và giải phóng HCl.

Khi khử hợp chất nitro thì sự tạo thành sản phẩm nào chính phụ thuộc vào giá trị pH và chất khử của phản ứng. Phản ứng khử trong môi trường axit (Fe, Zn trong HCl) sản phẩm cuối cùng sẽ là amin thơm. Nếu khử $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ thì sản phẩm cuối cùng là anilin.

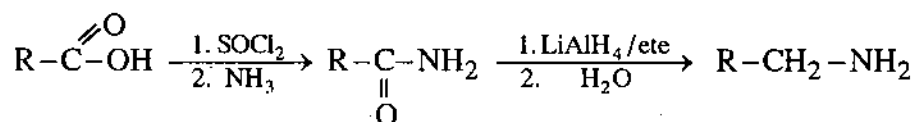


Nếu thực hiện khử trong môi trường kiềm thì sau khi tạo ra nitrozobenzen và phenylhidroxylamin, phản ứng xảy ra như sau :



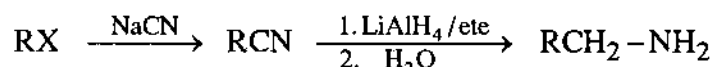
b) Khử hợp chất nitrin và amit

Nitrin và amit là các dẫn xuất của axit (xem chương 11 - HHC2) có thể bị khử hoàn toàn tạo ra amin bậc 1. Các chất khử thường dùng là Zn trong HCl, natri trong ancol etylic tuyệt đối, liti-nhôm hiđrua trong ete, hay hidro trên xúc tác là Ni, Pd, hoặc cũng có thể dùng điboran B₂H₆.



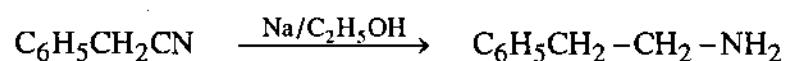
Axit cacboxylic

Amin bậc 1



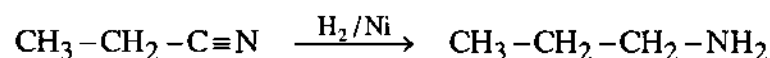
Amin bậc 1

Thí dụ :



Benzylnitrin

2-Phenyletanamin



Propanamin

Khi khử các hợp chất nitrin bằng hidro có mặt xúc tác là Ni (ở nhiệt độ cao) hoặc Pd (ở nhiệt độ thường) ngoài sản phẩm chính là amin bậc 1, còn thu được một lượng amin bậc 2. Bởi vì trong quá trình đó amin bậc 1 sẽ phản ứng với andimin tạo ra bazơ Ship, bazơ Ship sẽ bị khử thành amin bậc 2 theo sơ đồ sau :



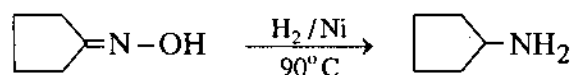
Ankyl andimin

Bazơ Ship

Amin bậc 2

c) Khử hợp chất oxim

Các oxim có thể bị khử bằng H₂ có mặt Ni xúc tác :

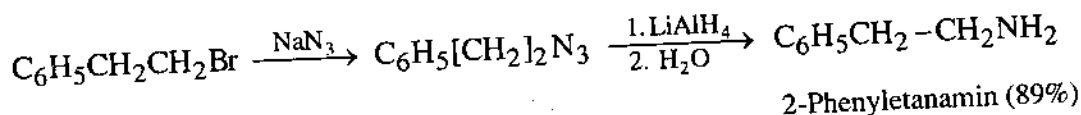
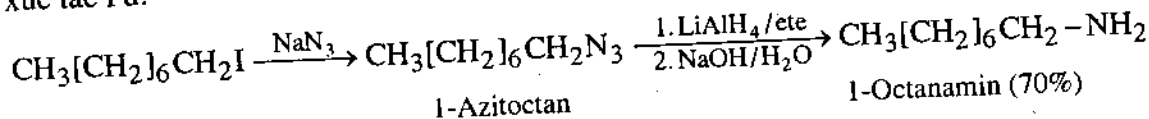


Xiclopentylamin

d) Khử hợp chất azit

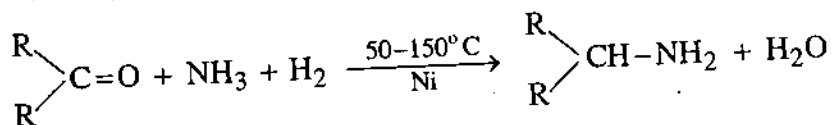
Bằng phương pháp này có thể điều chế amin bậc 1 không lẫn các amin các bậc.

Khi khử azit người ta thường dùng liti-nhôm hidrua trong ete khan, hoặc hidro hoá có xúc tác Pd.



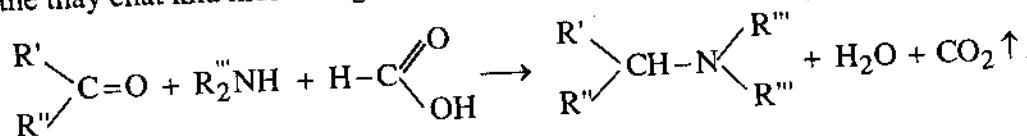
3. Khử - amin hoá anđehit, xeton

Amin có thể được điều chế bằng cách cho anđehit hoặc xeton tác dụng với amoniac hoặc với amin khi có mặt chất khử. Quá trình này gọi là quá trình khử - amin hoá. Thực tế, phương pháp này dùng để tổng hợp các amin bậc 1, các xicloankylamin hoặc amin thơm. Người ta thường trộn lẫn anđehit hoặc xeton với amoniac và hidro ở nhiệt độ 50 - 150°C, dưới áp suất cao, có xúc tác Ni :

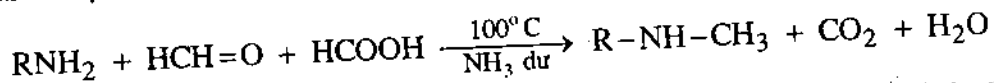


Phản ứng sẽ tạo ra một hỗn hợp các amin các bậc tùy theo tỉ lệ mol của các chất tham gia. Trong phản ứng này để tạo ra amin bậc 1, nhất thiết phải dùng dư NH₃.

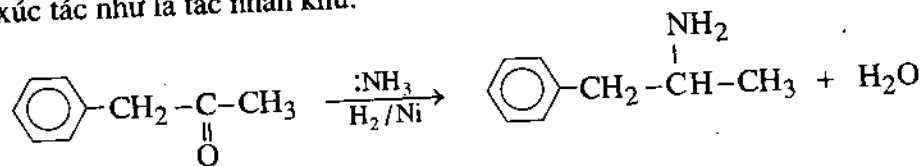
Có thể thay chất khử hidro bằng cách thêm axit fomic :



Để điều chế các metylankylamin, người ta thường dùng HCHO với amin bậc 1 hoặc amin bậc 2 và một lượng dư NH₃ ở 100°C.



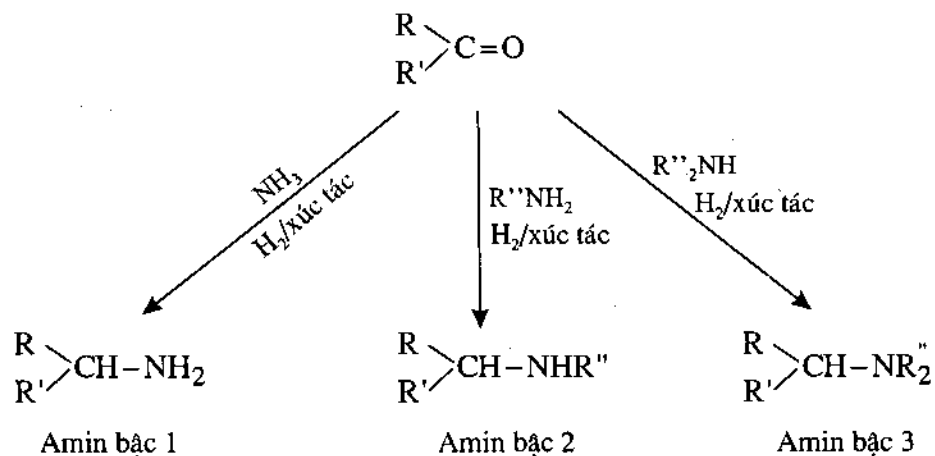
Thí dụ : Trong công nghiệp, người ta điều chế amphetamin - một loại thuốc kích thích thần kinh - bằng cách khử amin hoá 1-phenylpropan-2-on với amoniac, cho dư khí hidro với xúc tác như là tác nhân khử.



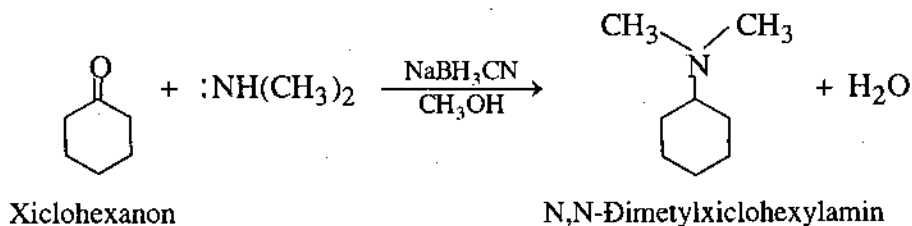
1-Phenylpropan-2-on

Amphetamin

Amoniac, amin bậc 1, amin bậc 2 có thể sử dụng trong phản ứng khử - amin hoá để điều chế amin bậc 1, amin bậc 2, amin bậc 3 và muối amoni bậc 4 rất thuận tiện.



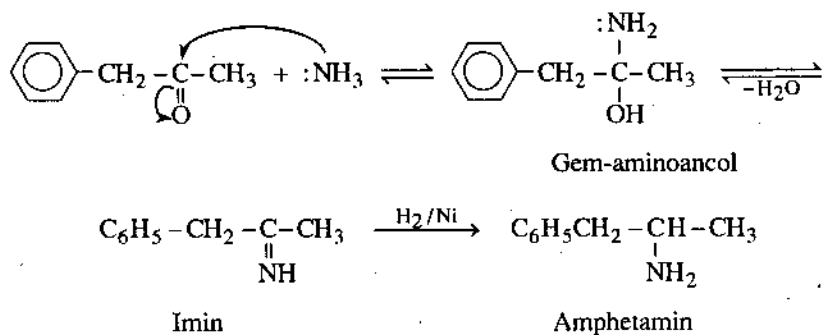
Có rất nhiều chất khử hiệu dụng, nhưng trong phòng thí nghiệm người ta chọn xúc tác là natri xianbohidrua NaBH_3CN :



Cơ chế của phản ứng khử - amin hoá andehit, xeton như sau :

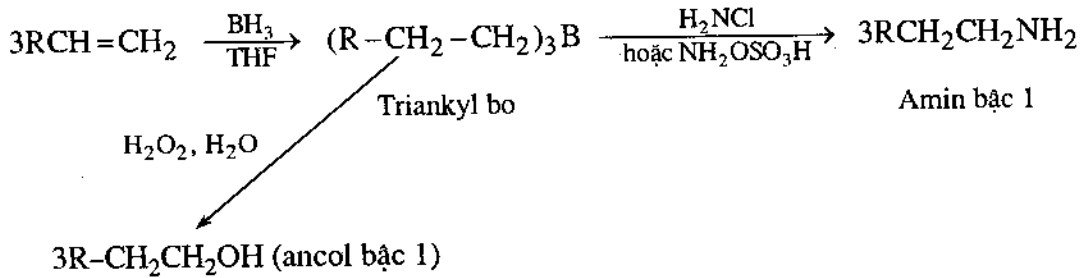
- Giai đoạn đầu : Phản ứng cộng nucleophin của NH_3 (hoặc amin) vào nhóm cacbonyl tạo ra sản phẩm gem-aminoancol trung gian rồi hợp chất trung gian này mất nước tạo ra imin.

- Giai đoạn 2 : Các imin bị khử bởi tác nhân khử khác nhau tạo ra amin. *Thí dụ :*

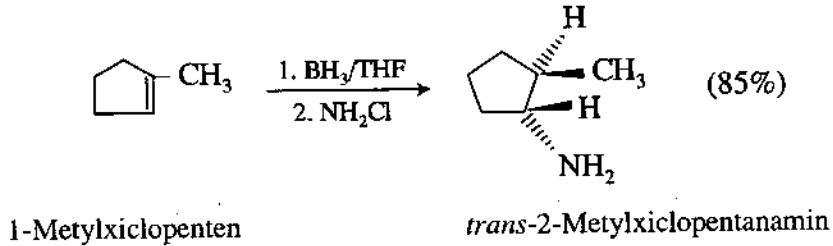


4. Tổng hợp amin bậc 1 từ anken

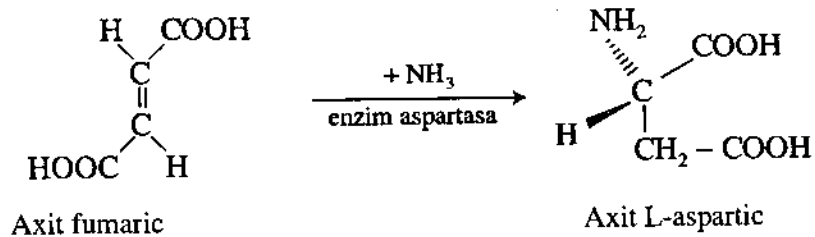
Anken phản ứng với boran BH_3 hoặc 9-B-B-N(9-boranbixiclo)-3,3,1-nonan để tạo ra các triankyl boran. Các amin bậc 1 có thể thu được khi cho hợp chất này phản ứng với cloramin (H_2N-Cl) hoặc axit hidroxylamin-O-sunfonic (NH_2OSO_3H).



Trong trường hợp này, phản ứng cộng của BH_3 vào nối đôi trái với quy tắc Maccopnicop.



Người ta cũng có thể sử dụng enzym đặc biệt để xúc tác cho phản ứng cộng NH_3 vào nối đôi của anken. *Thí dụ* :

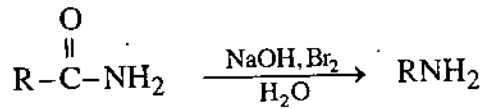


Phản ứng này đã được sử dụng trong thương mại để sản xuất axit L-aspartic trong nhiều năm. Trong tự nhiên, động vật có vú không thể lấy nitơ trực tiếp thành hợp chất hữu cơ. Nhưng ngược lại nhiều thực vật, vi khuẩn lại có thể sử dụng ion NH_4^+ như một nguồn nitơ để tổng hợp amin trong quá trình tương tự như khử amin.

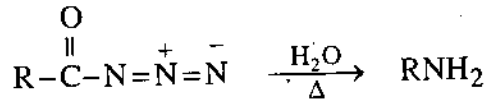
5. Tổng hợp các amin từ amit, azit (chuyển vị Hopman và Cuatiut)

Dẫn xuất của axit cacboxylic có thể chuyển hoá thành amin bậc 1 với sự loại bỏ 1 nguyên tử carbon trong phản ứng chuyển vị Hopman và Cuatiut (Hofmann và Curtius).

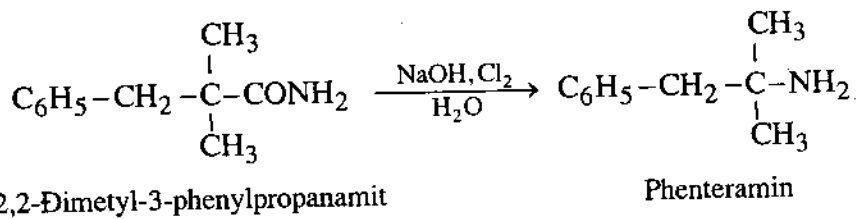
Sự chuyển vị Hopman đi từ amit :



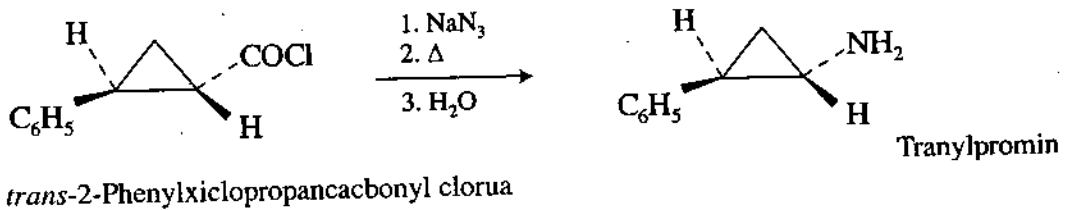
Sự chuyển vị Cuatiut đi từ azit :



Thí dụ : Trong thương mại, người ta sản xuất dược phẩm kích thích sự ngon miệng từ phản ứng chuyển vị Hopman để điều chế phenteramin :

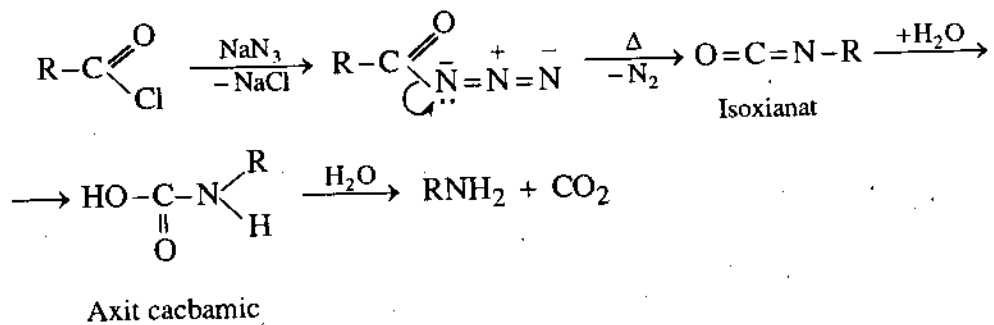


hoặc điều chế thuốc giảm đau tranlypromin bằng phản ứng chuyển vị Cuatiut :

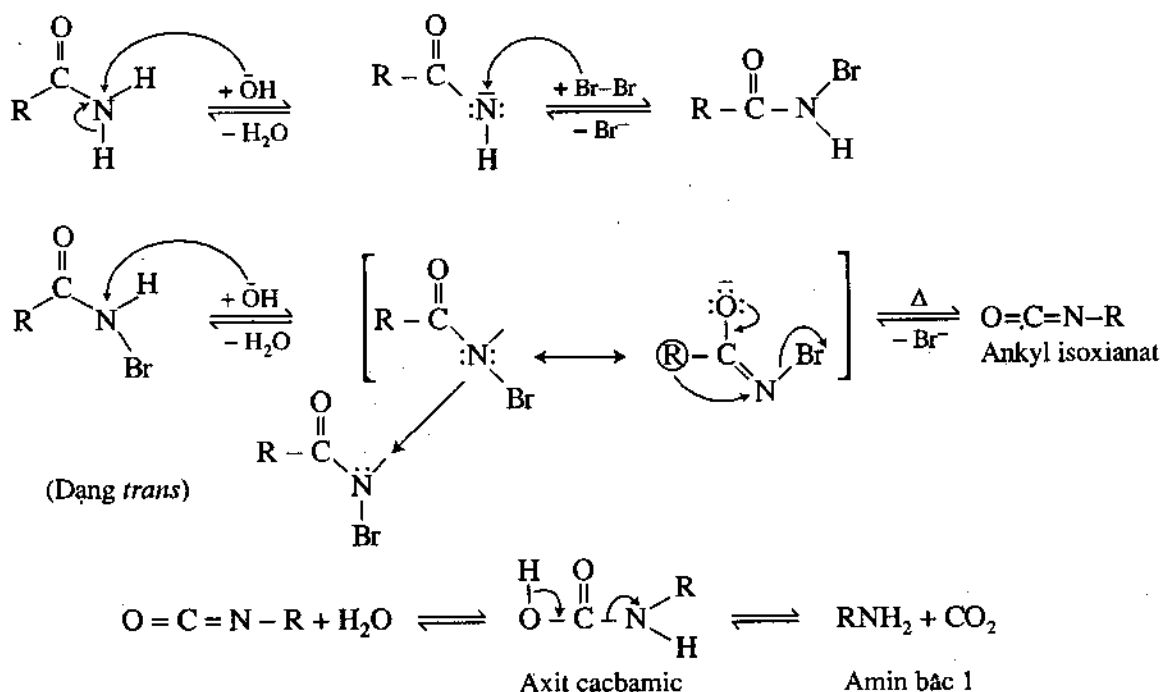


Cả hai phản ứng này đều tương tự nhau ở giai đoạn chuyển vị gốc R vào nguyên tử nitơ của amit hoặc azit tạo ra sản phẩm trung gian là isoxianat không bền, dưới tác dụng của H₂O đều tạo ra axit R-N-cacbamit rất dễ chuyển thành amin và loại bỏ 1C dưới dạng CO₂. Sơ đồ cơ chế của chúng như sau :

1) Từ azit



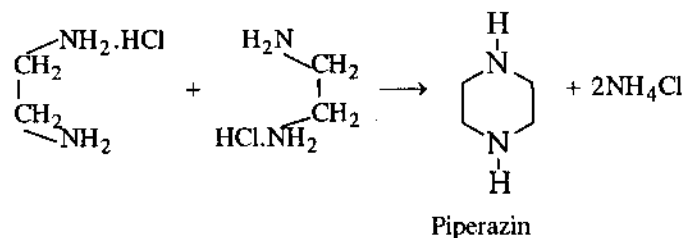
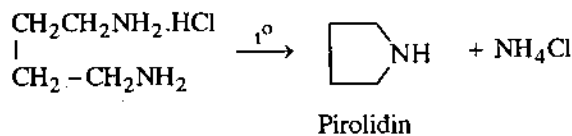
2) Từ amit



* Amin dị vòng :

Để điều chế amin dị vòng, người ta thường dùng phương pháp nhiệt phân muối diamin bậc 1.

Thí dụ trong điều chế pirolidin hoặc piperazin :



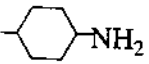


III. TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1. Tính chất vật lý thông thường

Các amin thấp như metylamin, dimetylamin, trimetylamin và etylamin là các chất khí không màu ở điều kiện thường và có mùi gần giống amoniac, cháy được và dễ tan

trong nước. Các amin cao hơn là các chất lỏng, có một số là chất rắn (xem bảng XIII.1), có mùi tanh của cá.

Bảng XIII.1. Hằng số vật lí của một số amin

| Công thức | Tên gọi | t_s ($^{\circ}\text{C}$) | t_{nc} ($^{\circ}\text{C}$) | Độ tan (g/100g H_2O) | pK_a |
|---|-------------------------|------------------------------|---------------------------------|--|-------------|
| NH_3 | Amoniac | | | tan | 9,25 |
| $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ | Metylamin | - 6,5 | - 92,5 | tan | 10,63 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ | Đimetylamin | 7,5 | - 96 | tan | 10,73 |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ | Trimetylamin | 3,5 | - 124 | tan | 9,79 |
| $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{NH}_2$ | Etylamin | 16,6 | - 81 | tan | 10,75 |
| $\text{CH}_3\text{-[CH}_2\text{]}_2\text{-NH}_2$ | n-Propylamin | 48 | - 83 | ∞ | 10,53 |
| $\text{CH}_3\text{[CH}_2\text{]}_6\text{NH}_2$ | n-Heptylamin | 180 | - 1 | ∞ | 10,63 |
| $\text{H}_2\text{N[CH}_2\text{]}_2\text{-NH}_2$ | Etylendiamin | 116 | 8,8 | ∞ | 7,00 ; 10 |
| $\text{H}_2\text{N-[CH}_2\text{]}_4\text{-NH}_2$ | Tetrametylendiamin | 158-160 | 28 | dễ tan | 9,35 ; 10 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ | Anilin | 184 | - 6 | 3,6 | 4,6 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ | N-Metylanilin | 196,3 | - 57 | 0 | 4,85 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{N(CH}_3\text{)}_2$ | N,N-Đimetylanilin | 192,5 | 2,5 | khó tan | |
| $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ | <i>m</i> -Toludin | | | | |
| | (3-Aminotoluen) | 203,2 | - 43,6 | 0,74 | 4,69 |
| $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ | <i>p</i> -Toludin | | | | |
| | (4-Aminotoluen) | 200,4 | 43,7 | khó tan | 5,12 |
| $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{(NH}_2\text{)}_2$ | <i>p</i> -Điaminobenzen | | | | |
| | (1,4-Điaminobenzen) | 267 | 140 | 3,8 | 3,29 ; 6,0 |
| $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{(NH}_2\text{)}_2$ | 1,3-Điaminobenzen | 287 | 62,8 | 35,1 | 2,65 ; 4,88 |
|  | Xiclohexylamin | - | - | - | 10,64 |
|  | Piperidin | - | - | - | 11,20 |
|  | Pirolidin | - | - | - | 11,27 |

Các arylamin là các chất lỏng hoặc chất rắn không màu, dễ bị oxi hoá trong không khí tạo ra các chất có màu tối.

Nhiệt độ sôi của amin, nhất là của amin bậc một và amin bậc hai, cao hơn nhiệt độ sôi của hidrocarbon tương ứng. Đó là do sự phân cực của phân tử và nhất là do có liên kết hidro kiểu N - H ... N. Amin bậc ba sôi ở nhiệt độ thấp hơn các amin bậc một và bậc hai có cùng phân tử khối vì không có liên kết hidro.

Khi so sánh với ancol có phân tử khối tương đương thì amin có nhiệt độ sôi thấp hơn vì liên kết hidro N - H ... N yếu hơn O - H ... O và cao hơn hidrocarbon. *Thí dụ :*

| | | | | |
|---------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | <chem>CH3CH2CH2CH2CH3</chem> | <chem>CH3CH2CH2CH2NH2</chem> | <chem>CH3CH2NHCH2CH3</chem> | <chem>CH3CH2CH2CH2OH</chem> |
| M (g) | 72 | 73 | 73 | 74 |
| t _s (°C) | 36 | 78 | 56,3 | 118 |

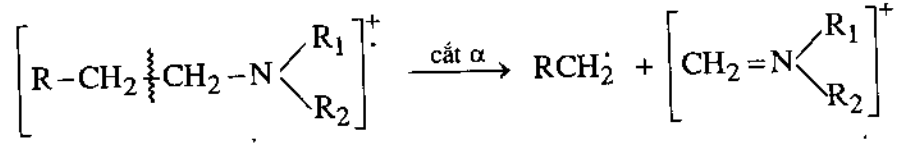
Các amin thấp tan tốt trong nước chủ yếu nhờ sự tạo thành liên kết hidro giữa phân tử nước và amin các bậc khác nhau. Các amin có gốc hidrocarbon càng cao thì độ tan càng giảm.

2. Phổ của amin

a) Phổ khối (MS)

Theo quy luật, trong phổ khối lượng số khối M⁺ của các hợp chất chứa một nguyên tử nitơ là một số lẻ. Vì vậy, ta có thể xác định được sự có mặt của nguyên tử nitơ trong phân tử. Nếu ion phân tử có số khối lẻ, có thể coi hợp chất hữu cơ chưa biết có 1 nguyên tử nitơ. Nếu số khối chẵn suy ra hợp chất có thể không chứa hoặc chứa 2 nguyên tử nitơ. *Thí dụ :* Metylamin có M⁺ = 31 đvC và mophin công thức C₁₇H₁₉NO₃ có M⁺ = 285 đvC.

Các amin béo trong phổ MS thường có sự phân mảnh ở vị trí α so với nhóm amino tương tự như sự phân mảnh của ancol, liên kết C-C cạnh nguyên tử nitơ bị gãy tạo ra các gốc ankyl và cation chứa nitơ :



Thí dụ : Phổ MS của N-etylpropylamin có mảnh $\frac{m}{z} = 58$ và $\frac{m}{z} = 29$ phù hợp với khả năng cắt kiểu α.

Các pic thường biến đổi trong khoảng rộng khi thay đổi dung môi, vì vậy nguyên tử hidro liên kết với nguyên tử nitơ của amin tương tự như nguyên tử hidro trong nhóm hydroxyl của ancol.

Độ chuyển dịch hoá học của nguyên tử hidro liên kết với cacbon gần nguyên tử nitơ (tương tự ankan) bị dịch chuyển do tính hút electron của nó. Do đó có độ chuyển dịch hoá học chuyển về trường mạnh hơn so với ancol.

Ta có thể so sánh độ chuyển dịch hoá học của hidro trong nhóm $-CH_3$, $-CH_2$, $-CH$ trong ankan, amin và ancol qua bảng XIII.2.

Bảng XIII.2. Độ dịch chuyển hoá học của một số hợp chất (phổ 1H -NMR)

| Chất | δ_{CH_3} | Chất | δ_{CH_2} | Chất | δ_{CH} |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|---------------|
| CH_3-CH_3 | 0,56 | $CH_3CH_2-CH_3$ | 1,33 | $(CH_3)_3CH$ | 1,50 |
| CH_3-NH_2 | 2,47 | $CH_3CH_2-NH_2$ | 2,74 | $(CH_3)_2CH-NH_2$ | 3,07 |
| CH_3-OH | 3,39 | CH_3CH_2-OH | 3,59 | $(CH_3)_2CH-OH$ | 3,94 |

+ Phổ cộng hưởng từ ^{13}C -NMR.

Độ dịch chuyển hoá học của ^{13}C -NMR của nguyên tử C gần kề nguyên tử nitơ ở trường yếu, sự chuyển dịch này không lớn như trong ancol.

Bảng XIII.3. So sánh độ dịch chuyển hoá học của ^{13}C -NMR của C trong nhóm $-CH_3$, $-CH_2-$, $>CH-$ của ankan, amin và ancol

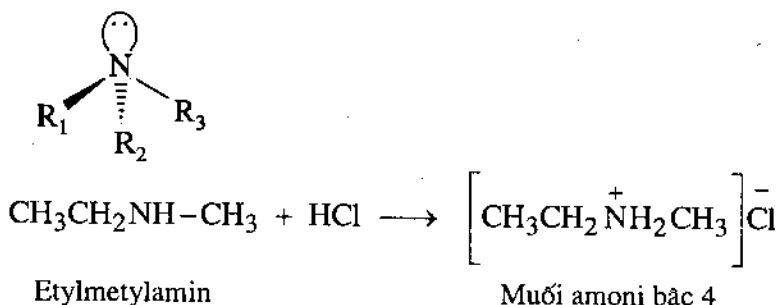
| Chất | δ_{CH_3} | Chất | δ_{CH_2} | Chất | δ_{CH} |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|---------------|
| CH_3-CH_3 | 7,3 | $CH_3CH_2-CH_3$ | 15,9 | $(CH_3)_3CH$ | 25,0 |
| CH_3-NH_2 | 28,3 | $CH_3CH_2-NH_2$ | 36,9 | $(CH_3)_2CH-NH_2$ | 43,0 |
| CH_3-OH | 50,2 | CH_3CH_2-OH | 57,9 | $(CH_3)_2CH-OH$ | 54,9 |

IV. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

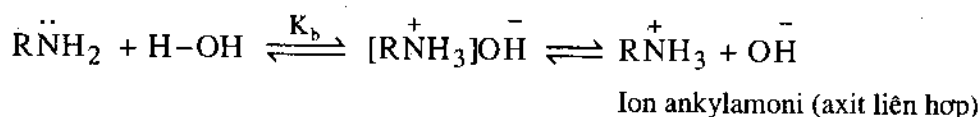
Trung tâm phản ứng của amin là nguyên tử nitơ. Tính chất của nó được quyết định bởi sự có mặt của cặp electron n và sự phân cực của liên kết N-H. Amin bậc một và bậc hai có đầy đủ hai tính chất này. Tính chất hoá học của nguyên tử nitơ chịu ảnh hưởng của các gốc hydrocacbon liên kết với nó, mặt khác nó lại ảnh hưởng đến tính chất của gốc hydrocacbon, nhất là đối với gốc hydrocacbon thơm.

1. Tính bazơ

Trong phân tử amin, nguyên tử nitơ có cấu trúc hình tháp, với một cặp electron tự do. Tương tự như amoniac, các amin đều có tính bazơ do cặp electron n ở nguyên tử nitơ. Cặp electron này kết hợp với proton H^+ để tạo ra liên kết cộng hoá trị thứ tư :



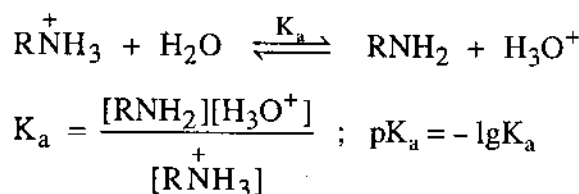
Trong dung dịch nước, các amin tạo thành các hiđrat, các hiđrat này phân li tạo ra ankylamoni và ion hydroxyl.



Lực bazơ của amin biểu hiện ở hằng số K_b hoặc pK_b .

$$K_b = \frac{[R\overset{+}{N}H_3][OH^-]}{[RNH_2]} ; pK_b = -\lg K_b$$

Người ta cũng có thể đo lực bazơ của amin RNH_2 bởi hằng số K_a hoặc pK_a của axit liên hợp $R\overset{+}{N}H_3$.



$$pK_a + pK_b = 14$$

Như vậy, tính bazơ của amin càng lớn khi K_b và pK_a càng lớn và pK_b càng nhỏ.

Tính bazơ của amin phụ thuộc vào cấu tạo phân tử và mật độ electron của nguyên tử nitơ.

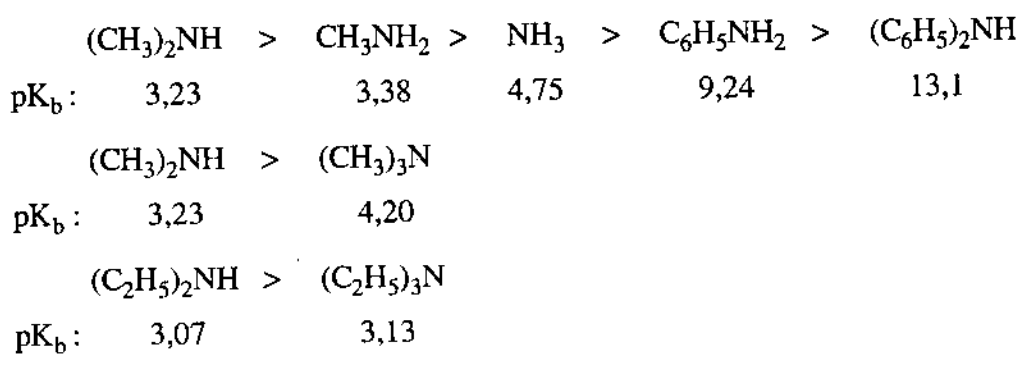
Mọi yếu tố làm tăng mật độ electron ở nguyên tử nitơ $-\ddot{N}-$ trong phân tử amin trung hoà và giải toả điện tích dương ở nguyên tử nitơ trong ion ankylamoni $R\overset{+}{N}H_3$ đều làm tăng tính bazơ. Như vậy, nếu thay thế nguyên tử hydro trong NH_3 hay trong RNH_2

bằng các gốc ankyl R- có hiệu ứng đẩy electron +I và +C đều làm tăng tính bazơ. Ngược lại, nếu thay H bằng các gốc có hiệu ứng hút electron (-I, -C) thì làm giảm tính bazơ. Như vậy, tính bazơ của amin trong dung môi không phân cực tăng từ amin bậc 1 đến bậc 2, bậc 3. Các ankylamin (như metylamin,...) đều có tính bazơ mạnh hơn amoniac.

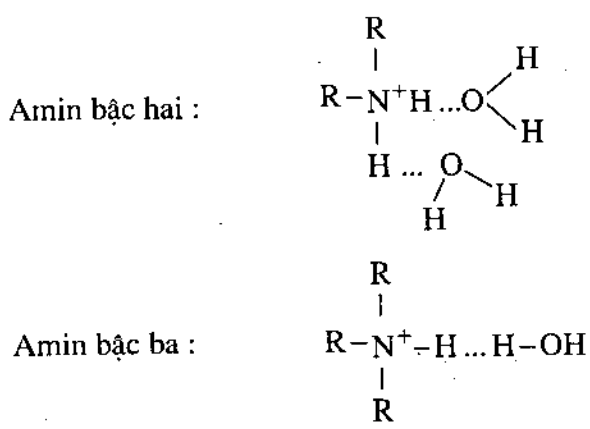
Trong dung môi phân cực (như H₂O chẳng hạn) thì amin bậc 2 có tính bazơ lớn hơn bậc 1 ; amin bậc 2 có tính bazơ lớn hơn amin bậc 3.

Anilin và các amin thơm có tính bazơ yếu hơn amoniac do C₆H₅- có hiệu ứng -C.

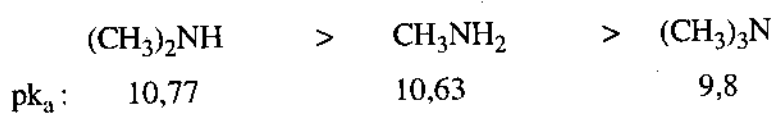
Thí dụ :

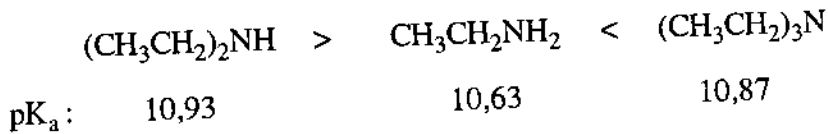


Trong dãy ankylamin các bậc, amin bậc hai có tính bazơ mạnh nhất. Hiện tượng này được giải thích bằng sự solvat hoá của ankylamin trong dung dịch nước. Sự solvat hoá phụ thuộc vào số nguyên tử hydro trong ankylamoni và hiệu ứng không gian loại một. Amin bậc 3 có nhiều nhóm đẩy hơn nhưng lại giảm về khả năng solvat hoá vì ít hydro hơn và vì hiệu ứng không gian :

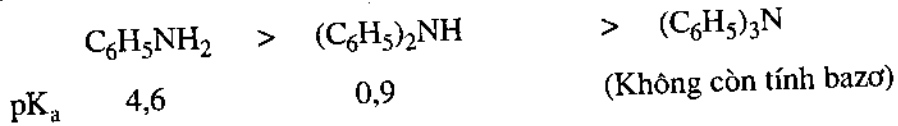


Sự hơn kém nhau về tính bazơ của amin bậc một và bậc ba phụ thuộc vào gốc hidrocacbon. *Thí dụ :*





Các amin thơm có tính bazơ yếu hơn amin béo, nếu bậc càng cao tính bazơ càng giảm (do cặp electron n của N đã tham gia liên hợp với vòng benzen) hay các gốc aryl có hiệu ứng -C tăng lên. *Thí dụ* :



Nếu trong nhân benzen có nhóm đẩy electron thì tính bazơ tăng. Các nhóm hút electron làm giảm mật độ electron ở nguyên tử nitơ làm giảm tính bazơ. *Thí dụ* : Hằng số pK_a của một số chất dạng $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ và $m\text{-XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ 25°C (bảng XIII-4 và XIII-5).

Bảng XIII-4. Hằng số pK_a của một số chất dạng $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ở 25°C

| Nhóm thế | OCH_3 | CH_3 | H | Cl | Br | CN | NO_2 |
|---------------|----------------|---------------|------|------|------|------|---------------|
| pK_a | 5,34 | 5,10 | 4,60 | 3,98 | 3,86 | 1,74 | 1,00 |

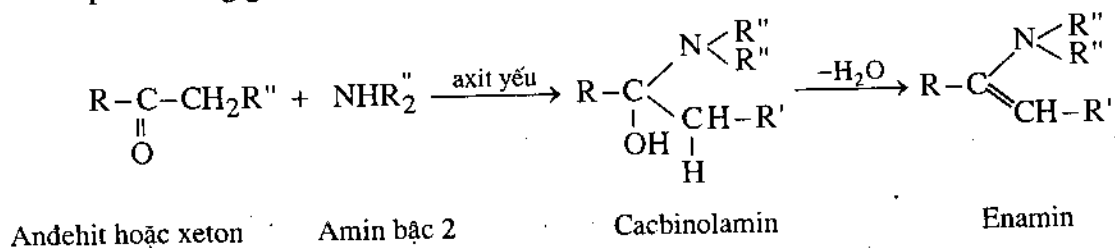
Bảng XIII-5. Hằng số pK_a của một số chất dạng $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ở 25°C

| Nhóm thế | pK_a | | |
|-----------------------|---------------|------------|------------|
| | <i>o</i> - | <i>p</i> - | <i>m</i> - |
| CH_3 | 4,39 | 5,10 | 4,69 |
| CH_3O | 4,49 | 5,34 | 4,20 |
| Cl | 2,61 | 3,98 | 3,52 |
| NO_2 | -0,29 | 1,00 | 2,50 |

Chú ý : Đối với amin thơm có nhóm thế dù hút hay đẩy electron ở vị trí ortho đều làm giảm tính bazơ so với các amin thơm có nhóm thế ở para và meta. Đó có thể do nhiều lí do như có hiệu ứng trường của nhóm thế ở vị trí ortho.

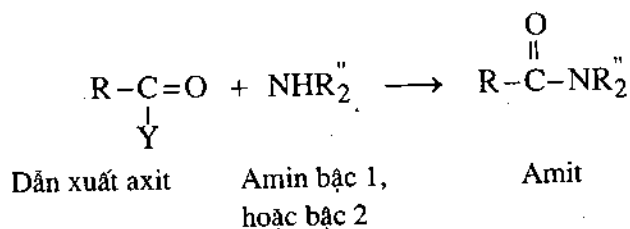
Các amit R-CONH_2 tuy có nhóm $-\text{NH}_2$ nhưng không có tính bazơ, không tạo thành các ion khi phản ứng với dung dịch axit do hiệu ứng liên hợp của cặp electron với oxi tạo ra cấu trúc bền :

b) **Amin bậc 2** : Phản ứng cộng nucleophin của amin bậc 2 vào nhóm carbonyl tạo ra sản phẩm trung gian là cacbinolamin, sau đó tách nước để tạo ra enamin.



3. Phản ứng của amin bậc 1 và bậc 2 với dẫn xuất của axit

Đó là các phản ứng cộng nucleophin của amin bậc 1, bậc 2 và NH_3 với nhóm carbonyl của dẫn xuất axit để tạo ra các amit hoặc amit thế (xem chương axit).



(Y : Cl, OOCR, SR', OR')

4. Phản ứng thế nucleophin với dẫn xuất halogen



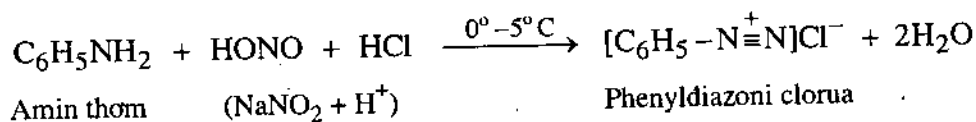
(Xem chương dẫn xuất halogen).

5. Tác dụng với axit nitơ HNO_2

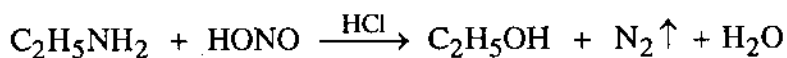
Khi tác dụng với axit nitơ, các amin bậc khác nhau sẽ cho các sản phẩm khác nhau.

a) Với amin bậc một

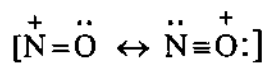
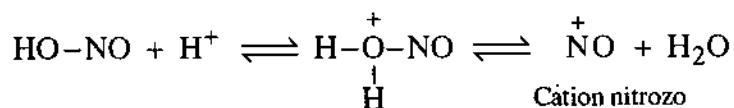
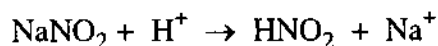
Amin thơm bậc một phản ứng với axit nitơ trong môi trường axit ở nhiệt độ thấp sẽ tạo ra muối diazoni $[\text{ArN}\equiv\text{N}]^+\text{X}^-$ bên :



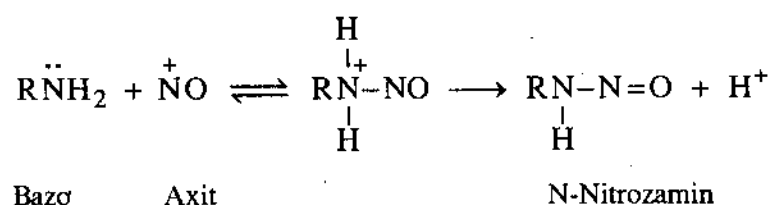
Amin béo bậc một tác dụng với axit nitơ sẽ sinh ra ancol tương ứng và giải phóng nitơ :



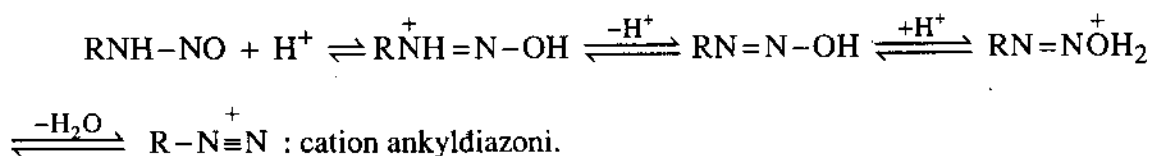
Cơ chế phản ứng tạo muối diazoni trong axit mạnh qua 5 giai đoạn :



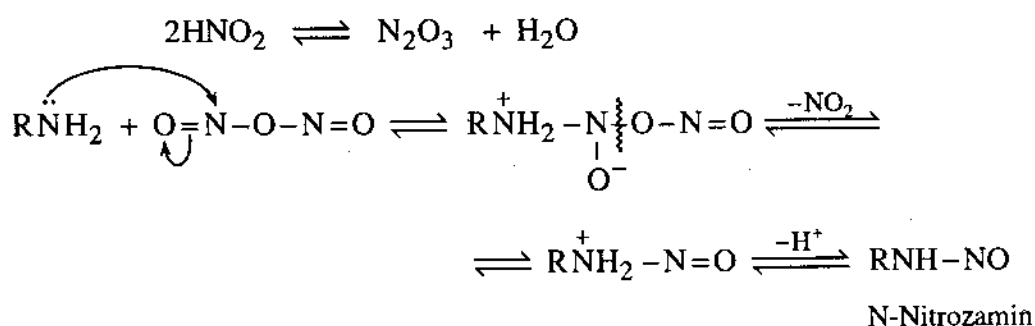
Ion nitroso phản ứng với amin tạo ra N-nitrosoamin



Sau đó :



Trong môi trường axit nói chung, tác nhân nitroso hoá tạo N-nitrozamin thực tế là N_2O_3 :

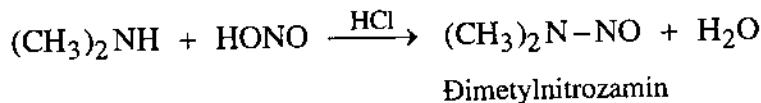


Cation ankyldiazoni phản ứng với anion trong dung dịch để tạo ra muối diazoni.

Cation ankyldiazoni rất không bền sẽ tác dụng với nước (hoặc với tác nhân nucleophin nào đó trong dung dịch) để tạo ra ancol hoặc có thể tách bớt proton để tạo ra anken.

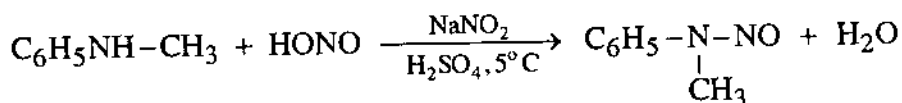
b) Với amin bậc hai

Amin béo bậc 2 cũng như amin thơm bậc 2 phản ứng với axit nitơ tạo ra nitrozamin (chất lỏng như dầu không tan trong nước).



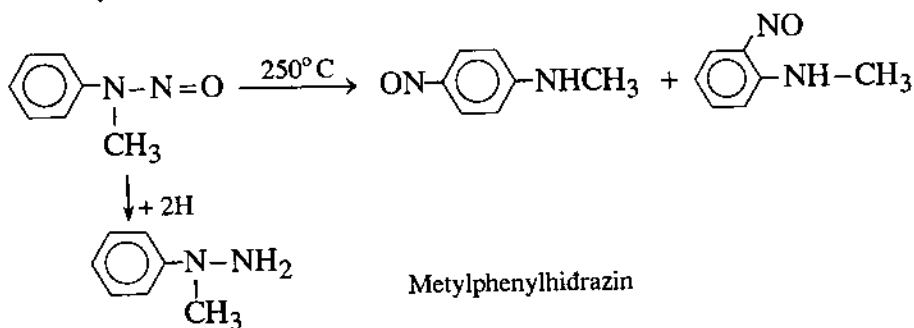
Các nitrozamin rất dễ thủy phân trong môi trường axit để tạo ra amin ban đầu. (Do đó có thể dùng phản ứng này để tách amin bậc 2 ra khỏi hỗn hợp). Các chất nitrozamin là những chất rất độc và là một trong những chất gây bệnh ung thư ở người.

Các arylnitrozamin không bền, khi đun nóng dễ chuyển vị nhóm nitroso vào vị trí ortho hoặc para, hoặc dễ bị khử tạo hidrazin.



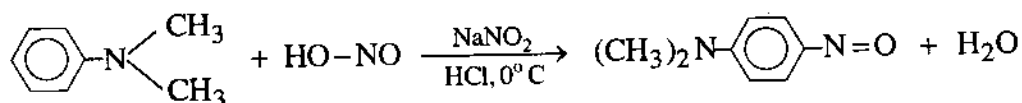
N-Metylanilin

Metylphenylnitrozamin



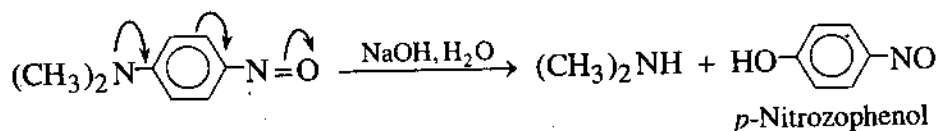
c) Với amin bậc ba

Các amin béo bậc 3 vì không còn hidro liên kết với nitơ nữa nên không phản ứng với axit nitơ ; Các amin thơm bậc ba sẽ cho các sản phẩm thế ở vị trí para là chủ yếu :



p-Nitroso-N-dimetylanilin :

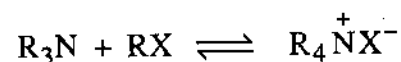
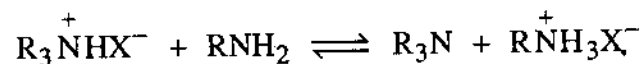
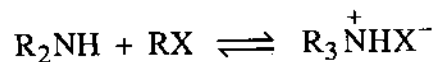
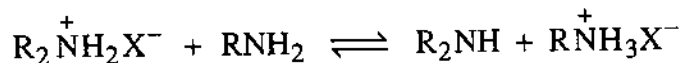
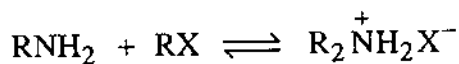
Các *p*-nitroso-N-diankylanilin rất dễ bị thủy phân trong dung dịch natri hidroxit do nhóm nitroso có hiệu ứng liên hợp âm với nhóm N-diankyl :



6. Phản ứng thế của nguyên tử hydro trong nhóm amino

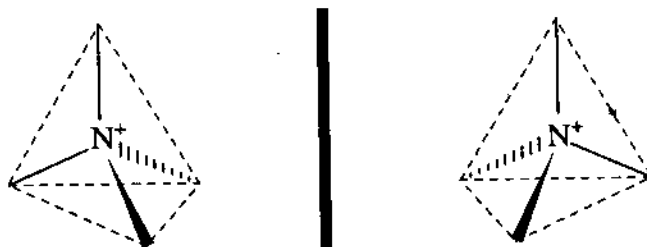
a) Phản ứng ankylation: (xem phần điều chế)

Các dẫn xuất halogen R-X như CH₃Br,... phản ứng với amin các bậc khác nhau kể cả amin béo, amin thơm, tạo thành hỗn hợp amin và muối amoni bậc bốn:



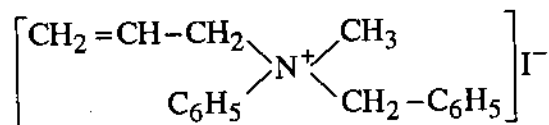
Muối ankylamoni bậc bốn

Các muối ankylamoni bậc bốn [abcdN]⁺ có cấu trúc tứ diện tương tự hợp chất Cabcd. Nếu các nhóm thế trong muối amoni khác nhau thì có thể xuất hiện đồng phân quang học:



Mặt phẳng gương

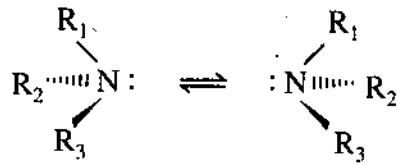
Người ta đã phân lập được hợp chất sau đây thành chất đối quang riêng biệt như:



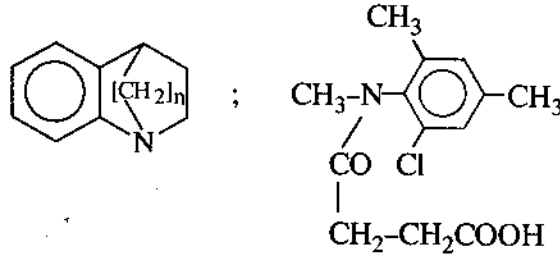
Các hợp chất amoni bậc bốn thường dễ dàng racemic hoá do có cân bằng

$$[\text{R}_4\overset{+}{\text{N}}]\text{X}^- \rightleftharpoons \text{R}_3\text{N} + \text{RX}$$

Các amin bậc ba kiểu R₁R₂R₃N và amin bậc hai R₁R₂NH có thể có tính quang hoạt, nhưng thực tế không thể tách riêng các chất đối quang được vì có sự chuyển dịch cân bằng rất nhanh giữa hai dạng hình tháp đối xứng nhau của amin:

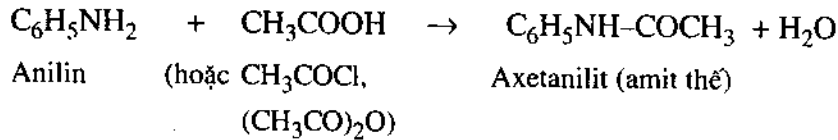


Nếu có cấu trúc cứng nhắc ở nguyên tử nitơ (nghĩa là các nhóm thế không quay được) thì có đồng phân quang học. *Thí dụ* :

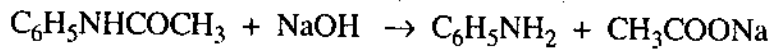


b) Phản ứng axyl hoá

Amin phản ứng dễ dàng với axit, clorua axit hoặc anhidrit axit. Khi đó nguyên tử hiđro trong nhóm amino ($-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$) được thay thế bởi các nhóm axyl $\text{R}-\text{C}(=\text{O})$ tạo ra các amit thế :

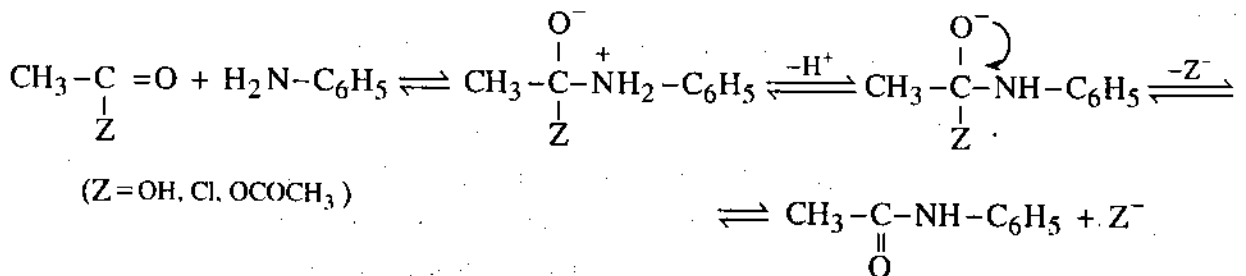


Nguyên tử hiđro thứ hai của nhóm $-\text{NH}_2$ không bị thế vì khi tạo ra amit thế thì cặp electron n của amit thế đã tham gia liên hợp với nhóm $>\text{C}=\text{O}$. Các amit thế này không bền, trong môi trường kiềm dễ bị thủy phân tạo ra amin ban đầu.



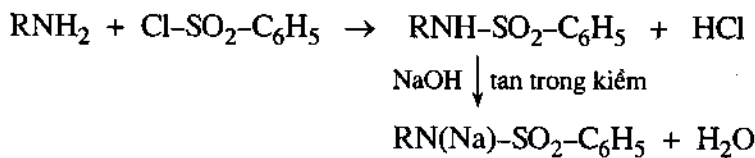
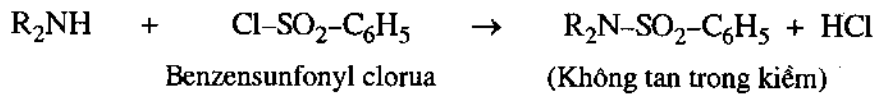
Vì vậy, người ta có thể bảo vệ nhóm amino trong tổng hợp hữu cơ bằng phản ứng axyl hoá và để tách các amin bậc ba ra khỏi hỗn hợp các amin bậc một, bậc hai.

Cơ chế chung của phản ứng axyl hoá như sau :



c) Phản ứng sunfonyl hoá

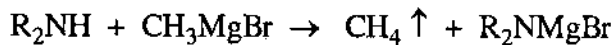
Tương tự như phản ứng trên, người ta có thể thay các chất axyl hoá trên bằng benzensunfonyl clorua (một clorua axit) không phản ứng với amin bậc ba nhưng phản ứng với amin bậc một, amin bậc hai tạo ra các sunfamit thế. Các sunfamit thế của amin bậc một còn có nguyên tử hidro linh động tan được trong kiềm, còn sunfamit thế của amin bậc hai không tan trong kiềm :



Nhờ phản ứng sunfonyl hoá, người ta có thể phân biệt và tách bậc của amin và tách biệt hỗn hợp các amin có bậc khác nhau.

d) Phản ứng với hợp chất cơ - kim

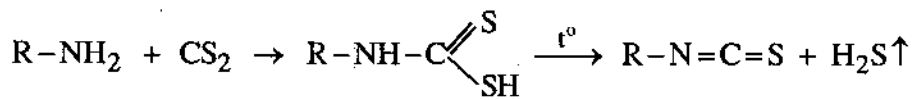
Chỉ có amin bậc một và bậc hai phản ứng với hợp chất cơ - kim $\text{CH}_3\text{-Mg-Br}$ (metyl magie bromua) tạo ra hidrocarbon.



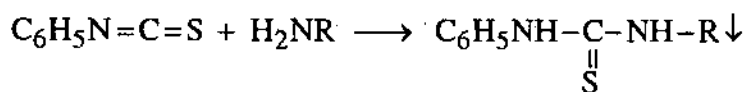
Người ta dựa vào thể tích khí metan đo được để định lượng số nguyên tử hidro linh động (phương pháp định lượng Xerevitinop).

e) Phản ứng với cacbon disulfua (CS_2)

Các amin bậc một phản ứng với CS_2 tạo ra isothioxianat là những chất có khả năng phản ứng cao (thường được dùng để nhận ra nguyên tử hidro linh động trong ancol hoặc amin).



Ankyl isothioxianat



Phenyl isothioxianat

N-Ankyl-N'-phenylthioure

g) *Phản ứng halogen hoá*

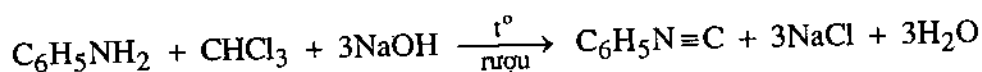
Các amin bậc một, bậc hai béo khi có mặt halogen (Cl_2 , Br_2) trong môi trường kiềm thường tạo ra hợp chất có liên kết N-halogen ($>\text{N-X}$)



Trong điều kiện này, các amin bậc một, bậc hai thơm có thể bị halogen hoá ở nhân thơm hoặc bị oxi hoá.

h) *Phản ứng tạo cacbilamin ($\text{R-N}\equiv\text{C}$)*

Các amin bậc một có khả năng phản ứng với CHCl_3 trong kiềm, rượu tạo ra isonitritin (có mùi tanh cá mè rất đặc trưng, rất độc).

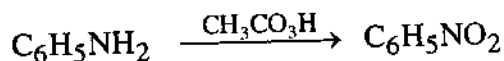
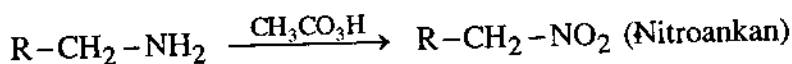
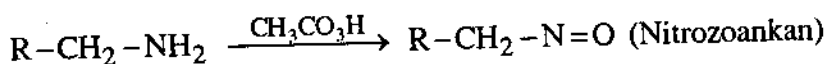
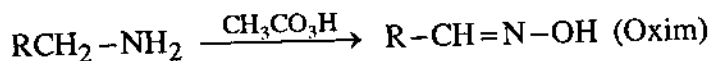


Phenylisonitritin

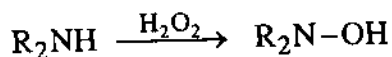
Phản ứng này được dùng để nhận ra amin bậc một.

6. Phản ứng oxi hoá

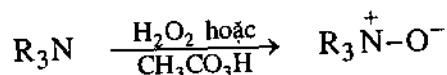
Tùy thuộc vào amin ban đầu, các chất oxi hoá, điều kiện tiến hành oxi hoá mà các amin sẽ cho các sản phẩm khác nhau. Đối với amin bậc một, phản ứng oxi hoá xảy ra rất phức tạp. *Thí dụ*, với axit pecacboxylic (RCO_3H) amin bậc một tạo ra các sản phẩm như N-ankylhidroxylamin, oxim, nitrozoankan hoặc nitroankan :



Amin bậc hai bị oxi hoá bởi H_2O_2 tạo ra dẫn xuất N,N-điankyllhidroxylamin

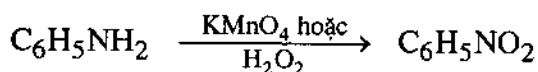


Amin bậc ba trong điều kiện này tạo ra amin oxit :



Amin oxit

Khi có mặt KMnO_4 hay H_2O_2 thì anilin bị oxi hoá thành nitrobenzen :



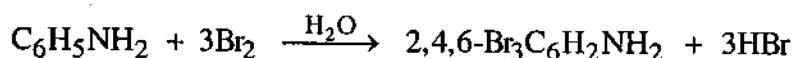
Oxi hoá anilin bằng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trong H_2SO_4 sẽ được hỗn hợp rất nhiều chất trong đó có *p*-benzoquinon.

7. Phản ứng thế hiđro ở nhân thơm của amin thơm

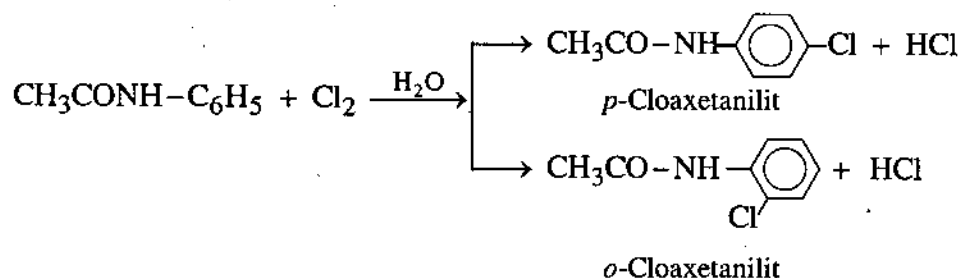
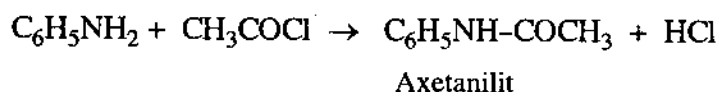
Nhóm $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$ trong amin thơm là các nhóm thế hoạt hoá nhân thơm trong phản ứng thế electrophin và định hướng nhóm thế sau vào các vị trí ortho hoặc para.

a) Phản ứng halogen hoá

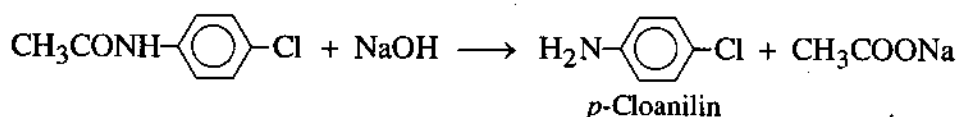
Ở nhiệt độ thường, các halogen như clo hay brom trong nước dễ dàng phản ứng với anilin (tương tự như phenol) tạo ra 2,4,6-trihalogenanilin :



Muốn thu được sản phẩm thế halogen một lần, người ta phải giảm bớt sự hoạt động của nhóm $-\text{NH}_2$ bằng cách axyl hoá nhóm $-\text{NH}_2$ theo sơ đồ sau :

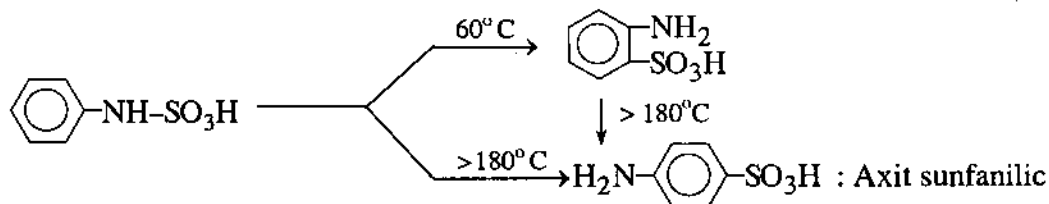
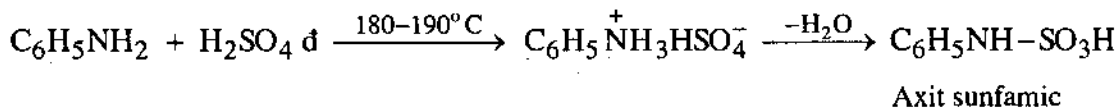


Sau đó thuỷ phân các axetanilit trong môi trường kiềm sẽ thu được sản phẩm thế clo một lần :

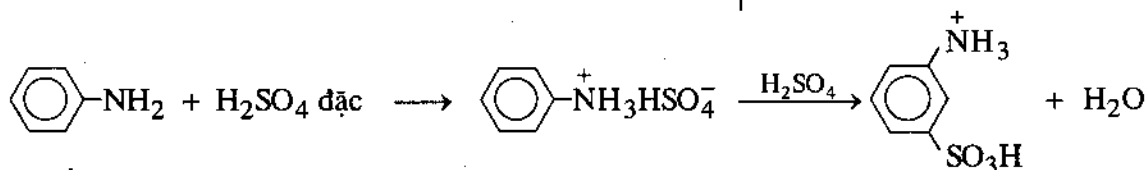


b) Phản ứng sunfo hoá

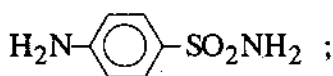
Khi đun anilin với axit H_2SO_4 đặc ở 180°C , người ta thu được axit *p*-aminobenzensunfonic (gọi tắt là axit sunfanilic). Phản ứng xảy ra như sau :



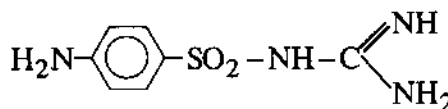
Nếu sunfo hoá bằng H_2SO_4 đặc hoặc oleum dư sẽ thu được sản phẩm thế trực tiếp vào vị trí meta (vì nhóm $-\text{NH}_2$ đã chuyển thành nhóm $-\overset{+}{\text{N}}-$



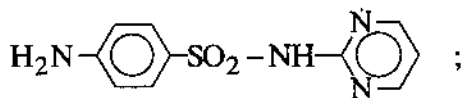
Các amit của axit sunfanilic (sunfanilamit) là các chất kháng sinh có tác dụng chữa bệnh. *Thí dụ* các kháng sinh chữa bệnh viêm họng, bệnh kiết lị, v.v...



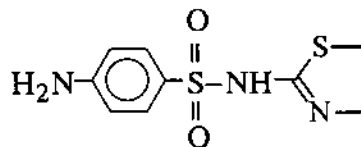
Steptoxit



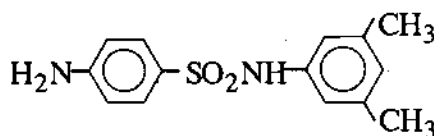
Sunfaguanidin



Sunfadiazin



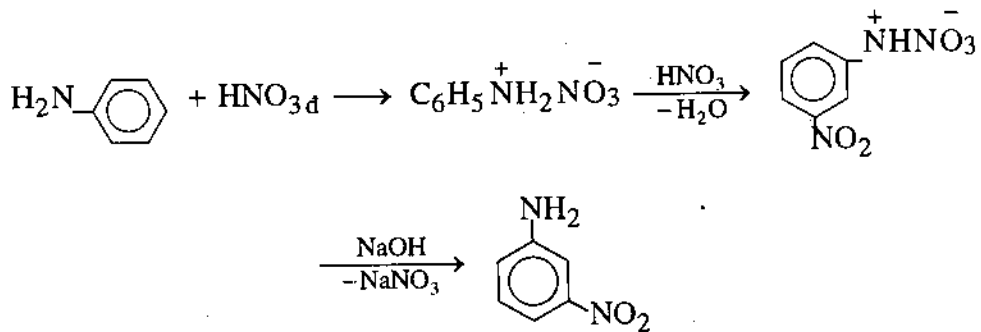
Sunfatiazol



Sunfametazon

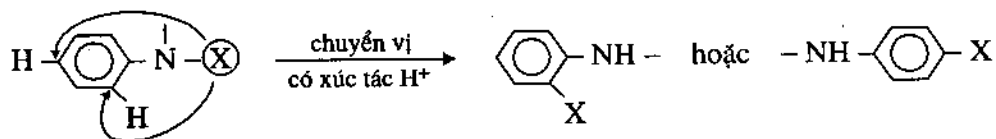
c) Phản ứng nitro hoá

Khi nitro hoá các amin thơm bằng HNO_3 đặc hoặc hỗn hợp HNO_3 đặc và H_2SO_4 đặc thường thu được sản phẩm thế nhóm $-\text{NO}_2$ ở vị trí meta :



8. Sự chuyển vị từ nguyên tử nitơ vào vòng thơm

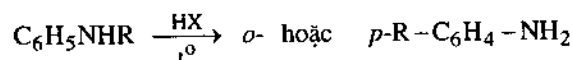
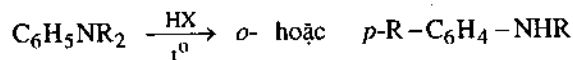
Các amin thế của amin thơm có cấu tạo dạng $\text{AR}-\text{N}-\text{X}$, trong đó X có thể là nhóm ankyl, halogen, hidroxi, nitroso, nitro $-\text{NO}_2$, sunfo $-\text{SO}_3\text{H}$ hay arylazo, trong những điều kiện thích hợp (như có axit) có thể chuyển vị vào vị trí ortho hay para trong vòng thơm. Cơ chế chuyển vị là sự thế electrophin vào nhân thơm, $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$. Sơ đồ chuyển vị :



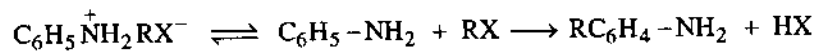
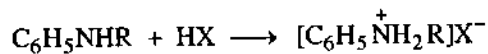
Thí dụ :

a) Chuyển vị nhóm ankyl

Khi đun nóng muối halogenhidrat của arylankylamin thì nhóm ankyl R- chuyển đến vị trí ortho hoặc para của nhân thơm :

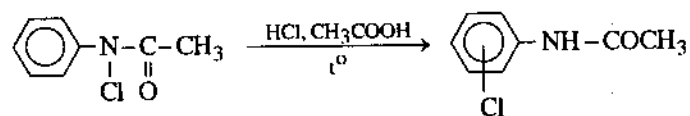


Cơ chế phản ứng được nhiều người chấp nhận là :

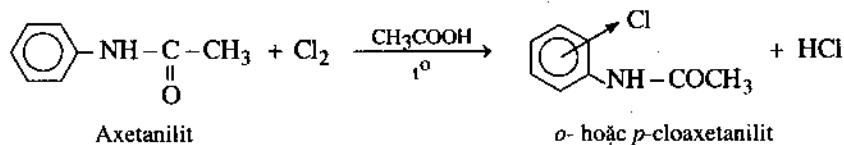


b) Chuyển vị nguyên tử halogen hay chuyển vị Olson (Olson)

Đó là chuyển vị nguyên tử halogen từ nitơ vào vòng thơm :

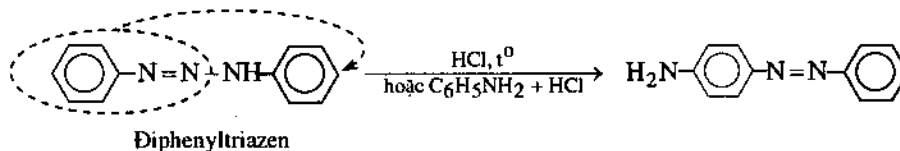


o- hoặc p-Closetanilit

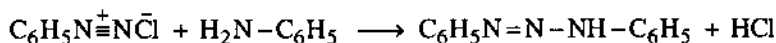


c) Chuyển vị nhóm arylazo

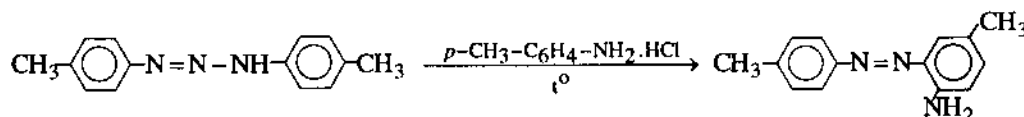
Đó là sự chuyển nhóm diazinobenzen của diazoaminobenzen (hay diphenyltriazen) thành *p*-aminoazobenzen :



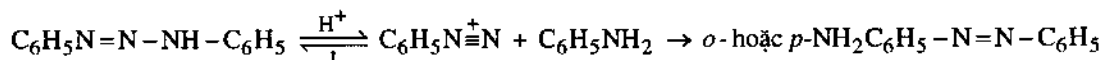
Diphenyltriazen là tinh thể màu vàng có $t_{nc} = 90^\circ\text{C}$, được điều chế từ muối phenyldiazoni clorua với anilin :



Nếu vị trí para của hợp chất triazen có nhóm thế thì nhóm phenyldiazo sẽ chuyển vị đến vị trí ortho :

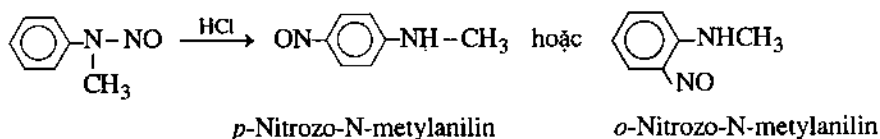


Sự chuyển vị nhóm arylazo là loại chuyển vị xảy ra qua giai đoạn tạo thành ion arylđiazoni và amin tự do. Sau ion arylđiazoni tác dụng vào nhân thơm của amin thơm theo cơ chế thế electrophin :

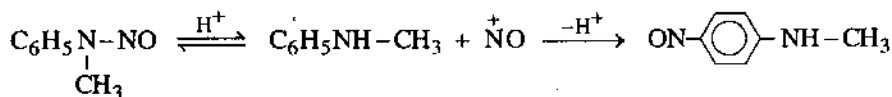


d) Chuyển vị nhóm nitrozo

Khi có mặt HCl, nhóm nitrozo của nitrozamin thơm sẽ chuyển vị vào vị trí ortho hoặc para (chuyển vị Fisor-Hep)

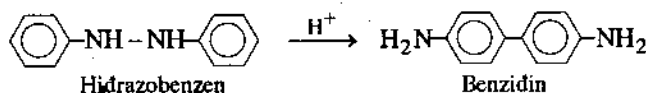


Cơ chế phản ứng xảy ra tương tự như cơ chế Onson :



e) Chuyển vị benzidinic

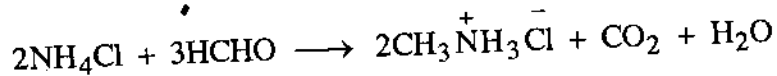
Khi cho axit mạnh tác dụng với hidrazobenzen sẽ có sự chuyển vị làm đứt liên kết N-N tạo ra liên kết C-C :



V. GIỚI THIỆU RIÊNG

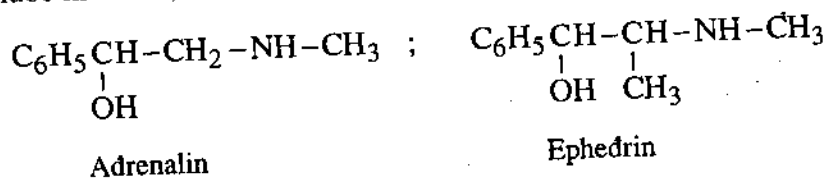
1. Các mono-, đĩ- và trimetylamin : CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ và $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

Các chất này có mùi tương tự amoniac, tan tốt trong nước. Có thể điều chế chúng bằng cách metyl hoá NH_3 hoặc cho NH_4Cl tác dụng với fomon :



Trong công nghiệp, người ta điều chế từ NH_3 và CH_3OH ở nhiệt độ 450°C , áp suất cao có chất xúc tác Al_2O_3 .

Chúng là các chất khí có thể cháy được và tan tốt trong nước. Metylamin là chất đầu để tổng hợp một số thuốc trừ nấm, hoặc dược phẩm như adrenalin (thuốc ngủ), ephedrin (thuốc nhỏ mũi).



2. Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

Anilin là amin thơm quan trọng nhất, được phát hiện lần đầu tiên vào năm 1826, khi chưng khan phẩm màu indigo. Sau đó được thấy trong nhựa than đá (1834) và được Zinin tổng hợp từ nitrobenzen (1842).

Anilin là chất lỏng, không màu, để lâu trong không khí sẽ bị nhuộm vàng rồi nâu đen do bị oxi hoá. Anilin là chất rất độc, ít tan trong nước, tan vô hạn trong rượu, ete và benzen. Anilin được dùng trong công nghiệp để sản xuất dược phẩm, phẩm nhuộm và chất lưu hoá cao su.

3. Phenylendi Amin, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$

Phenylendi amin (các đồng phân ortho, para, meta) là các chất rắn ; được điều chế từ các đồng phân đinitrobenzen tương ứng.

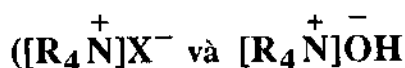
Các đồng phân *m*-phenylendi amin và *p*-phenylendi amin được dùng để tổng hợp phẩm nhuộm.

Đồng phân *o*-phenylendi amin để tham gia phản ứng tạo ra các dị vòng ngưng tụ chứa nitơ, được dùng để tổng hợp quinoxalin, benzimidazin.

4. Amin được phân bố rộng rãi trong thực vật và động vật

Bởi vì amin có tính bazơ nên có thể tách chúng ra khỏi thực vật khi chiết bằng dung dịch axit, sau đó tái tạo lại amin khi cho tác dụng với bazơ (amin là những chất hữu cơ đầu tiên được tách ra). Các amin thu được từ thực vật theo con đường này phải kể đến là các ankaloit, đó là những dị vòng chứa nitơ, có tính bazơ (xem chương 14).

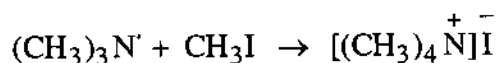
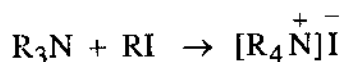
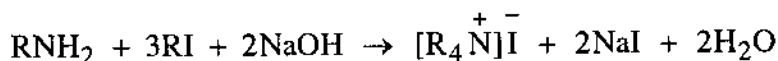
§2. MUỐI TETRAANKYLAMONI VÀ TETRAANKYLAMONI HIDROXIT



I. MUỐI TETRAANKYLAMONI

1. Điều chế

Muối tetraankylamoni thường được điều chế bằng cách ankyl hoá các amin bậc một, bậc hai hoặc bậc ba với lượng dư các dẫn xuất của halogen tương đối hoạt động :

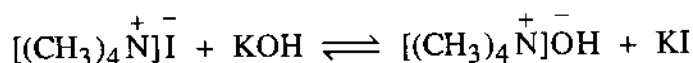


Trong muối tetraankylamoni iodua thì bốn liên kết C-N đều hoàn toàn tương đương nhau.

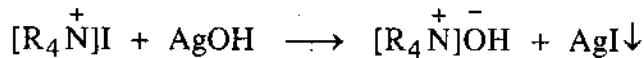
Muối tetraankylamoni là những chất kết tinh, trung tính, phân li mạnh trong dung dịch nước. Nếu gốc ankyl lớn kiểu $(CH_3)[CH_2]_nN^+(CH_3)_2CH_2-C_6H_5)Cl^-$ thì sẽ được dùng làm chất trao đổi ion.

2. Tính chất hoá học

Nếu cho muối tetraankylamoni iodua tác dụng với kiềm sẽ có phản ứng thuận nghịch nên người ta không tách được tetrametylamoni hidroxit :



Có thể điều chế các tetraankylamoni hidroxit tốt hơn nếu ta cho muối tetraankylamoni iodua $[R_4N^+]I^-$ phản ứng với bạc hidroxit, tách bỏ AgI kết tủa rồi làm bay hơi nhẹ hơi nước sẽ thu được tetraankylamoni hidroxit hay còn gọi là bazơ amoni bậc bốn :

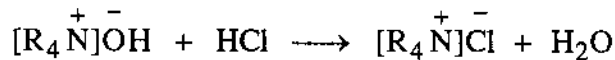


II. BAZƠ AMONI BẬC BỐN

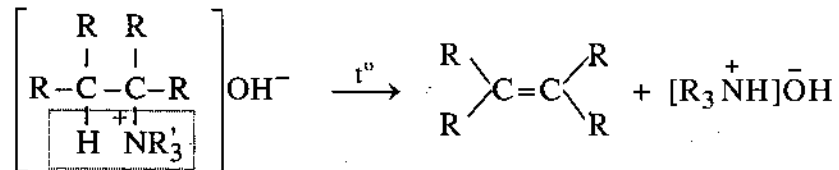
Các bazơ amoni bậc bốn thường là các chất kết tinh. *Thí dụ* $[(CH_3)_4N^+]OH^- \cdot 5H_2O$ có nhiệt độ nóng chảy là $63^\circ C$.

Các muối tetraankylamoni và các bazơ amoni bậc bốn có thể tồn tại đồng phân quang học nếu các gốc ankyl khác nhau.

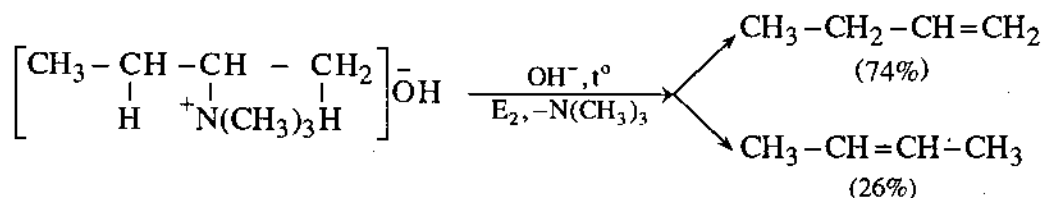
Các bazơ amoni bậc bốn là những bazơ mạnh tương đương với các bazơ kiềm ($Ba(OH)_2$ hoặc KOH), nó có thể hấp thụ CO_2 hoặc tác dụng với axit mạnh để tạo muối và nước :



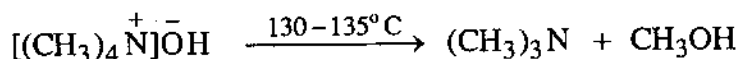
Nhưng bazơ amoni không bền dưới tác dụng của nhiệt, dễ bị phân huỷ để tạo ra amin bậc ba và anken (nếu gốc $R > CH_3$).



Phản ứng tách có thể xảy ra theo cơ chế E_1 hoặc E_2 , phổ biến thường là theo cơ chế E_2 . Hướng của phản ứng theo quy tắc Hopman nghĩa là nhóm bị tách NR_3 bị tách cùng với nguyên tử hydro β ở carbon bậc thấp.



Đặc biệt với bazơ amoni bậc bốn có $R=CH_3$ thì sẽ thu được metanol và amin bậc ba.



Quy tắc Hopman có hướng tách *cis*, ngược với quy tắc Zaixep, có thể được diễn đạt ngắn gọn như sau :

Khi phân huỷ muối oni (amoni, sunfoni, photphoni) thì olefin bậc thấp sẽ được tạo thành với hiệu suất cao nhất.

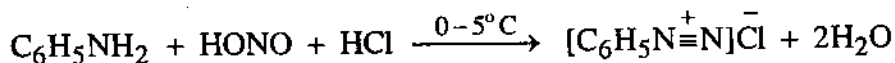
Nhờ phản ứng nhiệt phân tetraankylamoni hidroxit, ta có thể xác định được cấu tạo của amin nào đó chưa rõ cấu tạo. Muốn thế người ta cho amin đó tác dụng với metyl iodua đủ để tạo ra muối tetraankylamoni. Tùy theo lượng CH_3I phản ứng có thể suy ra bậc của amin. Sau đó cho muối tetraankylamoni iodua tác dụng với AgOH để chuyển ra dạng bazơ amoni bậc bốn rồi nhiệt phân dạng hidroxit sẽ thu được một trong các sản phẩm là anken. Xác định cấu tạo của anken sinh ra trong phản ứng nhiệt phân sẽ suy ra cấu tạo của gốc ankyl trong amin và biết được cấu tạo của amin ban đầu.

§3. MUỐI DIAZONI ($[\text{ArN}^+\equiv\text{N}^-]\text{X}^-$)

I. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

1. Diazo hoá amin thơm (Phương pháp Griess - Griess, 1858)

Phương pháp cơ bản và thuận tiện để điều chế muối diazoni là diazo hoá amin thơm bởi axit nitơ trong môi trường axit mạnh và ở nhiệt độ thấp $0 - 5^\circ\text{C}$.

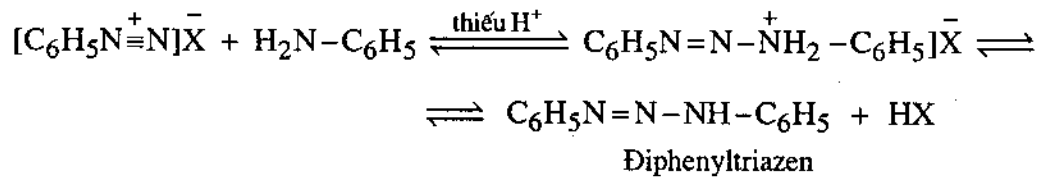


Ingon (1958) đã nghiên cứu phản ứng diazo hoá cho biết cơ chế phản ứng xảy ra (xem trang 25) và cho biết tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ axit vô cơ (HCl) axit nitơ và amin thơm :

$$v = k[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{ArNH}_2]$$

Khi diazo hoá các amin thơm có nhóm hút điện tử (nhóm có hiệu ứng $-I$; $-C$) làm tính bazơ giảm sẽ khiến cho phản ứng diazo hoá khó khăn vì giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng là nitrozo hoá amin. Ngược lại những amin có nhóm thế đẩy electron (như OCH_3 , $-\text{OH}...$) làm tính bazơ tăng, do đó phản ứng diazo hoá dễ dàng.

Khi diazo hoá phải lấy dư axit vô cơ, cứ một mol amin thơm cần phải lấy từ 2,5 đến 3 mol axit vô cơ và một mol NaNO₂, nhiệt độ phải thấp 0 – 5°C vì muối diazoni chỉ bền trong môi trường axit và ở nhiệt độ thấp. Nếu diazoni hoá trong môi trường thiếu axit thì hiệu suất tạo muối diazoni thấp do muối diazoni bị chuyển thành triazen bền hơn :



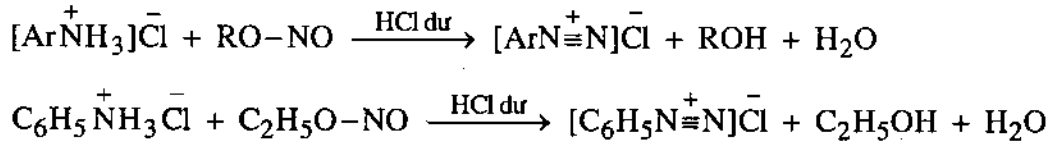
Nếu dư axit thì phản ứng theo chiều phân huỷ triazen thành muối diazoni. Muối diazoni có cấu trúc ion.

Axit HX thường dùng là HCl, đôi khi dùng H₂SO₄ và HBF₄. Tùy thuộc vào tính bazơ của amin thơm mà khi điều chế muối diazoni có thể thực hiện các thao tác khác nhau.

Thí dụ : đối với amin thơm có tính bazơ kém (có nhiều nhóm hút electron), người ta phải hoà tan amin thơm trong H₂SO₄ đậm đặc hoặc CH₃COOH băng rồi cho từ từ dung dịch đó vào axit nitrozylsulfuric. Còn đối với amin thơm có tính bazơ mạnh thì người ta hoà tan chúng hoặc tạo nhũ tương trong nước hay trong dung môi vừa làm lạnh vừa cho tác dụng với HNO₂. Vì muối diazoni chỉ bền trong môi trường axit ở nhiệt độ thấp nên người ta thường chuyển hoá ngay mà không tách chúng ra khỏi dung dịch. Muốn có tinh thể muối, người ta phải dùng cách dưới đây.

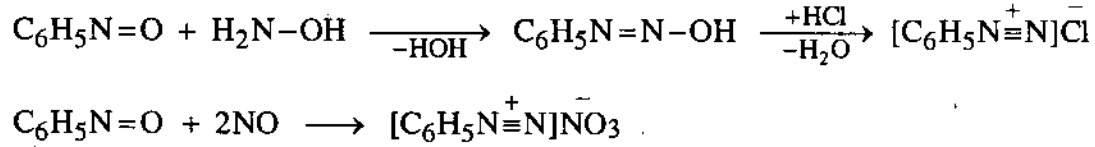
2. Từ muối arylamoni halogenua với ankylnitrit

Muối clorua của amin thơm tác dụng với ankylnitrit như etyl nitrit hay amyl nitrit trong môi trường HCl dư :



Sau phản ứng cho thêm C₂H₅OH vào, muối [C₆H₅N⁺≡N]Cl⁻ sẽ tạo kết tinh.

3. Từ hợp chất nitroso với hidroxylamin hay với NO



II. TÍNH CHẤT VẬT LÝ

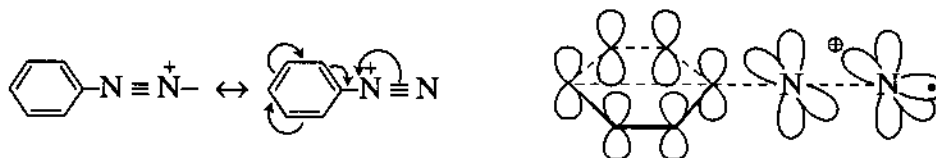
Muối diazoni là các chất điện giải, thường dễ tan trong nước, khó tan trong dung môi hữu cơ như ancol etylic hay hidrocarbon.

Các muối phenyldiazoni clorua, sunfat hay nitrat là các chất không bền, dễ nổ khi va chạm.

III. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

1. Cấu trúc của muối diazoni

Bằng phương pháp chiếu tia Ronghen cho thấy hai nguyên tử nitơ trong ion diazonibenzen và hai nguyên tử cacbon (C_1 và C_4) nằm trên một đường thẳng. Một cặp electron π của nhóm $-N \equiv N^+$ có trục song song với trục các electron π của vòng benzen và tạo nên một hệ liên hợp. Cặp electron π thứ hai của nhóm này ($-N \equiv N^+$) có trục thẳng góc với trục của cặp thứ nhất :

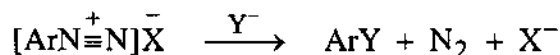


Mật độ điện tích dương của ion được phân bố ở hai nguyên tử nitơ nhưng nguyên tử nitơ gần vòng benzen mang điện tích lớn hơn. Muối diazoni có cấu trúc ion.

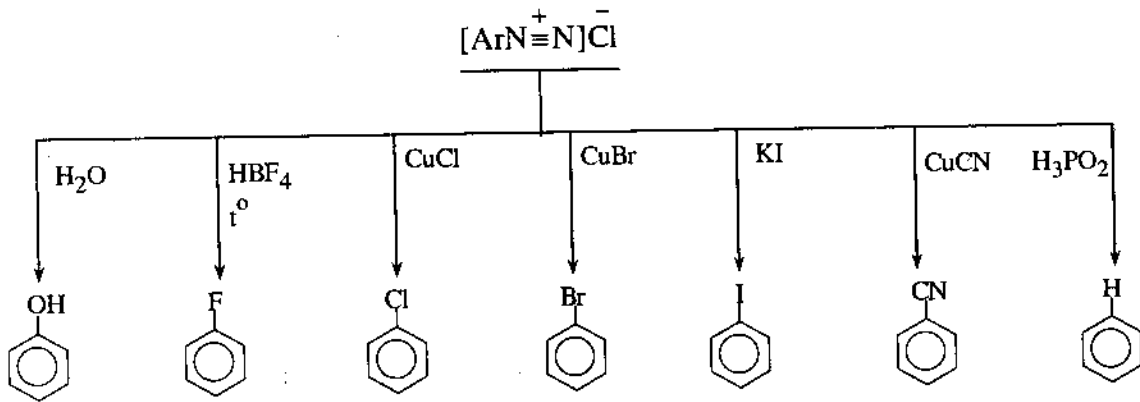
Hợp chất diazoni thơm được dùng rộng rãi trong phòng thí nghiệm cũng như trong công nghiệp dựa vào khả năng phản ứng cao của nó.

2. Các phản ứng của muối diazoni kèm theo sự loại bỏ nitơ

Các phản ứng loại bỏ nhóm nitơ $N \equiv N$ thường rất đa dạng. Thông thường nhóm ($N \equiv N$) được thế bởi một nhóm Y nào đó (như OH, OR, SH, SR, halogen, CN, NO_2 ...) theo sơ đồ :

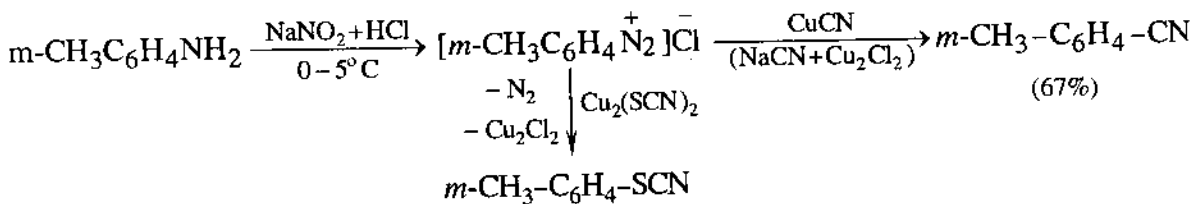
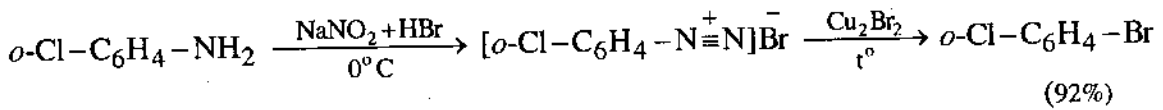
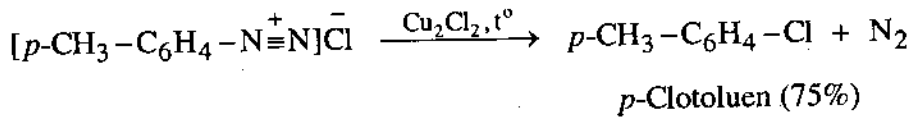
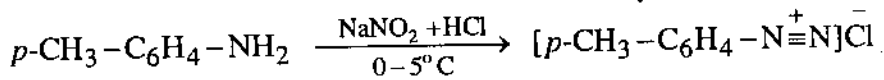


Phản ứng này thường xảy ra theo cơ chế thế nucleophin S_N1 hoặc thế gốc S_R và cần phải đun nóng. Sau đây là một số phản ứng thế của hợp chất muối diazoni :

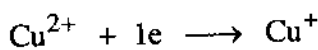
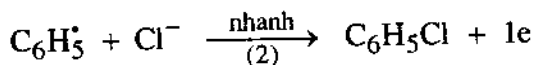
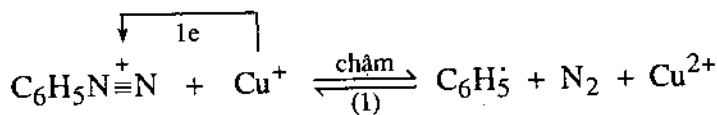


a) Các phản ứng tạo thành dẫn xuất halogen thơm, xianua thơm, sunfoxianua

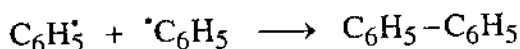
Các phản ứng tạo thành dẫn xuất halogen thơm, chủ yếu là dẫn xuất clo và brom thường được xúc tác bằng muối đồng (I) và được gọi là phản ứng Sanmayer (Sanmayer)



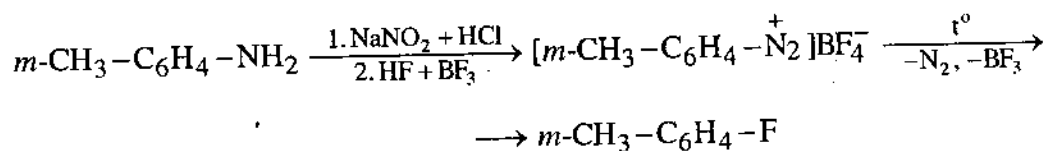
Phản ứng Sanmayer xảy ra theo cơ chế gốc. Sự phân cắt liên kết C-N của ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\equiv\text{N}$ là do sự chuyển một electron từ Cu^+ sang nguyên tử nitơ tích điện dương :



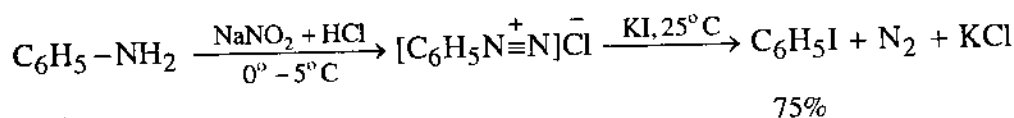
Tốc độ phản ứng $v = k[C_6H_5N_2Cl][CuCl]$. Như vậy, giai đoạn (1) là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng. Vì vậy, ngoài dẫn xuất halogen thơm người ta còn thu được một ít biphenyl do :



Trong phản ứng, người ta thường dùng Cu_2Cl_2 dưới dạng huyền phù. Để điều chế dẫn xuất flo, người ta đun muối diazoni của axit tetrafloboric (phản ứng Schiemann). Muối diazoni này dễ kết tinh khi cho dư HF vào dung dịch muối diazoni. Người ta điều chế BF_4 bằng cách cho axit boric hoặc anhidrit boric phản ứng với HF .

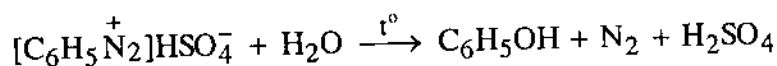


Để điều chế dẫn xuất iot thơm, người ta thực hiện phản ứng thế S_N1 rất dễ dàng vì tính nucleophin của I^- cao hơn Cl^- và Br^- . Sau khi được muối diazoni, người ta không cần phải chuyển $C_6H_5N_2Cl$ thành $C_6H_5N_2I^+$ mà cho phản ứng luôn với KI sẽ được dẫn xuất iot thơm :



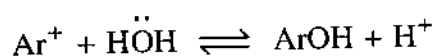
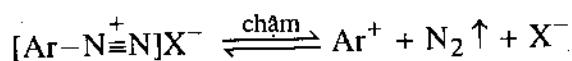
b) Phản ứng tạo thành phenol

Khi đun nóng dung dịch muối diazoni thì thu được phenol và giải phóng nitơ :



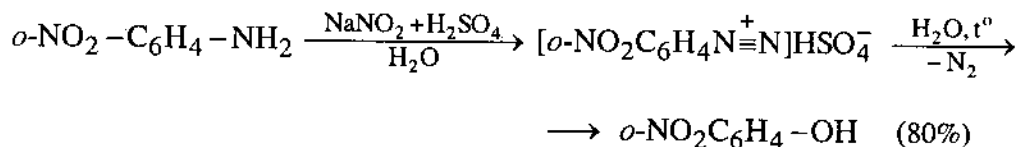
Ion diazoni bị thủy phân giải phóng N_2 ở lạnh, nếu đun nóng phản ứng xảy ra nhanh hơn.

Phản ứng diễn ra theo cơ chế thế nucleophin S_N1 :

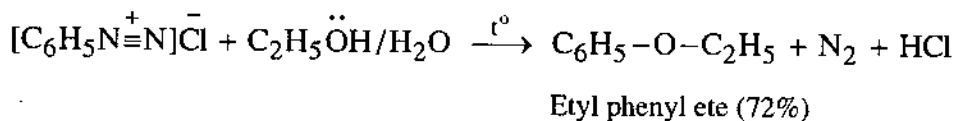


Trong phản ứng xuất hiện Ar^+ , là cacbocation thơm, bền do có các electron π của vòng thơm liên hợp. Nó có phản ứng cao với các tác nhân nucleophin trong dung dịch và tạo thành sản phẩm. Để tăng hiệu suất phản ứng tạo phenol, người ta không dùng muối

điazoni clorua mà thường dùng muối diazoni sunfat vì trong quá trình phản ứng đó tính nucleophin của Cl^- lớn hơn $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$, sẽ tạo ra sản phẩm là dẫn xuất halogen thơm ArCl . Thông thường tính nucleophin của ion HSO_4^- yếu hơn nước và kích thước không gian lớn nên không cạnh tranh được với nước. *Thí dụ* :



Nếu thay dung môi H_2O bằng ancol etylic trong nước thì thu được sản phẩm chính là ete :

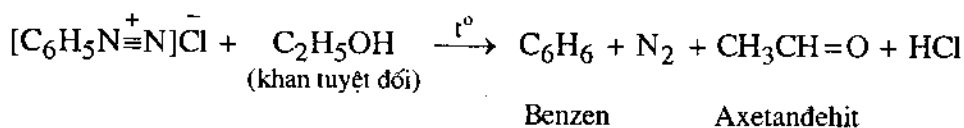
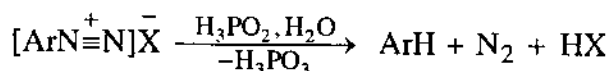


c) Phản ứng tạo ra ArH

Muối diazoni có thể bị khử thành hidrocacbon thơm, đồng thời giải phóng nitơ.

Trong phản ứng có thể dùng chất khử là hipophosphor H_3PO_2 $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{P}-\text{O}-\text{H} \\ || \\ \text{O} \end{array} \right)$ hoặc

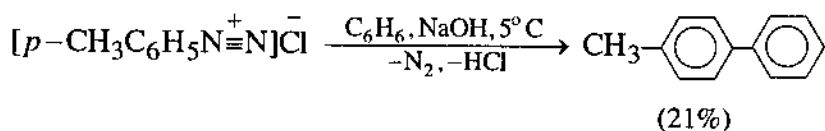
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ khan. Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc.

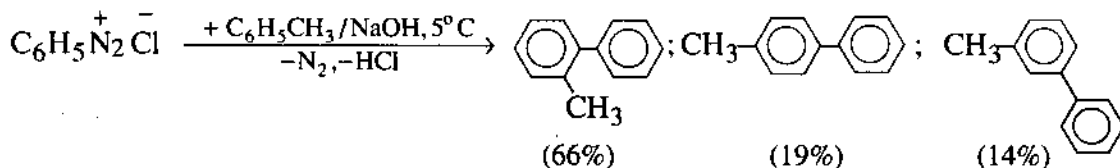


d) Phản ứng tạo ra Ar-Ar (Phản ứng Gomberg)

Các muối diazoni khi có mặt xúc tác kiềm (như CH_3COONa hoặc NaOH) có thể phản ứng với các aren (như benzen, toluen, xilen...) tạo ra diaryl.

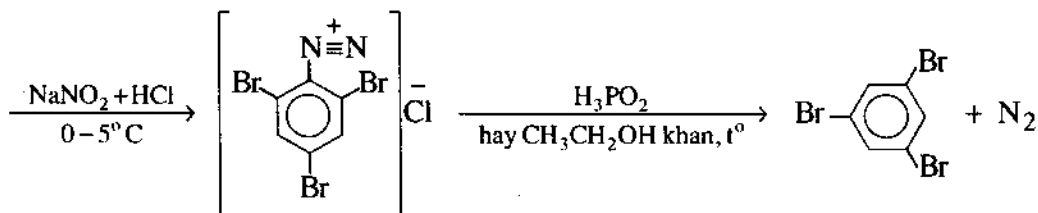
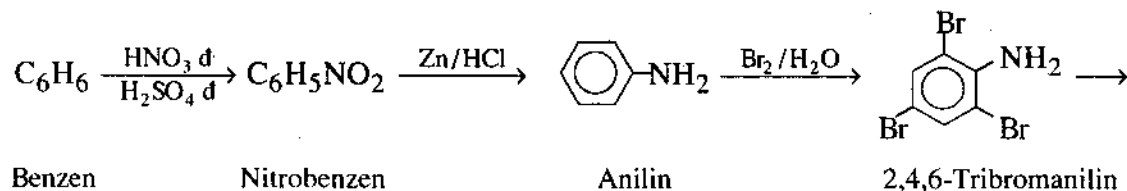
Thí dụ :





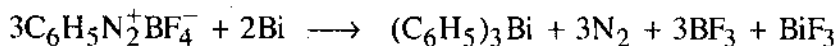
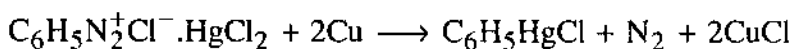
Phản ứng Gombe xảy ra theo cơ chế gốc.

Nhờ các phản ứng trên mà người ta có thể tổng hợp một số dẫn xuất thế của benzen khi không thể dùng phương pháp thế trực tiếp được. *Thí dụ* : vì không thể điều chế trực tiếp 1,3,5-tribrombenzen từ benzen và brom nên người ta đã tiến hành theo phản ứng sau :



e) Phản ứng tạo hợp chất cơ - kim

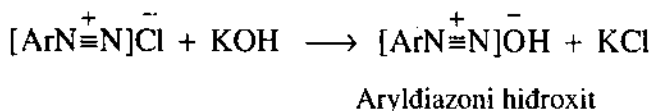
Dùng bột kim loại khử muối kép diazoni với muối kim loại hay muối diazoni của axit HBF_4 . *Thí dụ* :



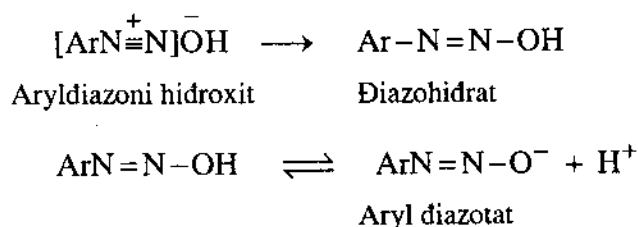
3. Các phản ứng không giải phóng nitơ

a) Tác dụng với kiềm tạo ra aryl diazotat

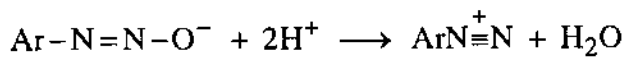
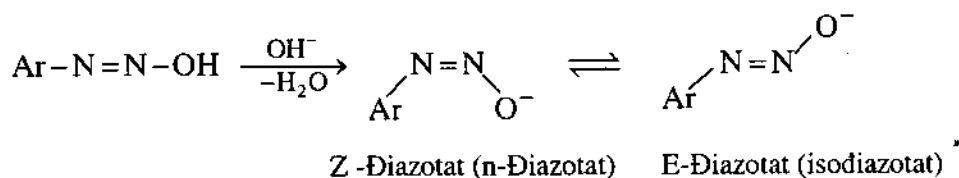
Khi cho muối diazoni tác dụng với dung dịch kiềm ($\text{pH} > 10$) tạo ra aryl diazoni hidroxit.



Aryldiazoni hidroxit là một chất không bền trong môi trường kiềm, dễ bị đồng phân hoá tạo ra diazohidrat có tính axit yếu :



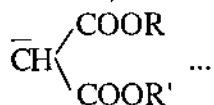
Dưới tác dụng của kiềm, diazohidrat sẽ chuyển thành dạng muối bền aryl diazotat tồn tại dưới hai dạng đồng phân. Đồng phân E (hay isodiazotat) bền và dạng Z (hay dạng n-diazotat) kém bền. Khi axit hoá diazotat sẽ lại tạo ra muối diazoni :



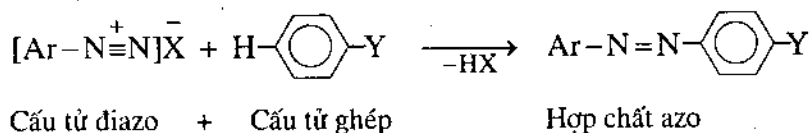
Để phân biệt n-diazotat hay isodiazotat, có thể cho chúng tác dụng với phenol hay dimetylanilin, khi đó chỉ có dạng n-diazotat mới tham gia phản ứng ghép còn dạng isodiazotat không phản ứng.

b) Phản ứng ghép

Ion arylđiazoni là một tác nhân electrophin không hoạt động mạnh nhưng có thể tác dụng với những hợp chất thơm có tính nucleophin cao (những hợp chất giàu mật độ electron) như amin, phenol hoặc cacbanion của các chất có hydro linh động kiểu



Phản ứng này thuộc loại phản ứng thế electrophin mà ion arylđiazoni là tác nhân electrophin (gọi là cấu tử diazo). Các hợp chất giàu mật độ electron gọi là cấu tử ghép. Sản phẩm của phản ứng thường là các chất màu azo được sử dụng trong phẩm nhuộm :



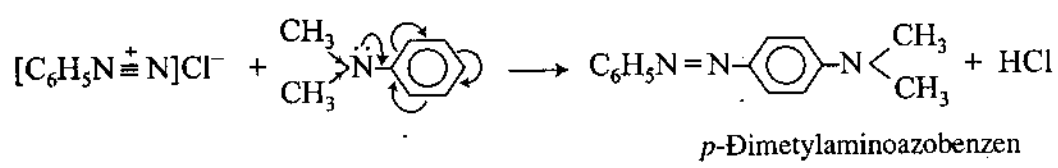
Y : thường là các nhóm đẩy electron mạnh (như $-\text{NR}_2$, $-\text{O}^-$, ...)

Phản ứng trên gọi là *phản ứng ghép*.

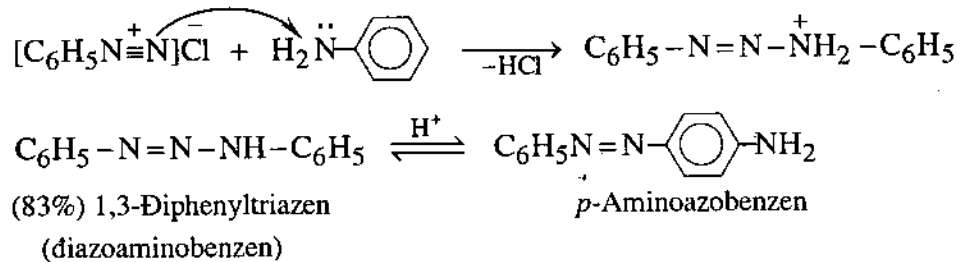
Ion diazoni $[ArN\equiv N]^+$ là tác nhân electrophin yếu vì điện tích dương ở nitơ bị giải toả vào vòng benzen và có kích thước không gian tương đối lớn. Vì vậy, để tăng khả năng phản ứng người ta thường đưa vào vòng aren các nhóm thế hút electron ở vị trí ortho hoặc para. Còn cấu tử ghép thường có các nhóm đẩy electron, *thí dụ* như các nhóm $-OCH_3, -OH, ankyl...$

Khi ghép ion diazoni vào vòng aren thì phản ứng xảy ra theo quy tắc thế vào vòng benzen (chú ý ưu tiên vào vị trí para).

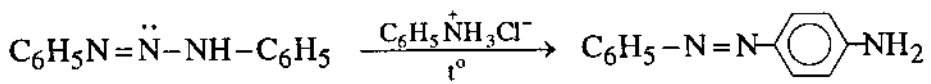
- Phản ứng ghép với amin thơm bậc một, bậc hai và bậc ba : Khi thực hiện phản ứng ghép với amin thơm, môi trường tối ưu ở pH khoảng 5 - 9. Nếu pH < 5 phản ứng ghép xảy ra khó khăn vì amin thơm tồn tại dưới dạng muối do sự proton hoá amin thơm ($ArNH_2^+ Cl^-$). Dạng muối này không tham gia phản ứng ghép. Nếu pH \geq 10 thì cấu tử diazo đã chuyển thành anion aryl diazotat không còn khả năng ghép :



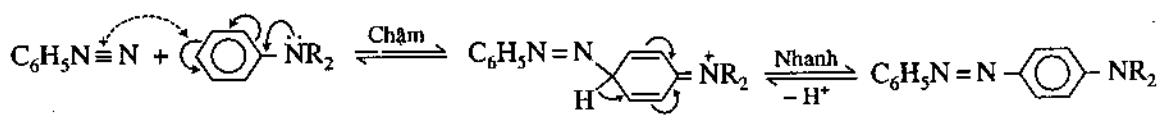
Nếu ghép với amin thơm bậc 1 và bậc 2, phản ứng thế electrophin xảy ra ở nguyên tử nitơ của nhóm $-NH$ và $-NH_2$ tạo thành các aryltriazen. $Ar-N=N-NH-Ar'$:



Khi có dư amin thơm trong môi trường axit, đun nóng thì diazoaminobenzen sẽ tham gia phản ứng chuyển vị vào nhân benzen tạo ra *p*-aminoazobenzen.

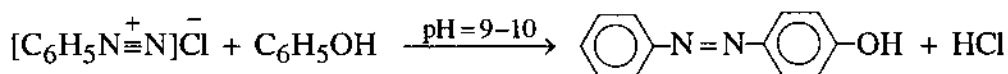


Đối với amin bậc 2 và bậc 3 thì cation diazoni sẽ tấn công vào carbon ở vị trí para để tạo ra sản phẩm :



- Ngưng tụ với phenol : Khi ghép muối diazoni vào vòng benzen của các phenol thì sẽ thu được các hidroxiazobenzen.

Phản ứng được tiến hành ở môi trường có pH tối ưu là 9 - 10 vì ion diazoni có tính eletrophin yếu, phải chuyển phenol thành dạng phenolat để tăng mật độ electron ở cấu tử azo do $-O^-$ có tính đẩy electron mạnh hơn.

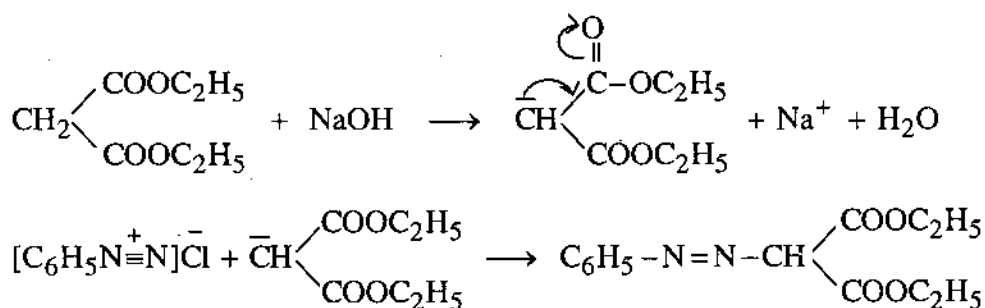


Phản ứng ghép được dùng trong tổng hợp chất màu và phẩm nhuộm azo.

- Ghép với cấu tử không có nhân thơm :

Đó là phản ứng ghép của ion diazoni với cacbanion liên hợp được sinh ra từ các hợp chất có hidro linh động kiểu $-CH-$, $-CH_2$ mà ở vị trí α có các nhóm hút electron.

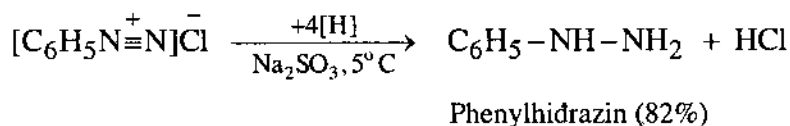
Thí dụ : arendiazoni tác dụng với cacbanion liên hợp được sinh ra từ dietyl malonat :



Phản ứng ghép này xảy ra rất phức tạp, do sự chuyển dịch của nguyên tử hidro ở nguyên tử C của liên kết N-C mới tạo ra các arylhidrazon $Ar-NH-N=C(COOC_2H_5)$.

4. Phản ứng khử

Muối diazoni có thể được khử bằng chất khử (như Na_2SO_3) tạo ra các hidrazin thom



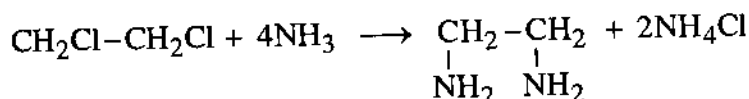
Phenylhidrazin là những tinh thể, nóng chảy ở $23^\circ C$, sôi ở $240^\circ C$, rất dễ bị oxi hoá trong không khí. Nó được dùng rộng rãi để nhận biết các hợp chất andehit, xeton và các gluxit (sự tạo thành hidrazon và ozazon). Ngoài ra còn được dùng để tổng hợp nhiều sản phẩm khác có ứng dụng rộng rãi như antipirin, piramin và phẩm nhuộm.

Nhờ hai loại phản ứng của muối diazoni, người ta có thể tổng hợp được nhiều loại hợp chất hữu cơ quan trọng khác nhau. Đặc biệt là tổng hợp chất màu azo làm cơ sở cho công nghiệp nhuộm.

§4. DIAMIN

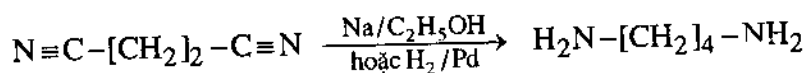
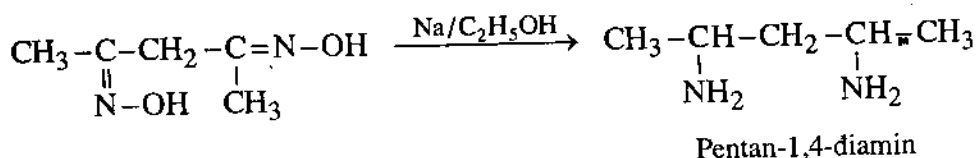
I. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP

Các diamin béo và thơm có thể được tổng hợp như các monoamin ở trên. Chất đơn giản nhất là etan-1,2-diamin hay etylendiamin $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ điều chế từ etan-1,2-diclo.

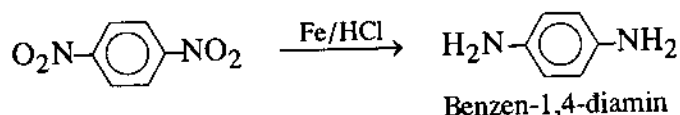


Hoặc có thể khử các hợp chất oxim, nitrin... Các hợp chất diamin thơm có thể được điều chế bằng cách khử các hợp chất nitro tương ứng.

Thí dụ :

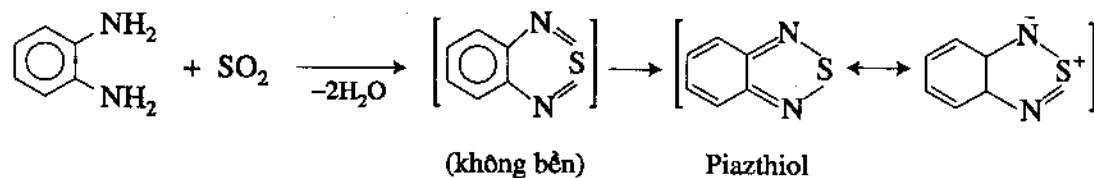
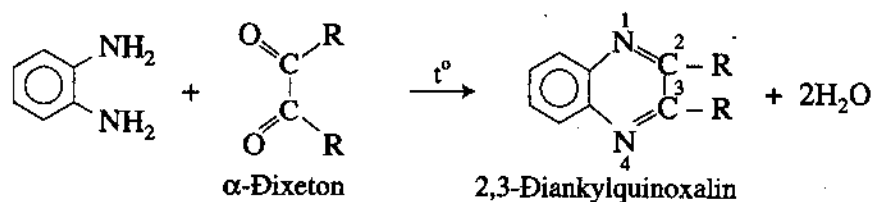


Butan-1,4-diamin (tetrametylendiamin).

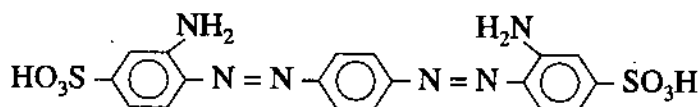
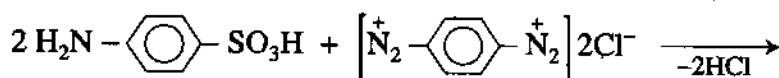
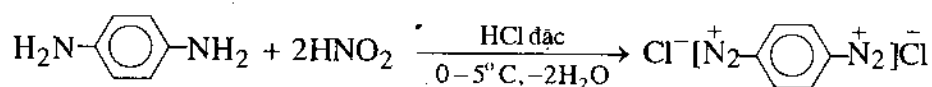


II. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

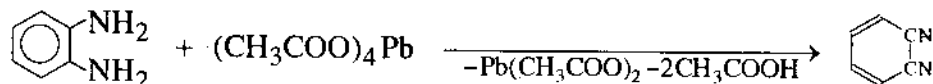
Các diamin có tính chất tương tự như monoamin đã nêu ở trên. Ngoài ra, chúng còn có những tính chất riêng đặc trưng khác :



Các diamin thơm (*p*- và *o*-phenylendiamin) có khả năng tham gia phản ứng ghép để tạo ra các chất màu.



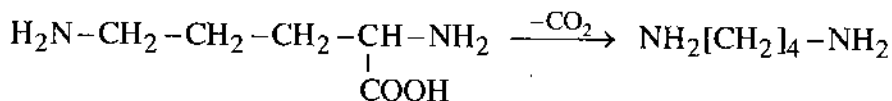
- Các diamin có thể bị khử để tạo ra nitrin :



III. ỨNG DỤNG VÀ NGUỒN TỰ NHIÊN

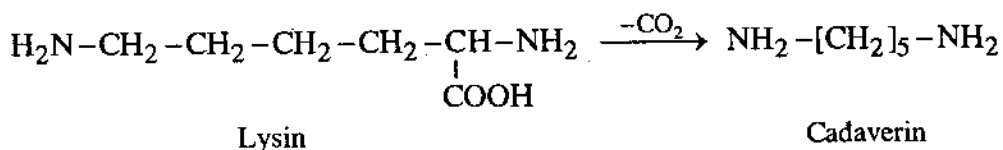
- Một lượng lớn diamin như hexametylendiamin, *p*-phenyldiamin được dùng trong công nghiệp để sản xuất tơ sợi loại poliamit, poliuretán, policacbamit... (xem chương XVII).

- Một số diamin là sản phẩm của quá trình chuyển hoá sinh học của các amino axit như putrescin (butan-1,4-diamin) hay cadaverin (pentan-1,5-diamin) :



Ornithin

Putrescin



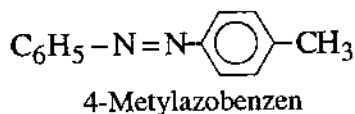
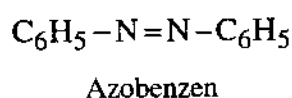
Putrescin và cadaverin có mùi khó chịu của xác chết.

§5. CHẤT MÀU AZO VÀ PHẨM NHUỘM AZO

I. CHẤT MÀU AZO

1. Định nghĩa

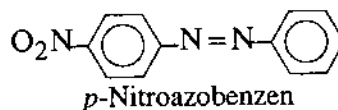
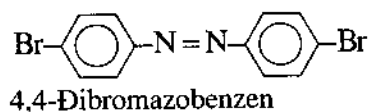
Chất màu azo là các chất trong phân tử có nhóm azo $-\text{N}=\text{N}-$ liên kết với gốc hydrocacbon. *Thí dụ* :



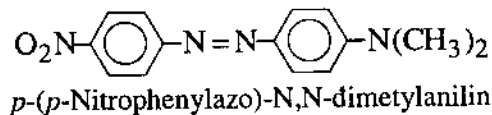
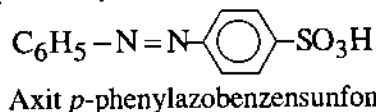
2. Tên gọi

a) Tên azo

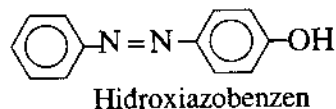
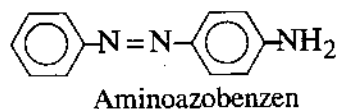
Chất đơn giản đầu tiên gọi là azobenzen, có cấu trúc phân tử ở dạng *trans*, là tinh thể màu đỏ gạch, có λ_{max} (trong etanol) là 318 nm. Còn các hợp chất azo khác có thể coi như là dẫn xuất của azobenzen. *Thí dụ* :



Người ta có thể coi nhóm arylazo $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-$ là nhóm thế khi hợp chất azo có cấu tạo phức tạp. *Thí dụ* :



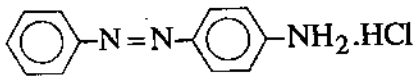
Hợp chất azo được điều chế bằng phản ứng ghép giữa muối diazoni với amin thơm hoặc phenol, dẫn đến sự tạo ra hai loại hợp chất màu azo là aminoazo và hidroxiazoz.



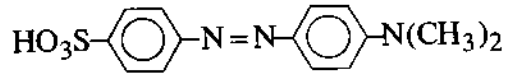
Các hợp chất màu aminoazo thường có tính bazơ do trong phân tử còn có nhóm $\text{-}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ hoặc $\text{-}\ddot{\text{N}}\text{<}$ có thể kết hợp với axit tạo muối tan trong nước. Còn hợp chất màu hidroxiazo thường có tính axit do trong nhóm -OH có H linh động.

b) Tên thường

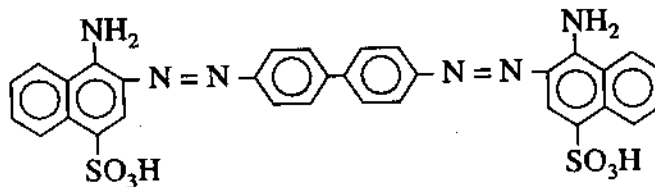
Nhiều chất màu azo có tên riêng. *Thí dụ :*



“Vàng anilin”



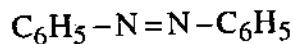
Chỉ thị màu heliantin (chất chỉ thị màu “metyl da cam”)



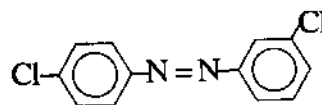
Đỏ Cônggô

c) Tên hệ thống diazen

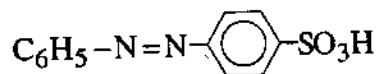
Tên hệ thống diazen là tổ hợp tên các gốc hidrocacbon và tên hidrua nên “diazen” ($\text{HN}=\text{NH}$). *Thí dụ :*



Diphenyldiazen



(3-Clophenyl-4-clophenyl)diazen



Phenyl(4-sunfophenyl)diazen

II. KHÁI NIỆM VỀ MÀU SẮC, QUAN HỆ GIỮA CẤU TRÚC VÀ MÀU SẮC

1. Khái niệm về màu sắc, chất màu và phẩm nhuộm

a) Cảm giác về màu sắc của một chất nào đó đối với mắt là kết quả của sự hấp thụ chọn lọc ánh sáng trắng dội vào chất đó nhờ có nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử mang màu.

Ánh sáng trắng là ánh sáng hỗn hợp gồm nhiều tia đơn sắc (gồm bảy màu cơ bản là tím, chàm, xanh, lục, vàng, da cam và đỏ). Mắt người chỉ có thể phân biệt được và quan sát được màu sắc trong vùng khả kiến (từ 400 → 700 nm). Nếu ánh sáng trắng chiếu vào một chất nào đó mà bị khuyếch tán hoàn toàn hoặc cho đi qua hoàn toàn các tia khả kiến thì đối với mắt ta chất đó có màu trắng hoặc không màu. Ngược lại, nếu một chất hấp thụ hoàn toàn tất cả các tia đơn sắc thì mắt ta thấy chất đó có màu đen. Nếu sự hấp thụ chỉ xảy ra một phần thì chất hấp thụ sẽ có màu. Lúc đó mắt chỉ cảm nhận được những tia còn lại. Như vậy một chất hấp thụ một tia màu nào đó thì mắt sẽ cảm nhận được màu phụ của màu đó (xem bảng XIII.5).

Bảng XIII-5. Các màu phụ của nhau

| <i>Bước sóng (nm)</i> | <i>Màu của tia bị hấp thụ</i> | <i>Màu của chất hấp thụ</i> |
|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 400 – 430 | tím | vàng lục |
| 431 – 490 | xanh | vàng |
| 491 – 510 | xanh lục | da cam |
| 511 – 530 | lục | đỏ |
| 531 – 560 | vàng lục | tím |
| 561 – 590 | vàng | xanh |
| 591 – 610 | da cam | xanh lục |
| 610 – 730 | đỏ | lục |

Như vậy, nếu một chất hấp thụ tia vàng thì ta thấy chất có màu phụ của màu vàng là màu xanh. Ngược lại, mắt ta thấy màu vàng thì chất hấp thụ tia xanh. Vàng và xanh là hai màu phụ của nhau.

Mắt người không thể phân biệt được một cách chính xác sự hấp thụ như vậy. Vì vậy, muốn nghiên cứu định lượng về màu sắc cần phải sử dụng quang phổ hấp thụ electron mà đại lượng đặc trưng là λ_{\max} và ϵ_{\max} . λ_{\max} đặc trưng cho sự hấp thụ màu của chất còn ϵ_{\max} đặc trưng cho cường độ hấp thụ màu của nó.

Nghiên cứu về màu sắc của chất là nghiên cứu sự phụ thuộc giữa λ_{\max} và ϵ_{\max} vào cấu trúc của nó.

b) Một chất hữu cơ có thể là chất màu, nhưng chưa phải là phẩm nhuộm. Muốn nó trở thành phẩm nhuộm thì cấu tạo của chất màu phải đạt hai yêu cầu sau đây :

- Chất màu phải có nhóm mang màu hay gọi là cromopho. Các cromopho là những nhóm chức không no có khả năng hấp thụ ánh sáng làm cho chất có màu, có các nhóm cromopho cơ bản như $-N=N-$; $-N=O$; $-C=O$; $=\text{C}_6\text{H}_4=$; v.v...

- Chất màu phải có nhóm trợ màu hay gọi là auxocrom, là nhóm có hiệu ứng liên hợp dương nhờ có các cặp electron n chưa sử dụng, như $-\ddot{N}H_2$, $-\ddot{N}HR$, $-\ddot{N}R_2$, $-\ddot{O}H$, $-\ddot{S}H$... Các nhóm này lại có khả năng hoá muối. Chất màu càng có nhiều nhóm trợ màu thì càng thâm màu và cường độ màu càng lớn, nghĩa là λ_{\max} và ϵ_{\max} tăng.

Ngược lại, một số nhóm khoá mất hoạt động của nhóm trợ màu làm màu nhạt đi. Nhờ các auxocrom có tính axit hoặc bazơ hoặc nhờ tương tác hoá học nào đó mà chất màu có thể gắn chặt vào vật liệu cần nhuộm.

Phẩm nhuộm là các chất màu có khả năng nhuộm màu bền lên các vật liệu. Sự tăng λ_{\max} của phẩm nhuộm hay của chất màu về phía hấp thụ các tia có bước sóng dài từ màu tím đến màu đỏ gọi là sự thâm màu batocrom. Sự giảm λ_{\max} gọi là sự nhạt màu hay gọi là sự chuyển dịch hipsocrom.

Sự tăng cường độ màu ϵ_{\max} gọi là hiệu ứng hipecrom, còn sự giảm ϵ_{\max} gọi là hiệu ứng hipocrom.

2. Quan hệ giữa cấu trúc của chất và màu sắc

Màu sắc của chất hữu cơ có mối quan hệ chặt chẽ với cấu trúc của nó.

a) Sự tăng chiều dài mạch liên hợp của cromopho :

Sự tăng chiều dài mạch liên hợp dẫn đến sự thâm màu (hiệu ứng batocrom) và tăng cường độ màu ϵ_{\max} (hiệu ứng hipecrom) : xem bảng XIII-6.

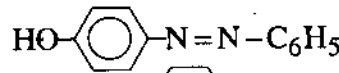
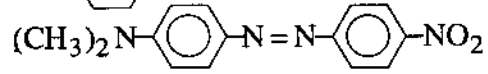
Bảng XIII-6. Sự phụ thuộc của λ_{\max} , ϵ_{\max} vào chiều dài mạch liên hợp

| Hợp chất | Số nối đôi C=C liên hợp | Màu sắc | λ_{\max} (nm) | $\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$ |
|-------------------|-------------------------|-----------|-----------------------|---------------------------------|
| Hexa-1,3,5-trien | 3 | không màu | 258 | 35 |
| Vitamin A | 5 | vàng | 328 | 51 |
| α -Caroten | 10 | vàng cam | 445 | 145 |
| Licopen | 11 | đỏ | 472 | 170 |

b) Ảnh hưởng của nhóm thế

Các nhóm thế ở đầu mạch liên hợp nếu làm tăng độ phân cực của mạch liên hợp sẽ gây hiện tượng thâm màu và tăng cường độ màu.

Thông thường các nhóm auxocrom có tính đẩy electron, như nhóm $-OH$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$... hoặc nhóm hút electron (gọi là anti auxocrom) như nhóm $-NO_2$, $>C=O$... thì làm cho chất thâm màu nhanh và cường độ màu cũng tăng nhanh. *Thí dụ :*

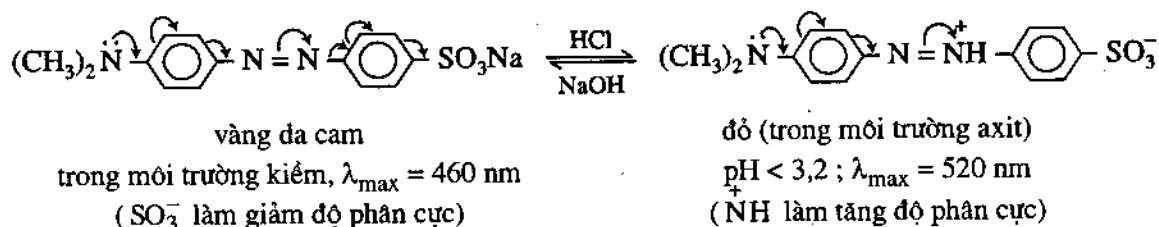
| Chất | $\lambda_{max} (nm) / \epsilon_{max}$ |
|---|---------------------------------------|
| $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ | 318/21380 |
|  | 349/26300 |
|  | 478/33110 |

c) Ảnh hưởng của sự ion hoá phân tử

Sự ion hoá phân tử do tác dụng với axit hoặc bazơ làm thay đổi sự phân cực của phân tử.

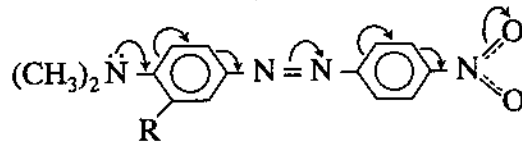
Nếu sự ion hoá làm tăng độ phân cực của cromophore thì sẽ có hiện tượng thâm màu và tăng cường độ màu.

Ngược lại, sự ion hoá làm giảm độ phân cực của cromophore gây hiện tượng nhạt màu. *Thí dụ :* metyl da cam



d) Ảnh hưởng của không gian

Màu sắc của chất còn phụ thuộc vào cấu trúc không gian. Hiệu ứng không gian loại II làm giảm sự liên hợp của cromophore. Auxocrom gây hiện tượng giảm màu và làm giảm cường độ màu. Đó là do các nhóm thế có hiệu ứng không gian lớn đã làm giảm tính đồng phẳng của hệ liên hợp cromophore và auxocrom. Nếu nhóm thế kích thước càng lớn càng làm nhạt màu và cường độ màu càng giảm. *Thí dụ :*



| Nhóm thế R | $\lambda_{max} n.m / \epsilon_{max} 10^{-3}$ |
|------------------------------------|--|
| H | 478/32 |
| CH ₃ | 438/22 |
| (CH ₃) ₂ CH | 420/18,6 |

e) Ảnh hưởng của quá trình tạo phức với ion kim loại

Sự tạo phức của cromopho với ion kim loại thường làm chuyển màu về phía thẫm màu do sự tạo phức của kim loại đã đụng chạm đến trạng thái electron của cromopho.

III. MỘT SỐ LOẠI PHẨM NHUỘM QUAN TRỌNG

Người ta có thể phân loại phẩm nhuộm theo hai cách :

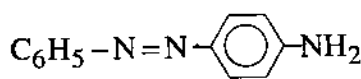
Cách 1 : Dựa vào cấu trúc hoá học của phẩm nhuộm.

Cách 2 : Theo phương pháp sử dụng phẩm nhuộm.

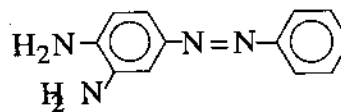
1. Phân loại phẩm nhuộm theo cấu trúc của cromopho

a) Phẩm nhuộm azo : Có ý nghĩa thực tế to lớn.

Phẩm nhuộm azo chứa nhóm azo $-N=N-$ trong phân tử và các nhóm trợ màu tùy theo đặc tính của nhóm trợ màu. Nếu nhóm trợ màu mang tính bazơ có các nhóm đẩy electron mạnh như $-NH_2$, $-NR_2...$ gọi là phẩm nhuộm azo-bazơ. *Thí dụ :*

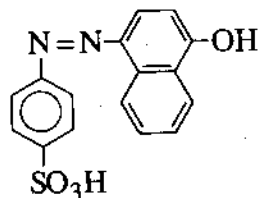


p-Aminobenzen

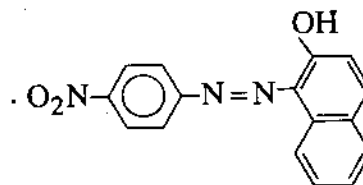


Crezodin

Nếu nhóm trợ màu có tính axit do các nhóm thế $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$ gọi là phẩm nhuộm azo-axit. *Thí dụ :*

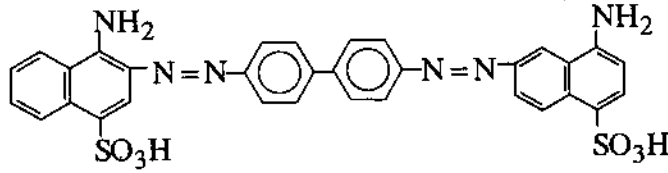


a-Naphtol da cam
(để nhuộm tơ lụa hoặc len dạ)

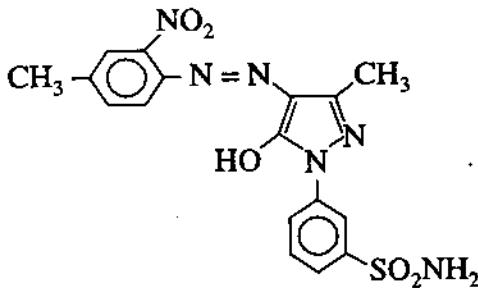
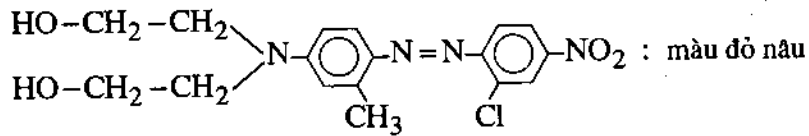


Đỏ nitranilin (để nhuộm sợi bông)

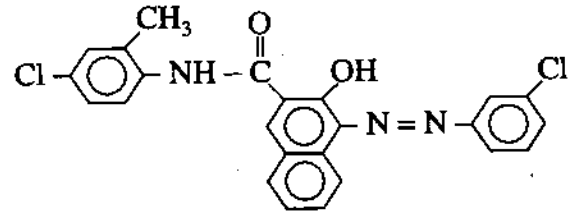
Đỏ Cônggô là chất màu tìm ra sớm nhất, dùng để nhuộm vải, tơ, sợi, len.



Một số phẩm nhuộm tạo huyền phù không tan trong nước dùng để nhuộm tơ sợi tổng hợp như sợi poliamit, sợi axetat, polieste. *Thí dụ* :

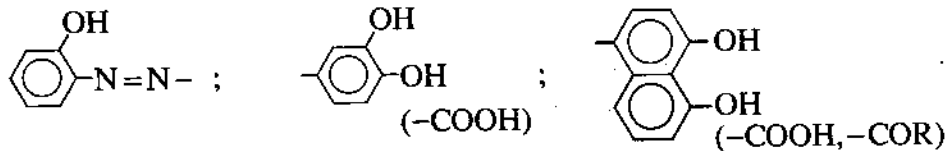


màu vàng



màu đỏ

Phẩm nhuộm azo có thành phần cấu tạo phân tử là các nhóm sau :

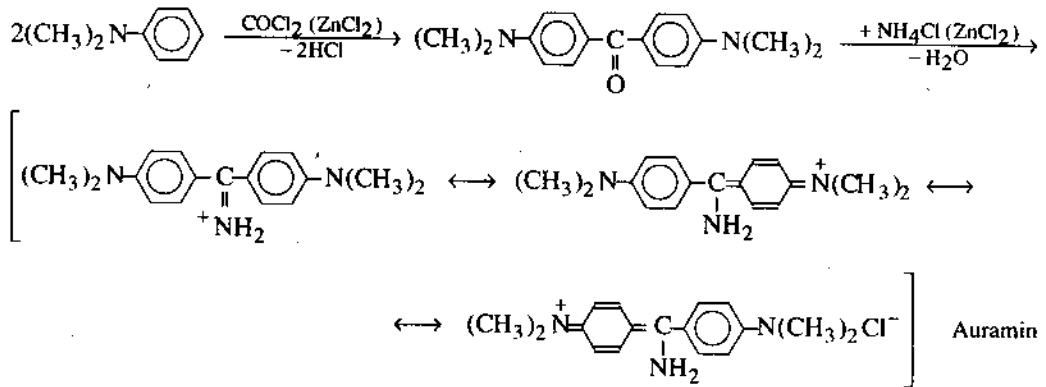


đều có khả năng tạo phức với ion kim loại.

b) Phẩm nhuộm di- hoặc triarylmétan

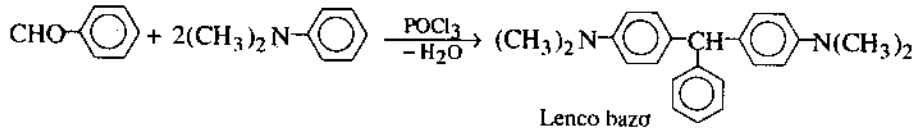
Loại phẩm nhuộm chủ yếu là những sản phẩm thế của diphenylmetan hoặc triphenylmetan, trong đó các nhóm hydroxyl, nhóm amino hoặc nhóm diankylamino ở vị trí para có thể tạo được quinoit. Đây là những chất nằm trong thành phần cơ bản của nhiều thuốc nhuộm. Loại chất này thường ít màu nhưng rất dễ bị oxi hoá bởi oxi không khí rồi tác dụng với axit hay bazơ thích hợp tạo ra thuốc nhuộm.

Auramin O là chất màu diarylmetan được tổng hợp từ N,N-dimetylanilin được aryl hoá nhờ photzen có mặt $ZnCl_2$ rồi đun nóng sản phẩm với NH_4Cl và $ZnCl_2$.

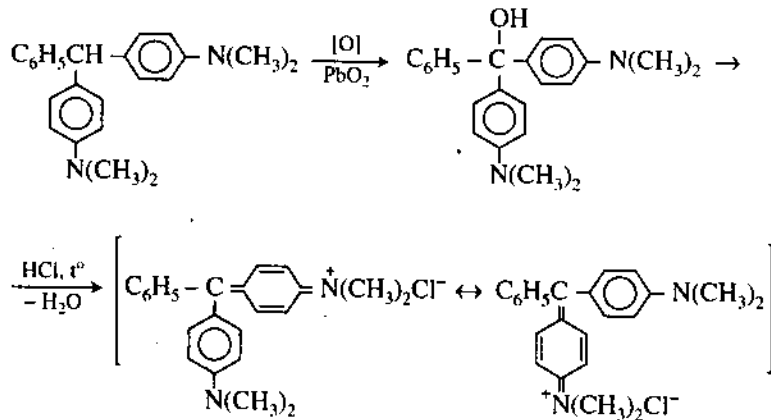


Auramin là chất màu bazơ, màu vàng dùng để nhuộm len, lụa, sợi bông và còn được dùng để nhuộm da và giấy.

Phẩm màu xanh malachit được điều chế bằng cách ngưng tụ N,N-đimetylanilin với benzandehit có mặt H₂SO₄ đậm đặc để hút nước hoặc ZnCl₂ sau đó oxi hoá, axit hoá...

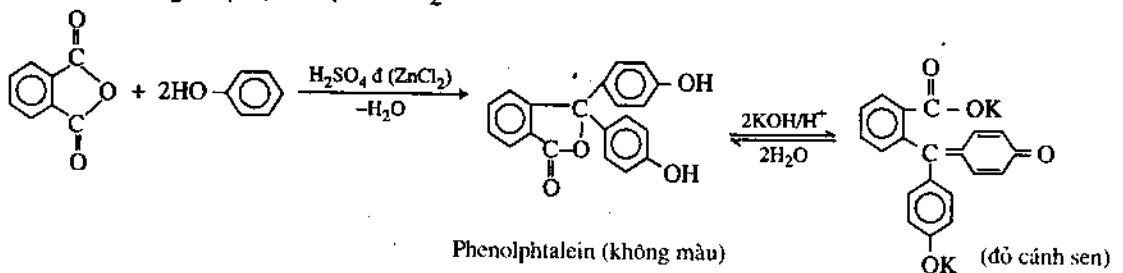


Khi oxi hoá bazơ leuco này bằng PbO₂ trong môi trường axit rồi đun lên sẽ cho màu xanh malachit (có vòng quinolit).



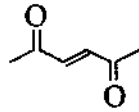
* Phenolphthalein (chất chỉ thị bazơ) :

Phenolphthalein được điều chế bằng phản ứng ngưng tụ giữa phenol và anhidrit phtalic có mặt H₂SO₄ đặc hoặc ZnCl₂ hút nước :

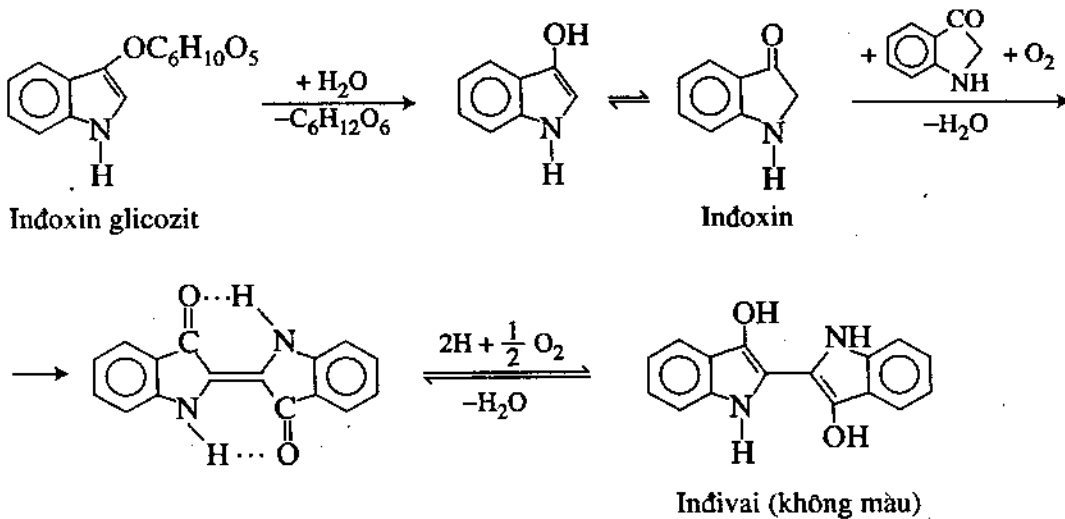


c) Phẩm nhuộm indigo

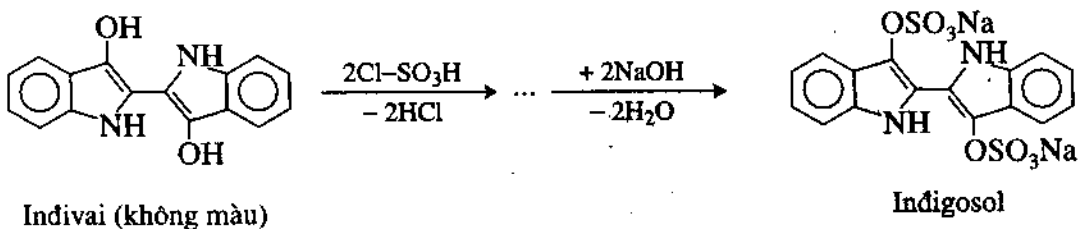
Loại chất màu này có cấu tạo dựa vào khung indigo, tức là trong cromopho có nhóm liên hợp kiểu :



Indigo là chất màu được tìm thấy ở châu Âu từ thế kỉ 18. Nó được chiết từ cây *Indigofera tinctoria*. Đó là một glicozit của indoxin. Người ta chiết và thủy phân glicozit này thu được indoxin. Indoxin bị oxi không khí oxi hoá tạo ra indigo ; khử indigo bằng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ thu được indivai không màu :



Ngày nay, người ta tổng hợp chất màu indigo từ axit antranilic dùng để nhuộm vải, len và lụa. Trong vòng benzen có thể có các nguyên tử halogen như brom hay clo ở vị trí meta. Indigo là bột màu nâu thẫm, ở trên 392°C có thể bị thăng hoa tạo ra hơi màu đỏ, không tan trong nước nóng nhưng có thể kết tinh lại trong anilin hoặc anhidrit phtalic. Trong công nghiệp, người ta hay sử dụng indigosol và điều chế nó bằng cách closunfo hoá indivai trong piridin rồi sau đó thêm xút vào :

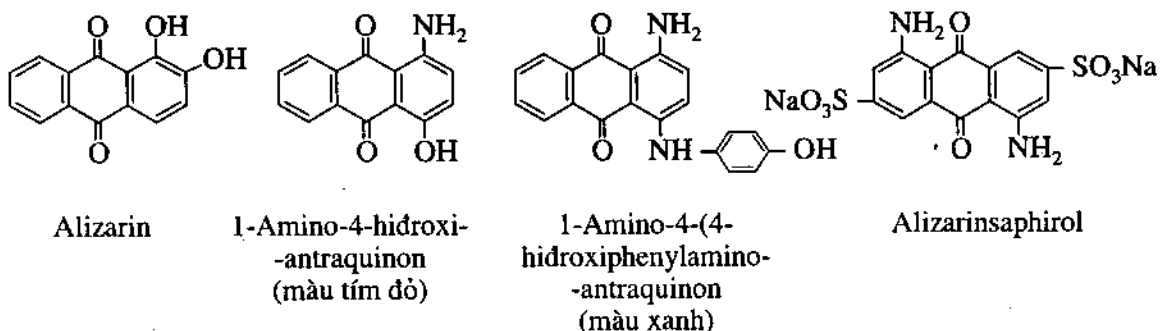


Trong môi trường axit loãng, indigosol bị thủy phân tạo ra indivai và nó lại bị oxi hoá trong không khí tạo ra màu vàng của indigo bám trên sợi vải.

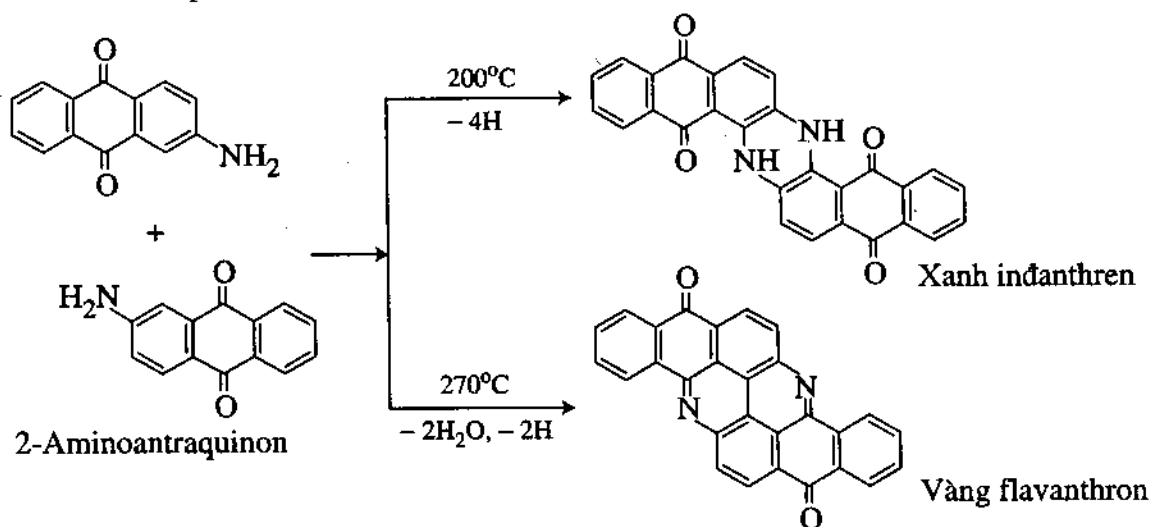
d) Phẩm nhuộm antraquinon

Trong phân tử có bộ khung antraquinon. Phẩm nhuộm này chứa cromophoro quinoit có thể tạo muối có màu.

Thí dụ : Alizarin, alizarin saphirol B điều chế từ 1,5-dihydroxyantraquinon qua phản ứng sunfo hoá, nitro hoá rồi khử...



Hoặc chất màu phức tạp có nhân antraquinon thu được do đun với kiềm chảy của 2-aminoantraquinon :



Ngoài ra còn nhiều loại phẩm nhuộm phenoxazin, phenothiazin, phenazin...

2. Phân loại phẩm nhuộm theo phương pháp sử dụng

Trong kĩ thuật nhuộm, người ta phải có các biện pháp kĩ thuật để cho phẩm nhuộm bám chắc, thấm sâu, đi vào phía trong của vật liệu cần nhuộm như loại sợi len, sợi vải, sợi tổng hợp... và phải đảm bảo yêu cầu bền màu, không bị nước cuốn màu đi. Vì vậy,

trong kĩ nghệ nhuộm người ta còn phân loại phẩm nhuộm theo phương pháp sử dụng. Sau đây là một số loại phẩm nhuộm.

a) Phẩm nhuộm trực tiếp

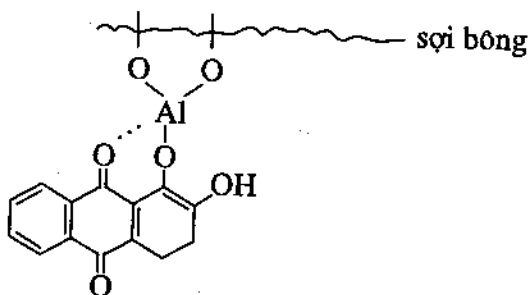
Đây là loại phẩm nhuộm nhuộm trực tiếp lên sợi vải bằng dung dịch phẩm nhuộm trong nước. Loại thuốc nhuộm này thường để nhuộm len, sợi tơ tằm. Trong loại phẩm nhuộm này thường có các nhóm amino, sunfonic (phẩm azo axit, azo bazơ) có khả năng làm tăng tính bền màu đối với quá trình giặt, tẩy rửa vì các loại thuốc nhuộm này tương tác với các nhóm phân cực, như $-NH-$, $-COOH$, trong sợi polipeptit.

Sợi bông có thể nhuộm trực tiếp bằng đỏ Congo vì các nhóm amino ($-NH_2$) và nhóm sunfonic ($-SO_3H$) phân cực có thể tạo ở trên sợi vải những liên kết hidro với các nhóm hidroxy và ete của xenlulo. Điều này làm giảm bớt sự hoà tan màu trong nước.

b) Phẩm nhuộm cầm màu (gián tiếp)

Loại phẩm nhuộm này được gắn gián tiếp lên sợi vải qua chất cầm màu. Người ta thường sử dụng các hidroxit kim loại như nhôm axetat, sắt axetat để liên kết giữa sợi vải và phẩm nhuộm. Phẩm nhuộm có chất cầm màu thường để nhuộm bông, len, tơ lụa. Quá trình nhuộm khá phức tạp. Đầu tiên vải sợi được xử lí bằng dung dịch muối và kiềm yếu. Lúc đó cation kim loại tạo phức với sợi vải ; Sau đó thuốc nhuộm sẽ tác dụng với muối phức không tan hình thành trong sợi.

Thí dụ dùng alizarin (1,2-dihydroxiantraquinon) nhuộm sợi bông thành màu đỏ tươi. Khi nhuộm có dùng $Al(OH)_3$ hoặc $Fe(OH)_3$ làm chất cầm màu. Lúc này alizarin tác dụng với nhôm hidroxit gắn trên sợi vải.



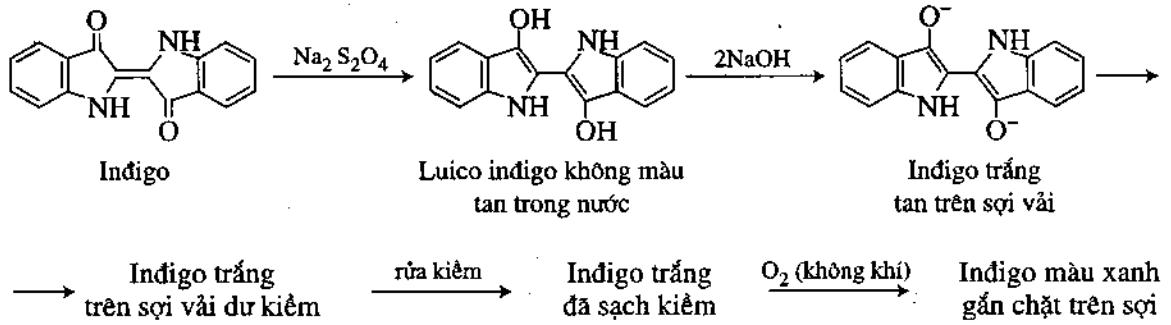
Phẩm nhuộm cầm màu thường có gốc phenol mang tính axit yếu và một vài nhóm hút electron như nhóm cacboxyl ($-COOH$).

c) Phẩm nhuộm hoàn nguyên (hay gọi là phẩm nhuộm thùng)

Loại phẩm nhuộm này thường không tan. Người ta phải chuyển nó thành dạng tan bằng cách dùng chất khử thấm vào sợi vải, rồi tái sinh phẩm nhuộm bám chắc vào sợi vải bằng cách oxi hoá chúng trong không khí.

Nhuộm sợi bông bằng phẩm màu indigo là một *thí dụ* về phẩm nhuộm hoàn nguyên.

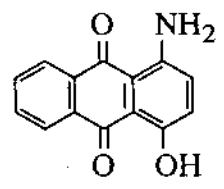
Người ta dùng chất khử là natri thiosunfit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, indigo không tan tạo thành leuco không màu tan được trong nước. Hợp chất leuco thấm vào trong sợi bông, sợi vải. Sau đó oxi không khí sẽ oxi hoá leuco thành indigo có màu xanh trên sợi vải. Loại thuốc nhuộm hoàn nguyên rất bền màu :



d) Phẩm nhuộm phân tán

Đó là loại phẩm nhuộm không tan trong nước, có thể phân tán trong sợi, được dùng để nhuộm rất tốt các loại sợi có độ phân cực trung bình hoặc kém. Người ta dùng phẩm nhuộm dưới dạng huyền phù. Khi nhuộm vải, để tăng quá trình hấp phụ thuốc nhuộm vào sợi vải thì phải nhuộm ở nhiệt độ cao hoặc tăng áp suất.

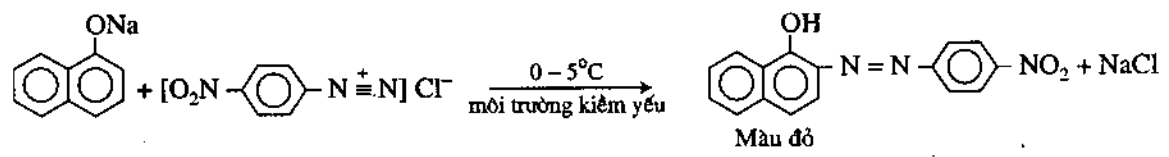
Thí dụ : 1-Amino-4-hydroxiantraquinon



e) Phẩm nhuộm phát triển (phẩm nhuộm hiện màu)

Để thu được sản phẩm nhuộm đẹp, màu bền nhiều lúc người ta điều chế thuốc nhuộm ngay trên sợi bằng phản ứng ghép (điazo hoá).

Vải sợi được tẩm dung dịch β -naphtol trong kiềm ; sau đó nhúng sợi vào dung dịch *p*-nitrobenzendiazoni clorua ở nhiệt độ lạnh $0 - 5^\circ\text{C}$; màu đỏ trên sợi xuất hiện do phản ứng diazo hoá.



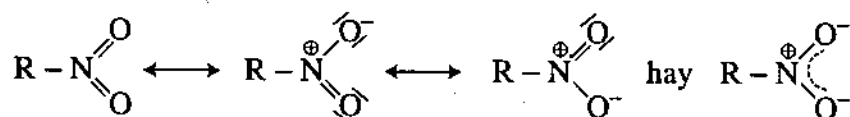
§6. SƠ LƯỢC VỀ HỢP CHẤT NITRO

I. SƠ LƯỢC VỀ CÁC HỢP CHẤT NITRO

1. Cấu tạo của hợp chất nitro

Hợp chất nitro là dẫn xuất thế một hay nhiều nguyên tử H hidro trong phân tử hydrocacbon bằng các nhóm nitro $-\text{NO}_2$.

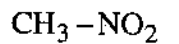
Cấu trúc electron của nhóm nitro được mô tả như sau :



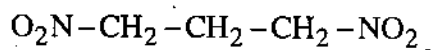
Hai liên kết N-O trong nhóm này là như nhau.

2. Tên gọi

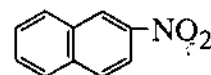
Các hợp chất nitro của ankan, xicloankan, aren v.v... đều có tên là nitro kèm theo số chỉ vị trí của nhóm nitro.



Nitrometan



1,3-Dinitropropan



2-Nitronaphtalen

3. Tính chất vật lí

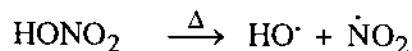
Các hợp chất nitroankan nói chung là các chất lỏng không màu, có mùi dễ chịu nhưng độc. Chúng hoàn toàn không tan trong nước nhưng tan tốt trong nhiều dung môi hữu cơ. Các nitroaren thường có màu vàng hoặc đôi khi có những chất kết tinh màu vàng... Khi đun nóng các hợp chất nitro đôi khi có sự phân huỷ hoặc nổ.

4. Phương pháp điều chế

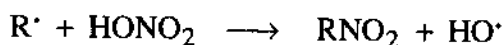
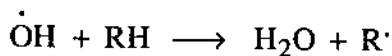
a) Nitro hoá ankan

Các ankan được nitro hoá ở tương khí, ở nhiệt độ 400°C bằng axit nitric. Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc.

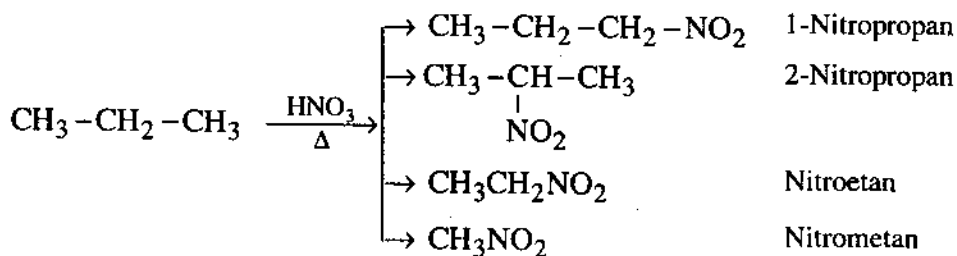
Giai đoạn khơi mào :



Giai đoạn phát triển mạch :

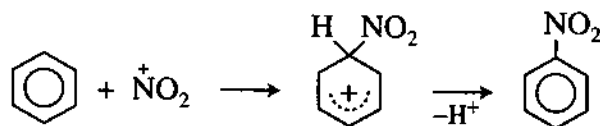
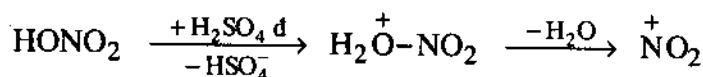


Ở đây, người ta sẽ thu được hỗn hợp các nitroankan, ngoài ra còn thu được sản phẩm oxi hoá cắt mạch liên kết C-C. *Thí dụ :*



b) Nitro hoá aren

Các aren sẽ được nitro hoá bằng axit HNO_3 đặc bốc khói hay hỗn hợp nitro hoá (axit nitric đặc và axit H_2SO_4 đặc) hoặc axit HNO_3 và axit axetic. Phản ứng nitro hoá các aren xảy ra theo cơ chế thế electrophin (ion nitroni $\overset{+}{\text{NO}}_2$ là tác nhân). *Thí dụ :*

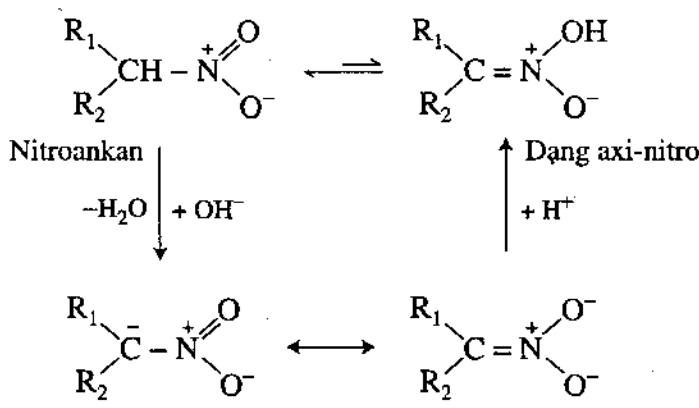


5. Tính chất hoá học

a) Tautome hoá và tạo muối

Các nitroankan bậc 1 và bậc 2 (có nguyên tử hidro α) thường tạo ra hiện tượng tautome. Các nitroankan (dạng pseudo-axi) thường nằm ở dạng cân bằng tương ứng với dạng aksi, nhưng cân bằng chủ yếu nằm phía trái. Do hiệu ứng $-I$ của nhóm nitro mà các nitroankan bậc 1, bậc 2 có C-H axit nên tan được trong kiềm để tạo muối. Anion tương ứng sẽ được bền hoá nhờ sự mezomeri.

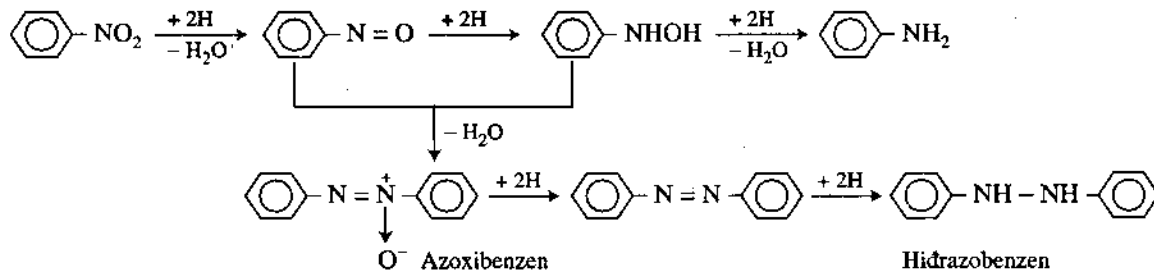
222
101



Khi axit hoá thì đầu tiên tạo ra dạng axi-nitro tan trong nước rồi sau đó tautome hoá tạo nitroankan không tan trong nước.

b) Phản ứng khử

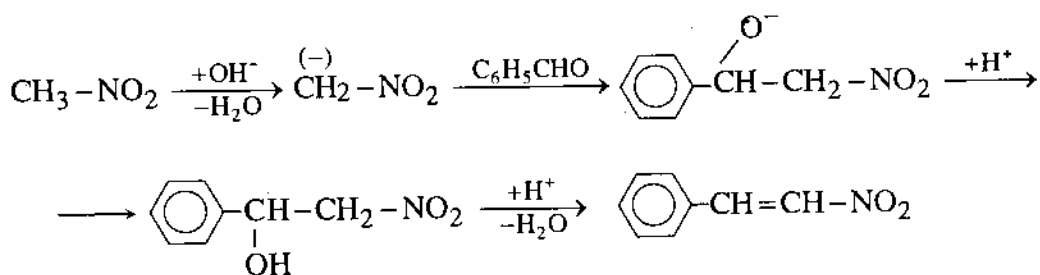
Phản ứng khử nitroankan phụ thuộc vào pH và tác nhân khử. Nếu cho nitrobenzen trong dung môi axit có mặt của Fe, Zn hay ZnCl₂ thì nhất định sẽ tạo ra các sản phẩm trung gian không thể tách được là nitrozobenzen và N-phenylhydroxylamin, anilin. Trong môi trường trung tính, nếu dùng chất khử là Zn trong NH₄Cl thì có thể điều chế được N-phenylhydroxylamin (t_{nc} 81°C).



Trong dung dịch kiềm (thí dụ Zn trong NaOH) thì nitrobenzen sẽ bị khử thành hidrazobenzen. Quá trình này tạo ra sản phẩm trung gian là nitrozobenzen và N-phenylhydroxylamin rồi chúng sẽ ngưng tụ với nhau tạo thành azoxibenzen, sau đó azoxibenzen chuyển thành hidrazobenzen. Azobenzen và azoxibenzen đều có thể điều chế từ nitrobenzen trong điều kiện êm dịu này!

c) Sự ngưng tụ với hợp chất cacbonyl

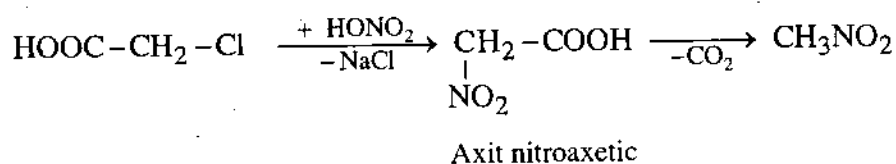
Về nguyên tắc, hợp chất nitro bậc 1 và bậc 2 sẽ tham gia phản ứng cộng andol hoá với andehit và xeton, sau đó tách nước. Thí dụ :



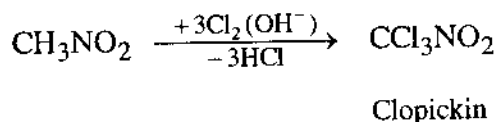
II. MỘT SỐ HỢP CHẤT NITRO QUAN TRỌNG

1. Nitrometan

Nitrometan có thể được điều chế theo phương pháp Kolbe bằng cách cho axit cloaxetic tác dụng với natri nitrit. Trước tiên là tạo ra axit nitroaxetic rồi nhờ hiệu ứng -I của nhóm $-\text{NO}_2$, hợp chất này rất dễ bị decarboxyl hoá :



Trong công nghiệp, người ta điều chế nitrometan bằng cách nitro hoá metan và nó được sử dụng như một dung môi. Khi clo hoá metan sẽ xuất hiện clopickin :



2. Nitrobenzen

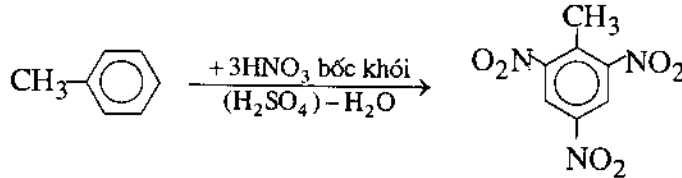
Nitrobenzen được điều chế bằng cách nitro hoá benzen. Nó là chất lỏng không màu, có vị đắng, không tan trong nước và dễ bị hơi nước cuốn theo. Nitrobenzen là một chất độc, phá hoại hồng cầu của máu. Có thể sử dụng nó như một dung môi trong phản ứng Fridel-Crafts (tác nhân oxi hoá), hoặc là sản phẩm trung gian để điều chế anilin, benzidin và 4-aminophenol.

3. 2,4-Dinitrotoluen và 2,6-dinitrotoluen

2,3-Dinitrotoluen và 2,6-diaminotoluen là một hỗn hợp được điều chế từ toluen và axit nitric. Chúng có ý nghĩa rất lớn vì là những chất đầu để điều chế diazoxianat cho tổng hợp poliuretan.

4. 2,4,6-Trinitrotoluen (TNT)

TNT thu được bằng cách nitro hoá toluen bởi axit nitric bốc khói và axit H₂SO₄ bốc khói. Phản ứng điều chế xảy ra nhanh hơn khi tạo thành trinitrobenzen từ benzen vì nhóm metyl làm dễ dàng cho phản ứng thế electrophin.



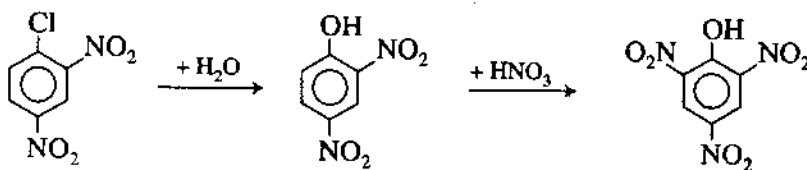
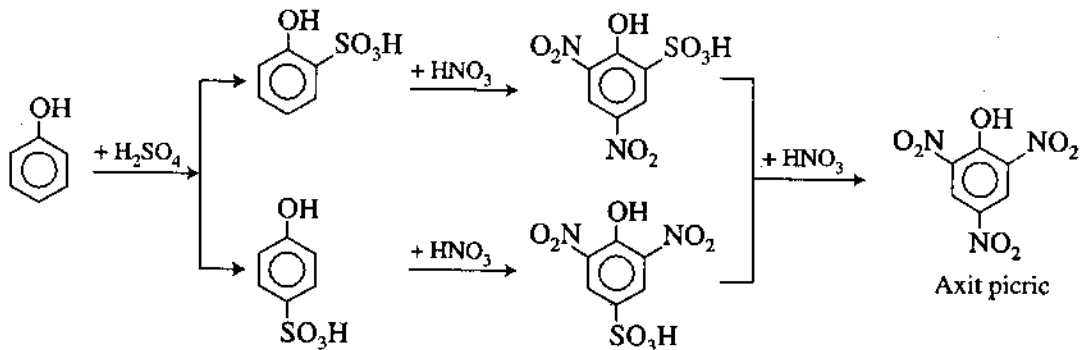
TNT là một chất nổ. Nó sẽ nổ khi đốt cháy hoặc khơi mào.

Một số nitroaren như 5-*tert*-butyl-1,3-dimetyl-2,4,6-trinitrobenzen được sử dụng như chất có mùi thơm xạ hương nhân tạo trong công nghiệp hương liệu.

5. Axit picric (2,4,6-trinitrophenol)

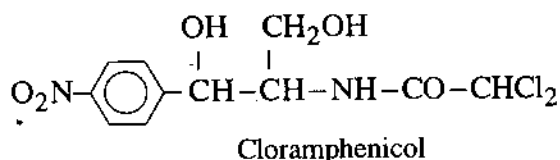
Axit picric thu được về mặt nguyên tắc từ phenol qua axit phenol-2-sunfonic và axit phenol-4-sunfonic hoặc từ 2,4-dinitrophenol.

Axit picric là hợp chất có màu vàng kết tinh, vị đắng. Nó là axit mạnh, tạo muối với amin, khó tan, có thể định tính bằng điểm nóng chảy, có thể tạo phức chuyển dịch điện tích với nhiều aren. Có thể điều chế axit picric theo sơ đồ sau :



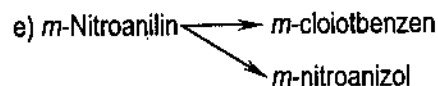
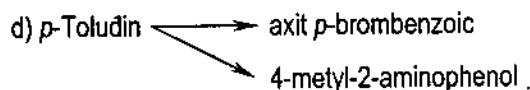
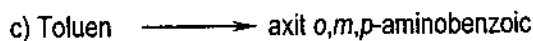
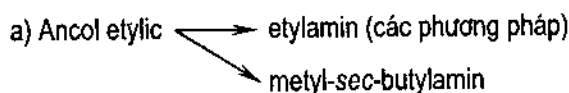
6. Cloramphenicol

Là chất kết tinh màu vàng ($t_{nc} = 150^{\circ}\text{C}$), được tách từ actinomycen năm 1947. Nó là chất kháng sinh rất mạnh dùng chữa bệnh nhiễm trùng vi khuẩn, virus. Cloramphenicol là một amit của hợp chất nitro tìm được trong tự nhiên, đồng thời là kháng sinh đầu tiên có thể tổng hợp được (năm 1949).

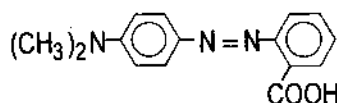


Câu hỏi ôn tập

1. Viết phương trình hoá học thực hiện các chuyển hoá sau đây :

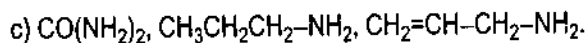
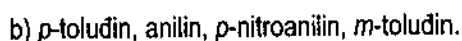
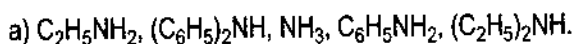


2. Từ benzen, ancol etylic và các chất vô cơ tùy chọn, thiết lập sơ đồ tổng hợp "metyl đỏ".



Trong ba nguyên tử nitơ, nguyên tử nào có tính bazơ mạnh nhất? Giải thích.

3. Hãy sắp xếp theo thứ tự tăng dần pK_b của các chất trong dãy sau và giải thích ngắn gọn.



4. Cho etyl bromua tác dụng với amoniac. Viết công thức cấu tạo của các sản phẩm hữu cơ có thể tạo ra :
- Nêu các phương pháp hoá học để tách riêng các sản phẩm đó.
 - Muốn có riêng các sản phẩm trên mà không lẫn thì cần phải dùng phương pháp nào ? Viết phương trình phản ứng điều chế các sản phẩm đó.
5. Bốn amin đồng phân A, B, C, D có công thức phân tử C_3H_9N . Khi cho phản ứng với $NaNO_2$ và HCl thì A và C giải phóng khí nitơ và tạo sản phẩm có công thức phân tử C_3H_8O còn D không cho dấu hiệu gì ; B cho sản phẩm màu vàng ở dạng dầu. Sản phẩm hữu cơ của A (C_3H_8O) có phản ứng iodoform (lọt trong môi trường kiềm). Tìm công thức cấu tạo của bốn amin, viết phương trình minh hoạ và gọi tên bốn amin đó.
6. Đun nóng nhẹ dung dịch benzenediazoni clorua trong nước thu được hai sản phẩm hữu cơ là C_6H_6O (A), C_6H_5Cl (B) và khí nitơ. Nếu cho thêm $NaCl$ vào thì tốc độ phản ứng không thay đổi nhưng lượng B tăng mạnh. Giải thích hiện tượng trên.
7. a) Hãy phân biệt các khái niệm sau đây và minh hoạ bằng thí dụ cụ thể :
- Chất màu và phẩm nhuộm.
 - Cromophore và auxochrome.
 - Phẩm nhuộm azo và các loại phẩm nhuộm khác.
- b) Màu sắc của một chất phụ thuộc vào các yếu tố nào ? Cho thí dụ cụ thể.

Chương XIV

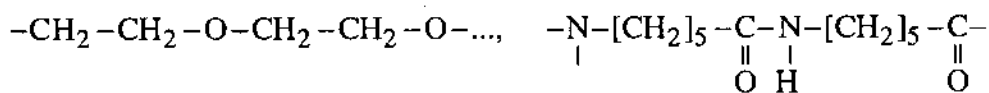
CÁC HỢP CHẤT DỊ VÒNG

§1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CHUNG

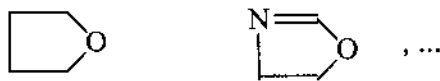
I. ĐỊNH NGHĨA

Nguyên tử của các nguyên tố không phải là cacbon có trong bộ khung của phân tử chất hữu cơ gọi là các *dị tố*. *Thí dụ* : oxi, lưu huỳnh, nitơ, ...

Mạch phân tử chất hữu cơ có chứa các dị tố gọi là *dị mạch*. *Thí dụ* :

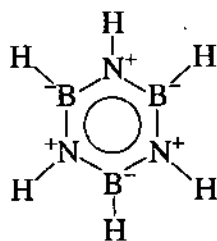


Mạch vòng kín của phân tử chất hữu cơ có chứa các dị tố gọi là *dị vòng*. *Thí dụ* :



Hợp chất dị vòng là hợp chất hữu cơ mà phân tử của chúng có cấu tạo vòng kín và trong vòng có chứa một hay nhiều dị tố.

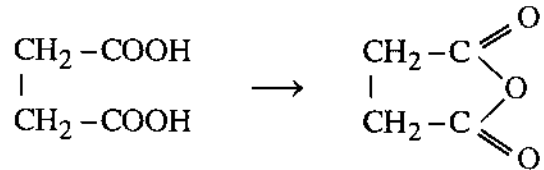
Hợp chất dị vòng kín mà trong vòng chỉ chứa các dị tố là các hợp chất vòng vô cơ. *Thí dụ* :



Borazole

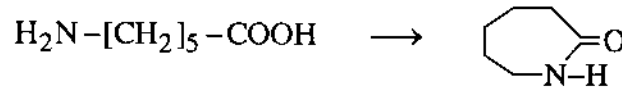
Một số hợp chất dị vòng được hình thành từ các hợp chất hữu cơ đa chức hoặc tạp chức lại không bền vững, dễ bị vỡ vòng nên thường được coi là các dẫn xuất của các hợp chất đa chức hoặc tạp chức trên.

Thí dụ :



Axit succinic

Anhidrit succinic



Axit ϵ -aminocaproic







ϵ -Caprolactam

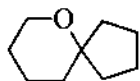
II. PHÂN LOẠI

Các hợp chất dị vòng được chia thành hai loại chính : dị vòng thơm và dị vòng không thơm. Trong dị vòng không thơm có dị vòng no và không no.

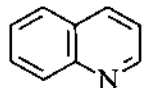
Trong mỗi loại dị vòng thơm hoặc không thơm lại được phân loại theo dị tố (O, S, N...), số dị tố (1, 2, 3...), số cạnh của vòng (3, 4, 5, 6... cạnh), đơn vòng và đa vòng.

Thí dụ :

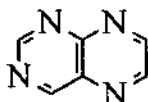
| Hợp chất | Tên | Thuộc loại |
|---|-----------------|---|
|  | Oxiran | Đơn vòng, dị vòng no, ba cạnh, chứa một dị tố O. |
|  | Thietan | Đơn vòng, dị vòng no, bốn cạnh, chứa một dị tố S. |
|  | Dioxan | Đơn vòng, dị vòng no, sáu cạnh, chứa hai dị tố O. |
|  | γ -Piran | Đơn vòng, dị vòng không no, sáu cạnh, chứa một dị tố O. |
|  | Furan | Đơn vòng, dị vòng thơm, 5 cạnh, chứa một dị tố O. |
|  | Pyrimidin | Đơn vòng, dị vòng thơm, 6 cạnh, chứa hai dị tố N. |



6-Oxaspiro- Đa vòng, dị vòng no kiểu spiro, chứa một dị tố O.
-[4,5]đecan



Quinolin Đa vòng, dị vòng thơm ngưng tụ một dị vòng, chứa một dị tố N và vòng benzen.



Pteridin Đa dị vòng thơm ngưng tụ, chứa bốn dị tố N.

III. CÁCH GỌI TÊN VÀ ĐÁNH SỐ

Tên của các hợp chất dị vòng được gọi theo bốn cách :

- Tên hệ thống theo Hansơ - Vitman (Hantzsch-Widman).
- Tên trao đổi.
- Tên thường và bán hệ thống.
- Tên dung hợp và tên cộng.

1. Tên hệ thống theo Hansơ - Vitman

a) Các dị vòng đơn vòng với số cạnh không quá 10 chứa một hay nhiều dị tố được gọi tên bằng cách ghép từ cơ sở nói lên số cạnh của vòng với phần tiền tố nói lên số lượng cùng tên các dị tố và phần hậu tố nói lên mức độ bão hoà của vòng.

Các tiền tố chỉ các dị tố có đuôi -a (xem bảng XIV-1)

Bảng XIV-1. Các tiền tố của một số dị tố

| STT | Dị tố | Hoá trị | Tiền tố | STT | Dị tố | Hoá trị | Tiền tố |
|-----|-----------|---------|---------|-----|---------|---------|---------|
| 1 | Oxi | II | Oxa | 5 | Photpho | III | Photpha |
| 2 | Lưu huỳnh | II | Thia | 6 | Asen | III | Asa |
| 3 | Selen | II | Selena | 7 | Silic | IV | Sila |
| 4 | Nitơ | III | Aza | 8 | Bo | III | Bora |

Khi có nhiều dị tố cùng loại trong một dị vòng thì dùng thêm các tiền tố về độ bội.
Thí dụ : dioxa (2 oxi), triaza (3 nitơ), ... Khi có các dị tố khác nhau trong một dị vòng thì phải dùng tổ hợp các tiền tố (chỉ dị tố) theo thứ tự ưu tiên như trong bảng XIV-1, nghĩa là bắt đầu từ dị tố ở nhóm cao nhất trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố và có số nguyên tố nhỏ nhất trong nhóm ấy. Khi tổ hợp các tiền tố như vậy cần lược bớt

nguyên âm của tiền tố, ưu tiên hơn nếu có 2 nguyên âm đi liền với nhau. *Thí dụ* : oxaza- (1 oxi và 1 nitơ, bỏ i của oxi), thiaza- (1 lưu huỳnh và 1 nitơ, bỏ a của thia), tetroxocan (4 oxi trong vòng no 8 cạnh, bỏ a của tetra, bỏ i của oxi),...

Các từ cơ sở và hậu tố của dị vòng được ghi trong bảng XIV-2.

Bảng XIV-2. Từ cơ sở và hậu tố của dị vòng

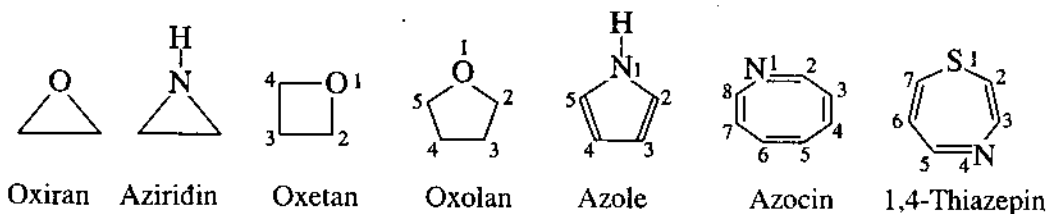
| Số cạnh của vòng | Từ cơ sở | Từ cơ sở + hậu tố | | | |
|------------------|----------|-------------------|----------|----------------------|---------|
| | | Vòng chứa nitơ | | Vòng không chứa nitơ | |
| | | Không bão hoà* | Bão hoà | Không bão hoà | Bão hoà |
| 3 | - ir - | - irin | - iridin | - iren | - iran |
| 4 | - et - | - ete | - etidin | - ete | - etan |
| 5 | - ol - | - ole | - olidin | - ole | - olan |
| 6 | - in - | - in | ** | - in | - an |
| 7 | - ep - | - epin | ** | - epin | - epan |
| 8 | - oc - | - ocin | ** | - ocin | - ocan |
| 9 | - on - | - onin | ** | - onin | - onan |
| 10 | - ec - | - ecin | ** | - ecin | - ecan |

* Vòng không bão hoà là vòng không no hoặc thơm.

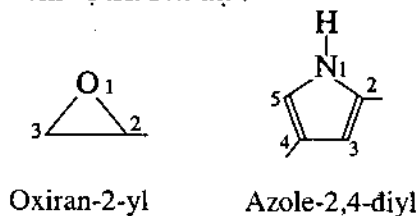
** Thêm perhidro vào tên của vòng không bão hoà tương ứng.

Việc đánh số được bắt đầu từ dị tố. Khi trong vòng có nhiều dị tố khác nhau phải bắt đầu từ dị tố có độ ưu tiên cao hơn như trong cách gọi tên.

Sau đây là một số *thí dụ* về cách gọi tên hệ thống này.

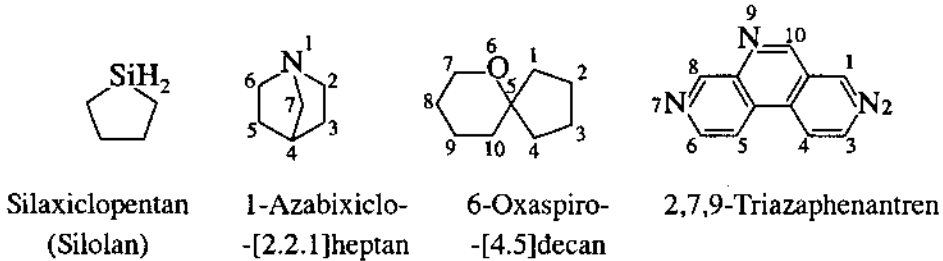


b) Tên của các gốc dị vòng được hình thành từ tên của dị vòng ghép với hậu tố -yl, -diyl, ... kèm theo chỉ số chỉ vị trí. *Thí dụ* :

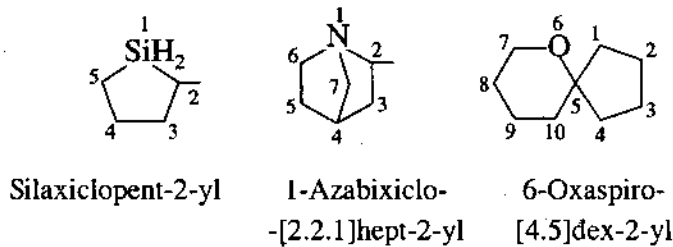


2. Tên trao đổi

a) Tên trao đổi của dị vòng được hình thành bằng cách thêm các tiền tố của dị tố (bảng XIV-1) kèm theo chỉ số chỉ vị trí của chúng vào tên của hidrocarbon mạch vòng tương ứng. Việc đánh số ở các hợp chất đơn vòng được bắt đầu từ dị tố. Việc đánh số ở các hợp chất đa vòng tuân theo quy tắc đánh số của hidrocarbon đa vòng tương ứng sao cho tổng các chỉ số chỉ vị trí của các dị tố là nhỏ nhất. *Thí dụ :*

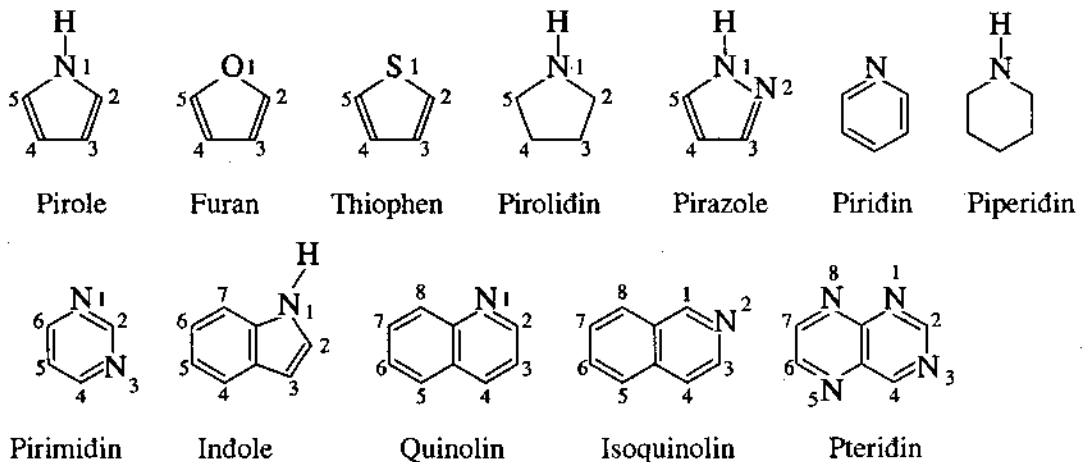


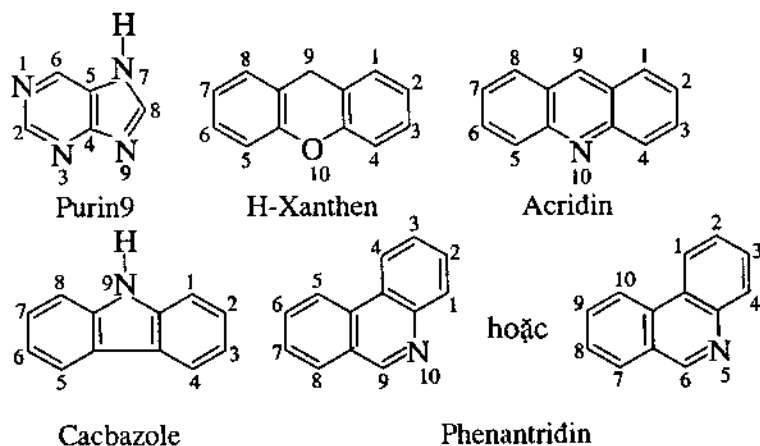
b) Tên trao đổi của các gốc dị vòng được hình thành tương tự tên gốc hidrocarbon tương ứng. *Thí dụ :*



3. Tên thường và tên nửa hệ thống

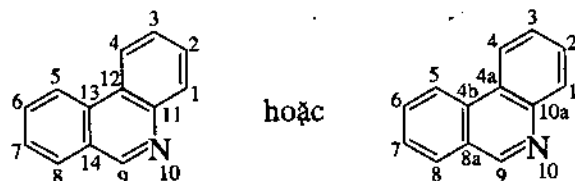
a) Khoảng trên 60 hợp chất dị vòng (đơn vòng, đa vòng ngưng tụ) có tên thường hoặc tên nửa hệ thống và được dùng rất phổ biến. Sau đây là một số *thí dụ* (có ghi cả cách đánh số).



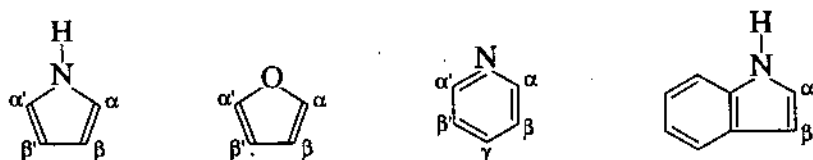


Việc đánh số ở đây tuân theo quy luật chung như ở phần tên trao đổi (mục 2), có ngoại lệ ở vòng purin. Các vị trí ghép nối được đánh số theo hai cách: đánh số tiếp theo chiều đã đánh số hoặc mang số của nguyên tử đứng trước kèm theo chữ cái a, b...

Thí dụ:



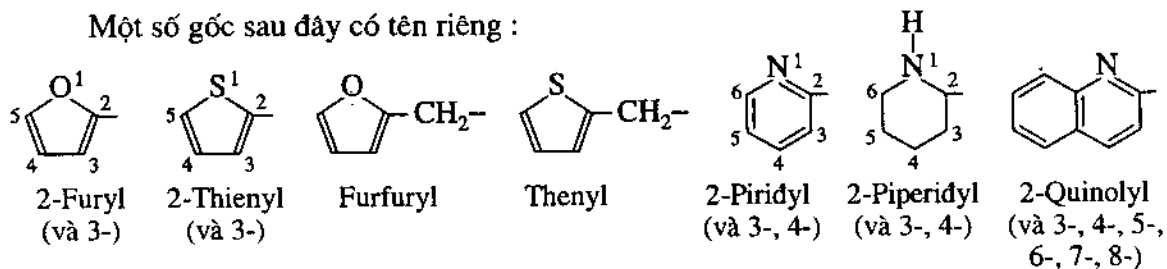
Một số dị vòng một dị tố còn được đánh số bằng chữ cái Hi Lạp α , β , γ . Thí dụ:



b) Tên của các gốc dị vòng được hình thành bằng cách thêm vào tên dị vòng những hậu tố như -yl, -diyl, -yliden.... kèm theo chỉ số vị trí. Thí dụ:



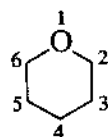
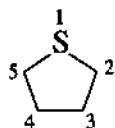
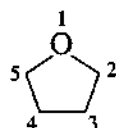
Một số gốc sau đây có tên riêng:



4. Tên cộng và tên dung hợp

Tên cộng và tên dung hợp được hình thành từ tên thường và bán hệ thống của dị vòng.

a) Tên cộng được hình thành chủ yếu bằng thao tác cộng hợp phần nào đó vào tên dị vòng. *Thí dụ :*



Tetrahydrofuran

Tetrahydrothiophen

Tetrahydropiran

b) Tên dung hợp được dùng cho hệ dị vòng ngưng tụ.

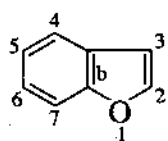
Để gọi tên dung hợp hệ dị vòng ngưng tụ, cần phải chọn vòng cơ sở và kí hiệu vị trí ghép nối.

Vòng cơ sở được chọn là : dị vòng, dị vòng lớn hơn, dị vòng có nhiều dị tố hơn và dị vòng có dị tố ưu tiên hơn.

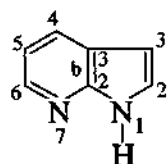
Kí hiệu vị trí ghép nối : dùng chữ cái a, b, c... kí hiệu cho cạnh của dị vòng cơ sở và số 1, 2, 3 (để ở trong vòng, nếu cần) kí hiệu cho nguyên tử của vòng ghép nối. Trong trường hợp đơn giản có thể bỏ.

Việc đánh số chung các vị trí của vòng vẫn theo quy luật như ở phần tên trao đổi (để ở ngoài vòng).

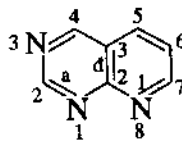
Trong tên dung hợp thì tên của vòng cơ sở được giữ nguyên, còn tên của vòng ghép vào được đổi đuôi thành "o". *Thí dụ :*



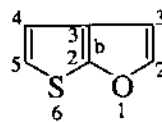
Benzo[b]furan
(Benzofuran)



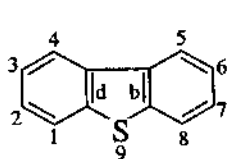
Pirol[2,3-b]piridin



Pirido[2,3-d]-
-pirimidin



Thieno[2,3-b]furan

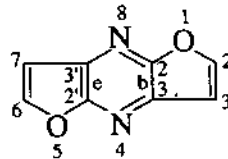


Dibenzo[d:b]thiophen
(Dibenzothiophen)



Difuro[2,3-b:2',3'-e]pirazin

hoặc



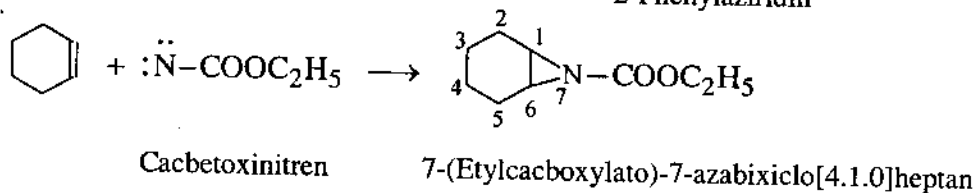
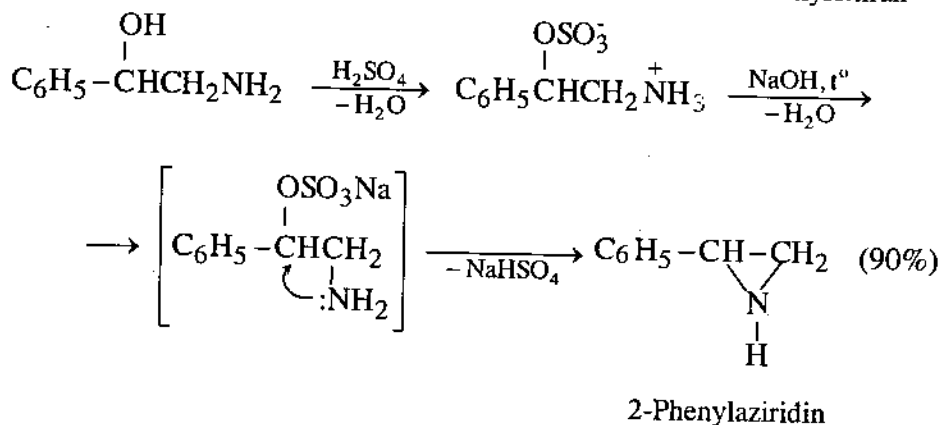
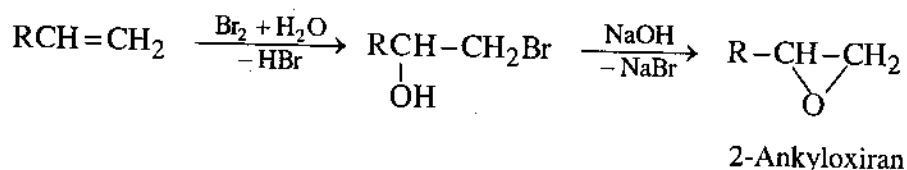
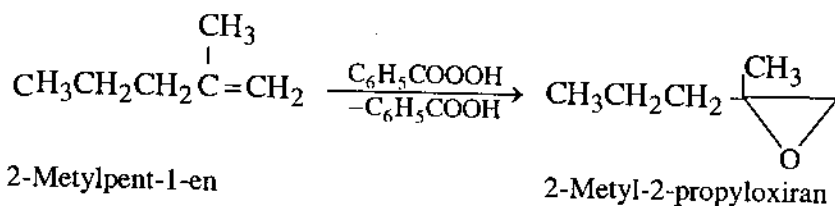
§2. HỢP CHẤT DỊ VÒNG KHÔNG THƠM

I. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP

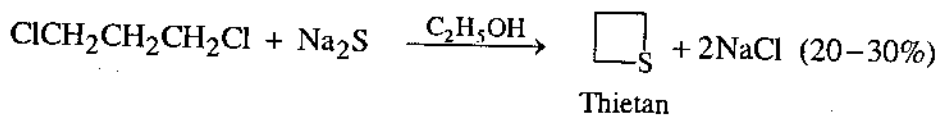
Các hợp chất dị vòng không thơm thường được tổng hợp theo hai phương pháp chung là vòng hoá các hợp chất mạch hở và khử các hợp chất dị vòng thơm.

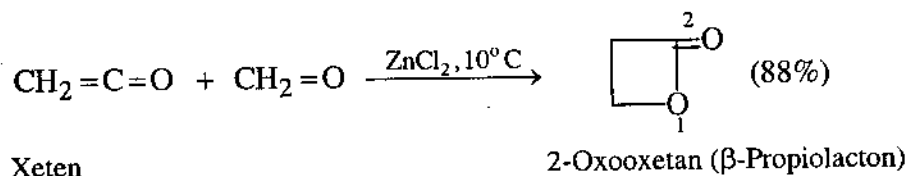
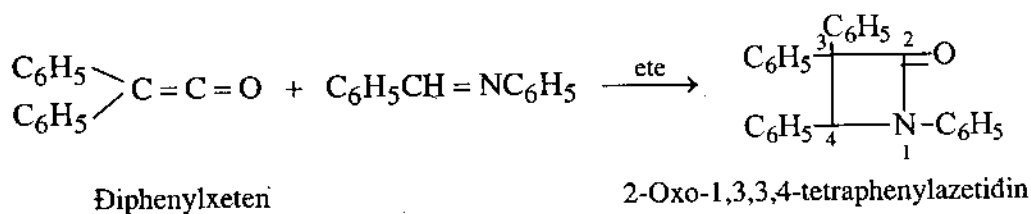
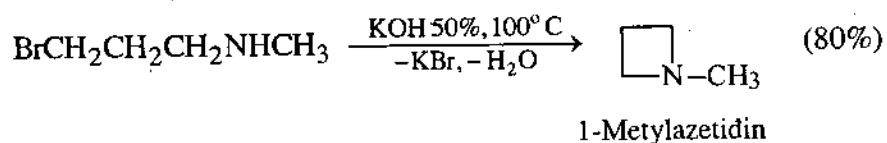
1. Phương pháp vòng hoá các hợp chất mạch hở

a) Tổng hợp các dị vòng 3 cạnh từ anken và α -aminoanol

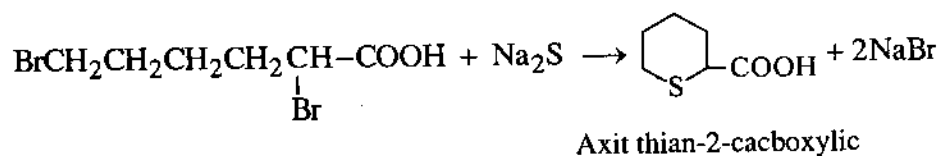
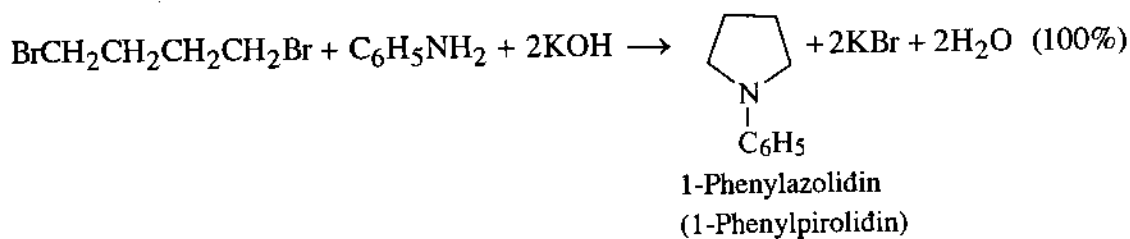


b) Tổng hợp các dị vòng 4 cạnh từ các hợp chất có hai nhóm chức ở vị trí 1,3 tương ứng hoặc từ xeten

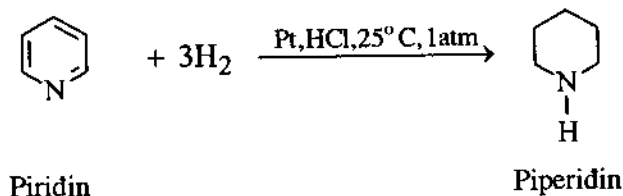
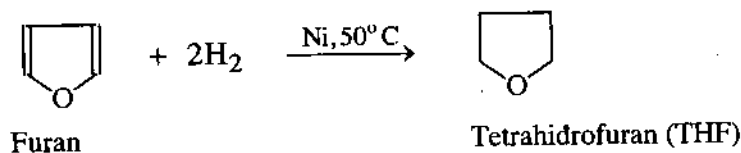




c) Tổng hợp các dị vòng 5 hoặc 6 cạnh từ các hợp chất có hai nhóm chức ở vị trí 1,4 hoặc 1,5 hay khử các hợp chất dị vòng thơm tương ứng



2. Cộng hydro vào các dị vòng thơm



II. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Các hợp chất dị vòng không thơm có tính chất của hợp chất có nhóm chức mạch hở tương ứng và tính chất mở vòng.

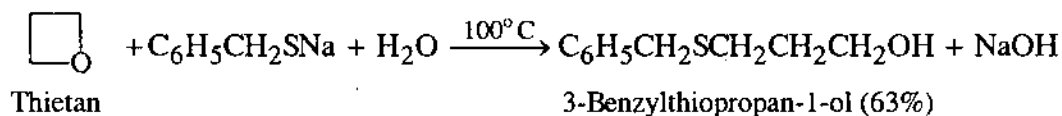
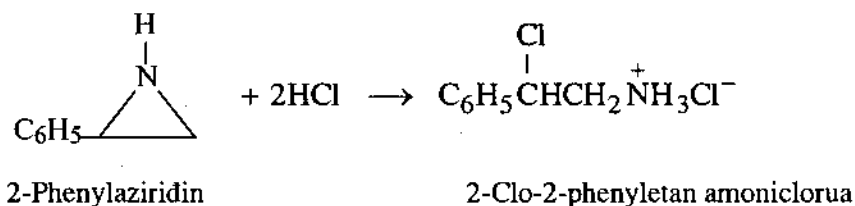
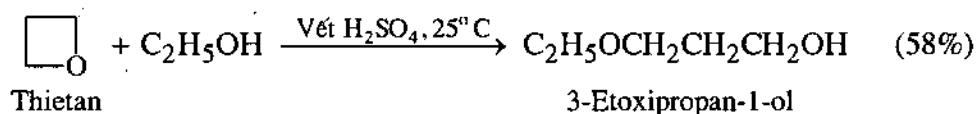
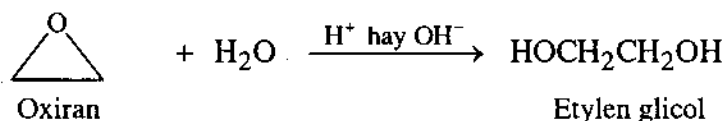
1. Tính chất của hợp chất có nhóm chức

Các hợp chất dị vòng không thơm chứa oxi có tính chất của ete, chứa lưu huỳnh có tính chất của thioete, chứa nitơ có tính chất của amin bậc hai.

2. Tính chất mở vòng

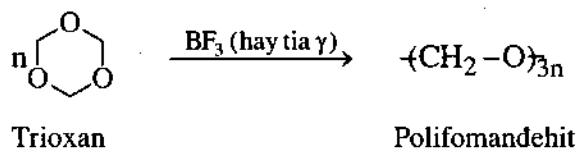
Tính chất mở vòng là tính chất quan trọng của các hợp chất dị vòng không thơm, nhất là các hợp chất dị vòng 3, 4 cạnh...

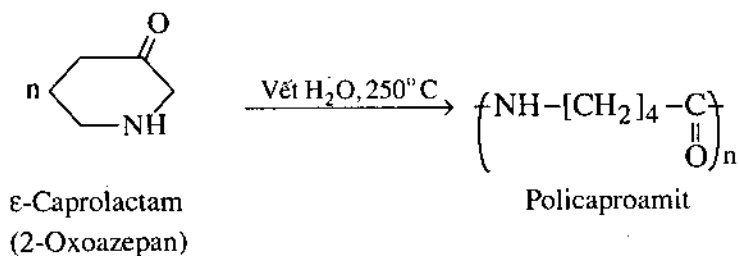
a) Các hợp chất dị vòng 3, 4 cạnh dễ tham gia phản ứng cộng mở vòng với nước, ancol (có mặt axit hoặc bazơ), với hidro halogenua hoặc với tác nhân nucleophin (như thioancolat):



b) Một số hợp chất dị vòng không thơm 6, 7 cạnh có thể mở vòng bằng phản ứng trùng hợp khi có cấu tạo và điều kiện thích hợp.

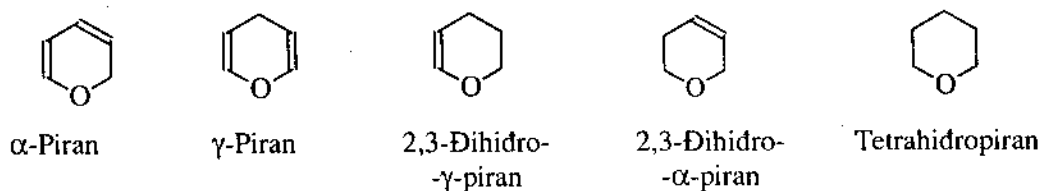
Thí dụ:



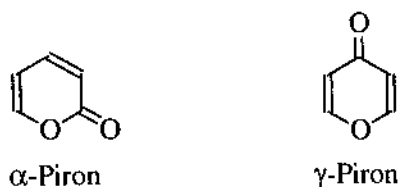


III. SƠ LƯỢC VỀ CÁC DỊ VÒNG 6 CẠNH CHỨA OXI KHÔNG THƠM

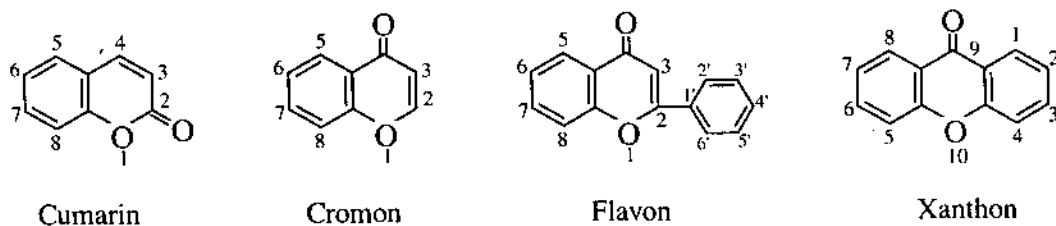
Các dị vòng 6 cạnh không thơm chứa một oxi gồm có :



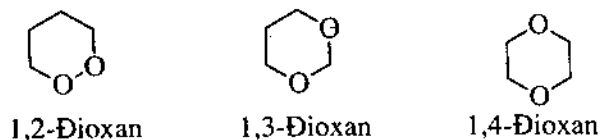
Các dẫn xuất cacbonyl của piran là piron :



Các dị vòng ngưng tụ của piron (benzopiron)



Các dị vòng 6 cạnh no chứa hai dị tố oxi gồm có :



1. Các piran

α -Piran là chất ít được biết đến, chỉ biết các dẫn xuất của nó.

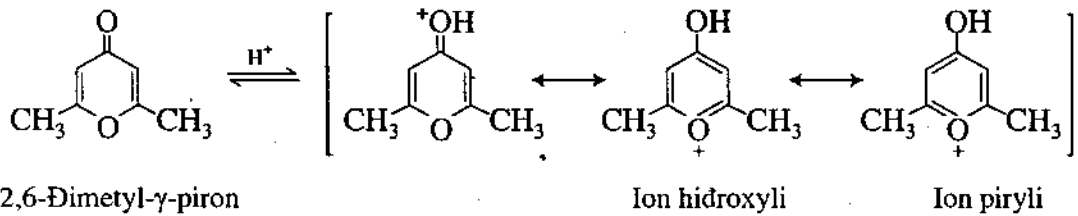
γ -Piran có thể được tổng hợp, nhưng cực kì không bền, bị phân huỷ trong không khí ở -80°C .

Dihidropiran là dạng khử của piron được biết đến nhiều hơn. Đó là một ete vòng không no nên rất dễ tham gia phản ứng cộng electrophin.

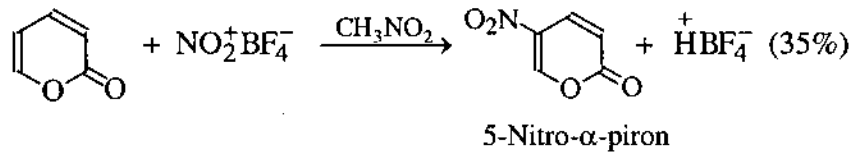
Tetrahidropiran là ete vòng, dễ bị mở vòng khi gặp axit.

2. Các piron

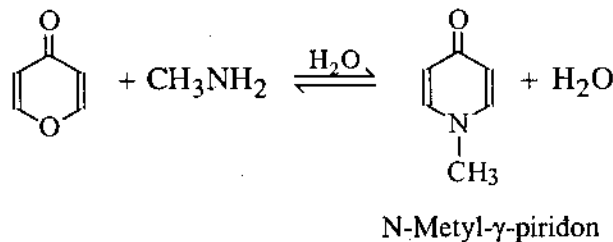
Về mặt cấu tạo có thể xem α -piron là δ -lacton của axit 5-hydroxipenta-2,4-dienoic và γ -piron là ete của 1,5-dihydroxipenta-1,4-dien-3-on. γ -Piron là bazơ yếu ($pK_a = 0,3$); α -piron là bazơ yếu hơn γ -piron. Khi tác dụng với axit mạnh, chúng đều cho muối hydroxyli có cấu trúc cộng hưởng với ion piryli. *Thí dụ* :



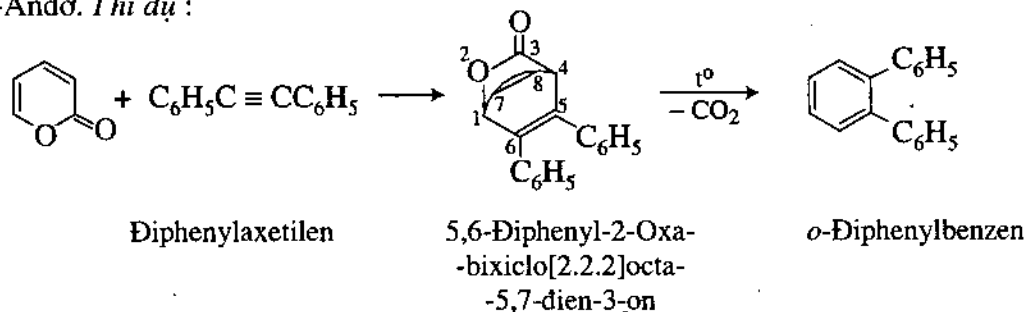
Khi tác dụng với các tác nhân electrophin, piron bị thế như một hợp chất thơm. *Thí dụ* :



Với các tác nhân nucleophin (như NH_3 , RNH_2), nguyên tử oxi trong vòng piron dễ bị thế bởi nguyên tử nitơ. *Thí dụ* :



Đặc biệt α -piron được coi là hợp phần 1,3-dien để thực hiện phản ứng cộng Đinxơ-Andơ. *Thí dụ* :



3. Các benzopiron

Các benzopiron có tính bazơ yếu, trong đó cromon và xanthon có độ bazơ lớn hơn, còn cumarin có độ bazơ yếu nhất, có thể sắp xếp độ bazơ của chúng như sau :

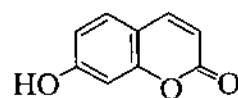
Cumarin < flavon < cromon ~ xanthon

pK_a - 1,3 2,0 -

Tính chất hoá học đáng chú ý ở các benzopiron là phản ứng thế electrophin (S_E) diễn ra ở phía vòng benzen, còn khi tương tác với tác nhân nucleophin thì vòng piron dễ bị vỡ.

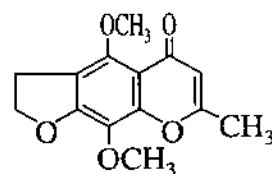
Nhiều dẫn xuất của các benzopiron là các hợp chất thiên nhiên quan trọng.

a) Các dẫn xuất của cumarin có phổ biến trong các cây thuốc như umbeliferon (I) có trong cây *tiền hồ*... có tác dụng dẫn động mạch vành, chống co thắt.



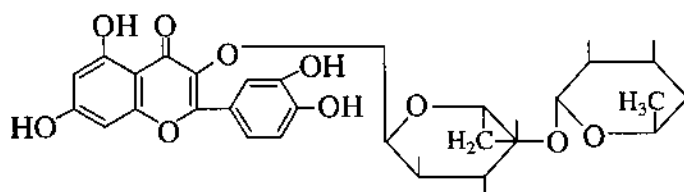
(I) Umbeliferon

b) Nhiều dẫn xuất của cromon là các chất màu thực vật, tạo ra màu sắc đa dạng của các loài hoa quả. Khenlin có trong họ cây *hoa tán* có tác dụng dẫn mạch và trợ tim.



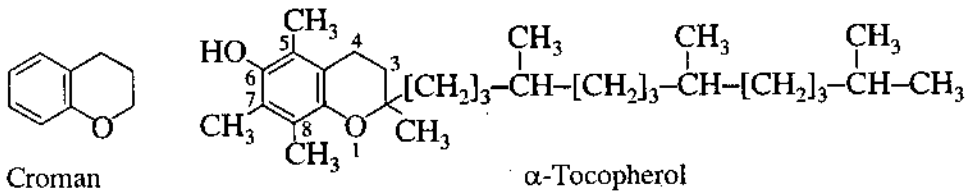
Khenlin

c) Họ chất flavon gọi chung là flavonoid có trong nhiều loại cây, có nhiều tác dụng : là chất chống oxi hoá, chống chất độc của cây, ức chế, kích thích sinh trưởng, tạo màu sắc, bảo vệ cây. Trong y học, các flavonoid có tính kháng khuẩn, chống khối u, nâng cao tính bền của thành mạch máu. Tiêu biểu cho loại này là rutin có trong cây *hoa hòe* thuộc nhóm vitamin P. Rutin có tên khoa học là 30-[6-(β-L-ramnozido)]α-D-glucozidoquexetin hay quexetinrutinozơ.



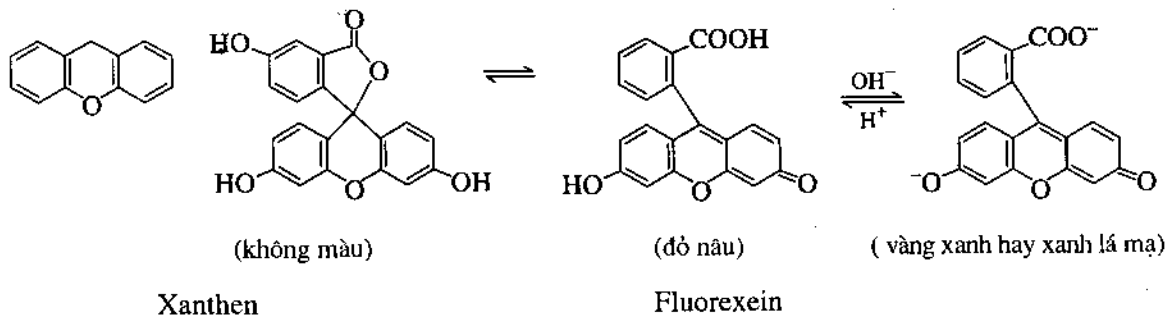
Rutin

d) Trong tự nhiên còn tồn tại nhóm hợp chất của cromon (benzo[b]dihidropiran), tiêu biểu là α-tocopherol (C₂₉H₅₀O₂), trong y học gọi là vitamin E, có trong mầm hạt *lúa mạch*, *lúa mì*, *ngô* và nhiều loại rau xanh :



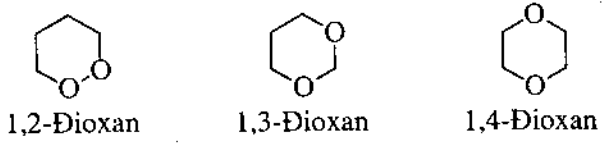
Vitamin E có tác dụng chống thoái hoá nên còn gọi là “thuốc trẻ lâu”. Ngoài α -tocopherol còn có β -tocopherol ($C_{28}H_{48}O_2$) thiếu đi nhóm CH_3 ở vị trí 7, γ -tocopherol ($C_{28}H_{48}O_2$) thiếu đi nhóm $5-CH_3$ và δ -tocopherol ($C_{27}H_{46}O_2$) thiếu đi 2 nhóm $5-CH_3$ và $7-CH_3$.

e) Khi decacbonyl hoá xanthen ta được xanthen. Hợp chất quan trọng của xanthen là chất chỉ thị axit - bazơ fluorexein :



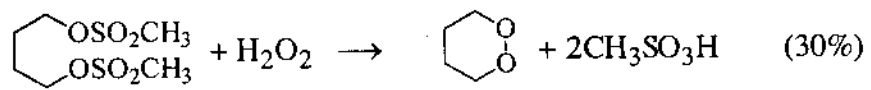
4. Dioxan

Dioxan là các hợp chất dị vòng no 6 cạnh chứa hai nguyên tử oxi ở trong vòng. Có ba đồng phân dioxan :

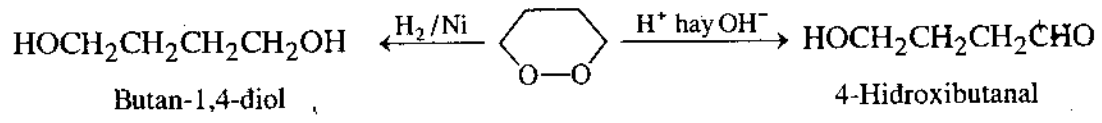


a) 1,2-Đioxan (là chất lỏng)

1,2-Đioxan được điều chế từ butan-1,4-diylbismetylsunfonat và hidro peroxit :

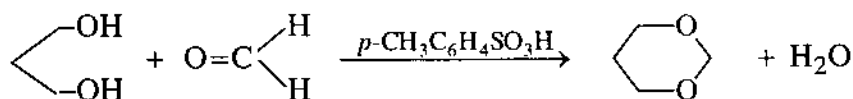


1,2-Đioxan không bền, dễ bị vỡ vòng khi hidro hoá hoặc khi có tác động của axit, bazơ :

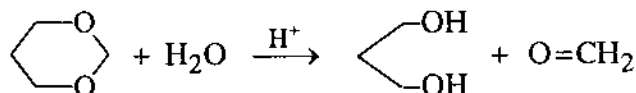


b) 1,3-Đioxan (là chất lỏng ; $t_{nc} = -42^{\circ}\text{C}$, $t_s = 106^{\circ}\text{C}$)

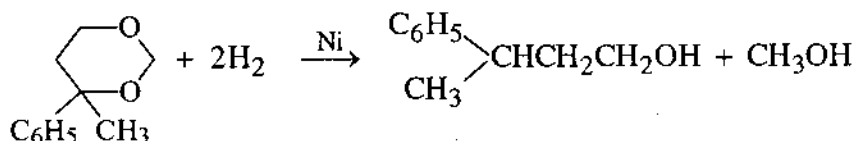
1,3-Đioxan là axetal vòng của fomandehit và trimetylen glicol :



1,3-Đioxan biểu hiện tính chất của axetal, dưới tác dụng của axit nó bị thủy phân thành chất ban đầu là hợp chất 1,3-diol và fomandehit.

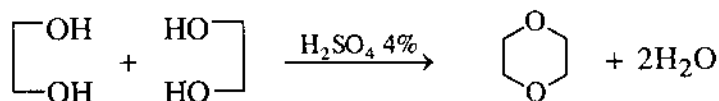


Phản ứng này không xảy ra trong dung dịch kiềm lạnh. Khi bị hidro hoá, vòng 1,3-dioxan bị vỡ cho ancol tương ứng và metanol :

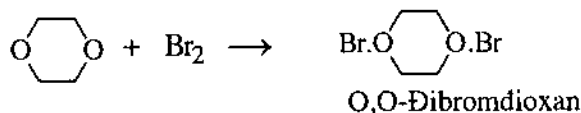


c) 1,4-Đioxan, còn gọi là dioxan, dietylen ete hay dietylen oxit (là chất lỏng ; $t_{nc} = 11,3^{\circ}\text{C}$; $t_s = 101,4^{\circ}\text{C}$)

Đioxan được điều chế bằng cách đun etilen glicol với H_2SO_4 4% hay với FeSO_4 khan :

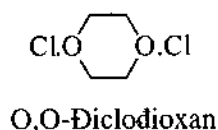


Về nhiều mặt dioxan giống ete, bền với chất oxi hoá thông thường, bazơ và axit yếu. Đặc biệt, dioxan có thể kết hợp với Br_2 , I_2 ,... vào dị tố oxi thành sản phẩm bền. *Thí dụ :*



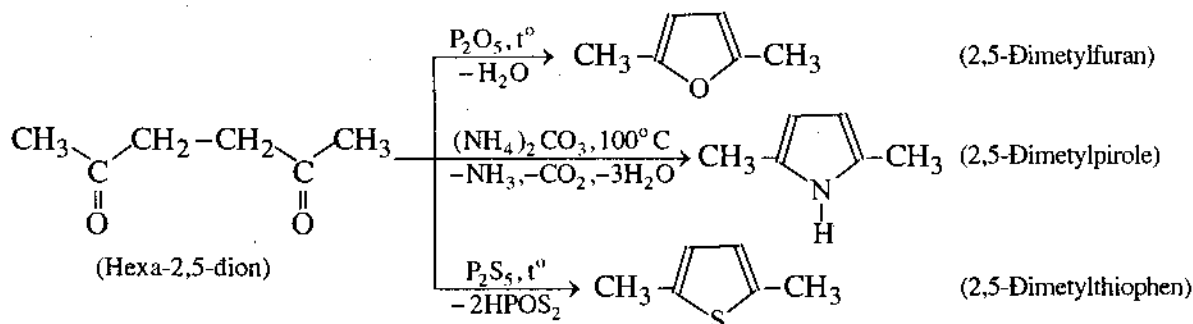
Sản phẩm kết hợp này được dùng làm tác nhân brom hoá nhẹ nhàng.

Đioxan được dùng làm dung môi cho các loại polime, mỡ, sáp, dung môi pha sơn, chiết, tách. Hỗn hợp đioxan và dimetyl, dietyldioxan được dùng làm chất chống oxi hoá cho xăng. Sản phẩm kết hợp với clo của đioxan là chất độc chiến tranh.



2. Tổng hợp Pan-Kno (Paal-Knorr)

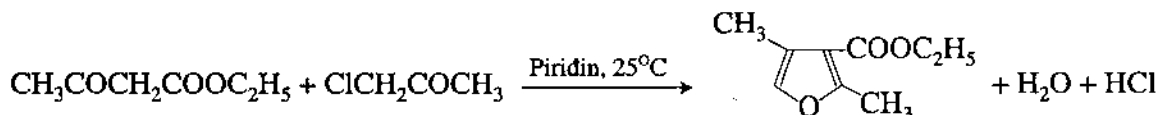
Tổng hợp Pan-Kno là phương pháp chung nhất để điều chế furan, pirole, thiophen hoặc dẫn xuất thế của chúng từ hợp chất 1,4-dicarbonyl với các hợp chất chứa các dị tố thích hợp có khả năng loại nước. *Thí dụ :*



3. Tổng hợp dẫn xuất thế của furan và pirol từ β -xetoeste

a) Phản ứng Fai-Benari (Feist-Benari)

Cho β -xetoeste phản ứng với α -halogencarbonyl trong piridin được furan thế :

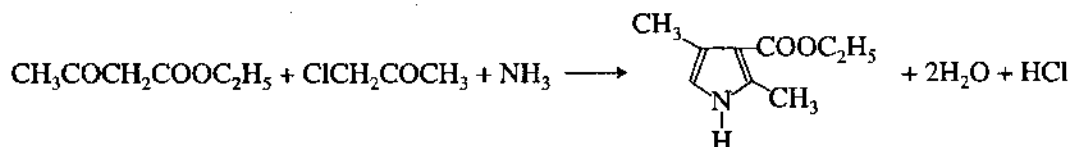


Etyl- β -xetobutirat Cloaxeton.

2,4-Đimetyl-3-(etoxicarbonyl)furan

b) Phản ứng Hansơ (Hantzsch)

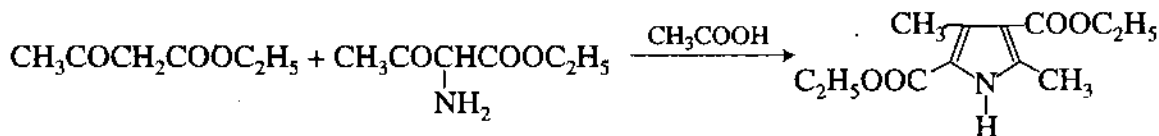
Khi cho β -xetoeste phản ứng với α -halogencarbonyl và amoniac thu được pirole thế :



2,4-Đimetyl-3-(etoxicarbonyl)pirol

c) Phản ứng Kno (Knorr)

Đó là phản ứng của β -xetoeste với α -aminocarbonyl trong axit axetic thành pirole thế :

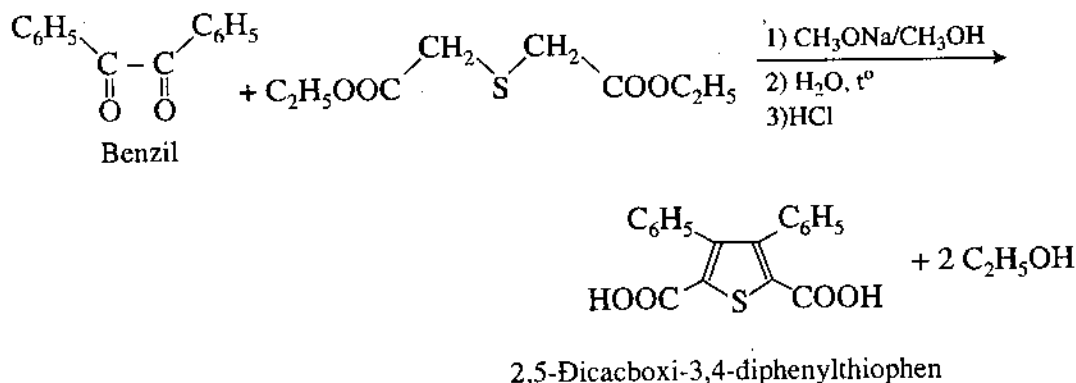


Etyl- α -amino- β -xetobutirat

3,5-Đietoxicarbonyl-
-2,4-dimetylpirole

4. Tổng hợp thiophen theo Hinxbec (Hinsberg)

Phản ứng diễn ra giữa các α -dicacbonyl và dietyl este của axit thiodiacetic có mặt natri ancolat trong ancol :



II. TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1. Tính chất vật lý thông thường

Ba dị vòng furan, pirole, thiophen đều là các chất lỏng có nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy khác nhau liên quan với phân tử khối và độ phân cực của phân tử. Tỉ khối và chiết suất của chúng tăng dần từ furan qua pirole đến thiophen (bảng XIV-3)

Bảng XIV-3. Một số hằng số vật lý của furan, pirol, thiophen

| Chất | t_s ($^\circ\text{C}$) | t_{nc} ($^\circ\text{C}$) | μ (D) | d_4^{20} | n_D^{20} |
|----------|----------------------------|-------------------------------|-----------|------------|------------|
| Furan | 32 | -30 | 0,7 | 0,9366 | 1,4216 |
| Pirole | 130 | - | 1,81 | 0,9480 | 1,5035 |
| Thiophen | 84 | -40 | 0,51 | 1,0644 | 1,5287 |

2. Tính chất phổ

Furan, pirole, thiophen có các vân phổ đặc trưng :

a) Phổ IR (cm^{-1}) : > 3000 (ν_{CH} thơm), ~ 1600 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ thơm), 3400 (ν_{NH} pirole)

b) Phổ UV (λ_{max} (nm) / ϵ) : có các vân phổ đặc trưng cho sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ và $n \rightarrow \pi^*$ (xem bảng XIV-4).


c) Phổ NMR (ppm) : thể hiện rõ những cặp hạt nhân tương đương : $\text{C}_\alpha-\text{C}_\alpha'$, $\text{C}_\beta-\text{C}_\beta'$, $\text{H}_\alpha-\text{H}_\alpha'$, $\text{H}_\beta-\text{H}_\beta'$ (xem bảng XIV-4).

Bảng XIV-4. Phổ UV và NMR của furan, pirole, thiophen

| Phổ | Đặc trưng | Furan | Pirole | Thiophen |
|--|------------------------------------|----------|-----------|----------|
| UV λ_{\max} (nm) / ϵ | Chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ | 200/1000 | 210/15000 | – |
| | Chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ | 250/1 | 350/300 | 235/4500 |
| NMR (ppm) | C_{α} và $C_{\alpha'}$ | 143,0 | 118,0 | 124,0 |
| | C_{β} và $C_{\beta'}$ | 109,9 | 107,7 | 126,4 |
| | H_{α} và $H_{\alpha'}$ | 7,4 | 6,6 | 7,2 |
| | H_{β} và $H_{\beta'}$ | 6,3 | 6,1 | 7,0 |
| | N-H | | 9 – 11 | |

III. CẤU TRÚC PHÂN TỬ

1. Các dữ kiện

a) Nếu dựa vào công thức cấu tạo  ($Z = O, NH, S$) thì furan, pirole và thiophen phải có tính chất điển hình của dien liên hợp và tính chất của ete, amin bậc hai và thioete. Thực tế các hợp chất trên có biểu hiện tính chất của dien liên hợp nhưng lại không biểu hiện những tính điển hình của ete (không bị phân cắt bởi axit đặc mà bị polime hoá trong điều kiện đó), của amin bậc hai (tính bazơ rất yếu, K_b của pirole = $2,5 \cdot 10^{-14}$), của thioete (không bị oxi hoá thành sunfoxit như thioete thường). Mặt khác, các hợp chất dị vòng này tham gia phản ứng thế electrophin rất thuận lợi (vốn là phản ứng điển hình của các hydrocacbon thơm).

b) Về mặt năng lượng, người ta thấy rằng nội năng của furan, pirole và thiophen đo được bằng phương pháp thiêu nhiệt nhỏ hơn nội năng của oxa-, aza- và thiaxiclo-penta-2,4-dien lần lượt là 22, 24 và 28 kcal/mol theo cách tính năng lượng các liên kết. Hiệu số năng lượng ấy chính là năng lượng ổn định hay năng lượng thơm.

c) Về mặt kích thước, nhờ nhiễu xạ tia X người ta đo được :

– Độ dài các liên kết C-C trong các dị vòng trên nằm trong khoảng từ 135 đến 144 pm, đều dài hơn liên kết đôi C=C (134 pm) và đều ngắn hơn liên kết đơn C-C (154 pm).

– Độ dài các liên kết C-Z (Z : các dị tố) trong các dị vòng trên đều ngắn hơn độ dài các liên kết C-Z tương ứng trong các hợp chất mạch hở. *Thí dụ* : Độ dài liên kết C-N

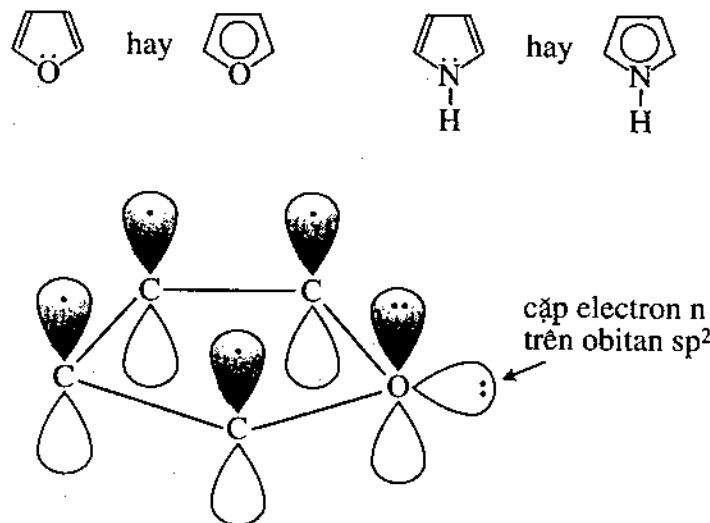
trong pirole (142 pm) nhỏ hơn độ dài liên kết C-N trong amin (147 pm). Độ dài liên kết C-O trong furan (141 pm) nhỏ hơn độ dài liên kết C-O trong ete (143 pm). Độ dài liên kết C-S trong thiophen (174 pm) nhỏ hơn độ dài liên kết C-S trong thioete (182 pm).

- Các góc hoá trị trong các dị vòng furan, pirole và thiophen dao động trong khoảng từ 91° đến 113° , gần với các góc hoá trị của xiclopentadien (từ 101° đến 110°).

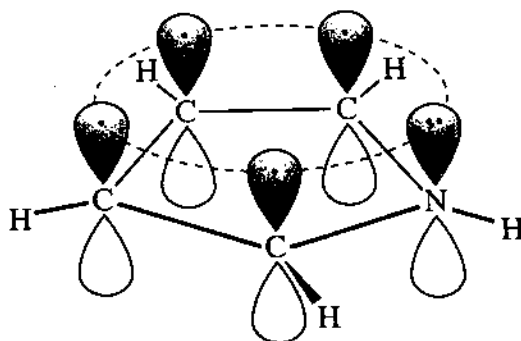
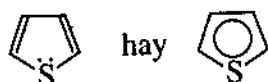
Tất cả các dữ kiện trên cho thấy các dị vòng furan, pirole và thiophen có cấu trúc đặc biệt của hợp chất thơm.

2. Cấu trúc phân tử

Các hợp chất dị vòng furan, pirole, thiophen có cấu trúc vòng 5 cạnh phẳng, các nguyên tử cacbon và dị tố đều ở trạng thái lai hoá sp^2 . Mỗi nguyên tử cacbon của vòng có một liên kết sp^2-s với hidro và hai liên kết sp^2-sp^2 với hai nguyên tử bên cạnh. Mỗi dị tố có hai liên kết sp^2-sp^2 với hai nguyên tử cacbon bên cạnh và một obitan sp^2 chứa hai electron không liên kết (với oxi và lưu huỳnh) hoặc một liên kết sp^2-s với hidro (liên kết N-H). Mỗi nguyên tử cacbon còn có một obitan p chứa một electron và mỗi dị tố còn có hai electron trên obitan p. Năm obitan này xen phủ với nhau tạo nên obitan phân tử các electron p như hai đám mây electron nằm ở phía trên và phía dưới mặt phẳng vòng. Obitan phân tử này là hệ liên hợp khép kín có 6 electron, thoả mãn quy tắc Hucken (Hückel) $4n+2$ (xem hình XIV.1 và XIV.2). Như vậy, furan, pirole và thiophen là các hợp chất thơm, thuộc loại dị vòng thơm 5 cạnh. Công thức cấu tạo của chúng có thể viết :



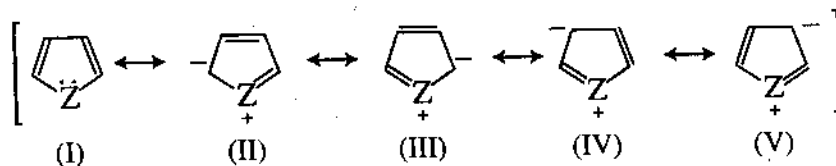
Hình XIV.1. Cấu trúc obitan của furan



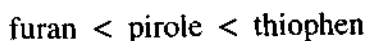
Hình XIV.2. Cấu trúc obitan của pirole

IV. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Là các hợp chất thơm nên furan, pirole và thiophen biểu hiện trước hết là tính thơm. Tính thơm được biểu hiện ở năng lượng ổn định (năng lượng thơm). Năng lượng ổn định phụ thuộc vào sự ổn định của các cấu trúc cộng hưởng sau :



Các cấu trúc cộng hưởng này mô tả sự mất định cư của cặp electron ở dị tố, trong đó các cấu trúc II và III ổn định hơn các cấu trúc IV và V vì hai điện tích trái dấu ở gần nhau. Sự mất định cư của cặp electron ở dị tố phụ thuộc vào độ âm điện của dị tố. Độ âm điện của các dị tố thay đổi như sau : $O > N > S$, vì vậy chúng đóng góp vào sự ổn định của các cấu trúc từ II đến V của các dị vòng, sự đóng góp đó thay đổi theo dãy :



Chính vì thế, năng lượng ổn định của furan < pirole < thiophen :

| | | |
|----------|-------|----------------|
| 22 | 24 | 28 (kcal/mol) |
| hay 92,4 | 109,2 | 130,2 (kJ/mol) |

và độ thơm của chúng được xếp như sau : furan < pirole < thiophen.

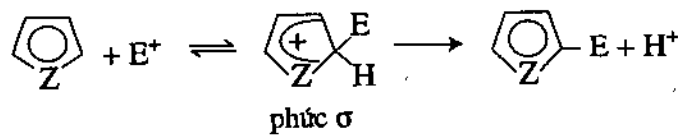
Tính thơm của furan, pirole, thiophen biểu hiện ở chỗ chúng tham gia phản ứng thế electrophin rất dễ, tương đương với phenol và anilin. Bên cạnh đó, furan và pirole còn tham gia phản ứng cộng và khử.

Là hợp chất dị vòng nên furan, pirole, thiophen còn thể hiện một số tính chất khác nhau như tính axit – bazơ, thay thế dị tố, ...

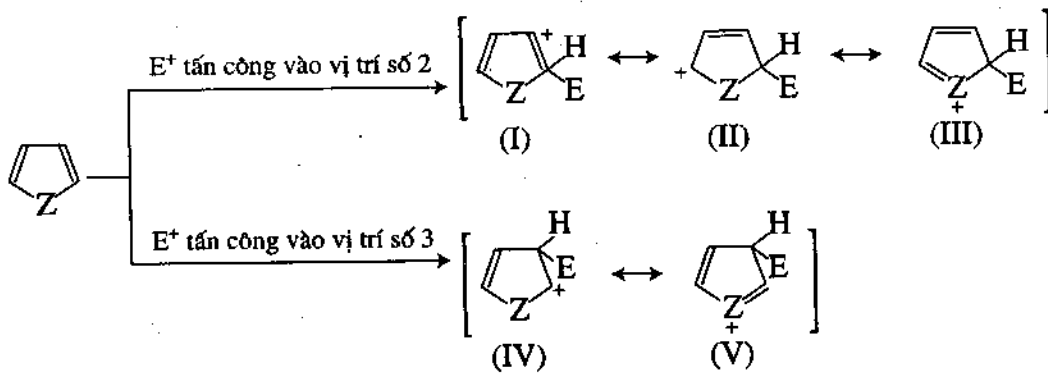
1. Phản ứng thế electrophin, S_E

Furan, pirole và thiophen nhạy cảm với các tác nhân electrophin hơn benzen, vì mật độ electron trên các nguyên tử cacbon của các dị vòng này lớn hơn trên các nguyên tử cacbon của vòng benzen. Khả năng thế electrophin giảm dần từ furan đến pirole rồi thiophen. *Thí dụ*, khi nitro hoá các hợp chất dị vòng trên bằng axetyl nitrat (CH₃COONO₂ – một anhidrit hỗn tạp) phải tiến hành ở nhiệt độ khác nhau từ thấp đến cao. Tương tự như vậy với phản ứng sunfo hoá bằng piridin sunfotrioxit (xem các sơ đồ phản ứng XIV.1, XIV.2 và XIV.5).

Phản ứng thế electrophin vào furan, pirole, thiophen ưu tiên ở vị trí số 2 (α), cơ chế phản ứng tương tự cơ chế thế vào vòng benzen :



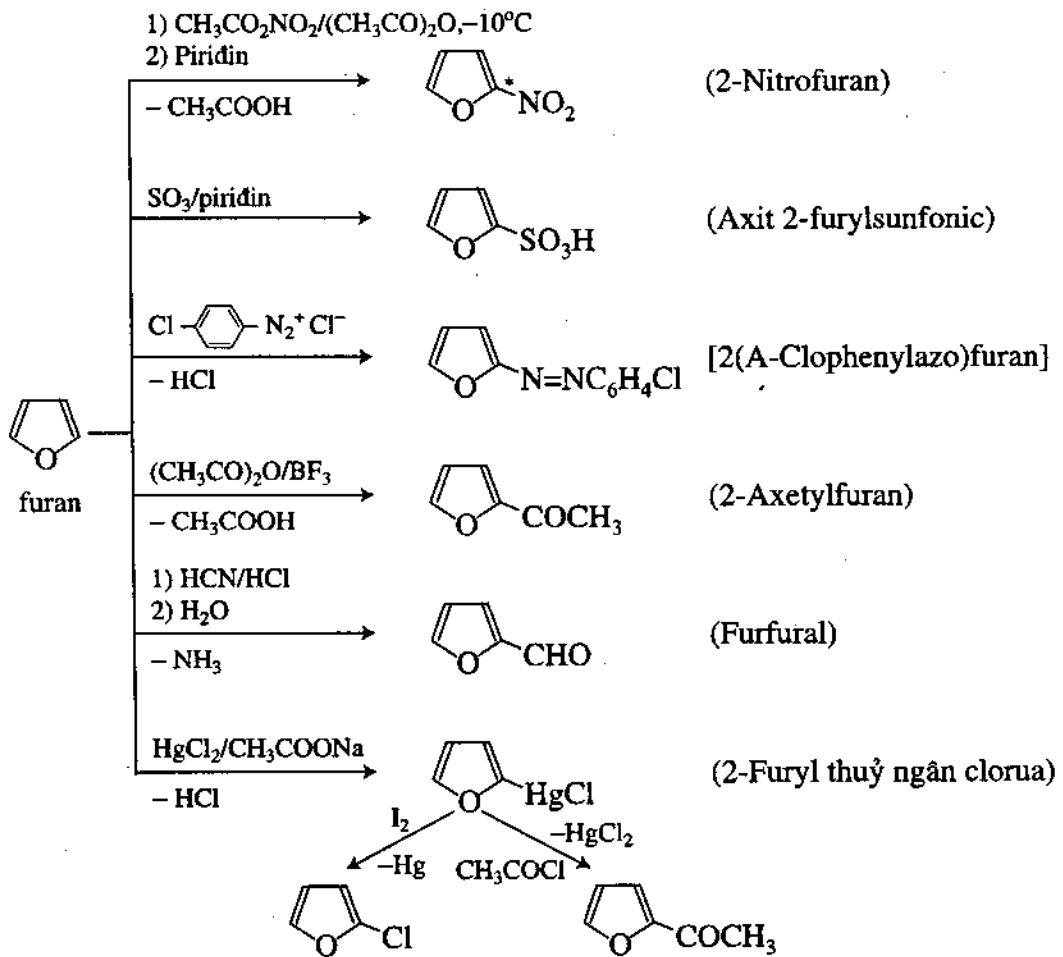
Giải thích hướng ưu tiên thế theo thuyết cộng hưởng như sau :



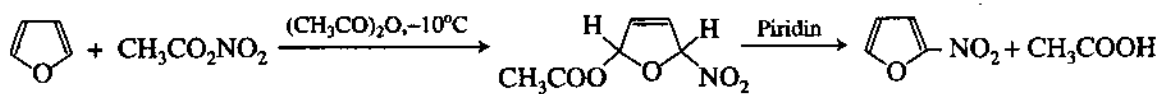
Sự tấn công vào vị trí số 2 cho hai công thức giới hạn II và III tương tự như hai công thức giới hạn IV và V của sự tấn công vào vị trí số 3, ngoài ra còn thêm công thức giới hạn I rất ổn định. Các công thức giới hạn I, II, III biểu diễn sự giải tỏa điện tích rộng rãi hơn khi E⁺ tấn công vào vị trí số 2 so với vào vị trí số 3.

Sau đây là các sơ đồ phản ứng XIV.1, XIV.2 và XIV.3 biểu diễn một số phản ứng thế electrophin tiêu biểu của furan, pirole và thiophen.

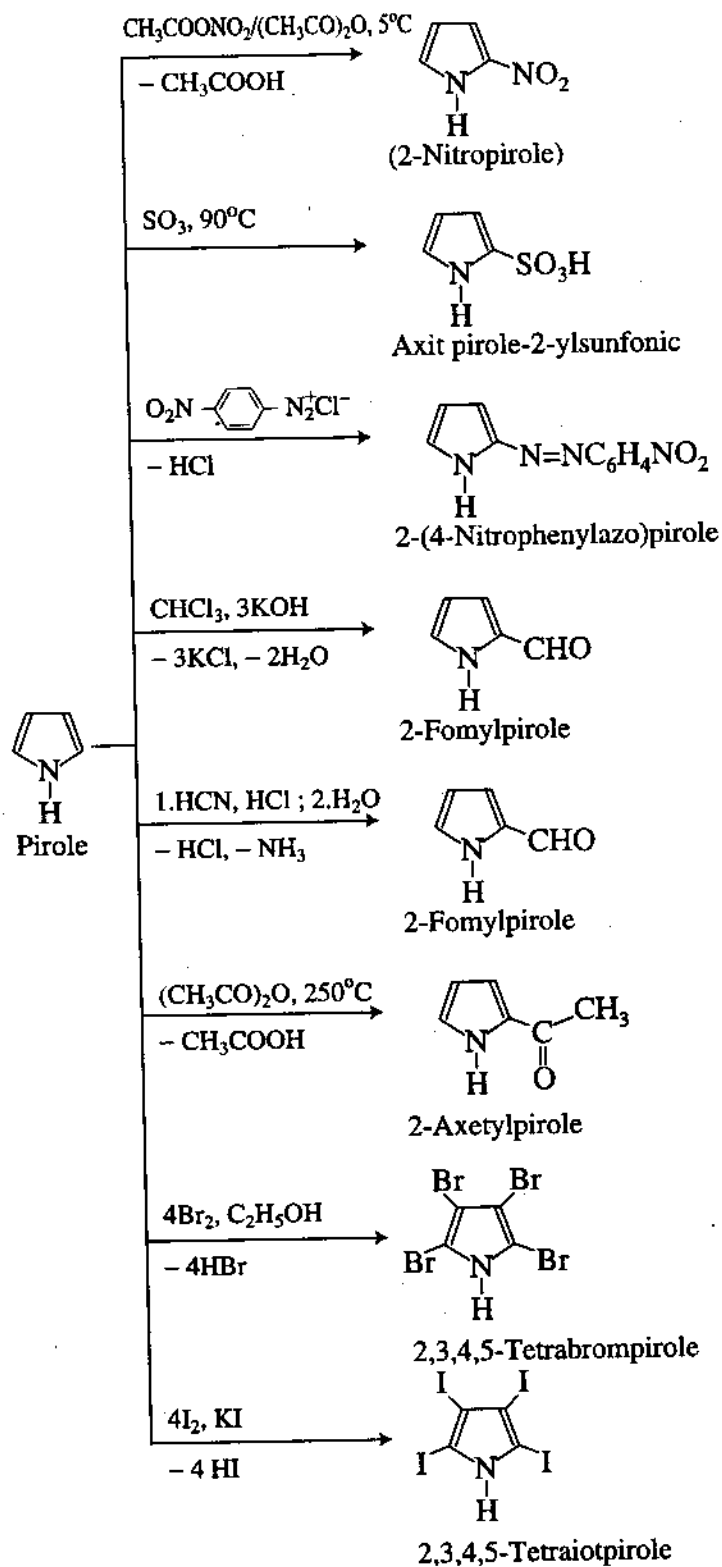
Sơ đồ XIV.1. Một số phản ứng thế electrophin của furan.



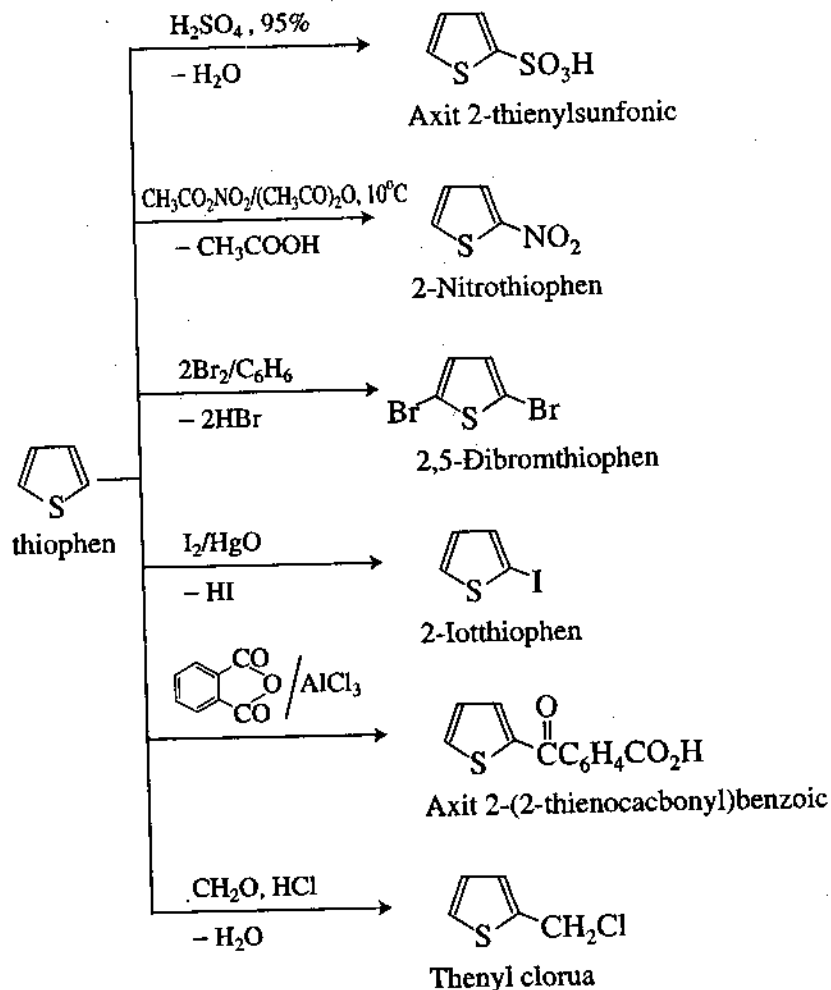
* Thực chất đây là phản ứng cộng - tách :



Sơ đồ XIV.2. Một số phản ứng thế electrophin của pirole



Sơ đồ XIV.3. Một số phản ứng thế electrophin của thiophen

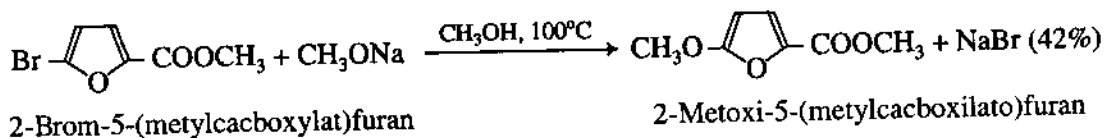


Trong các phản ứng thế electrophin trên, đáng chú ý là phản ứng nitro hoá và sunfo hoá không dùng các tác nhân thông thường như với benzen (HNO_3 đậm đặc và $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$) vì độ axit cao của môi trường sẽ phá vỡ hệ thống liên hợp vòng thơm và nhựa hoá chúng, đặc biệt ở furan và pirole (xem phần tính axit - bazơ).

2. Phản ứng thế nucleophin, S_N và phản ứng thế gốc, S_R

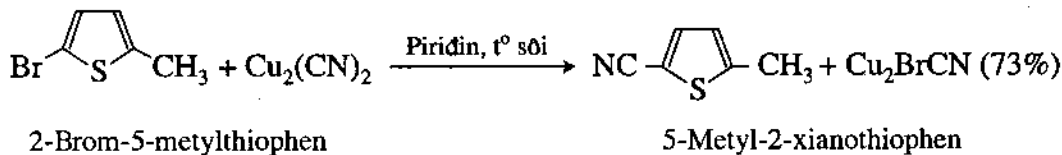
a) Phản ứng thế nucleophin, S_N

Các dẫn xuất halogen của furan có nhóm thế hút electron mạnh, như $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$ có thể tham gia phản ứng thế nucleophin. *Thí dụ* :



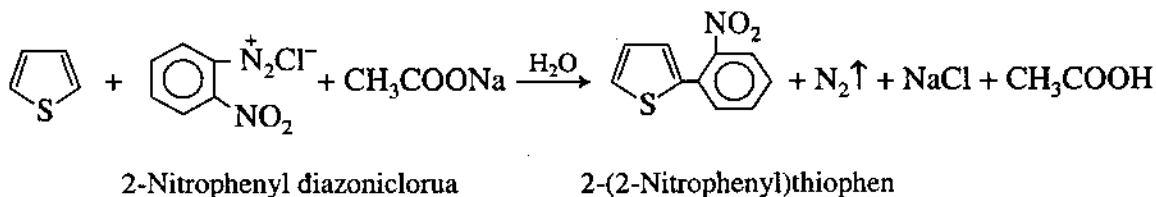
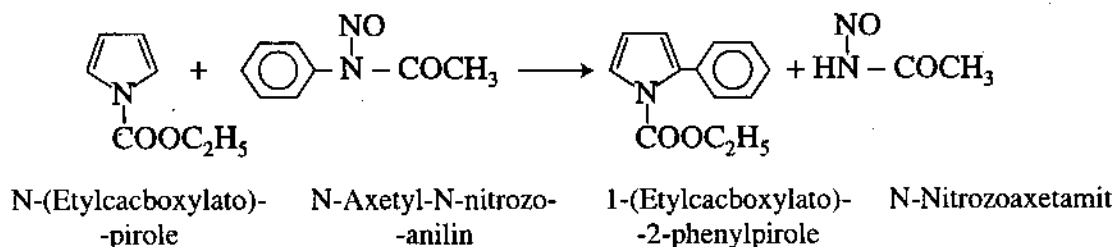
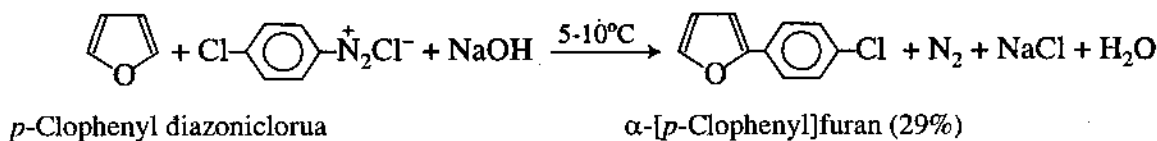
822-822
V. 822
822-822

Các dẫn xuất halogen của thiophen không có nhóm thế hút electron vẫn có thể tham gia phản ứng thế nucleophin. *Thí dụ :*



b) Phản ứng thế gốc, S_R

Phản ứng thế gốc thường xảy ra ở vị trí α. *Thí dụ :*

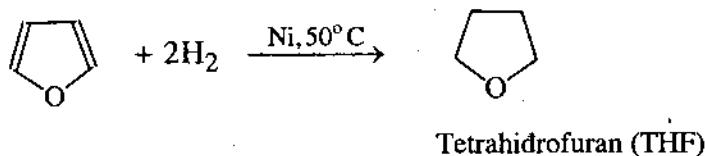


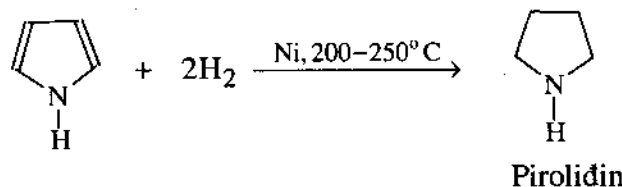
3. Phản ứng cộng

Furan, pirole và thiophen có khả năng tham gia phản ứng cộng khác nhau, nhưng nhìn chung đều dễ hơn benzen. Có ba hướng cộng vào các hợp chất dị vòng thơm này là : cộng vào liên kết đôi, cộng mở vòng và cộng đóng vòng kiểu Đinxơ-Andơ.

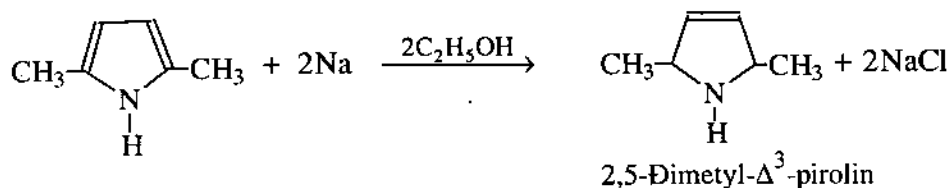
a) Cộng vào liên kết đôi

Furan và pirole có thể cộng hidro trên xúc tác dị thể (Ni chẳng hạn) tạo ra các hợp chất dị vòng no tương ứng :



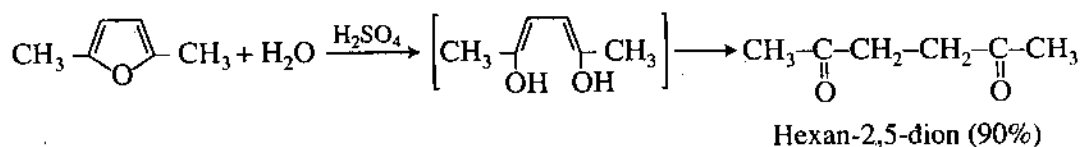


Phản ứng của thiophen với hidro trên xúc tác di thể không thực hiện được vì thiophen đầu độc xúc tác kim loại. Furan, pirole và thiophen cũng có thể phản ứng với hidro mới sinh tạo ra các hợp chất dị vòng không no tương ứng. *Thí dụ :*

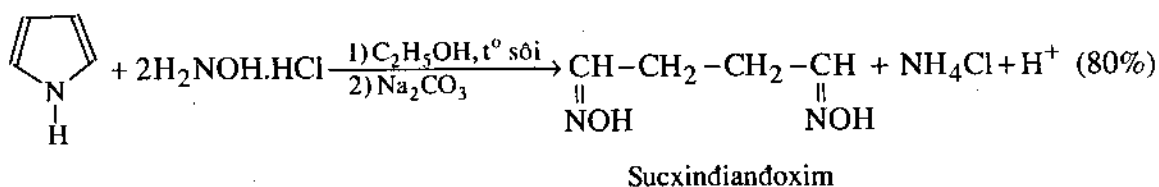


b) Cộng mở vòng

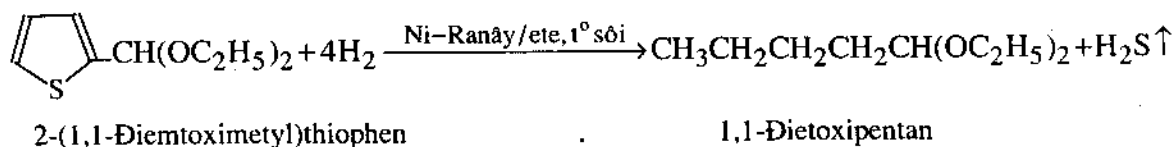
Phản ứng cộng nước mở vòng đặc trưng cho furan :



Pirole khó cộng mở vòng hơn, nhưng khi phản ứng với hidroxylamin clohidrat thì bị chuyển hoá :

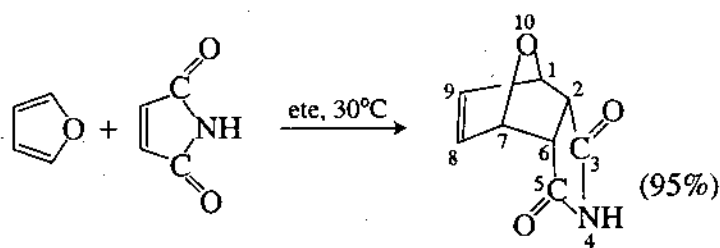


Thiophen bền vững hơn furan và pirole trong phản ứng mở vòng. Tuy nhiên, khi đun sôi thiophen với hidro có Ni-Ranây (Raney) làm xúc tác thì không có phản ứng hidro hoá mà là phản ứng hidro phân kèm theo sự desulfua hoá :



c) Phản ứng cộng đóng vòng

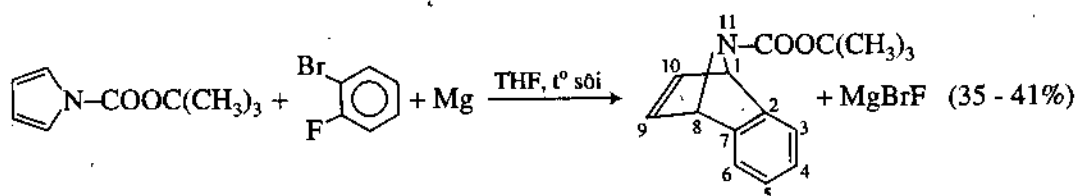
Furan tham gia phản ứng cộng hợp đóng vòng Đinơ-Ande (Diels-Alder) : đó là kiểu cộng 1,4 vào dien theo quy tắc chống chất cực đại các liên kết π (hay quy tắc cộng endô), *thí dụ :*



Maleimit

10-Oxa-4-azatrixiclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-8-en-3,5-dion

Pirole tham gia phản ứng với dienophin như trên rất khó khăn, nhưng pirole N-thế lại cho phản ứng tương tự với 1-brom-2-flobenzen (với dehidrobenzen hay aryn).



N-(*tert*-Butoxicacbonyl)pirole

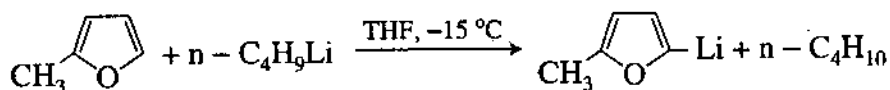
11-*tert*-Butoxicacbonyl)-11-azatrixiclo-[6.2.1.0^{2,7}]undeca-2(7),3,5,9-tetraen

Thiophen không tham gia vào phản ứng cộng hợp với dienophin như trên.

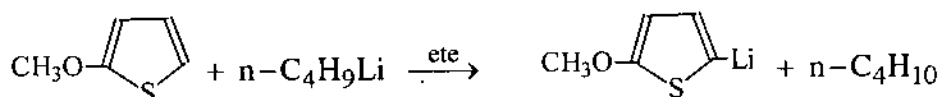
4. Tính axit - bazơ

a) Tính axit

Furan và thiophen thể hiện tính axit rất yếu, chỉ có thể tác dụng với bazơ cực mạnh như hợp chất cơ - kiềm. Chẳng hạn, khi furan và thiophen phản ứng với n-butyl liti cho ta 2-furyl liti và 2-thienyl liti :

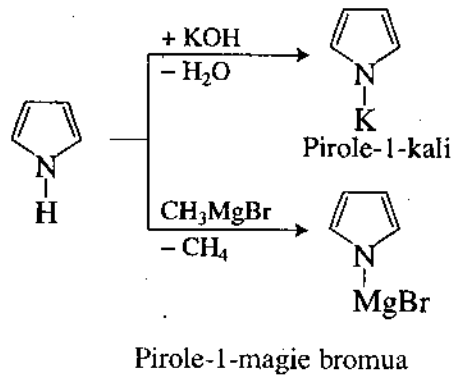


5-Metyl-2-furyl liti



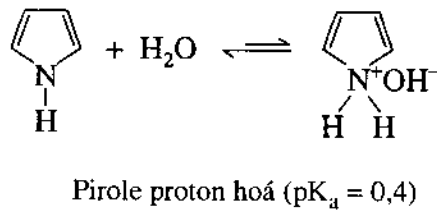
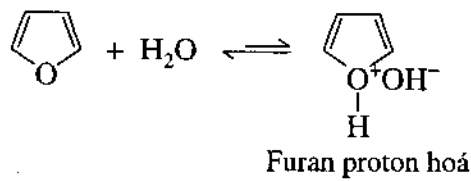
5-Metoxi-2-thienyl liti

Pirole có tính axit rõ rệt hơn furan và thiophen nhưng vẫn yếu. Pirole ($K_a = 10^{-15}$) là axit mạnh hơn nước ($K_a = 10^{-16}$), NH_3 ($K_a = 10^{-35}$) và amin. Vì vậy, pirole có thể phản ứng với KOH và hợp chất cơ-magie :

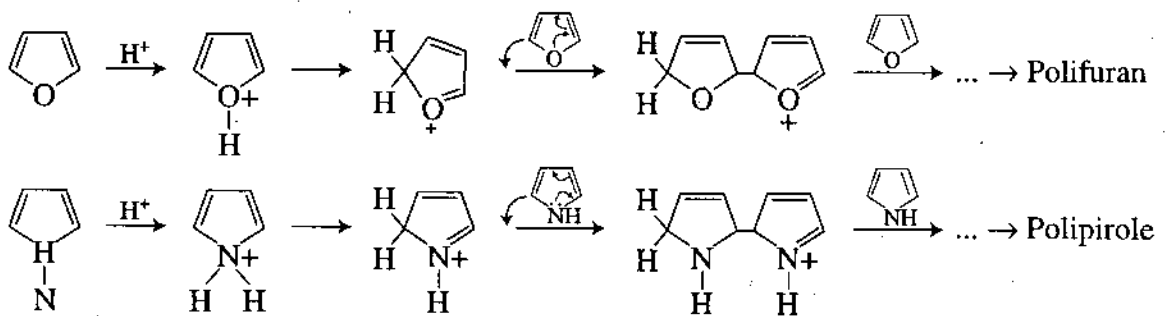


b) Tính bazơ

Tính bazơ của furan và pyrrole ($K_b = 10^{-14}$) rất yếu. Trong nước, chúng tạo ra các ion oni kém ổn định so với dạng phân tử.



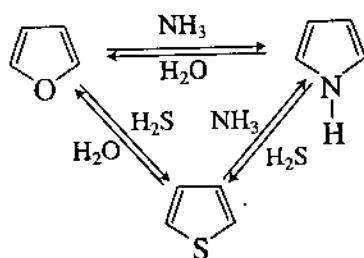
Khi tác dụng với axit vô cơ mạnh, chúng sẽ bị polime hoá :



Thiophen không có tính bazơ.

5. Phản ứng chuyển hoá giữa các dị tố theo Iurep (Юрьев - Iurev)

Phản ứng chuyển hoá giữa các dị tố của các dị vòng thơm 5 cạnh xảy ra khi có xúc tác Al_2O_3 ở $300^\circ C$:



V. GIỚI THIỆU MỘT SỐ HỢP CHẤT THIÊN NHIÊN PHỨC TẠP CHỨA VÒNG PIROLE

1. Porphin

Hemoglobin (hồng cầu của máu) và chlorophin (chất diệp lục của cây xanh) có thành phần cơ bản là porphin. Porphin là bộ khung gồm 4 vòng pirole liên kết với nhau bởi các cầu nối metin thành vòng 16 cạnh với 18 electron p có cấu tạo phẳng và có tính thơm.

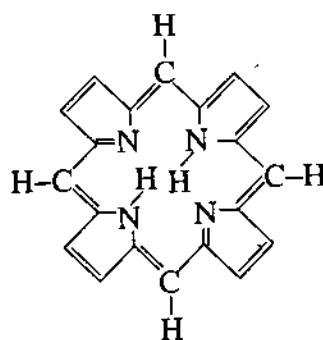
Porphin chứa các nhóm thế khác nhau gọi là porphirin.

a) Hemoglobin

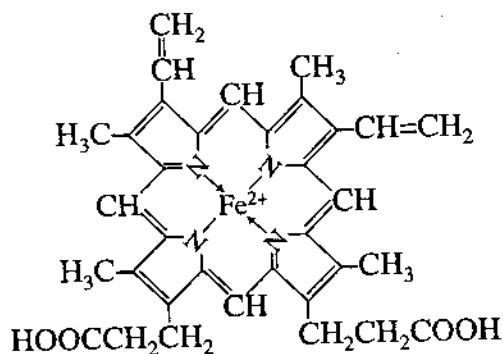
Hemoglobin là một protein phức tạp thuộc loại cromoprotein (protein mang màu). Thành phần của hemoglobin gồm 4 heme (chiếm 4% khối lượng) và globin (chiếm 96% khối lượng phân tử hemoglobin). Mỗi heme là một phức chất của ion Fe^{2+} với vòng porphirin. Hemoglobin làm nhiệm vụ chuyên chở oxi từ phổi đến tế bào và chuyên chở khí thải (CO_2 chẳng hạn) từ tế bào về phổi để thải ra ngoài nhờ tạo liên kết phối trí của các khí này với ion Fe^{2+} .

b) Chlorophin

Chlorophin là phức của một loại porphirin với ion Mg^{2+} . Đó là chất diệp lục, đóng vai trò quan trọng trong quá trình quang hoá của cây xanh.

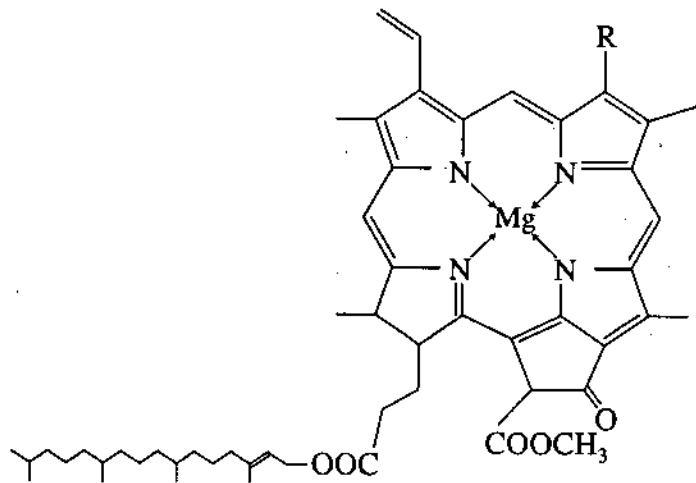


Porphin



Heme

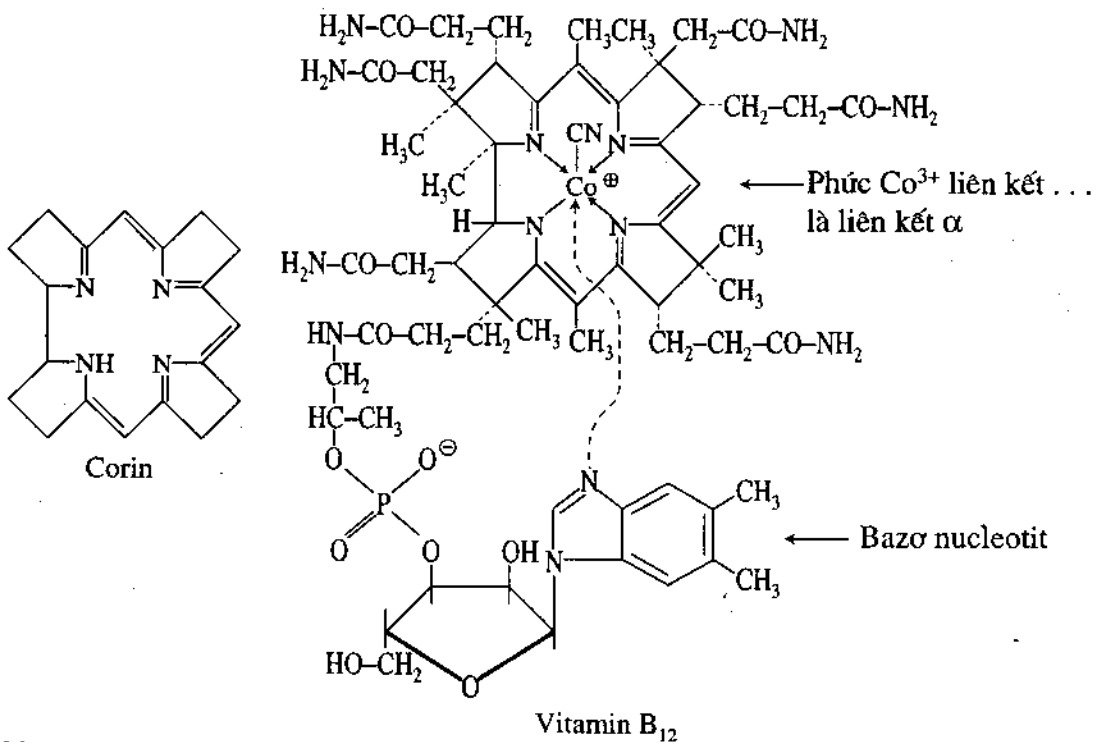
Clorophin có công thức cấu tạo thu gọn như sau :



2. Corin và vitamin B₁₂

Corin là dị vòng 15 cạnh hợp bởi 4 vòng pirolin và pirolidin nối với nhau bởi 3 cầu metin (kém porphin 1 cầu metin), là thành phần cơ bản của vitamin B₁₂.

Vitamin B₁₂ gồm hai phần cơ bản : phần phức Co³⁺ với vòng corin thế và phần bazơ nucleotit. Trong phức Co³⁺ còn có nhóm CN⁻, vì vậy vitamin B₁₂ còn được gọi tắt là xianocoban amin. Vitamin B₁₂ có màu hồng.

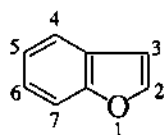


Vitamin B₁₂ có trong gan, thịt, sữa động vật và một số nấm, vi khuẩn, có vai trò quan trọng trong quá trình trao đổi chất, đặc biệt là quá trình sinh tổng hợp axit nucleic trong cơ thể người và động vật.

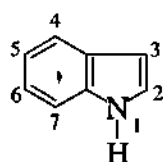
Vitamin B₁₂ được sản xuất bằng cách tổng hợp hoặc lên men. Cấu trúc phân tử của vitamin B₁₂ có tính đặc thù lập thể. Hoạt tính sinh học của vitamin B₁₂ phụ thuộc chặt chẽ vào cấu hình của phân tử.

§4. HỢP CHẤT DỊ VÒNG THƠM 5 CẠNH 1 DỊ TỔ NGỪNG TỤ

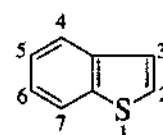
Dị vòng thơm 5 cạnh 1 dị tố ngưng tụ bao gồm loại benzo và dibenzo dị vòng tương ứng.



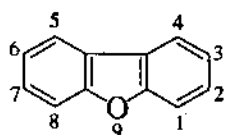
Benzofuran



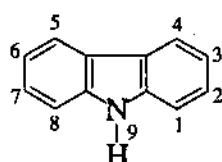
Benzopirole (Indole)



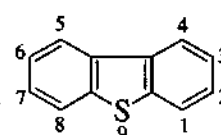
Benzothiophen



Đibenzofuran



Đibenzopirole
(Cacbazole)



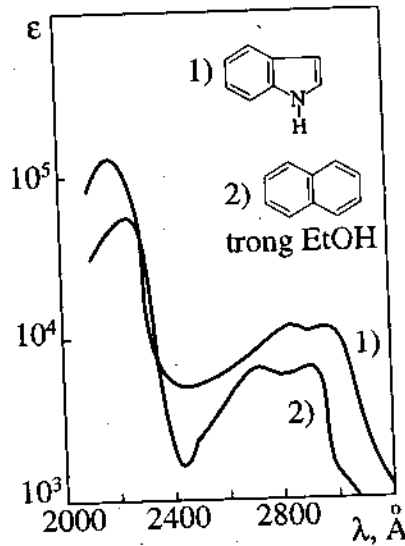
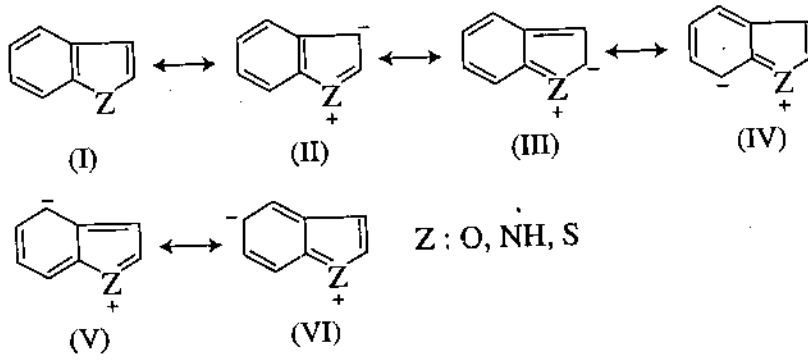
Đibenzothiophen

Quan trọng là loại benzofuran, benzopirole và benzothiophen (benzo-ole).

I. CẤU TRÚC PHÂN TỬ

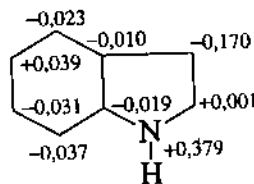
Benzofuran, benzopirole và benzothiophen có cấu trúc rất giống naphtalen : hệ hai vòng ngưng tụ phẳng, 10 π (thỏa mãn nguyên tắc Hucken) nên có cấu trúc của hợp chất thơm. Hình phổ tử ngoại của indole và naphtalen rất giống nhau. Điều đó phản ánh sự giống nhau về cấu trúc electron của chúng (xem hình XIV.3).

Các hợp chất dị vòng ngưng tụ benzo này có các cấu trúc cộng hưởng như sau :



Hình XIV.3

Trong số đó, cấu trúc I và II ổn định hơn vì còn cấu trúc nguyên vẹn của vòng benzen đối với benzopyrrole và benzothiophen. Còn đối với benzofuran thì sự đóng góp của cặp electron p trên oxi vào cấu trúc cộng hưởng chung của vòng bị hạn chế bởi độ âm điện của nguyên tử oxi nổi trội hơn nitơ và lưu huỳnh, nên mật độ electron ở vùng nguyên tử oxi trội hơn, làm cho cấu trúc III ổn định hơn. Điều này đã giải thích tính nucleophin (hay tính bị tấn công electrophin) của benzopyrrole và benzothiophen ưu tiên ở vị trí 3, còn của furan ở vị trí 2. Riêng benzopyrrole còn được xem xét thêm về mật độ electron π khác nhau trên các vị trí của vòng (theo tính toán MO) nên điện tích khác nhau. Qua đó ta thấy mật độ electron ở vị trí 3 là nổi trội hơn, nên tính bị tấn công electrophin nổi trội hơn.



II. TÍNH CHẤT

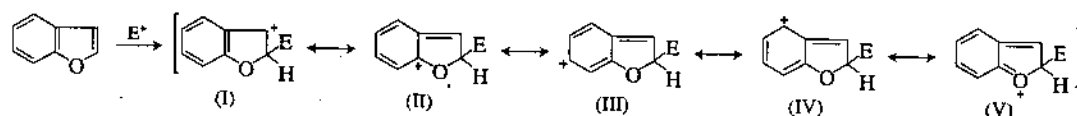
Benzofuran là chất lỏng ($t_s = 174^\circ\text{C}$), benzopirole là chất rắn ($t_{nc} = 53^\circ\text{C}$, $t_s = 235^\circ\text{C}$), benzothiophen là chất rắn nhưng dễ nóng chảy ($t_{nc} = 32^\circ\text{C}$, $t_s = 221^\circ\text{C}$).

Về mặt hoá học, benzofuran, benzopirole và benzothiophen có khả năng phản ứng thấp hơn các chất đơn dị vòng tương ứng. Phản ứng tiêu biểu của chúng là phản ứng thế electrophin, bên cạnh đó là phản ứng axit, còn phản ứng bazơ hầu như không có.

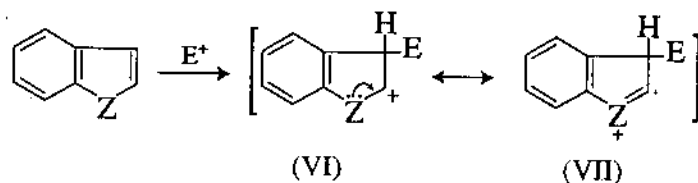
1. Phản ứng thế electrophin, $S_E(\text{Ar})$

Về mặt cấu trúc cơ bản, khả năng thế electrophin vào vị trí số 2 của benzofuran và vào vị trí số 3 của benzopirole cũng như benzothiophen chiếm ưu thế.

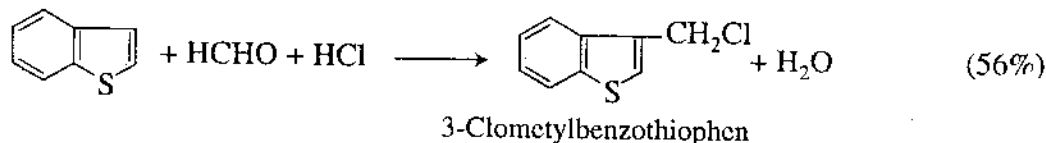
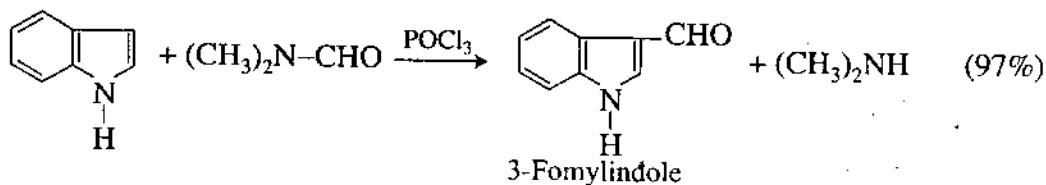
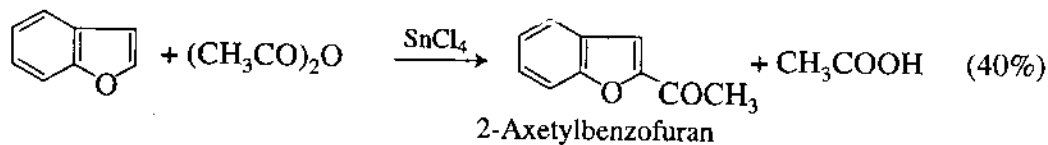
Về mặt cơ chế phản ứng, sự thế electrophin vào vị trí số 2 của benzofuran cho phức σ ổn định hơn do có sự liên hợp của vòng benzen :



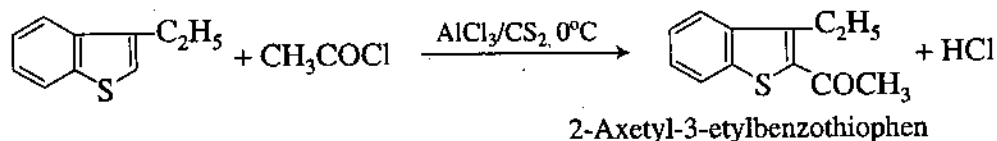
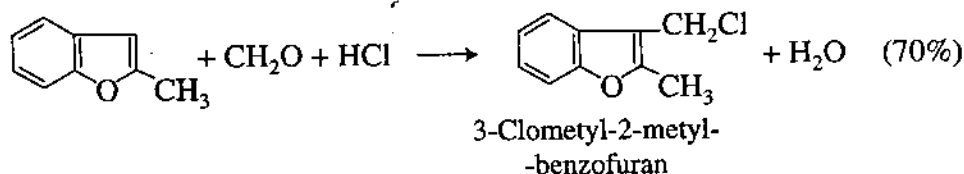
Ngược lại, sự thế electrophin vào vị trí số 3 của benzopirole và thiophen cho phức σ ổn định hơn, khi sự liên hợp của vòng benzen bị cản trở thì vai trò của cặp electron chưa liên kết trên nguyên tử nitơ và lưu huỳnh là quyết định vì độ âm điện của chúng yếu hơn nguyên tử oxi.



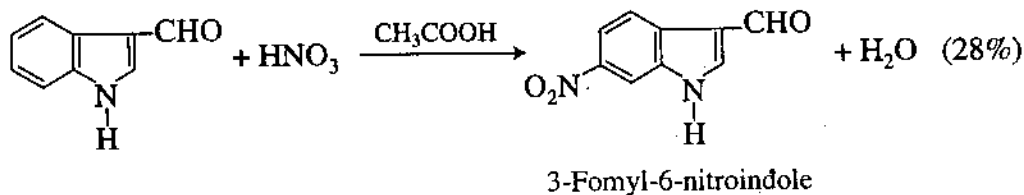
Thí dụ :



Khi vị trí có khả năng phản ứng cao nhất bị chiếm bởi các nhóm thế đẩy electron thì phản ứng sẽ xảy ra ở vị trí bên cạnh của dị vòng. *Thí dụ :*

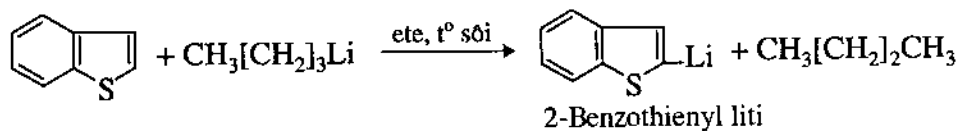
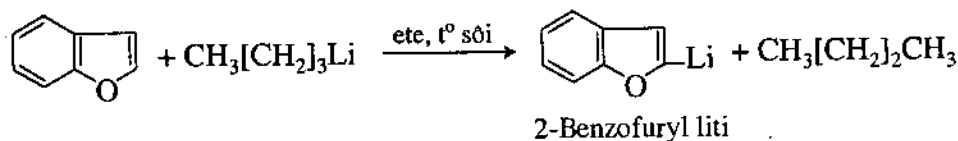


Khi có nhóm thế hút electron ở phần dị vòng sẽ làm giảm hoạt tính ở nhân dị vòng và sự thế electrophin sẽ xảy ra ở nhân benzen của phân tử. *Thí dụ :*

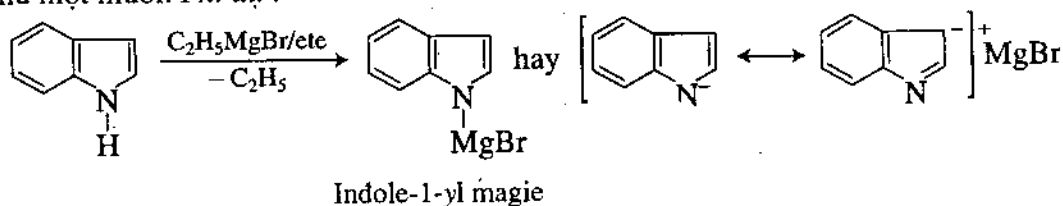


2. Tính axit

Tương tự các hợp chất đơn dị vòng, benzofuran và benzothiophen có thể tác dụng với bazơ mạnh như n-butyl liti cho sản phẩm 2-benzofuryl liti tương ứng :



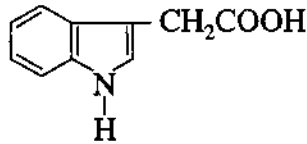
Benzopirole biểu hiện tính axit mạnh hơn benzofuran và benzothiophen, có thể tác dụng với kali hoặc natri ở nhiệt độ cao, với KOH hoặc NaOH, với hợp chất cơ-liti hoặc cơ-magie thành dẫn xuất N-kim loại tương ứng, đa số chúng tồn tại dưới dạng cấu tạo ion như một muối. *Thí dụ :*



III. MỘT SỐ HỢP CHẤT THIÊN NHIÊN CHỨA DỊ VÒNG INDOLE

1. Heteroauxin

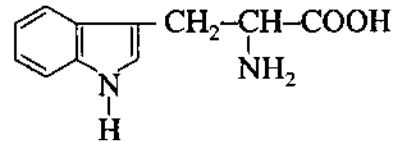
Heteroauxin có tên khoa học là axit indol-3-ylaxetic, là chất kết tinh hình lá, tan trong cồn, ete, axeton, nóng chảy ở 170°C . Heteroauxin là một kích thích tố thực vật, có trong hầu hết các thực vật bậc cao.



Heteroauxin

2. Triptophan

Triptophan là tên riêng của axit 2-amino-3-(indol-3-yl)propanoic, là chất kết tinh hình lá, hình thoi hay hình lục giác, không màu, nóng chảy ở 289°C kèm sự phân huỷ, tan trong nước nóng.

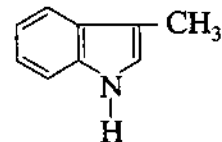


Triptophan

Triptophan là axit amin (α -amino axit) không thể thay thế trong cơ thể người và động vật, cần phải thu nhận nó từ thức ăn.

3. Scatole

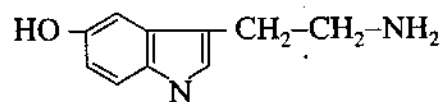
Scatole có tên khoa học là 3-metylindole, là chất kết tinh không màu, nóng chảy ở 95°C , sôi ở 265°C , tan trong nước và cồn, có mùi thối. Scatole có trong nhựa than đá, cây mục nát và xác động vật thối rữa, phân động vật do sự phân huỷ của triptophan trong protein.



Scatole

4. Serotonin

Serotonin hay enteamin, hay 5-hidroxitriptamin. Muối hidro clorua của nó là tinh thể ngậm nước, nóng chảy ở $167 - 168^{\circ}\text{C}$. Serotonin là hormon thần kinh và cơ bắp, có trong vỏ não và thành ruột. Serotonin có vai trò quan trọng trong hoạt động tâm lí và thần kinh. Nếu thay



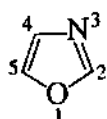
Serotonin

đổi đáng kể nồng độ của nó trong vỏ não thì sẽ gây ra sự rối loạn tâm thần.

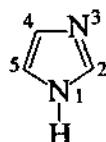
§5. HỢP CHẤT DỊ VÒNG THƠM 5 CẠNH CHỨA 2 HAY NHIỀU DỊ TỐ (CÁC AZOLE)

Azole là tên gọi chung của các dị vòng thơm 5 cạnh chứa hai hay nhiều (ba, bốn) dị tố, trong đó có ít nhất là một dị tố nitơ. Tên gọi (kèm cách đánh số) của chúng như sau :

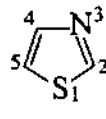
– Các 1,3-azole :



Oxazole

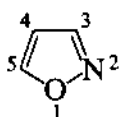


Imidazole

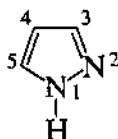


Thiazole

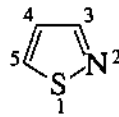
– Các 1,2-azole :



Isoxazole

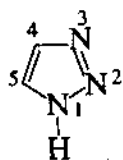


Pirazole

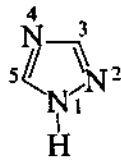


Isothiazole

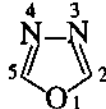
– Các azole chứa ba, bốn dị tố :



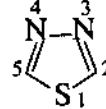
1,2,3-Triazole



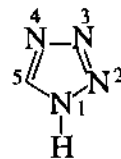
1,2,4-Triazole



1,3,4-Oxadiazole



1,3,4-Thiadiazole



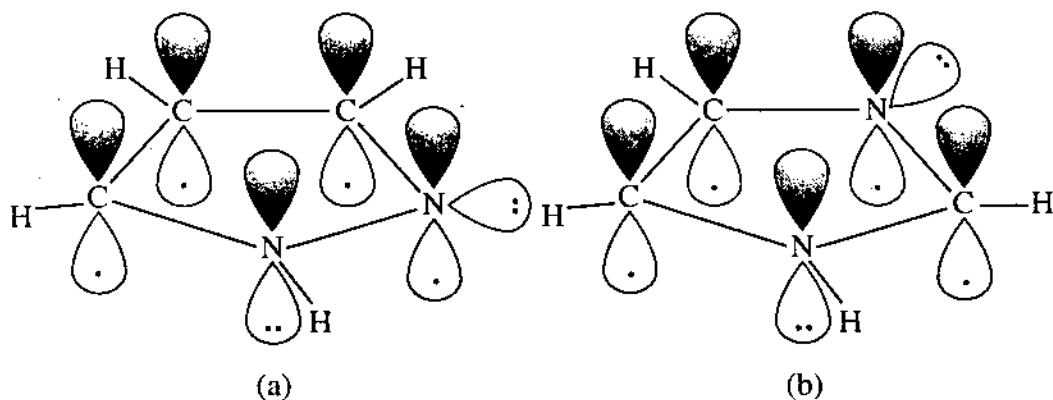
Tetrazole

Sau đây chúng ta chỉ xét 1,3- và 1,2-azole.

I. CẤU TRÚC PHÂN TỬ CỦA 1,3- VÀ 1,2-AZOLE

Nhìn chung, các azole đều bền vững hơn nhưng khả năng phản ứng lại kém hơn các dị vòng tương ứng có một dị tố. Điều đó chứng tỏ rằng cấu trúc của các azole gần giống với cấu trúc của các ole (dị vòng thơm 5 cạnh 1 dị tố) tương ứng nhưng thêm một dị tố nitơ có độ âm điện cao hơn cacbon đã làm vòng azole bền vững hơn đồng thời hoạt tính của chúng bị giảm đi.

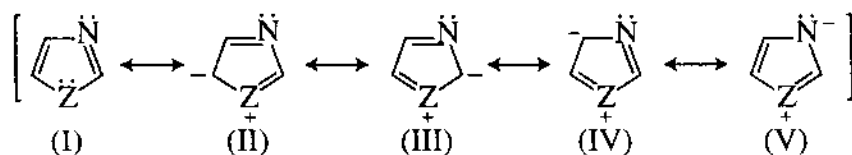
Theo thuyết orbital phân tử, các vòng azole này đều có cấu tạo phẳng, các nguyên tử cacbon và dị tử đều ở trạng thái lai hoá sp^2 . Trong vòng có 6π do mỗi nguyên tử cacbon và dị tử thứ 2 đóng góp 1π , còn dị tử thứ 1 đóng góp 2π , thoả mãn cấu tạo của hợp chất thơm (như hình XIV.4a và XIV.4b). Dị tử thứ hai còn cặp electron n trên orbital sp^2 không liên kết.



Hình XIV.4. Cấu trúc orbital của pirazole (a) và imidazole (b)

Theo thuyết cộng hưởng, cấu trúc của các azole được xem như sự cộng hưởng của các cấu trúc giới hạn.

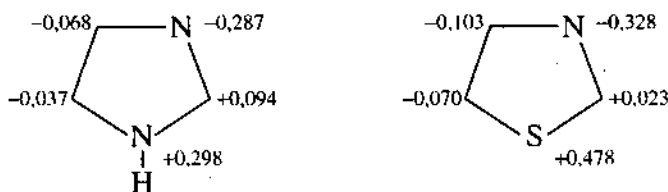
Thí dụ với 1,3-azole.



Z : O, NH, S

Các cấu trúc II, III và IV cho thấy khả năng phản ứng ở các vị trí 3, 4 và 5, tương ứng, cấu trúc V cho thấy tính chất bazơ của các vòng azole.

Theo tính toán, sự phân bố mật độ electron trong một vài phân tử 1,3-azole như sau :



Như vậy, khả năng phản ứng ở các vị trí 3, 4, 5 là rõ nét.

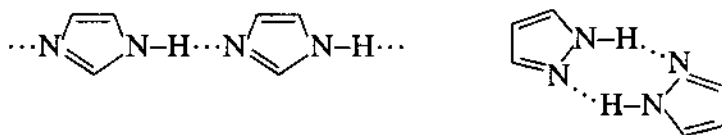
II. TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA 1,3- VÀ 1,2-AZOLE

Các O- và S-azole là chất lỏng, các N-azole là chất rắn. Các N-azole có nhiệt độ sôi cao bất thường so với các azole tương ứng khác (xem bảng XIV-5).

Bảng XIV-5. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của các azole

| Chất | Oxazole | Imidazole | Thiazole | Isoxazolê | Pirazoe | Isotiazole |
|---------------|---------|-----------|----------|-----------|---------|------------|
| t_s (°C) | 70 | 263 | 117 | 95 | 188 | 113 |
| t_{nc} (°C) | | 90 | | | 70 | |

Sở dĩ imidazole và pirazole có trạng thái rắn ở nhiệt độ thường và có nhiệt độ sôi cao bất thường so với các azole khác vì imidazole tồn tại ở dạng tập hợp khoảng 20 đơn phân tử, còn pirazole tồn tại ở dạng đime nhờ liên kết hidro :



III. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC CỦA 1,3- VÀ 1,2-AZOLE

1. Phản ứng thế electrophin (S_E)

Các azole đều có hoạt tính với các tác nhân electrophin nhưng kém hơn các hợp chất dị vòng thơm 5 cạnh 1 dị tố tương ứng một chút vì có thêm dị tố nitơ âm điện hút electron.

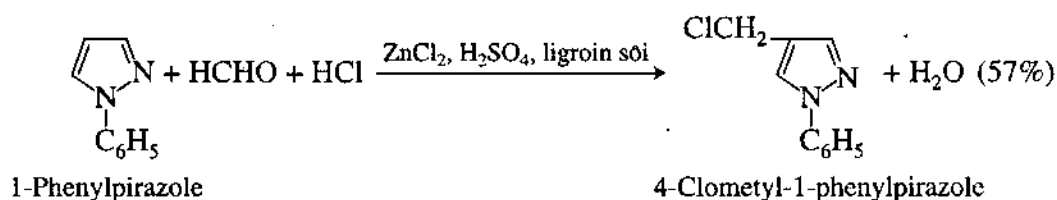
Hoạt tính của từng dãy azole thay đổi theo thứ tự sau :

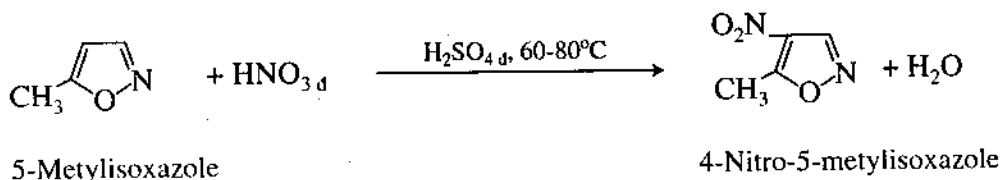
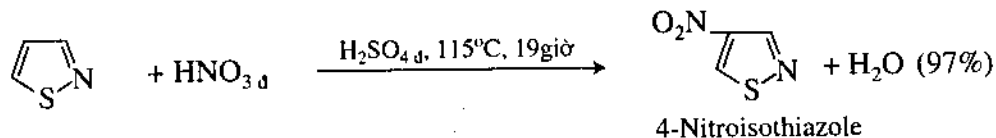
Với 1,3-azole : Imidazole > Isothiazole > Isoxazole

Với 1,2-azole : Pirazole > Isothiazole > Isoxazole

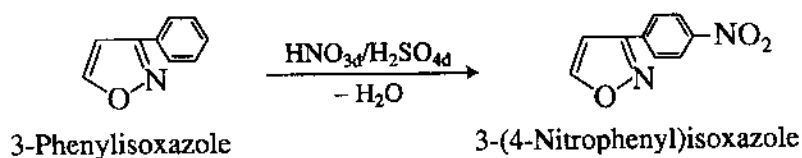
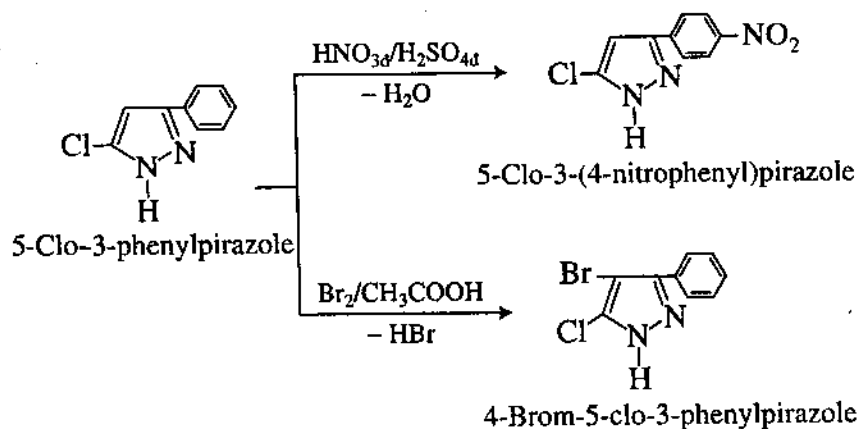
a) Phản ứng thế electrophin vào 1,2-azole xảy ra ưu tiên ở vị trí số 4.

Thí dụ :



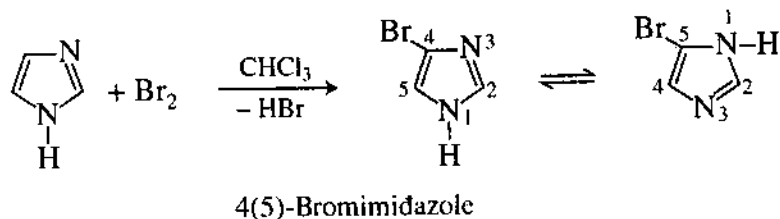


Trong trường hợp có nhóm thế phenyl ở vị trí số 3 hoặc 5, sự thế electrophin có thể xảy ra ở vòngazole hay vòng benzen tùy thuộc vào độ axit của môi trường. *Thí dụ* :



b) Các phản ứng thế electrophin vào 1,3-azole rất khác nhau về khả năng phản ứng cũng như hướng thế

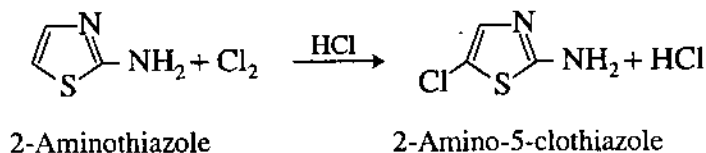
Thí dụ : phản ứng brom hoá imidazole xảy ra không cân xúc tác cho ta 4(5)-bromimidazole :



Ta phải đánh số kép 4(5) vì sản phẩm tạo ra có cân bằng proton rất nhanh (10^8 lần/giây) giữa hai nitơ và không được coi là hai sản phẩm khác nhau.

Muốn brom hoá thiazole phải có xúc tác và thường được sản phẩm thế ở vị trí số 5, còn brom hoá oxazole rất khó xảy ra.

Phản ứng clo hoá và sunfo hoá thiazole cũng đều xảy ra ở vị trí số 5. *Thí dụ :*



Cũng như pirazole, các 1,3-azole khi có chứa nhóm phenyl thì phản ứng nitro hoá thường vào vòng benzen.

Các azole còn tham gia phản ứng thế nucleophin (S_N) và thế gốc (S_R) nữa.

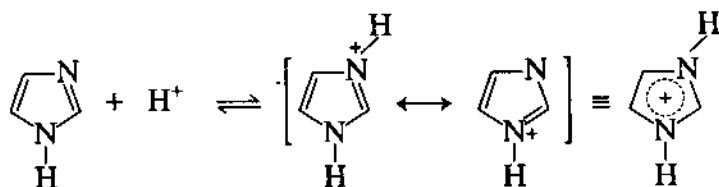
2. Tính chất axit - bazơ

a) Các azole đều có tính bazơ yếu, các pK_a của axit liên hợp của chúng đều nhỏ, trừ của imidazole (xem bảng XIV-6).

Bảng XIV-6. pK_a của các axit liên hợp của các azole

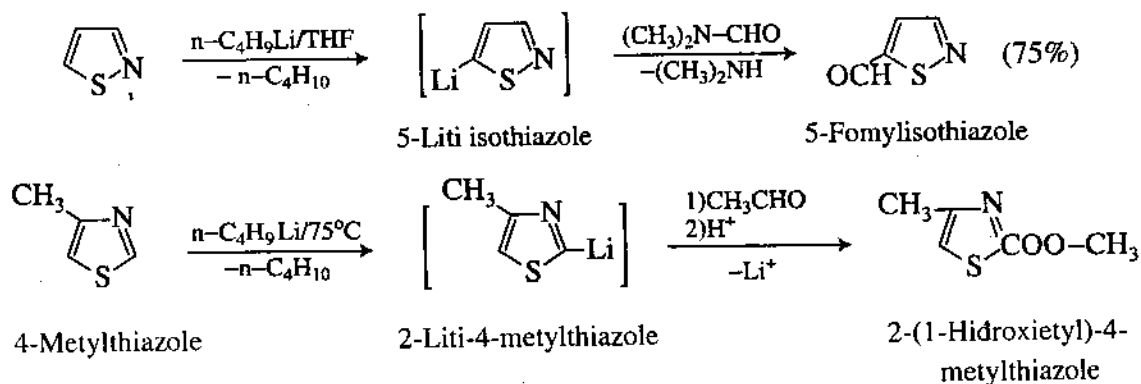
| Chất | Imidazole | Thiazole | Oxazole | Pirazole | Isoxazole | Amoniac |
|--------|-----------|----------|---------|----------|-----------|---------|
| pK_a | 7 | 2,4 | 0,8 | 2,5 | 1,3 | 9,2 |

Vì vậy, chỉ có imidazole có thể tạo muối kết tinh bền vững với nhiều axit khác nhau còn các azole khác có thể tạo muối không bền với axit mạnh. Sở dĩ imidazole có tính bazơ khác hẳn các azole khác vì cation imidazoli có tính đối xứng cao và tính ổn định cộng hưởng :



b) Tính axit của imidazole và pirazole lớn hơn pirole một chút, do ảnh hưởng hút electron của dị tố nitơ thứ hai ở trong vòng. Vì vậy, proton axit (N-H) dễ được thay thế bằng ion kim loại tạo ra muối.

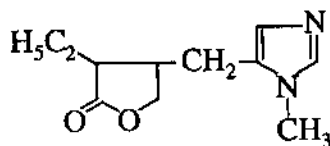
Tính axit của các azole còn biểu hiện ở phản ứng với kim loại. Khi tác dụng với hợp chất cơ-liti, các 1,2-azole cho hợp chất 5-liti, còn các 1,3-azole cho hợp chất 2-liti :



Riêng vòng isoxazole rất kém bền với các tác nhân nucleophin nên không có các phản ứng trên.

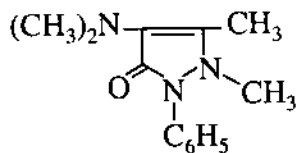
IV. GIỚI THIỆU MỘT SỐ DẪN XUẤT CỦA CÁC AZOLE DÙNG LÀM THUỐC

1. **Pilocacpin** là ankaloit chính của cây lá *mao quân* (*jaborandi*) dùng làm thuốc chữa bệnh glaucom (thiên đầu thống) tức bệnh tăng nhãn áp.



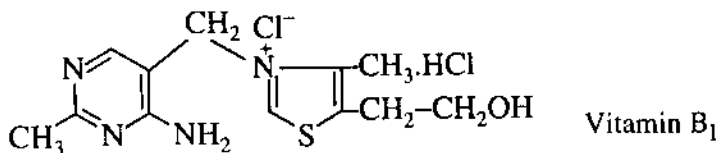
Pilocacpin chứa vòng imidazole

2. **Piramidon** chứa vòng pirazole là chất tổng hợp dùng làm thuốc giảm sốt :



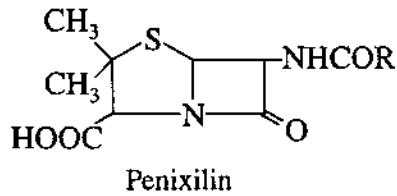
Piramidon

3. **Vitamin B₁** chứa vòng thiazole và pirimidin. Vitamin B₁ có nhiều trong *cám*, *trứng*, *men* và một số loài thực vật, để chống bệnh phù nề.

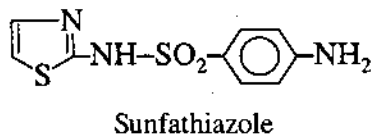


Vitamin B₁

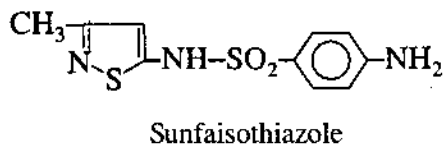
4. **Penixilin** chứa vòng thiazolidine ngưng tụ, có trong một số loài *nấm mốc*. Có 6 loại penixilin khác nhau ở gốc R. Penixilin là loại kháng sinh chống viêm nhiễm rất hiệu quả.



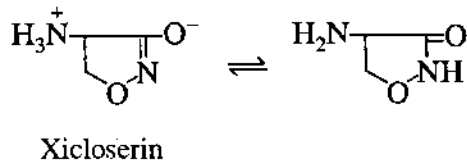
5. **Sulfathiazole** chứa vòng thiazole thuộc họ sulfamid, là loại kháng sinh chống nhiễm trùng thông dụng.



6. **Sulfaisothiazole** chứa vòng isothiazole thuộc họ anangin-sulfamid có tác dụng chống nhiễm trùng lâu dài.

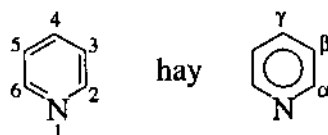


7. **Xicloserin** chứa vòng isoxazole có trong *streptomyces orchidiseus*, có tác dụng chống vi trùng lao.



§6. HỢP CHẤT DỊ VÒNG THƠM 6 CẠNH CHỨA 1 DỊ TỐ : PIRIDIN

Trong ba loại dị vòng không no chứa nitơ, oxi và lưu huỳnh chỉ có dị vòng chứa nitơ có thể có cấu tạo của hợp chất thơm. Piridin là dị vòng thơm 6 cạnh chứa một dị tố nitơ :



Piridin và nhiều dẫn xuất của nó có trong nhựa than đá (~ 0,1%), trong thành phần phân tử của nhiều hợp chất thiên nhiên, nhất là trong ankaloit.

Piridin được Andecson (Anderson) tìm ra năm 1849, nhưng mãi 20 năm sau cấu tạo của nó mới được làm sáng tỏ.

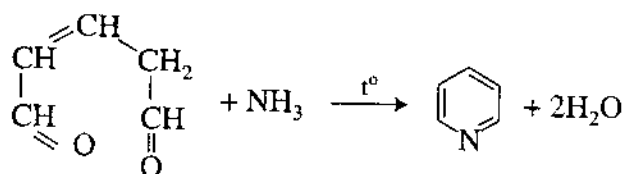
I. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP

1. Trùng hợp đóng vòng axetilen với hidro xianua

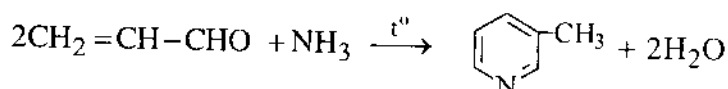


Phương pháp này chỉ có ý nghĩa lí thuyết.

2. Ngưng tụ đóng vòng của các hợp chất 1,5-dicacbonyl không no với amoniac

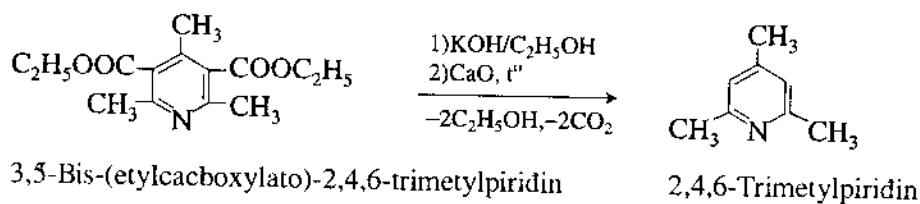
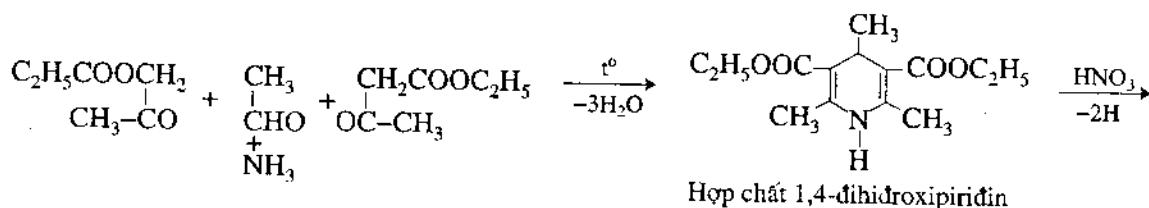


Có thể thay hợp chất 1,5-dicacbonyl không no bằng hợp chất cacbonyl không no :



3. Phương pháp Hanser (Hantzsch)

Đây là phương pháp dựa trên phản ứng ngưng tụ của etyl axetoaxetat với andehit và amoniac thành hợp chất 1,4-dihidropiridin, sau đó thơm hoá bằng phản ứng oxi hoá bởi HNO_3 :



II. TÍNH CHẤT VẬT LÝ

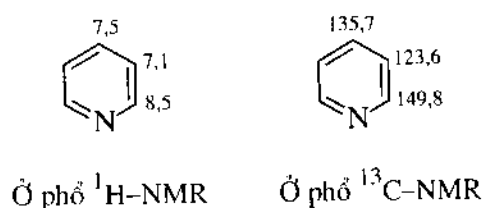
Piridin là chất lỏng, không màu, có mùi đặc trưng và khó chịu, rất độc, có thể trộn lẫn với nước, tan trong nhiều dung môi hữu cơ, $t_s = 115^\circ\text{C}$; $t_{nc} = -42^\circ\text{C}$; $n_D^{21} = 1,5092$; $D = 0,9826$.

Phổ UV của piridin cho các cực đại: 195 nm/6000 ứng với sự chuyển mức $\pi - \pi^*$ và 251 nm/1770 ứng với sự chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$.

Phổ IR của piridin cho các vân phổ $\nu_{\text{C-H}} \sim 3020 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}}$ và $\nu_{\text{C=N}} \sim 1590, 1572, 1482, 1439 \text{ cm}^{-1}$.

Phổ MS của piridin có các ion mảnh: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$: 79, C_4H_4^+ : 52 (M - 27).

Phổ NMR của piridin có các độ chuyển dịch hoá học sau (ppm):

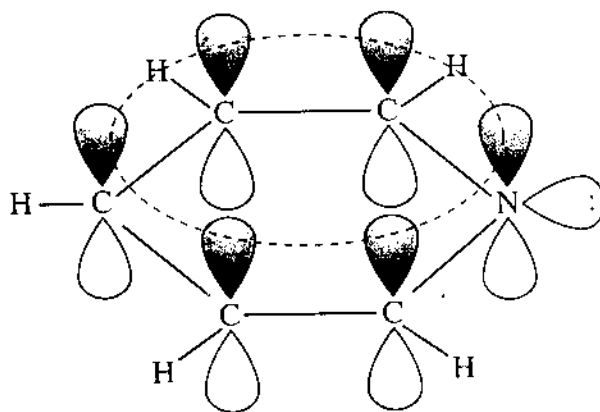


III. CẤU TRÚC PHÂN TỬ

Piridin có cấu trúc rất giống benzen, trong đó nguyên tử N thay thế cho một nhóm CH. Độ dài các liên kết C-C trong phân tử piridin bằng nhau và bằng 1,394Å, là trung gian giữa độ dài liên kết đơn C-C (1,54Å) và liên kết đôi C=C (1,34Å). Hai liên kết C-N có độ dài bằng nhau và bằng 1,37Å vì là trung gian giữa liên kết đơn C-N (1,47Å) và liên kết đôi C=N (1,28Å). Nguyên tử N ở trạng thái lai hoá sp^2 tham gia vào hai liên kết σ với hai nguyên tử C bên cạnh, còn cặp electron p_z tham gia vào hệ liên hợp thơm của vòng. Ngoài ra, cặp electron sp^2 còn lại của nguyên tử N có orbital chạy ra ngoài vòng và trục của nó hơi lệch đi so với mặt phẳng của vòng.

Như vậy, vòng piridin có cấu trúc phẳng với 6π , thoả mãn công thức Hucken, thoả mãn điều kiện của hợp chất thơm.

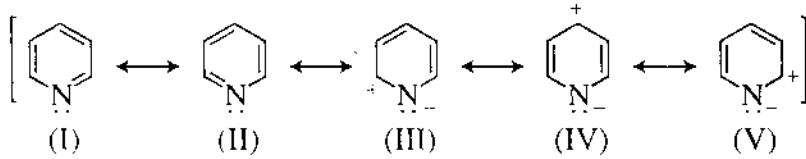
Tuy nhiên, phân tử piridin không phải là vòng lục giác đều như benzen, nghĩa là cấu trúc không đối xứng nhiều chiều (xem hình XIV.5).



Hình XIV.5. Cấu trúc orbital của piridin

Năng lượng cộng hưởng của piridin là 32,15 kcal/mol (134,4 kJ/mol), gần với năng lượng cộng hưởng của vòng benzen (36 kcal/mol).

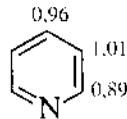
Tính ổn định của piridin được biểu hiện ở dạng một dãy các cấu trúc cộng hưởng (giới hạn) sau :



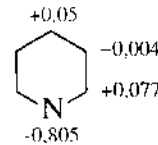
Điện tích âm trên nguyên tử N ở ba công thức giới hạn III, IV, V nên piridin có momen lưỡng cực lớn (2,26D). Điều này cùng với khả năng tạo liên kết hydro đã giải thích khả năng trộn lẫn với nước của piridin. Nguyên tử N trong piridin thể hiện tính hút π của vòng về phía mình nhờ trạng thái lai hoá sp^2 , làm cho nhân piridin bị thiếu electron π , nhất là các vị trí 2, 4 và 6, do đó các vị trí này mang điện tích dương, còn các vị trí 3 và 5 mang điện tích hơi âm.

IV. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Phân tử piridin có năng lượng ổn định hoá cao và sự phân bố mật độ electron nghèo ở các vị trí khác nhau cho thấy : piridin là hợp chất thơm bền vững, có tính bazơ, có phản ứng thế electrophin rất khó khăn và phản ứng thế nucleophin hơi khó khăn.



Sự phân bố electron trong phân tử piridin

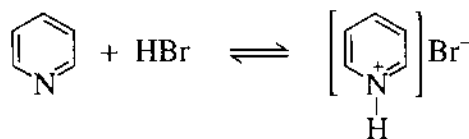


Sự phân bố điện tích trong phân tử piridin

1. Tính bazơ

a) Tác dụng với các axit protonic

Piridin có thể tạo muối kết tinh bền vững với đa số các axit protonic. *Thí dụ :*



Piridini bromua

Do đó, piridin thường được dùng làm dung môi có tính bazơ để trung hoà các axit tạo ra trong phản ứng hoặc để ổn định các anion kém bền như BF_4^- , BCl_4^- ...

Piridin có tính bazơ vì còn cặp electron n trên dị tố N, nhưng là bazơ yếu vì thành phần s cao của cặp electron n này. Độ bazơ của piridin ($K_b = 2,3 \cdot 10^{-9}$, $\text{p}K_a = 5,2$) nhỏ hơn của amin, amoniac ($K_b \approx 4 \cdot 10^{-5}$, $\text{p}K_a \approx 9$) và lớn hơn của pirole ($K_b = 2,5 \cdot 10^{-14}$, $\text{p}K_a = -4,4$).

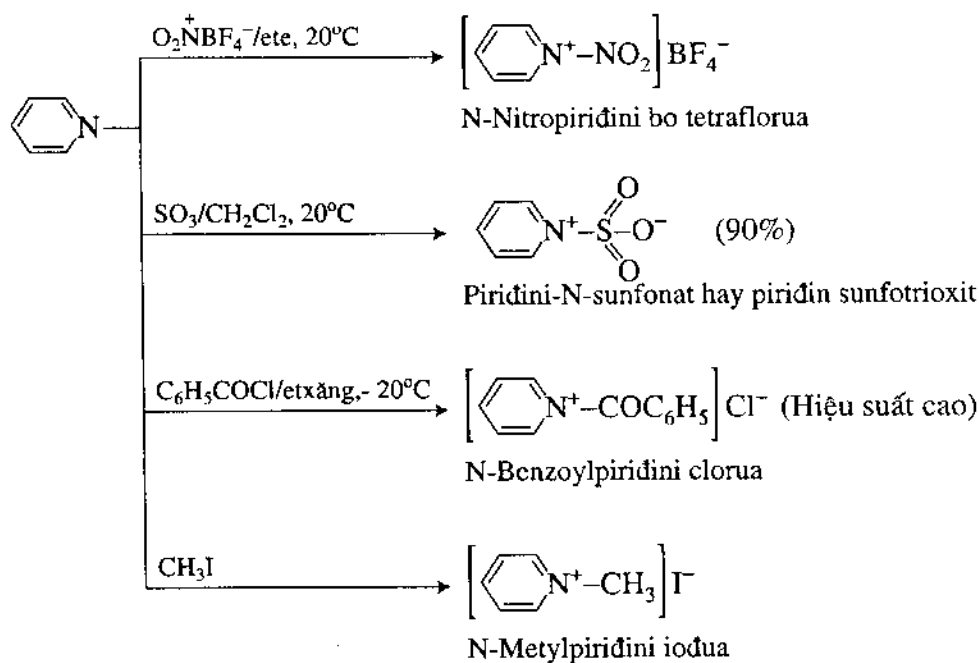
Độ bazơ của piridin thay đổi khi có các nhóm thế ở trong vòng. Nói chung, các nhóm thế hút electron làm giảm độ bazơ và nhóm đẩy electron làm tăng độ bazơ. *Thí dụ* :

$\text{p}K_a$ của 2-clopiridin là 0,7 ;

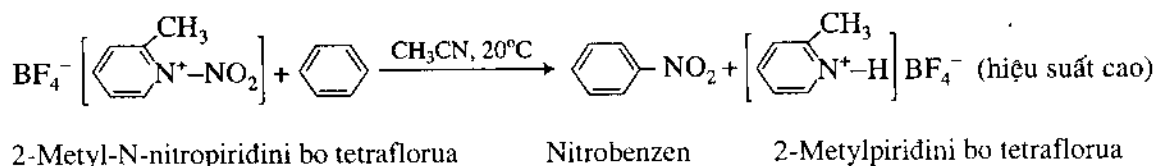
$\text{p}K_a$ của 2-metylpiridin là 5,97.

b) Tác dụng với các tác nhân electrophin khác

Piridin có thể tác dụng dễ dàng với nhiều tác nhân electrophin cho muối piridin do có cặp electron n trên nguyên tử N. *Thí dụ* :



Các hợp chất piridini có khả năng phản ứng cao, thường dùng làm tác nhân cho các phản ứng tiếp theo. *Thí dụ* :



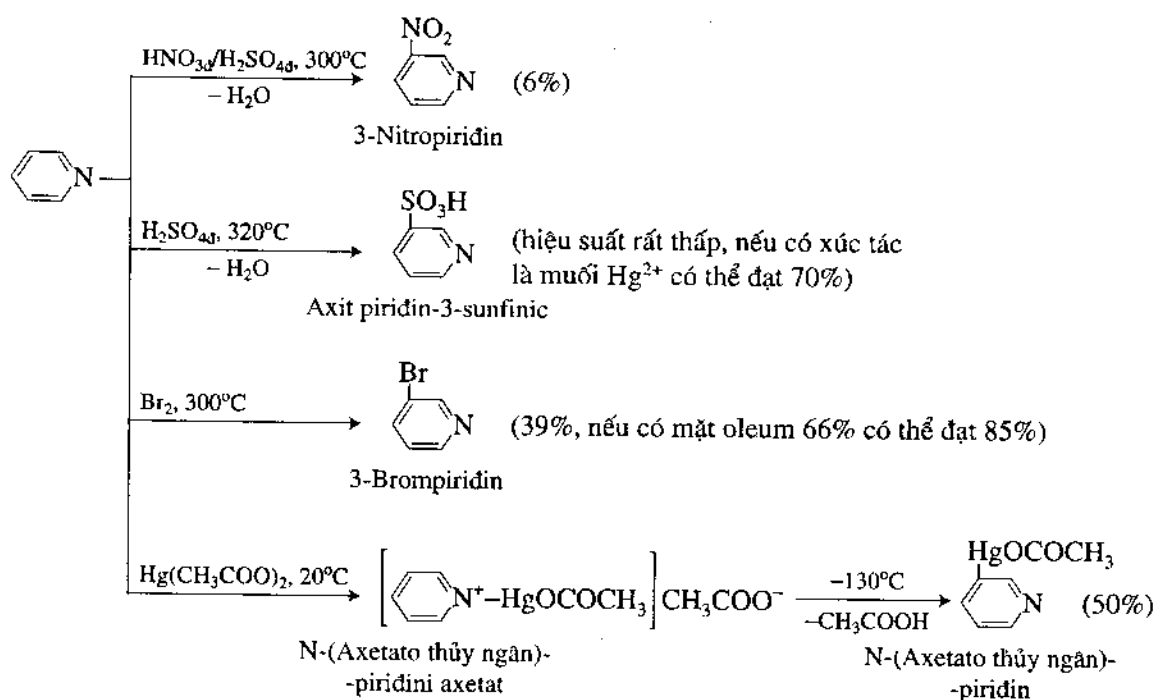
2. Phản ứng thế electrophin (S_E)

Phản ứng thế electrophin trên các nguyên tử C của vòng piridin khó khăn hơn nhiều so với benzen và tương tự như với nitrobenzen. Đó là do hai nguyên nhân sau :

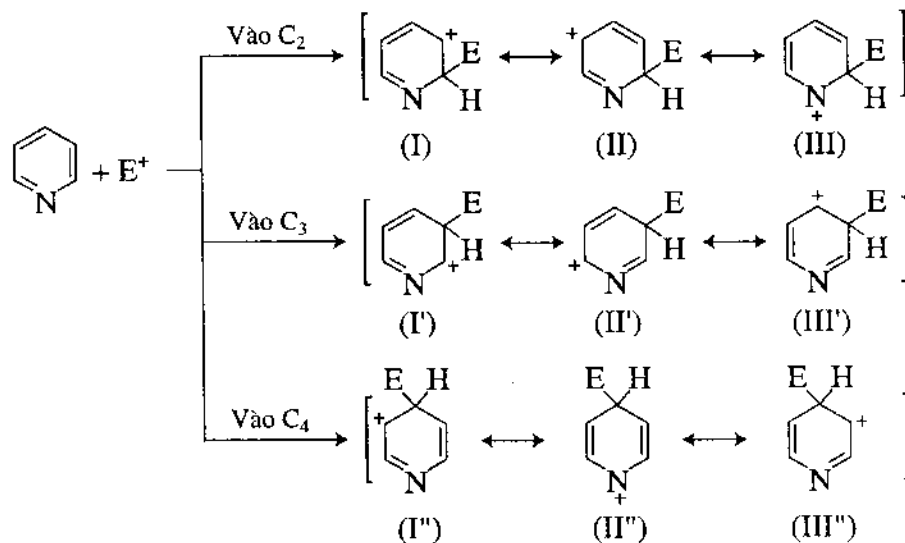
- Do sự thiếu hụt π trong nhân piridin (chủ yếu ở các nguyên tử C) như đã phân tích ở phần cấu tạo.

- Do piridin khi phản ứng không ở dạng tự do mà đã bị tác dụng của các tác nhân electrophin (H^+ , NO_2 , $SO_3...$) thành dạng piridini mà hoạt tính của nó với các tác nhân thế electrophin đã giảm đi $10^{12} \div 10^{18}$ lần so với benzen.

Chính vì vậy, các phản ứng nitro hoá, sunfo hoá, halogen hoá piridin chỉ thực hiện được với hiệu suất thấp trong các điều kiện khắc nghiệt vào vị trí số 3 ; các phản ứng Friden-Crap không xảy ra, riêng phản ứng thủy ngân hoá thuận lợi hơn vì qua giai đoạn tạo muối piridini rồi chuyển vị. *Thí dụ :*

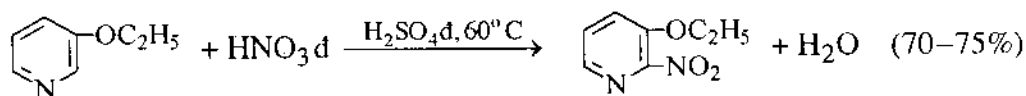


Hoạt tính của piridin và sự định hướng tác nhân electrophin vào vị trí số 3 (hoặc 5) là do trong cấu trúc cộng hưởng, các vị trí 2, 4, 6 bị dương hoá và do tính bền của trạng thái chuyển tiếp quyết định :



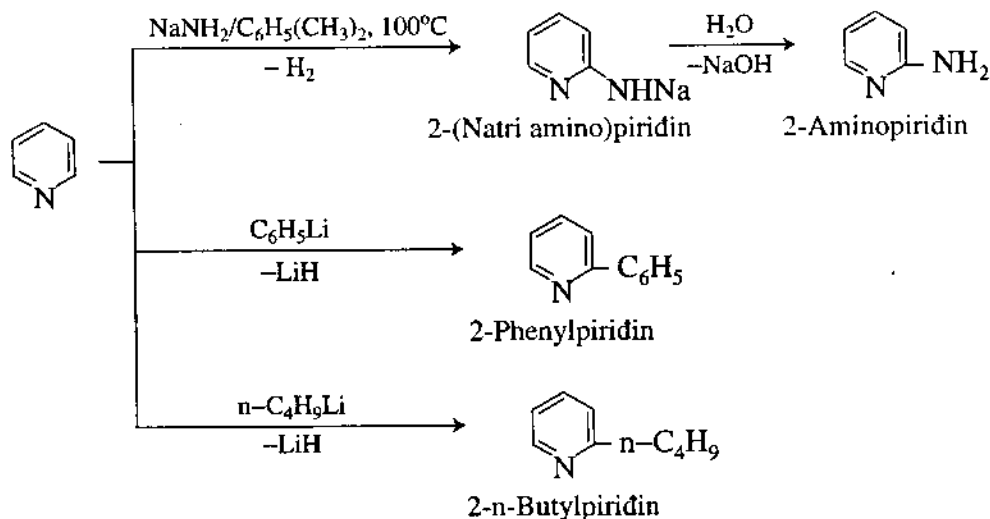
Trong các cấu trúc giới hạn trên, cấu trúc III của sự tấn công vào C_2 và cấu trúc II' của sự tấn công vào C_4 đặc biệt không bền vì cấu tạo bất tử của nguyên tử N âm điện bị vi phạm và sự định vị điện tích dương trên nguyên tử N âm điện làm tăng nội năng của trạng thái chuyển tiếp so với trạng thái chuyển tiếp của sự tấn công electrophin vào vị trí 3.

Khi trong vòng có nhóm thế loại một ở vị trí 2, 4, 6 thì phản ứng thế electrophin dễ dàng hơn vào vị trí số 3 (hoặc 5). Nếu nhóm thế loại một mạnh chiếm vị trí số 3 (hoặc 5) thì sẽ định hướng tác nhân electrophin vào vị trí số 2. *Thí dụ :*

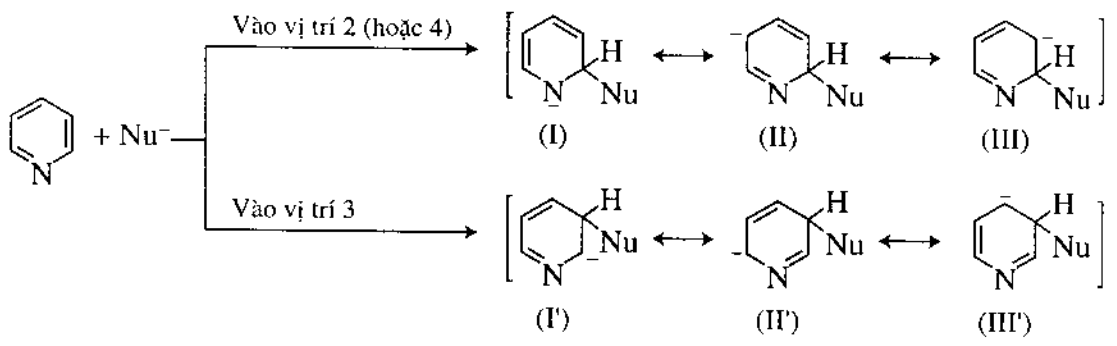


3. Phản ứng thế nucleophin (S_N)

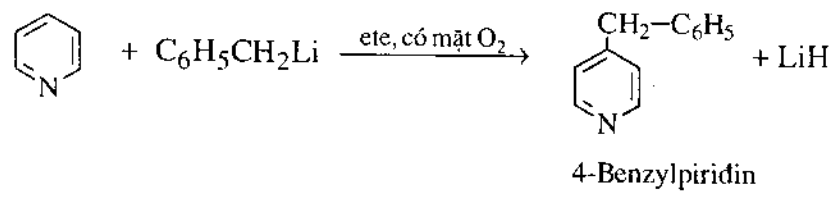
a) *Phản ứng thế nucleophin rất đặc trưng cho tính chất của piridin.* Phản ứng thế điển hình cho sự thế nucleophin vào vị trí số 2 của piridin là các phản ứng amin hoá theo Chichibabin, aryl hoá theo Ziclor (Ziegler) và ankyl hoá :



Để giải thích khả năng thế cũng như hướng thế nucleophin vào vị trí số 2 (đôi khi vào vị trí số 4), người ta căn cứ vào cấu trúc cộng hưởng của piridin và tính ổn định của trạng thái chuyển tiếp :

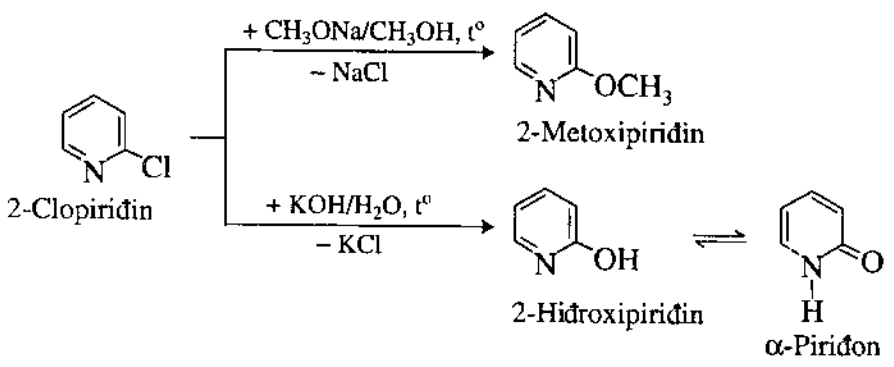


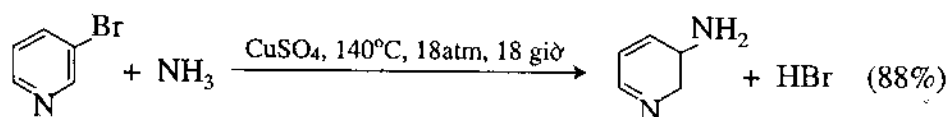
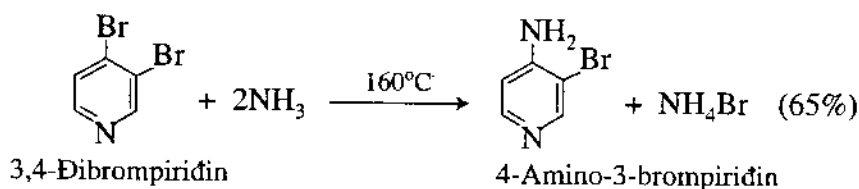
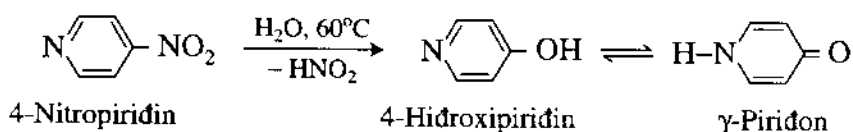
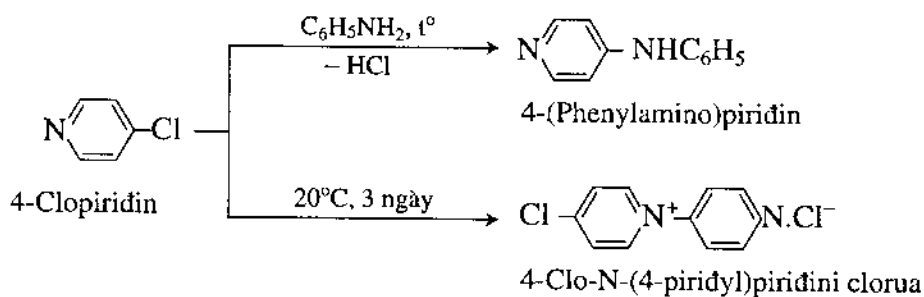
Tất cả các cấu trúc trên đều khá ổn định vì tính âm điện cao của nguyên tử N, trong đó cấu trúc I đặc biệt ổn định vì sự tích điện âm trên nguyên tử âm điện N đã giải thích hướng thế vào vị trí 2 của piridin. Sự thế vào vị trí số 4 chỉ xảy ra khi tác nhân nucleophin có tính ổn định cao. *Thí dụ :*



b) Phản ứng thế halogen hay nhóm nitro trong vòng piridin

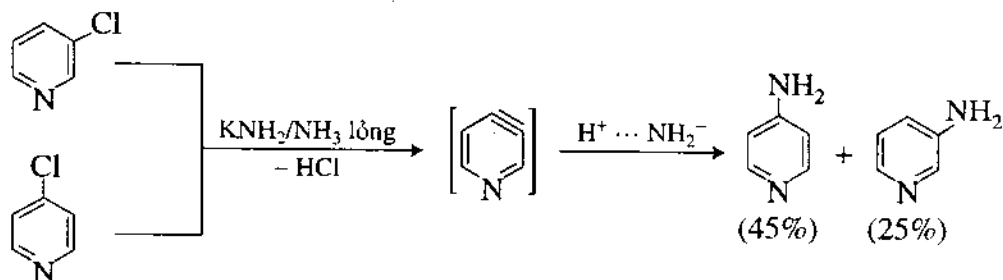
Halogen và nhóm nitro ở vị trí 2 hoặc 4 trong vòng piridin dễ được thay thế bởi các tác nhân nucleophin. Các 4-halogen hoạt động hơn 2-halogen nên còn có thể tự dime hoá. Các 3-halogen rất bền vững, khó thay thế, khi cần phải thay thế người ta phải cho thêm xúc tác :





Tất cả các phản ứng trên đều là các phản ứng S_N2 hay còn gọi là phản ứng cộng - tách, cộng tác nhân nucleophin, tách một anion. Nếu thay thế halogen trong 3- hay 4-halogenpiridin bằng cách cho tương tác với tác nhân nucleophin mạnh thì cơ chế sẽ chạy theo kiểu tách - cộng ở vị trí 3 và 4 qua 3,4-dehidropiridin (tương tự dehidrobenzen).

Thí dụ :



3- và 4-Clopiridin

3,4-Đehidropiridin

4-Aminopiridin

3-Aminopiridin

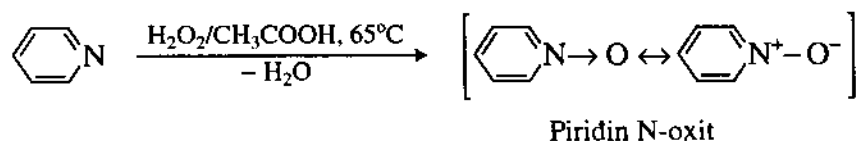
Chú ý là trong điều kiện này không tạo ra 2,3-dehidropiridin từ 3- cũng như từ 2-halogenpiridin.

Trong một số điều kiện nhất định khác, piridin còn có thể bị thế theo cơ chế gốc (S_R).

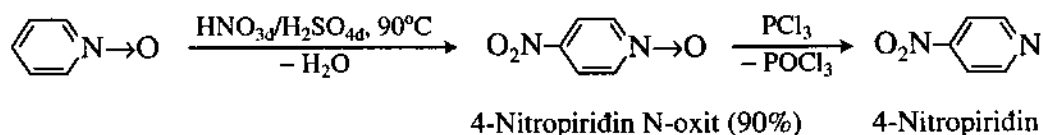
4. Phản ứng oxi hoá và khử

a) Phản ứng oxi hoá

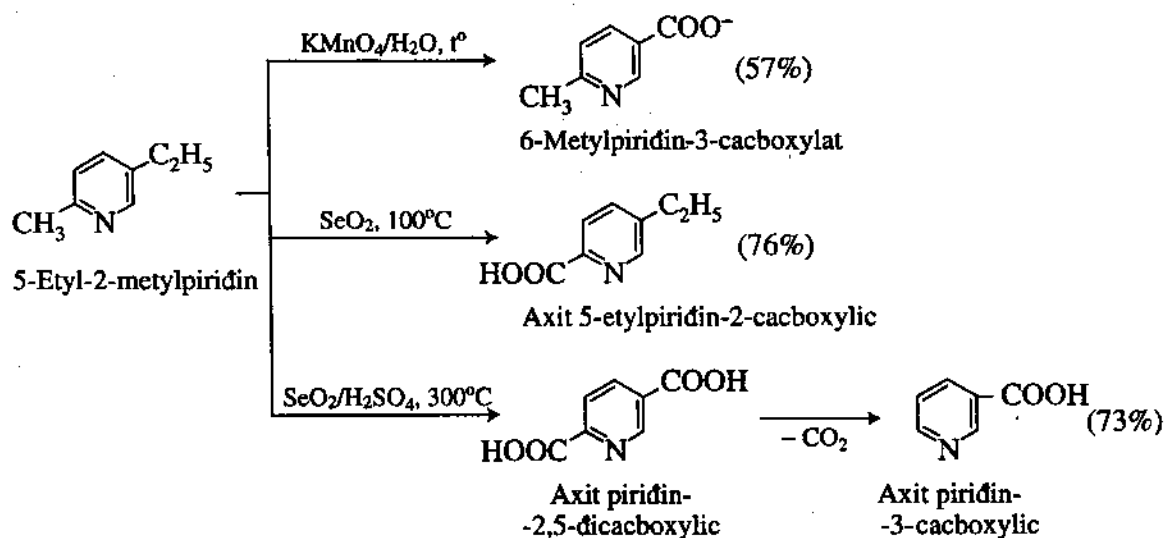
Piridin bền với chất oxi hoá. *Thí dụ*, dung dịch KMnO_4 trong ống hàn kín ở 100°C có thể oxi hoá piridin chỉ với tốc độ chậm thành các sản phẩm phá vỡ vòng phức tạp. Nếu chất oxi hoá là peroxit, piridin bị chuyển hoá thành N-oxit như một amin bậc ba :



Piridin N-oxit là chất hoạt động, dễ thể electrophin hơn piridin và được dùng làm chất trung gian trong việc tổng hợp một số dẫn xuất của piridin. *Thí dụ*, nitro hoá piridin ở điều kiện nhiệt độ rất cao được 3-nitropiridin (xem phản ứng thể electrophin) còn nitro hoá piridin N-oxit ở điều kiện nhiệt độ thấp hơn được 4-nitropiridin N-oxit rồi loại dễ dàng oxi bằng PCl_3 :

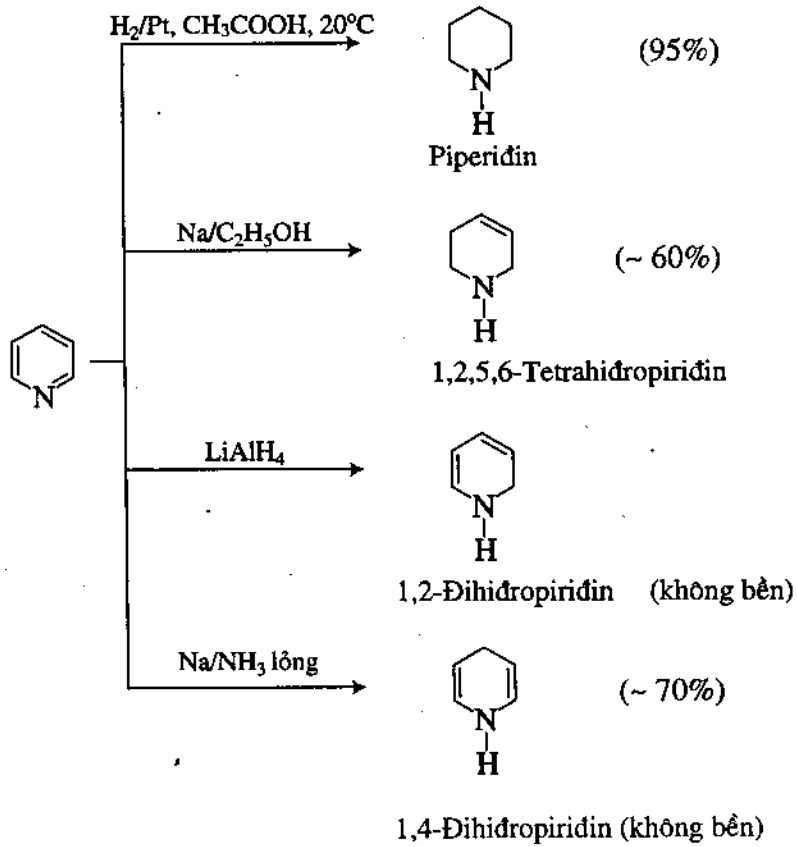


Phản ứng oxi hoá các ankylopiridin chỉ xảy ra ở mạch nhánh giống như các ankylobenzen tùy theo chất oxi hoá và nhiệt độ thu được các sản phẩm oxi hoá khác nhau. *Thí dụ* :



b) Phản ứng khử

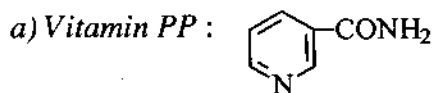
Piridin dễ bị khử hoàn toàn hay không hoàn toàn tùy thuộc vào chất khử và điều kiện phản ứng :



V. MỘT SỐ HỢP CHẤT THIÊN NHIÊN VÀ DƯỢC PHẨM CHỨA VÒNG PIRIDIN

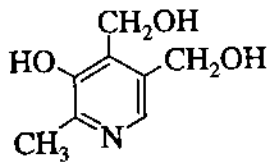
1. Một số hợp chất thiên nhiên loại ankaloit chứa vòng piridin như nicotin, anabazin... (xem phần ankaloit).

2. Một số dược phẩm có nhân piridin



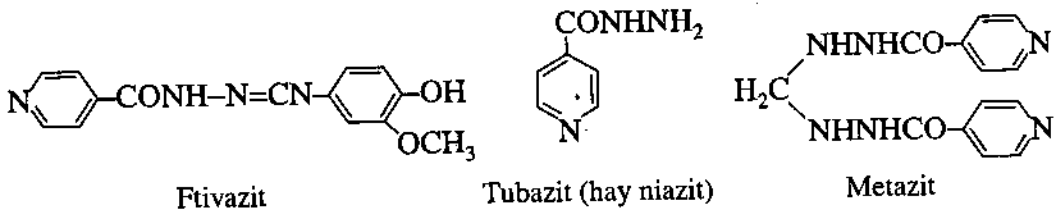
Vitamin PP có tên bán hệ thống là nicotinamit, có trong gan, thận, sữa động vật, mầm hạt ngũ cốc và rau. Vitamin PP được dùng để chữa các bệnh viêm ruột, viêm niêm mạc miệng, thiếu năng tuần hoàn não.

b) Vitamin B₆



Vitamin B₆ có tên riêng là *pirodoxin* hay *piridoxol*, có trong *vỏ trấu, dưa hấu, rau xanh, lòng đỏ trứng*. Thiếu vitamin B₆ sẽ gây ra bệnh rối loạn thần kinh, thiếu máu.

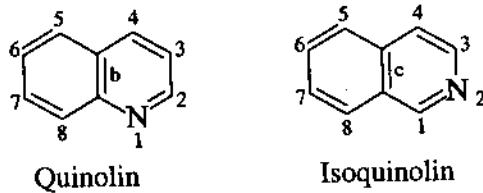
c) Thuốc chống lao gồm nhóm các chất sau đây :



Ngoài ra, còn nhiều hợp chất chứa vòng piridin khác có tác dụng chữa nhiều bệnh khác nhau nữa. Có thể nói rằng piridin là hợp chất dị vòng có ý nghĩa lớn cả về mặt học thuật lẫn mặt thực tiễn trong số các hợp chất dị vòng.

§7. HỢP CHẤT DỊ VÒNG THƠM 6 CẠNH NGỪNG TỤ CHỨA 1 DỊ TỔ NITƠ

Các hợp chất dị vòng thơm 6 cạnh ngưng tụ chứa một dị tố nitơ tiêu biểu là *quinolin* (hay *benzo[b]piridin*) và *isoquinolin* (hay *benzo[c]piridin*) :

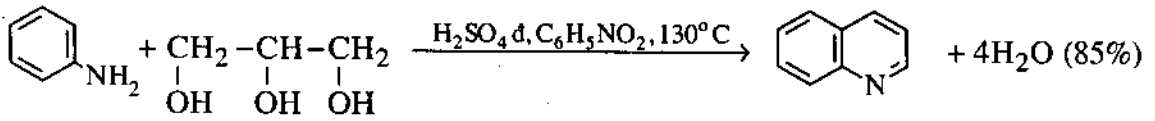


I. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP

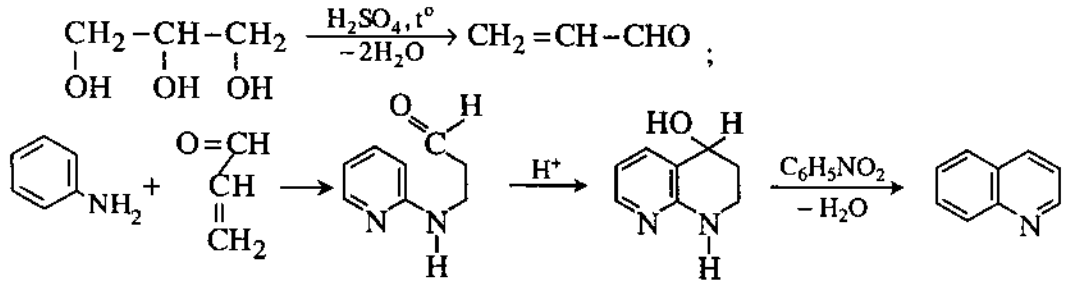
1. Tổng hợp quinolin

a) Tổng hợp *Skraup* (*Skraup*)

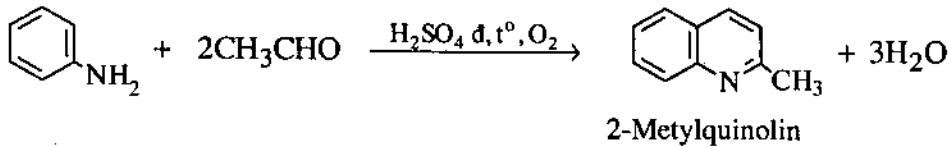
Tổng hợp *Skraup* là phương pháp phổ biến và chung nhất để điều chế quinolin và các dẫn xuất của nó từ anilin hoặc anilin thế (có ít nhất một vị trí ortho tự do) với glixerol có mặt axit sunfuric và chất oxi hoá nhẹ (thường là nitrobenzen).



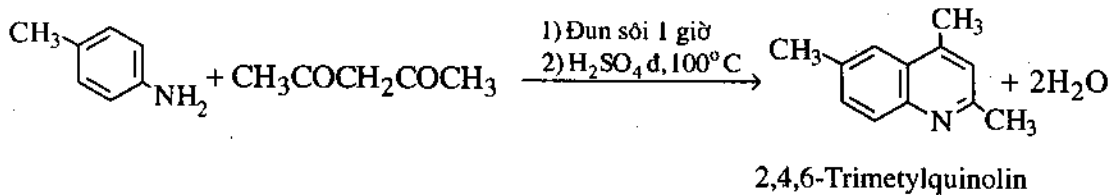
Quá trình phản ứng xảy ra như sau :



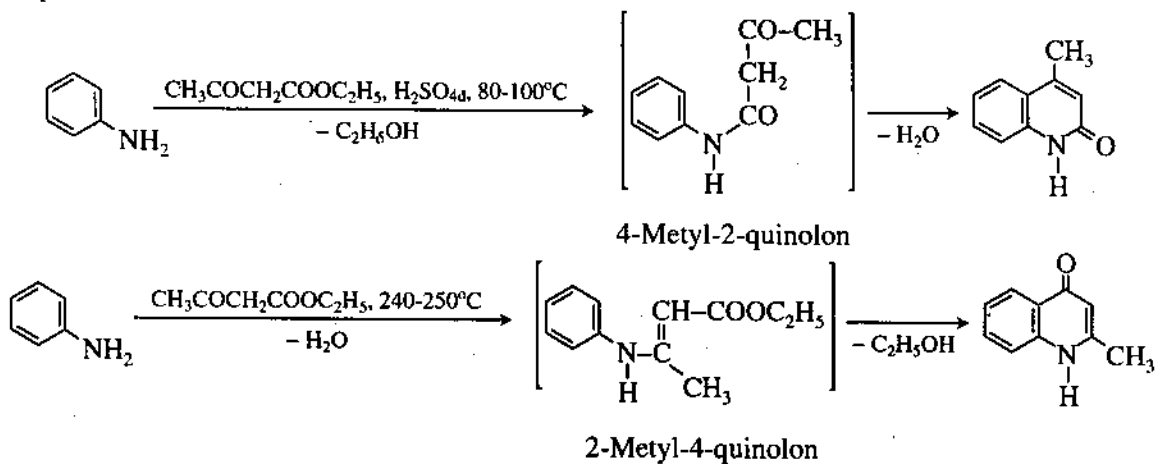
Đopno-Minlơ (Dobner-Miller) đã cải tiến phương pháp Scaupơ bằng cách thay glyxerol bằng andehit no và chất oxi hoá là oxi không khí :



Combe (Combes) dùng hợp chất 1,3-dicarbonyl không cần chất oxi hoá :



Kno (Knorr) dùng β -xetoeste trong H_2SO_4 đặc ở $80 - 100^\circ\text{C}$ thu được 2-quinolon, còn Conrat-Limpac (Conrad-Limpach) đưa lên nhiệt độ cao hơn ($240 - 250^\circ\text{C}$) thu được 4-quinolon :



II. TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1. Quinolin và isoquinolin đều là những chất lỏng, sôi ở 238°C và 240°C, isoquinolin dễ đông đặc ($t_{nc} = 24,8^{\circ}\text{C}$) còn quinolin đông đặc ở nhiệt độ khá thấp ($t_{nc} = -19,5^{\circ}\text{C}$). Độ hoà tan trong nước của chúng khác nhau : trong khi isoquinolin hoà tan rất ít trong nước lạnh thì quinolin hoà tan ít trong nước lạnh, dễ tan trong nước nóng. Quinolin và isoquinolin có thể trộn lẫn với nhiều dung môi hữu cơ.

2. Tính chất phổ

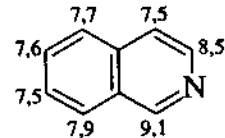
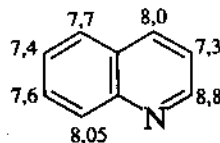
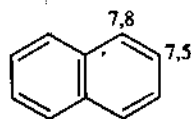
a) Phổ tử ngoại của quinolin và isoquinolin có nhiều nét giống với naphthalen, chỉ khác là sự hấp thụ sóng dài ($\geq 300\text{nm}$) ứng với sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ đã che phủ tín hiệu tương tự ứng với sự chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ (xem bảng XIV-7).

Bảng XIV-7. Phổ hấp thụ tử ngoại của quinolin và isoquinolin

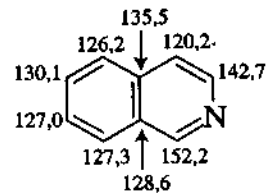
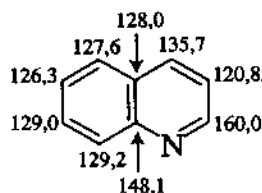
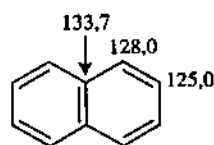
| Chất | Dung môi | $\lambda_{max} (lg\epsilon), \text{nm}$ |
|-------------|---------------|--|
| Quinolin | Nước (pH = 6) | 226 (4,26), 275 (3,51), 299 (3,46), 312 (3,52) |
| Isoquinolin | Hexan | 216 (4,91), 266 (3,61), 306 (3,35), 318 (3,56) |
| Naphthalen | Hexan | 221 (5,07), 275 (3,75), 297 (2,47), 311 (2,40) |

b) Phổ NMR của quinolin và isoquinolin giống naphthalen về vùng độ chuyển dịch hoá học và tương tác spin-spin, nhưng khác là trong phổ của quinolin và isoquinolin không biểu hiện các nguyên tử tương đương và các tín hiệu δ của các nguyên tử bên cạnh N đều lớn hơn các nguyên tử khác tương ứng trong vòng.

Phổ $^1\text{H-NMR}$ (ppm)

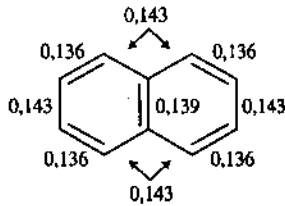


Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ (ppm)

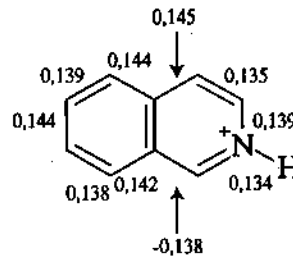


III. CẤU TRÚC PHÂN TỬ

Quinolin và isoquinolin là những hệ vòng ngưng tụ có $10e\pi$, có nhiều nét cấu tạo giống naphthalen, *thí dụ* : độ dài các liên kết 1-2, 3-4, 5-6 và 7-8 mang tính chất của liên kết đôi nhiều hơn các liên kết 2-3, 6-7,... còn lại :

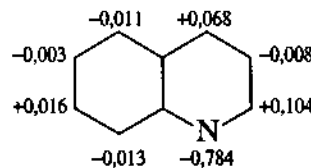
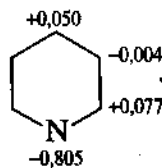


Độ dài các liên kết trong naphthalen (nm)



Độ dài các liên kết trong ion quinolin (nm)

Giống như trong piridin, nguyên tử nitơ trong phân tử quinolin ở trạng thái lai hoá sp^2 và còn một cặp electron chưa liên kết sp^2 nên sự phân bố mật độ electron không đều, nhưng vì là hệ liên hợp thơm nên mật độ electron trong quinolin chuyển dịch một phần sang vòng benzen, thể hiện ở sự phân bố điện tích như sau :



Cấu trúc như vậy đã ảnh hưởng tới tính chất, đặc biệt tới chiều hướng phản ứng trên vòng quinolin và isoquinolin.

IV. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Nhìn chung, quinolin và isoquinolin thể hiện tính chất của một bazơ, tính chất thế electrophin ưu tiên ở nhân benzen và tính chất thế nucleophin ưu tiên ở nhân piridin.

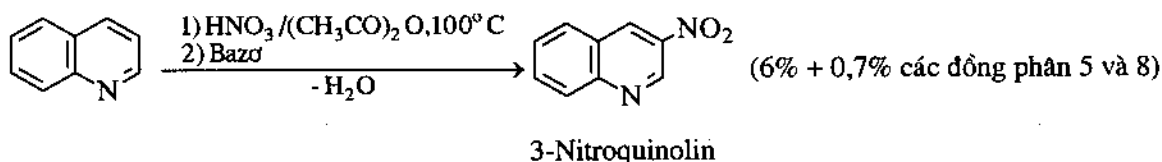
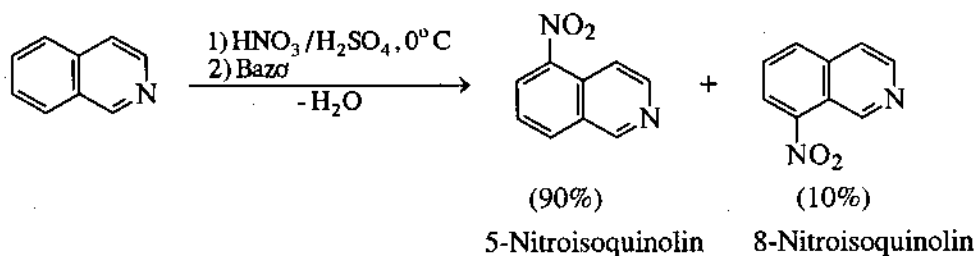
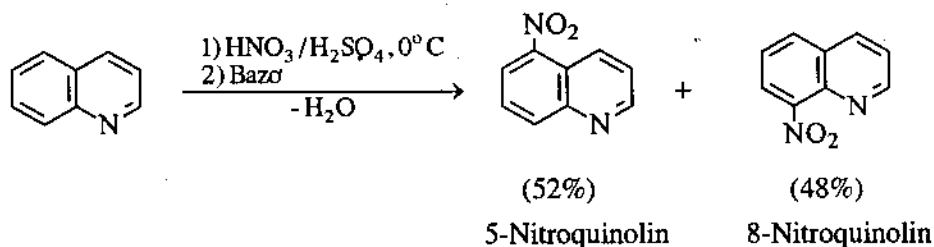
1. Tính bazơ

Quinolin và isoquinolin là những bazơ yếu tương đương với piridin, pK_a của quinolin là 4,82, của isoquinolin là 5,14, trong khi của piridin là 5,2.

Quinolin có thể tạo muối bậc bốn với ankyhalogenua gọi là muối N-ankylquinolini halogenua. Muối này phản ứng được với bạc oxit ẩm thành bazơ amoni, đó là một bazơ giả (pseudobase), sau đó chuyển thành N-ankyl-2- và N-ankyl-4-hydroxidihydroquinolin, rồi chuyển hoá tiếp để dàng thành N-ankyl-2 và N-ankyl-4-quinolin.

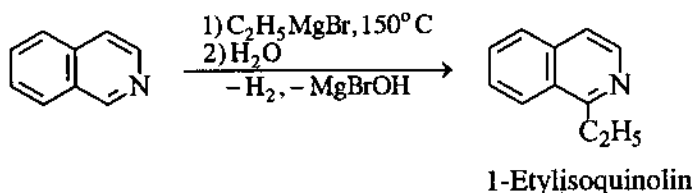
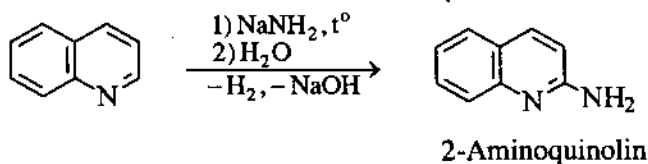
2. Phản ứng thế electrophin (S_E)

Phản ứng thế electrophin ở quinolin hay isoquinolin dễ hơn ở piridin. Trong môi trường axit mạnh, quinolin và isoquinolin đi vào phản ứng ở dạng muối, nên sự thế xảy ra ở bên vòng benzen (vị trí 5 và 8). Trong môi trường axit yếu, sự thế electrophin ưu tiên xảy ra ở bên vòng piridin của quinolin với hiệu suất thấp. *Thí dụ* :



3. Phản ứng thế nucleophin (S_N)

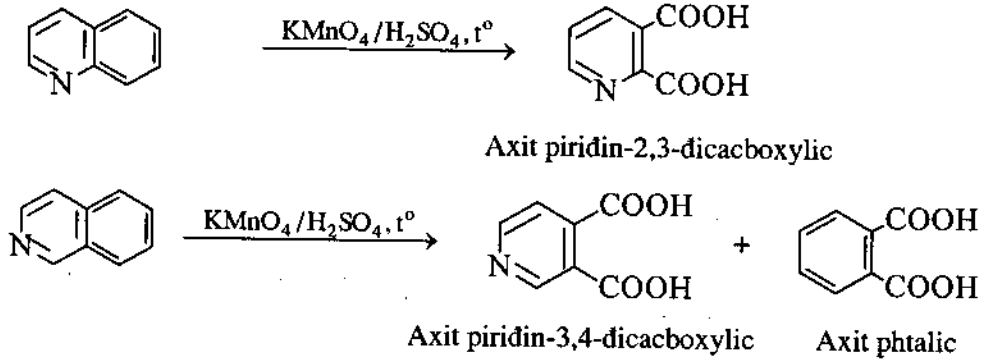
Quinolin và isoquinolin có thể tương tác với các tác nhân nucleophin mạnh và có tính chọn lọc cao tương tự piridin. Trong các phản ứng này, tác nhân nucleophin tấn công ưu tiên vào vị trí 2 của vòng quinolin và vị trí 1 của vòng isoquinolin. *Thí dụ* :



4. Phản ứng oxi hoá và khử

a) Phản ứng oxi hoá

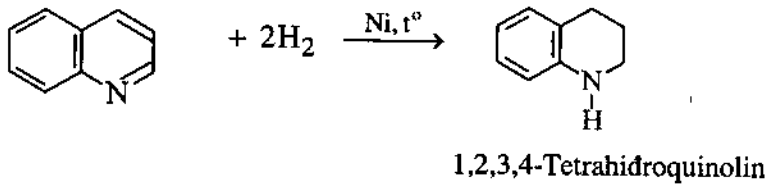
Quinolin và isoquinolin tương đối bền với các tác nhân oxi hoá thông thường. Nếu dùng chất oxi hoá mạnh, vòng benzen của quinolin bị vỡ, còn ở isoquinolin thì hoặc là vòng benzen hoặc là vòng piridin bị vỡ :



b) Phản ứng khử

Quinolin và isoquinolin tương đối bền với các tác nhân khử hoá yếu. Với các tác nhân khử hoá mạnh như Sn/HCl, Zn/HCl, H₂/Ni... thì vòng piridin bị khử (cộng hidro).

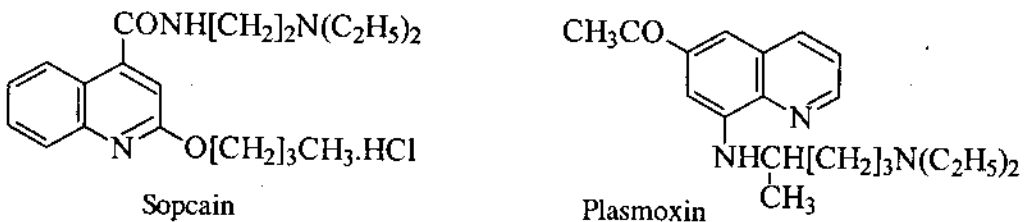
Thí dụ :



V. MỘT SỐ HỢP CHẤT CÓ HOẠT TÍNH SINH HỌC CHỨA VÒNG QUINOLIN VÀ ISOQUINOLIN

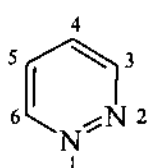
Một số hợp chất thiên nhiên chứa vòng quinolin như quinin (kí ninh), hoặc chứa vòng isoquinolin như papaverin là các chất ankaloit (xem phần ankaloit).

Một số hợp chất tổng hợp chứa vòng quinolin được dùng làm thuốc chữa bệnh như sopcain (sovcain) là chất gây mê mạnh, plasmoxin là thuốc chống sốt rét :

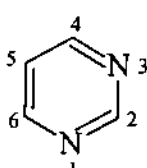


§8. HỢP CHẤT DỊ VÒNG THƠM 6 CẠNH CHỨA 2 DỊ TỐ NITƠ

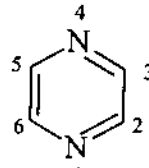
Các dị vòng thơm 6 cạnh chứa hai dị tố nitơ có tên chung là diazin :



Tên hệ thống : 1,2-Điazin
Tên riêng : Piridazin



Tên hệ thống : 1,3-Điazin
Tên riêng : Pirimidin



Tên hệ thống : 1,4-Điazin
Tên riêng : Pirazin

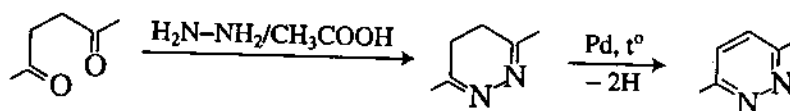
Các hợp chất diazin có vị trí quan trọng trong dược phẩm. Nhiều dẫn xuất của pirimidin và pirazin có mặt trong nhiều hợp chất thiên nhiên quan trọng. Đặc biệt, nhiều dẫn xuất amino của pirimidin là các bazơ trong các nucleotit của axit nucleic - một hợp chất cao phân tử thiên nhiên giữ các thông tin di truyền và có vai trò quan trọng trong chuyển hoá sinh học.

Riêng các dẫn xuất của piridazin cho đến nay vẫn chưa tìm thấy trong thiên nhiên.

I. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP

1. Tổng hợp piridazin

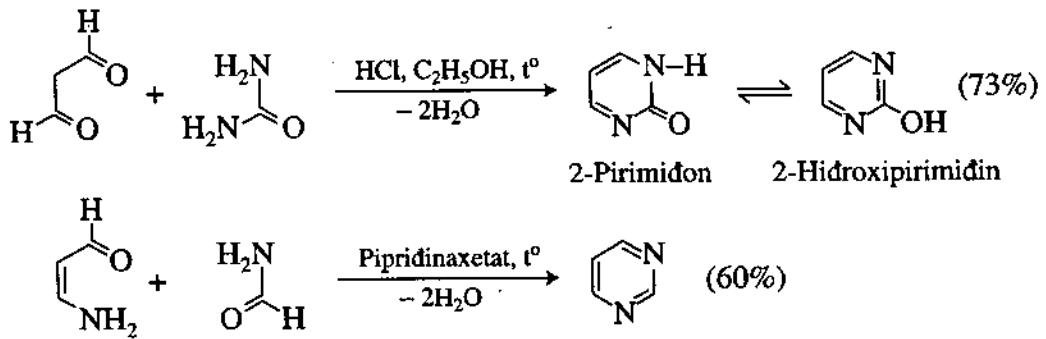
Cho ngưng tụ các hợp chất 1,4-điacbonyl với hidrazin, sau đó dehidro hoá sản phẩm dihydro trung gian :



Hợp chất 1,4-điacbonyl có thể là $O=CH-[CH_2]_2-CH=O$, $RCO-[CH_2]_2-COR$, $RCO[CH_2]_2COOR'$. Nếu là $RCOCH=CHCOR$ hay $\begin{matrix} CH-CO \\ || \\ CH-CO \end{matrix} O$ thì không cần phải tiến hành dehidro hoá bổ sung.

2. Tổng hợp pirimidin

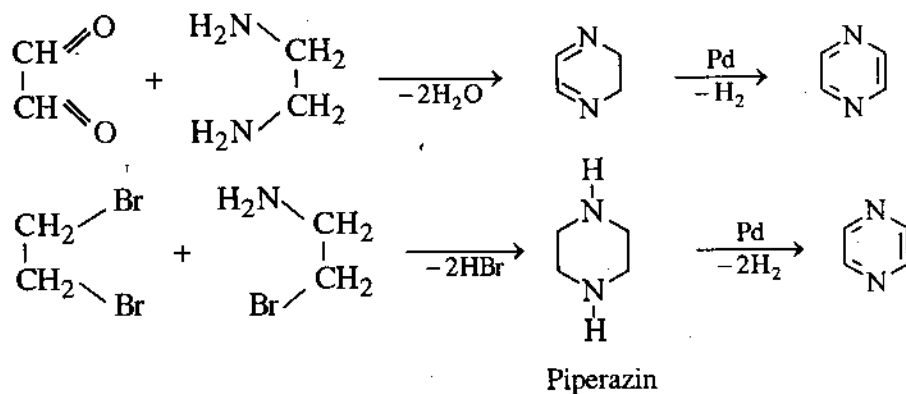
Cho ngưng tụ hợp chất 1,3-điacbonyl với ure hay hợp chất 3-aminocarbonyl với fomamit :



Hợp chất 1,3-dicarbonyl còn có thể là β -xetoandehit, β -xetoeste, este của axit malonic...

3. Tổng hợp pirazin

Cho ngưng tụ các hợp chất 1,2-dicarbonyl với các hợp chất 1,2-điamino hoặc thay hợp chất 1,2-dicarbonyl bằng hợp chất 1,2-dibran ; sau đó dehidro hoá các sản phẩm trung gian :



II. TÍNH CHẤT VẬT LÝ

Piridazin là chất lỏng có nhiệt độ nóng chảy thấp ($t_{nc} = 6,4^\circ\text{C}$) nhưng có nhiệt độ sôi cao ($t_s = 204^\circ\text{C}$), vì có momen lưỡng cực lớn (3,94D). Pirazin là chất rắn ($t_{nc} = 54^\circ\text{C}$), có nhiệt độ sôi thấp nhất trong ba diazin ($t_s = 121^\circ\text{C}$) và có momen lưỡng cực bằng không.

Các diazin đều không màu, dễ tan trong nước.

Phổ của các diazin tương tự phổ của piridin. Trong phổ UV, các diazin thể hiện 2 vân phổ ở khoảng 250 nm ứng với sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ và khoảng 300 nm ứng với sự chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$. Các vân phổ IR của các diazin đặc trưng cho vòng thơm, từ

1600 đến 1400 cm^{-1} . Phổ NMR của các diazin biểu hiện có những cặp C và H tương đương, độ chuyển dịch hoá học δ của các nguyên tử ^{13}C và ^1H ở bên cạnh nguyên tử N lớn hơn của các nguyên tử ^{13}C và ^1H khác, còn tương tác J của hai proton kề nhau thì rất khác nhau (xem bảng XIV-8).

Bảng XIV-8. Một số dữ kiện về tính chất vật lí của các diazin

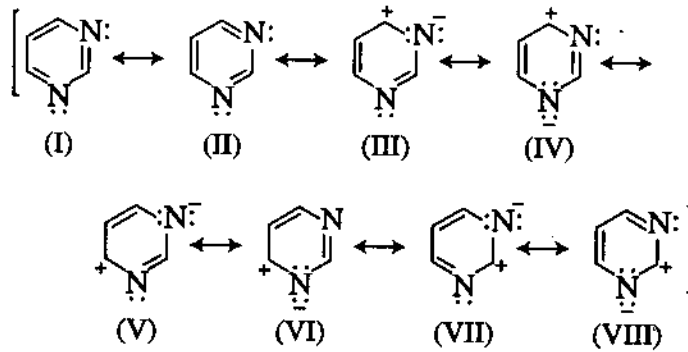
| Tính chất | | Piridazin | Pirimidin | Pirazin |
|--------------------------|--|----------------|-----------------------------|---------|
| $t_{nc}, ^\circ\text{C}$ | | -6,4 | 22,5 | 54 |
| $t_s, ^\circ\text{C}$ | | 207 | 124 | 121 |
| μ, D | | 3,94 | 2,1 | 0,00 |
| UV, nm | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 246 | 243 | 260 |
| | $n \rightarrow \pi^*$ | 340 | 298 | 328 |
| NMR | $\delta_{\text{H}}, \text{ppm}$ | 7,6 9,2 | 7,1 8,6 9,2 | 8,5 |
| | $\delta_{\text{C}}, \text{ppm}$ | | 121,4 156,4 158,0 | |
| | $J_{\text{H}_1-\text{H}_2}, \text{Hz}$ | 8,3 5,4 | 5 | 1,8 |

III. CẤU TRÚC PHÂN TỬ

Các diazin đều là các hợp chất vòng 6 cạnh không đều, phẳng chứa hệ thống $6e\pi$, nhưng phân bố không đồng đều giữa các đỉnh. Mặt khác, vì có hai nguyên tử N âm điện trong phân tử nên mật độ $e\pi$ của vòng bị giảm đi. *Thí dụ*, ở pirimidin và pirazin :



Các diazin đều có cấu trúc cộng hưởng, *thí dụ* ở pirimidin :



Như vậy, mật độ electron π tập trung trên hai nguyên tử nitơ của các diazin, còn trên các nguyên tử cacbon bị thiếu hụt electron π , riêng nguyên tử C₅ của pirimidin vẫn giữ được cân bằng electron π . Điều đó ảnh hưởng lớn tới khả năng và hướng phản ứng ở các diazin.

IV. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

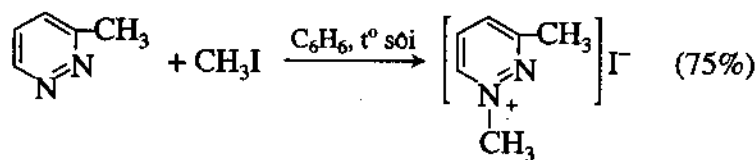
Các diazin có tính bazơ yếu, tham gia phản ứng thế electrophin yếu hơn piridin, phản ứng thế nucleophin và bị oxi hoá khi gặp các tác nhân nucleophin và oxi hoá mạnh.

1. Tính bazơ

Diazin là loại bazơ yếu, trong đó pirazin có độ bazơ nhỏ hơn cả :

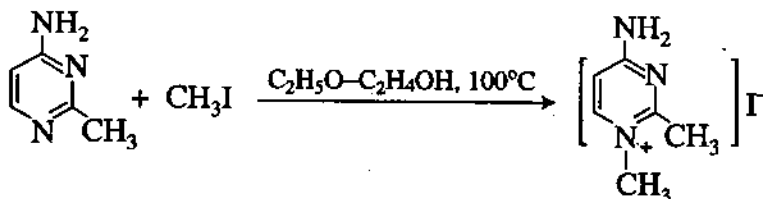
| | | | |
|-------------------|-----------|-----------|---------|
| Diazin : | Piridazin | Pirimidin | Pirazin |
| pK _a : | 2,3 | 1,3 | 0,6 |

Các diazin có thể tác dụng với các ankyhalogenua tạo muối N-ankyl diazinihalogenua :



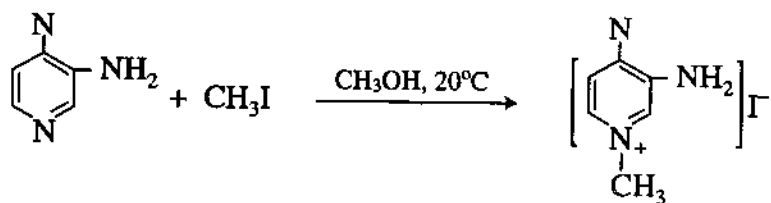
3-Methylpiridazin

1,3-Dimetyl-1-piridazini iodua



4-Amino-2-methylpirimidin

4-Amino-1,2-dimetyl-1-pirimidini iodua



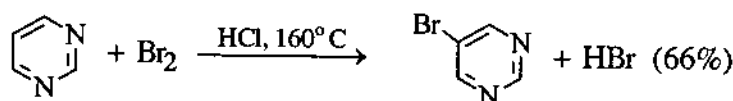
2-Aminopizarin

2-Amino-4-metyl-4-pirazini iodua

Ở các phản ứng trên, nhóm ankyl tấn công ưu tiên vào dị tố nitơ ít bị án ngữ không gian và được hoạt hoá bởi các nhóm thế có sẵn trong vòng.

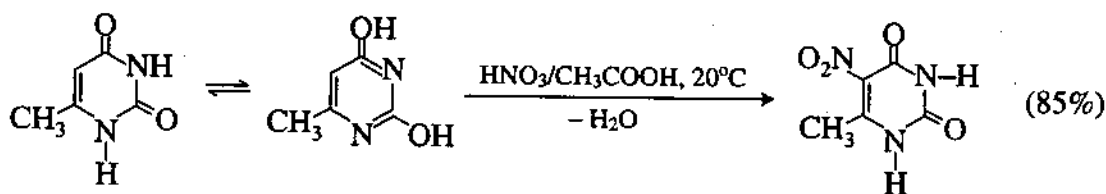
2. Phản ứng thế electrophin (S_E)

Sự có mặt của dị tố thứ hai ở trong vòng làm cho các diazin tham gia phản ứng thế electrophin khó khăn hơn piridin. Các diazin không tiếp nhận các tác nhân nitro hoá và sunfo hoá. Riêng pirimidin được brom hoá dễ dàng hơn piridin khi có mặt HCl và vào vị trí số 5 :



5-Brompirimidin

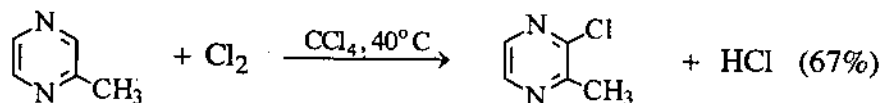
Sự nitro hoá và sunfo hoá có thể thực hiện với các diazin có sẵn các nhóm thế đẩy electron mạnh để hoạt hoá nhân, còn sự halogen hoá chỉ cần có mặt các nhóm ankyl là đủ. *Thí dụ :*



6-Metyluraxin

2,4-Dihidroxi-6-metylpirimidin

6-Metyl-5-nitrouraxin

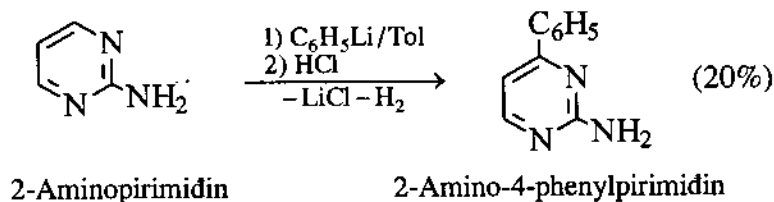
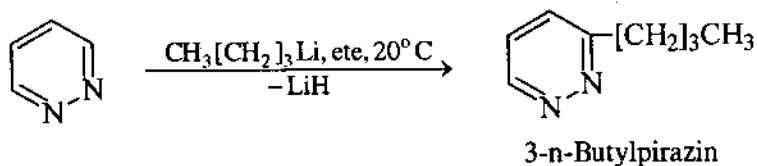


2-Metylpirazin

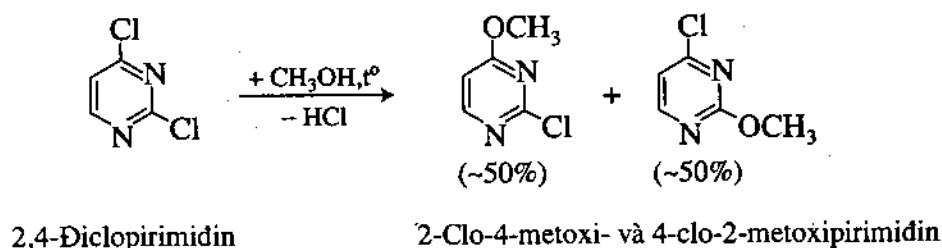
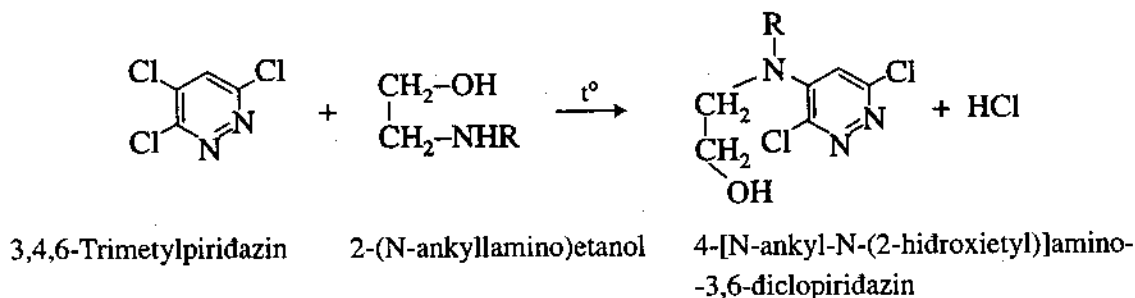
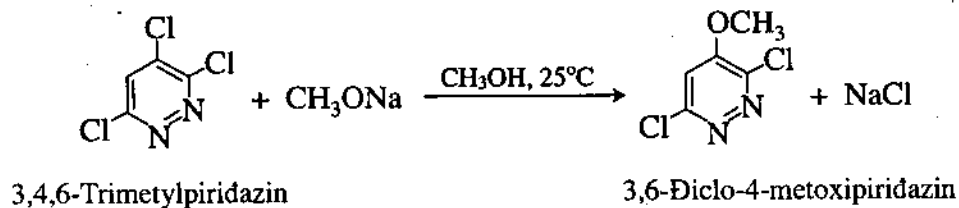
3-Clo-2-metylpirazin

3. Phản ứng thế nucleophin (S_N)

Các diazin có thể tham gia phản ứng thế nucleophin ở các vị trí *o*- và *p*- so với N trong vòng với các tác nhân nucleophin mạnh như các hợp chất cơ - kim, ... *Thí dụ :*

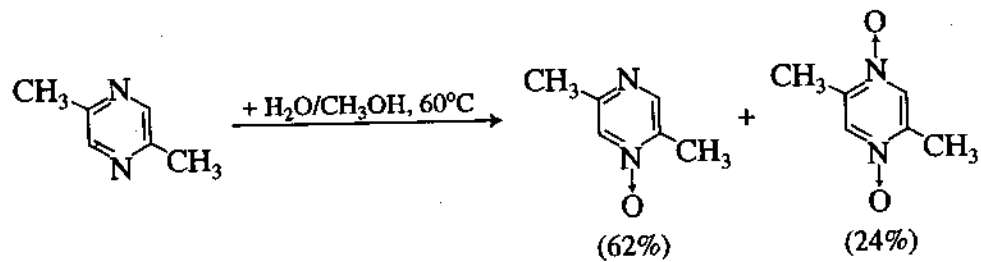


Đối với các dẫn xuất halogen của các diazin thì các halogen ở xa nguyên tử N dễ bị thế hơn các halogen ở gần nguyên tử N khi gặp các tác nhân nucleophin mạnh như CH_3O^- , RNH_2 , còn khi gặp các tác nhân nucleophin thông thường lại tạo được liên kết hidro với N thì sẽ thế cho các halogen ở gần nguyên tử N. *Thí dụ* :



4. Phản ứng oxi hoá

Các diazin rất bền vững với các chất oxi hoá. Nhưng với các chất oxi hoá mạnh như các peroxit chúng có thể bị oxi hoá thành các mono- hoặc di-N-oxit. *Thí dụ* :



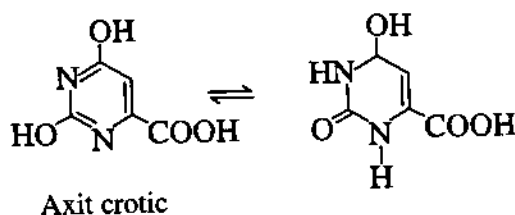
V. MỘT SỐ HỢP CHẤT ĐIAZIN CÓ HOẠT TÍNH SINH HỌC

1. Một số hợp chất thiên nhiên

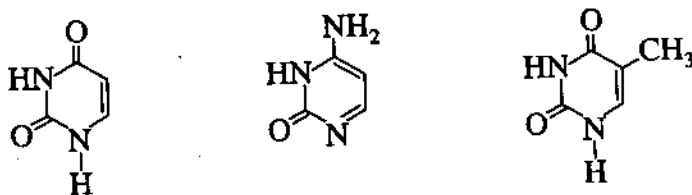
a) Một số vitamin chứa vòng pirimidin

- Vitamin B₁₃ có tên là axit crotic, hình thành trong cơ thể từ axit cacbamyloparaginic, có vai trò quan trọng trong sinh tổng hợp các axit nucleic của cơ thể.

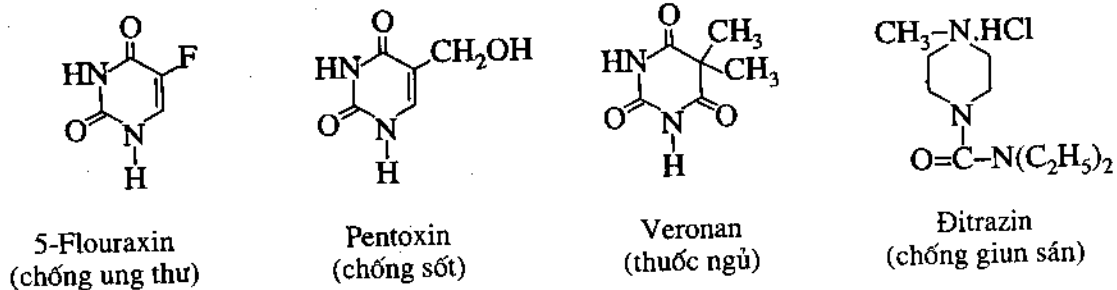
- Vitamin B₁ hay thiamin (xem phần azole).

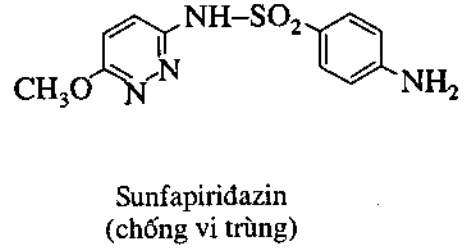
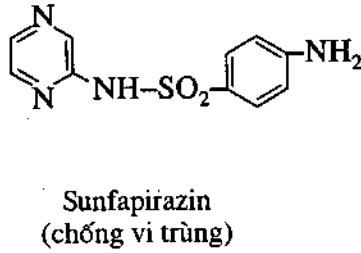
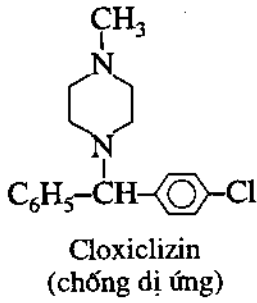


b) Một số bazơ dị vòng trong axit nucleic : Xitozin và thimin có tác dụng kích thích sự phát triển và sinh sản tế bào.



2. Một số dược phẩm tổng hợp

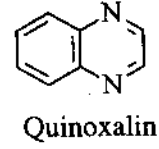
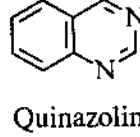
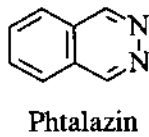




VI. GIỚI THIỆU CÁC BENZODIAZIN, TRIAZIN, TETRAZIN VÀ PURIN

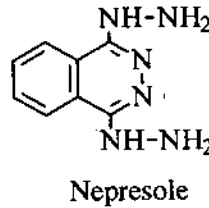
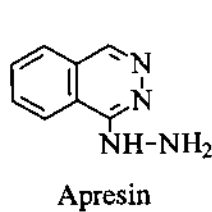
1. Các benzodiazin

Các benzodiazin gồm có : phtalazin, xinnolin, quinazolin và quinoxalin.



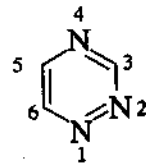
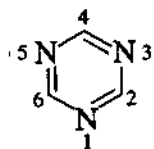
Các vòng benzodiazin có nhiều đặc điểm về cấu tạo và tính chất giống vòng benzopiridin.

Dẫn xuất hidrazinylphtalazin là loại thuốc giảm huyết áp :



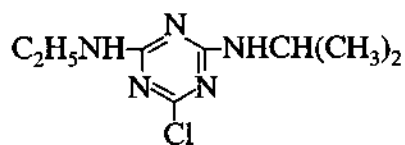
2. Các triazin

Các triazin là các dị vòng thơm 6 cạnh chứa 3 dị tố nitơ. Có hai đồng phân triazin đã biết : triazin đối xứng (hay 1,3,5-triazin) và triazin không đối xứng (hay 1,2,4-triazin).

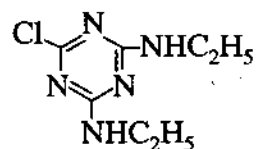


Các triazin có thể tham gia phản ứng halogen hoá (S_E) và thế halogen của dẫn xuất halogen (S_N). Triazin đối xứng dễ bị vỡ vòng khi tác dụng với các tác nhân là amoniac hay dẫn xuất của amoniac, như hydroxylamin, hidrazin.

Một số dẫn xuất của triazin được dùng làm thuốc trừ sâu, diệt cỏ như atrazin, ximazin :



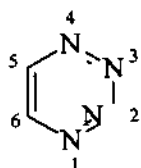
Atrazin



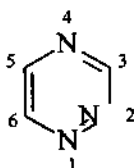
Ximazin

3. Các tetrazin

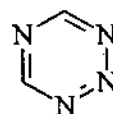
Các tetrazin là các dị vòng thơm 6 cạnh chứa bốn dị tố nitơ. Có 3 đồng phân tetrazin là vic-tetrazin (hay 1,2,3,4-tetrazin), tetrazin đối xứng (hay 1,2,4,5-tetrazin) và tetrazin không đối xứng (hay 1,2,3,5-tetrazin) :



1,2,3,4-Tetrazin



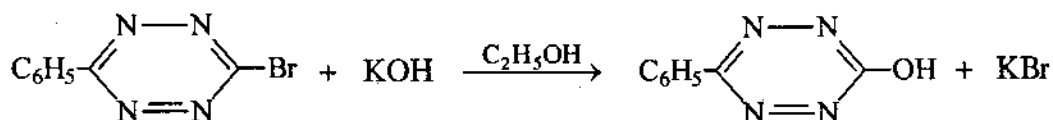
1,2,4,5-Tetrazin



1,2,3,5-Tetrazin

Cho đến nay chỉ có tetrazin đối xứng được nghiên cứu nhiều hơn cả. Tetrazin đối xứng là chất kết tinh màu đỏ có ánh xanh, nóng chảy ở 99°C, rất không bền trong không khí nên phải bảo quản trong ampun hàn kín chứa khí trơ và để ở chỗ tối. Chỉ có các dẫn xuất thế hai lần ở các vị trí 3, 6 của tetrazin đối xứng tồn tại được trong không khí và được nghiên cứu tính chất.

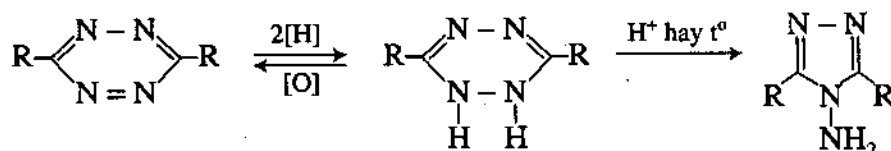
Dẫn xuất halogen của tetrazin đối xứng có thể tham gia vào phản ứng thế nucleophin. *Thí dụ :*



3-Brom-6-phenyl-1,2,4,5-tetrazin

3-Hidroxi-6-phenyl-1,2,4,5-tetrazin

Dẫn xuất 3,6-diankyltetrazin đối xứng có thể tham gia phản ứng thu hẹp vòng hay thế hai nguyên tử nitơ qua phản ứng cộng kiểu Đinxơ-Andơ.

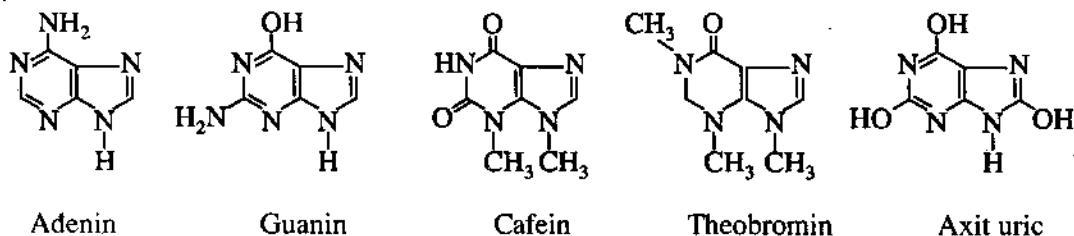


3,6-Điankyl-1,2,4,5-tetrazin

3,6-Điankyl-1,2,-dihidro-
-1,2,3,4-tetrazin

1-Amino-2,5-diankyl-
-1,3,4-triazole

Một số hợp chất thiên nhiên chứa vòng purin quan trọng như adenin và guanin trong axit nucleic, cafein trong chè, theobronin trong cacao và axit uric trong nước tiểu :



Cafein và theobromin có tác dụng lợi tiểu, kích thích hoạt động của hệ thần kinh và hệ tim mạch. Axit uric là sản phẩm chuyển hoá cuối cùng của protein trong cơ thể, có nhiều ở trong phân con rắn (90%) ; phân chim (25%). Trong nước tiểu người và các động vật bú sữa có rất ít axit uric. Tuy nhiên, những người bị bệnh gut (gout) không thải được axit uric mà sẽ tích tụ ở các khớp, đặc biệt ở khớp gối, gây đau đớn. Có người bị sỏi bàng quang, sỏi thận là do muối Na^+ và NH_4^+ của axit uric kết tinh lại mà thành.

Để điều trị bệnh gút, người ta phải dùng hormon adrenocorticotropic (kí hiệu là ACTH) cùng thuốc cortison để thải loại axit uric ra khỏi khớp.

§9. ANCALOIT

Ancaloit là nhóm các hợp chất thiên nhiên mà hầu hết là các dị vòng chứa nitơ, có tính bazơ, có trong một số cây cối nhất định. Tên gọi ancaloit có nghĩa là giống như (oit) chất kiềm (ancali).

Con người biết đến các cây chứa ancaloit từ rất sớm vì độc tính cao và tác dụng làm thuốc của chúng như cây lá ngón, nấm độc,... Mãi tới năm 1806, F.W. Setunơ (Sertürner) phân lập được từ nhựa quả *cây thuốc phiện* (opium) một chất có tính chất gây ngủ, quên đau mạnh gọi là mophin, xuất phát từ chữ morphơ (morpheus, tiếng Hi Lạp) có nghĩa là "thần ngủ". Mophin được coi là đại diện đầu tiên của nhóm chất mới có trong thiên nhiên mà sau này (năm 1816) Maisnơ (Meißner) đặt tên là ancaloit vì tính chất giống kiềm của nhóm này. Chất ancaloit tổng hợp đầu tiên do Ladenbuốc (Ladenburg) thực hiện năm 1886 là chất coniin từ α -picolin (α -metylpiridin). Đầu thế kỉ XX, các công cuộc tổng hợp và thử hoạt tính sinh học các ancaloit phát triển mạnh. Từ khi có các phương pháp phân tích và phân lập hiện đại ra đời, người ta đã phát hiện được một số lượng khổng lồ chất ancaloit các loại.

I. SỰ HÌNH THÀNH VÀ CHỨC NĂNG CỦA ANCALOIT

1. Sự hình thành (sinh tổng hợp) ancaloit

Từ đầu thế kỉ XX, vấn đề sinh tổng hợp các ancaloit được nhiều nhà khoa học quan tâm. Năm 1912, Trier (Trier) đưa ra giả thuyết rằng sinh tổng hợp ancaloit gắn liền với sự chuyển hoá amino axit của protein trong cây. Gần đây có thuyết cho rằng các anđehit hình thành từ các monocaccarit đã ngưng tụ với amin hoặc amoniac thành các dị vòng chứa nitơ (ancaloit).

Như vậy, sinh tổng hợp ancaloit còn là vấn đề mở, đặc biệt là cơ chế phản ứng sinh tổng hợp này.

2. Chức năng của ancaloit trong cây

Có nhiều giả thuyết về chức năng của ancaloit trong cây vì ancaloit chỉ có ở một số cây nhất định. Có một số giả thuyết chính về vai trò của ancaloit sau đây :

– Ancaloit hình thành để bảo vệ cây, vì các ancaloit nói chung đều rất độc với động vật.

– Ancaloit có vai trò gây phát dục cho cây.

– Ancaloit là chất dự trữ dinh dưỡng nuôi mầm cây cho thế hệ cây sau.

– Ancaloit là chất trung gian hay chất thải trong quá trình trao đổi chất.

Có thể ancaloit có cả bốn chức năng trên.

II. PHÂN LẬP VÀ TÍNH CHẤT CỦA ANCALOIT

1. Phân lập ancaloit

Trong cây, các ancaloit luôn luôn ở dạng muối với các axit hữu cơ và ở mỗi họ cây thường có một dãy ancaloit cùng nhóm, trong đó có ancaloit chính (hàm lượng lớn) và các ancaloit phụ (hàm lượng nhỏ). Hàm lượng mỗi ancaloit thay đổi theo mùa trong năm.

Để phân lập ancaloit phải qua quý trình sau :

a) Nghiền nhỏ nguyên liệu (lá, thân, rễ) thành bột rồi ngâm bột với dung dịch axit clohidric để chuyển hoá hoàn toàn ancaloit thành muối clohidrat dễ tan.

b) Lọc lấy dung dịch muối (bỏ bã cho dễ xử lí ở giai đoạn sau), kiềm hoá để đẩy ancaloit hoàn toàn ra khỏi muối.

c) Cát lõi cuốn hơi nước (với ancaloit dễ bay hơi cùng nước) hoặc chiết bằng dung môi hữu cơ như clorofom, benzen...

d) Chạy cột sắc kí hoặc sắc kí bản mỏng điều chế... để phân lập riêng từng ancaloit.

2. Tính chất chung của ancaloit

a) Tính chất sinh lí

Các ancaloit nói chung đều có hoạt tính sinh lí cao, nhiều chất là chất độc mạnh như ancaloit trong lá ngón, nấm độc.

b) Tính chất vật lí

Các ancaloit không chứa oxi thường là chất lỏng như coniin, nicotin, chứa oxi thường là chất rắn như mophin, cocain... Đa số ancaloit không tan trong nước, tan trong các dung môi hữu cơ và dầu béo trung tính. Phần lớn ancaloit hoạt động quang học và hầu như chỉ quay trái.

c) Tính chất hoá học

- Tính bazơ là tính chất chung nổi bật của các ancaloit như tạo muối bền với axit, một số làm xanh giấy quỳ tím.

- Tính bền kém, dễ phân huỷ dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời, tia tử ngoại.

- Nhạy với một số thuốc thử ancaloit. Các thuốc thử có 3 loại chính :

Loại 1 : Tạo kết tủa khi gặp ancaloit, như thuốc thử Maye (Mayer) : $\text{HgCl}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O}$, thuốc thử Vacơ (Wagner) : $\text{I}_2 + \text{KI} \dots$

Loại 2 : Tạo tinh thể kết tủa : AuCl_3 10%, PtCl_2 10%, axit picric...

Hai loại này dùng cho các dung dịch ancaloit.

Loại 3 : Hiện màu khi gặp ancaloit như thuốc thử Dragendorp (Dragendorff) : $\text{BiNO}_3\text{OH} + \text{HNO}_3 + \text{KI} \rightarrow$ màu vàng da cam, thuốc thử Elich (Ehrlich) : 4-(N,N-dimethylamino)benzandehit trong cồn + HCl (cho ancaloit dạng N-oxit)... Loại này dùng cho sắc kí giấy, sắc kí bản mỏng.

III. PHÂN LOẠI ANCALOIT VÀ CÁCH ĐÁNH SỐ

1. Ancaloit được phân loại theo hai cách

a) Cách 1 : Theo thành phần nguyên tố trong phân tử. Có thể chia ancaloit thành 4 nhóm chất :

Nhóm 1 có các nguyên tố C, H, N ;

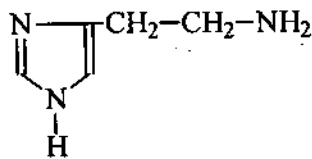
Nhóm 2 có các nguyên tố C, H, N, O ;

Nhóm 3 có các nguyên tố C, H, N, S ;

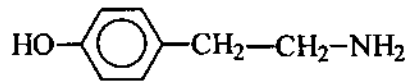
Nhóm 4 có các nguyên tố C, H, N, O, S.

Các ancaloit nhóm 3 có độ độc cao nhất, thường có trong nấm độc.

b) *Cách 2* : Theo cấu tạo vòng cơ sở chứa dị tố N, phân ra thành các loại pirole, imidazole, piridin, quinolin, isoquinolin, tropan, indole... Ngoài ra, người ta còn phân biệt ancaloit với ancaloit phát sinh sinh vật (protoalkaloid = biogenamin). Ancaloit phát sinh sinh vật tạo ra từ sự phân huỷ xác động vật, cây cối, chủ yếu là các amin mạch hở như metylamin, histamin và hodenin :



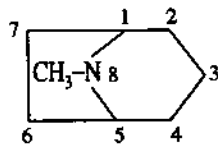
Histamin (gây dị ứng)



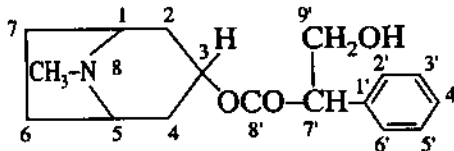
Hodenin (làm tăng huyết áp)

2. Cách đánh số

a) Việc đánh số trong vòng ancaloit đơn giản tuân theo việc đánh số trong các dị vòng đã biết. *Thí dụ*, các ancaloit loại tropan đánh số theo kiểu vòng bixiclo :



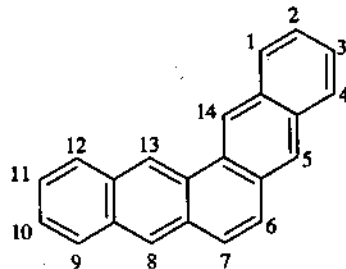
Tropan



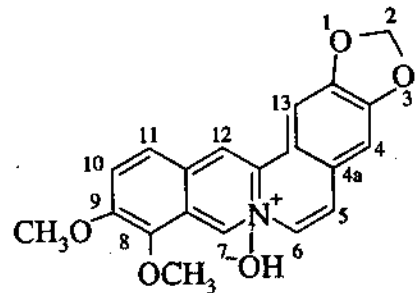
Atropin

b) Với các vòng phức tạp hơn thì cách đánh số hợp lí là theo cách đánh số của các dị vòng, vòng thơm, vòng no đã biết.

Thí dụ, đánh số trong phân tử beberin (berberin) theo kiểu đánh số trong phân tử pentaphen :



Pentaphen

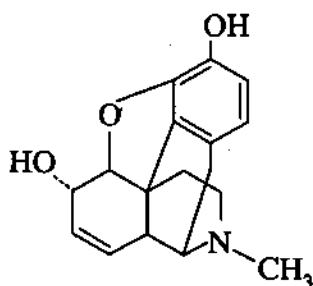


Beberin

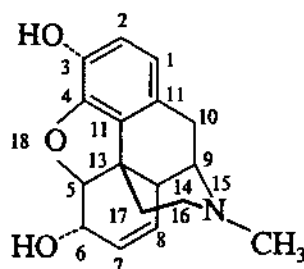
Các nguyên tử ở chỗ hai vòng giáp nhau có thể được mang số của nguyên tử đứng trước nó kèm chữ a, b... *Thí dụ* : sau vị trí 4 là 4a.

c) Với các vòng phức tạp hơn, không những có nhiều vòng giáp mà còn thêm các vòng có cầu nối, tức là có cấu tạo không gian ba chiều thì cần chọn vòng cơ sở gần giống với vòng đã biết rồi đánh số vòng cơ sở theo kiểu đánh số vòng đã biết, tiếp đến các vòng khác sao cho có trật tự hết vòng này sang vòng khác. Nếu vòng có các nhóm thế là các gốc hydrocacbon mạch hở và dẫn xuất của nó thì đánh số các nhóm thế ở các nguyên tử có số nhỏ hơn trước và đánh số hết các nguyên tử của nhóm thế đó theo thứ tự từ vòng ra ngoài, sau đó mới đến nhóm thế khác.

Thí dụ 1 : Đánh số trong phân tử mophin, một ancaloit loại isoquinolin, nếu đánh số từ vòng isoquinolin thì rất phức tạp, nên Robinson đã biểu diễn và đánh số theo kiểu vòng phenantren :



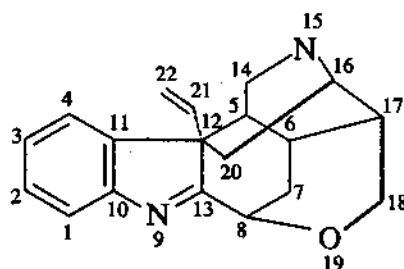
Mophin kiểu isoquinon



Mophin kiểu phenantren

Thí dụ 2 : đánh số trong phân tử cumin (koumin) một ancaloit của cây lá ngón loại indole chứa vòng kiểu cacbazole, nên có thể đánh số theo vòng cacbazole.

Việc đánh số vòng rất quan trọng vì nó giúp cho sự định vị các nhóm thế được rõ ràng và xác định cấu trúc theo phương pháp phổ, đặc biệt với phổ NMR.



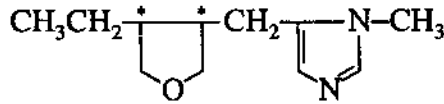
Cumin

III. MỘT SỐ ANCALOIT TIÊU BIỂU

Hiện nay, loài người đã biết trên 5500 hợp chất ancaloit thuộc khoảng 20 loại dị vòng cơ bản khác nhau và một loại không có dị vòng là protoanaloit hay biogenamin ; 20 loại ancaloit như các loại piroliđin, piperiđin, piridin, tropan, quinolin, isoquinolin, indole... Mỗi loại lại chia thành các nhóm. *Thí dụ*, loại isoquinolin được chia thành các nhóm : papaverin, beberin, mophin... Mỗi nhóm có một số chất. Sau đây là một số loại, nhóm và chất tiêu biểu.

1. Ancaloit loại imidazole

Pilocacpin có trong cây *pilocacpin jaborandi* ở Phi Châu có tác dụng chống tăng nhãn áp và làm co hẹp con người mắt (trái với atropin).

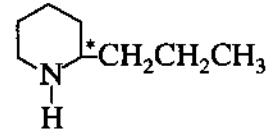


Pilocacpin

2. Ancaloit loại piperidin

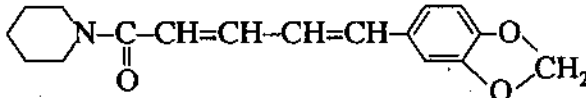
Đại diện cho loại này là coniin và piperin.

a) Coniin có trong nấm *conium maculatum*, rất độc, gây tê liệt thần kinh và hô hấp.

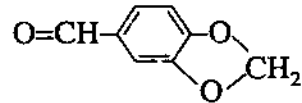


Coniin

b) Piperin là ancaloit chính có vị cay mạnh của hạt *hồ tiêu*. Piperin là một amit, tinh thể nóng chảy ở 128°C, oxi hoá piperin bằng thuốc tím được piperonal là một đơn lượng có giá trị cao.



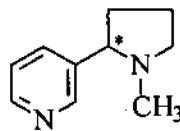
Piperin



Piperonal

3. Ancaloit loại piridin

Nicotin là ancaloit chính của lá *thuốc lá*, có thể coi là ancaloit loại piridin hay loại pirolidin. Nicotin là chất lỏng không màu, trong không khí chuyển nhanh sang màu nâu. Với lượng ít, nicotin kích thích thần kinh và làm tăng huyết áp. Với lượng cao, nicotin “ăn” niêm mạc của hệ hô hấp dẫn tới tử vong. “Liều chết” nicotin là 60 mg.



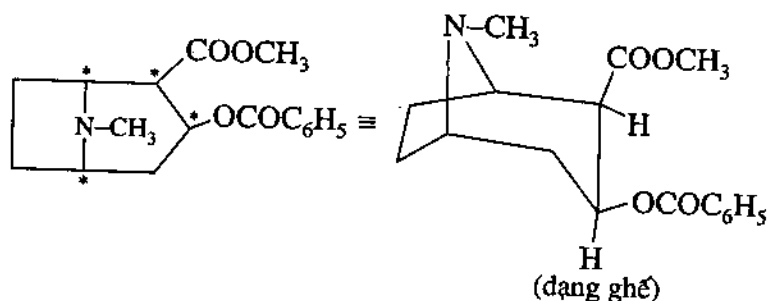
Nicotin

4. Ancaloit loại tropan

Ancaloit loại tropan có nhiều nhóm : nhóm atropin, nhóm cocain, nhóm granatapfen,... Đại diện cho nhóm atropin là chất atropin, đại diện cho nhóm cocain là (-) cocain.

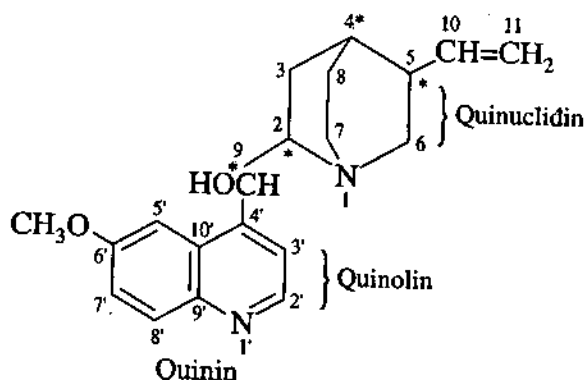
Atropin (xem công thức ở phần đánh số) có trong hai loại cây cà độc dược là *Atropa belladonna* và *Datura stramonium*, kết tinh hình lăng trụ, nóng chảy ở 115°C, rất độc, có tính chất làm dẫn con người mất (dẫn đồng tử) nên được dùng làm thuốc dẫn đồng tử để dễ soi khi khám mắt.

(-) Cocain là ancaloit chính của lá *coca* mọc ở Nam Mỹ và đảo Java (Indonesia).
 (-) Cocain là chất kết tinh, nóng chảy ở 98°C, có tác dụng kích thích hệ thần kinh trung ương và giảm đau cục bộ nên thường được dùng làm thuốc giảm đau với lượng thấp vì nó rất độc.



5. Ancaloit loại quinolin

Ancaloit tiêu biểu của loại quinolin là quinin. Quinin là ancaloit thuộc loại quinolin đồng thời thuộc loại quinuclidin. (-) Quinin là chất rắn, nóng chảy ở 177°C, vị đắng, tách được từ vỏ cây *canh kina* (*Cinchona*)*, có tác dụng chống sốt rét.

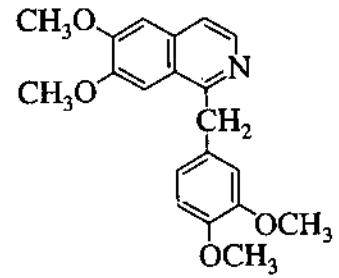


6. Ancaloit loại isoquinolin

Ancaloit loại isoquinolin được chia thành nhiều nhóm : nhóm papaverin, nhóm beberin, nhóm mophin... Đại diện cho nhóm papaverin là papaverin, cho nhóm beberin là beberin, cho nhóm mophin là mophin.

a) *Papaverin*

Papaverin là ancaloit tách được từ nhựa vỏ quả cây *papaver sonniferum* (cây thuốc phiện). Đó là chất rắn, nóng chảy ở 147°C, có tác dụng giãn vành, nên được dùng để chữa bệnh co thắt đại tràng, mạch máu...



Papaverin

b) *Beberin* (xem công thức ở phần đánh số)

Beberin tách được từ rễ cây *berberis vulgaris* (sơn thường sơn), là chất rắn, nóng chảy ở 145°C, có tác dụng chữa bệnh ỉa chảy.

c) *Mophin* (xem công thức ở phần đánh số).

Mophin là ancaloit được tìm thấy sớm nhất (năm 1806). Đó là chất kết tinh hình lăng trụ, vị đắng, có tác dụng gây ngủ, quên đau, nhưng gây nghiện làm con người mất cảm giác và lâm vào trạng thái hỗn loạn, mất nhân tính.

Nếu chuyển hoá nhóm -OH ở C₃ thành -OCH₃ ta được 3-O-metylmophin gọi là codein, ít độc hơn và là thuốc ho.

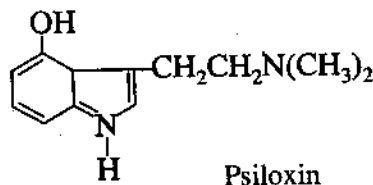
Khi chuyển hoá cả hai nhóm -OH ở C₃ và C₆ thành hai nhóm -OCOCH₃ ta được 3,6-đi-O-axetylmophin gọi là heroin. Heroin là chất rắn màu trắng, là chất ma tuý cực kì nguy hiểm, có tác dụng gây nghiện mạnh gấp 6 lần mophin.

7. Ancaloit loại indole

Ancaloit loại indole gồm các nhóm : indole nguyên như psiloxin (psilocin), cacbolin như hamin (harmin) và strichno (strychnos) như strichnin.

a) *Psiloxin*

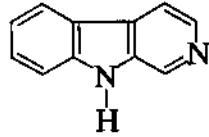
Psiloxin tách được từ nấm *psiloxibe mexicana* ở Mehico và được dùng để điều trị bệnh tâm lí.



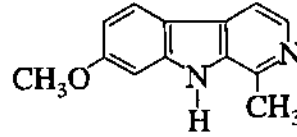
Psiloxin

b) *Hamin*

Hamin có trong cây *peganum hamala*, đã được Pekin (Perkin) và Robinson phân lập và nghiên cứu cấu trúc, nó có khung cacbolin.



Cacbolin

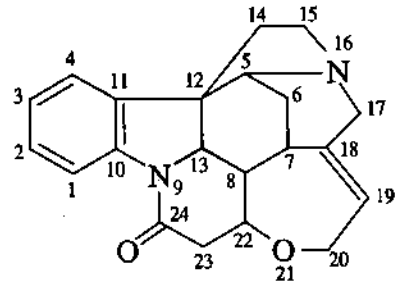


Hamin

c) Strichnin.

Strichnin kết tinh hình kim, không màu, vị đắng, nóng chảy ở 268°C. Người ta tách được strichnin từ cây mã tiền (*strychnos nux vomical*).

Strichnin là ancaloit thuộc nhóm strichno, chứa khung quen thuộc cacbazole nên có thể đánh số từ khung cacbazole (xem công thức). Strichnin là chất độc bảng B, được dùng làm thuốc trợ tim, thuốc chống bại liệt,...



§10. KHÁNG SINH

I. KHÁI NIỆM

Theo nghĩa hẹp, *kháng sinh là các sản phẩm chuyển hoá của các vi sinh vật có khả năng diệt hoặc hạn chế sự phát triển của các vi sinh vật khác với lượng rất nhỏ.* Theo nghĩa rộng, kháng sinh còn bao gồm cả những hợp chất từ cây cối bậc cao và các vật liệu động vật có tác dụng như trên.

Cho tới giữa thế kỉ thứ XX, người ta đã biết tới hơn một nghìn chất kháng sinh, đa số thu được từ loại nấm phát quang, 11% từ vi khuẩn, 12% từ nấm cấp thấp, 6% từ nấm bào tử, 14% từ cây cối bậc cao.

Để các chất kháng sinh trở thành dược phẩm cần được thử nghiệm lâm sàng, chất nào có tác dụng chữa bệnh viêm nhiễm mà không có tác dụng phụ có hại mới được. Vì vậy, trong số hơn một nghìn chất kháng sinh phân lập được chỉ có khoảng 50 chất được dùng làm thuốc.

Tính chất kháng sinh của chất được đánh giá bằng phổ tác dụng kháng sinh, qua đó người ta phân ra các chất có phổ tác dụng rộng và phổ tác dụng hẹp. Thuộc vào loại phổ tác dụng rộng là streptomixin, tetraxiclin, cloamphenicol, neomixin, hanamixin... Thuộc vào loại phổ tác dụng hẹp là penixilin, erithromixin, novobioxin...

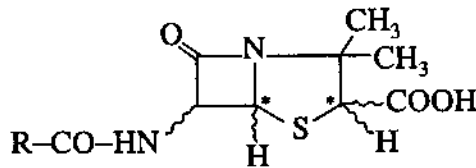
Hầu hết các chất kháng sinh được sản xuất theo con đường sinh tổng hợp (lên men). Có một số kháng sinh được sản xuất theo con đường bán tổng hợp như tổng hợp penixilin từ axit 6-aminopenixilanic qua sự axyl hoá. Riêng cloamphenicol và xicloserin được sản xuất theo con đường tổng hợp ở nhiều xí nghiệp dược phẩm bên cạnh con đường sinh tổng hợp.

II. MỘT SỐ LOẠI KHÁNG SINH THÔNG DỤNG

Cấu trúc của các chất kháng sinh rất phức tạp. Dưới đây là đại diện của một số nhóm cấu trúc và cũng là những chất kháng sinh quen thuộc : penixilin (nhóm thiazole), tetraxiclin (nhóm tetraxen), cloamphenicol (nhóm benzen) và streptomixin (nhóm glicozit).

1. Penixilin

Tất cả các penixilin đều chứa nhân thiazol :

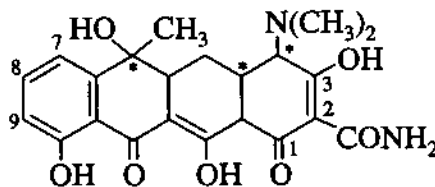


Tùy theo gốc R của penixilin mà chúng có tên khác nhau, tuy gốc cơ bản không đổi. Chẳng hạn, khi gốc R là $C_6H_5-O-CH_2-$: phenoxymetylpenixilin, $C_6H_5-CH_2-$: benzylpenixilin, $p-HOC_6H_4CH_2-$: hidroxibenzylpenixilin, $n-C_5H_{10}-$: amylpenixilin, $CH_3CH_2CH=CHCH_2-$ là pentenylpenixilin.

2. Tetraxiclin

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

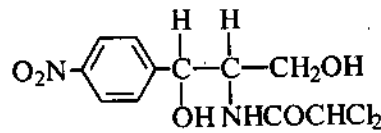
Nhóm kháng sinh quan trọng này là tetraxiclin và dẫn xuất. Tetraxiclin có công thức :



Các dẫn xuất như 7-clotetraxilin (aureomixin hay biomixin) và 5-oxytetraxilin (tetramixin). Tetraxilin có tính kháng sinh cao, dùng chữa nhiều bệnh viêm nhiễm. Tính chất kháng sinh của hợp chất này là làm ức chế quá trình sinh tổng hợp của protein trong tế bào vi khuẩn trong ribosom.

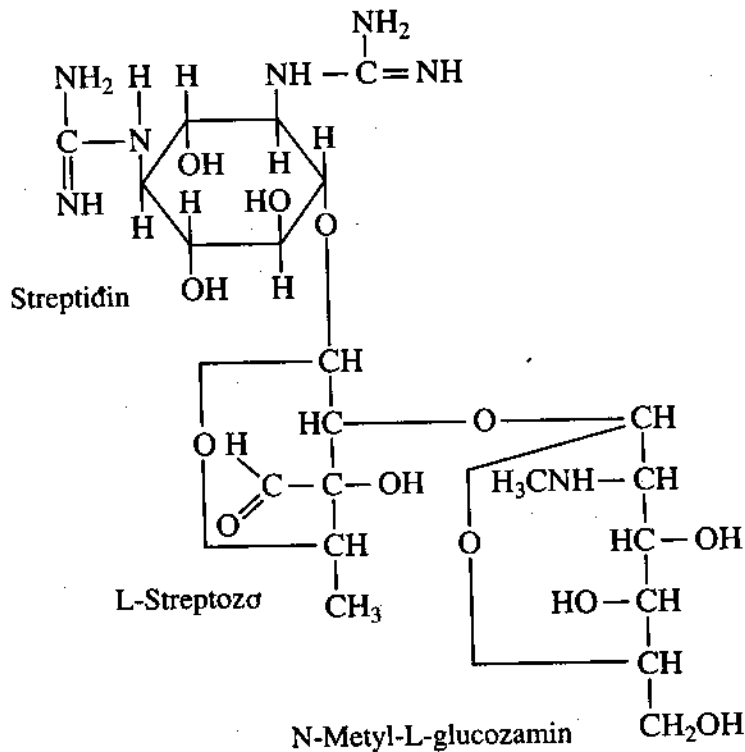
3. Cloamphenicol

Chất kháng sinh này là dẫn xuất của phenamidoancol, dùng chữa bệnh brucella, kiết lị, sốt thương hàn, viêm họng.



4. Streptomixin

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



Câu hỏi ôn tập

1. Thế nào là hợp chất dị vòng ? Có mấy loại hợp chất dị vòng chính ? Các dị vòng thơm được phân loại theo những tiêu chí nào ? Cho thí dụ minh hoạ.
2. Có mấy cách gọi tên các hợp chất dị vòng ? Quy tắc gọi tên hệ thống theo Hansơ-Vitman như thế nào ? Cho thí dụ. Hãy cho biết quy tắc đánh số trong các dị vòng đơn vòng và dị vòng đa vòng. Cho thí dụ.
3. Hãy cho biết các tính chất cơ bản, điển hình của các hợp chất dị vòng không thơm. Cho thí dụ.
4. Hãy viết công thức cấu tạo của các hợp chất có tên trong dãy biến đổi về cấu tạo sau :
Tetrahidropiran \rightarrow α -(và γ)-piran \rightarrow α (và γ) piron \rightarrow benzopiron \rightarrow flavon \rightarrow flavonol
 \rightarrow flavanon \rightarrow flavanonol.
5. Hãy phân tích đặc điểm cấu trúc thơm và tính chất thơm của furan, pirole và thiophen. Hợp chất nào "thơm" hơn ?
6. So sánh tính axit – bazơ và phản ứng thế electrophin ở các hợp chất pirole, indole, pirazole và imidazole.
7. So sánh cấu trúc và tính chất hoá học điển hình của piridin với benzen và pirole.
8. So sánh các tính chất hoá học cơ bản của piridin, benzopiridin và các diazin.
9. So sánh tính chất phổ của benzen, pirole, piridin và các diazin. Cũng gần như vậy với naphthalen, indole, quinolin và isoquinolin.
10. Ancaloit là gì ? Có mấy cách phân loại ancaloit ? Các ancaloit có những tính chất chung đặc biệt gì ?
Ý nghĩa của các hợp chất dị vòng nói chung và của các ancaloit nói riêng. Cho thí dụ.
11. Thế nào là chất kháng sinh ? Cho thí dụ.

Chương XV

HIDROXICACBONYL VÀ GLUXIT

Những hợp chất hữu cơ mà trong phân tử có chứa hai hay nhiều nhóm chức khác nhau được gọi là những hợp chất tạp chức. Tên gọi của chúng tương ứng với tên gọi của các nhóm chức trong phân tử.

Trong phân tử hợp chất hữu cơ có mặt nhóm hidroxi và nhóm andehit thì hợp chất ấy được gọi là hidroxiandehit. Khi có mặt nhóm chức hidroxi và nhóm xeton được gọi là hidroxixeton. Tương tự như vậy, chúng ta sẽ có halogenancol, halogenphenol, halogenacbonyl, halogen axit hidroxi axit, aminoancol, aminophenol, amino axit và nhiều hợp chất tạp chức khác.

Có rất nhiều hợp chất tạp chức và tính chất của chúng rất phức tạp và phong phú, vì vậy các hợp chất tạp chức đã được chia thành nhiều chương khác nhau.

Trong chương này chỉ khảo sát các hợp chất hidroxiacbonyl và đặc biệt là gluxit.

§1. HIDROXICACBONYL

Hidroxiacbonyl (có khi còn được gọi là hidroxioxo) là những hợp chất hữu cơ tạp chức bao gồm các hợp chất hidroxiandehit và các hợp chất hidroxixeton.

I. DANH PHÁP

Đối với các hợp chất tạp chức loại này, người ta hay dùng danh pháp thường và danh pháp IUPAC (danh pháp nửa hệ thống và hệ thống).

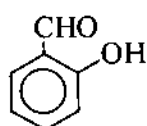
Trong phân tử các hợp chất hidroxiacbonyl mạch không vòng, nhóm hidroxiyl ($-OH$) có thể ở các vị trí khác nhau. Vị trí của nhóm hidroxiyl trong các hợp chất này

được chỉ ra bằng các chữ cái Hi Lạp như α , β , γ , δ , η , θ ... (danh pháp nửa hệ thống) hoặc được chỉ ra bằng các chữ số Ả Rập 1, 2, 3... (danh pháp hệ thống). Nhóm hydroxyl trong các hợp chất hidroxicacbonyl thơm có thể ở các vị trí ortho, para hay meta.

Thí dụ 1 :

$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHO}$: danh pháp thường là andehit glicolic, danh pháp nửa hệ thống là andehit α -hidroxiacetic. Còn danh pháp hệ thống IUPAC là 2-hidroxiacetal.

Thí dụ 2 :



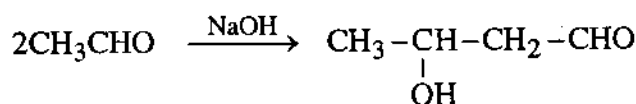
- danh pháp thường là andehit salixilic
- danh pháp nửa hệ thống là andehit o-hidroxiibenzoic
- danh pháp hệ thống là 2-hidroxiiphenylmetanol.

II. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

1. Phản ứng ngưng tụ andol

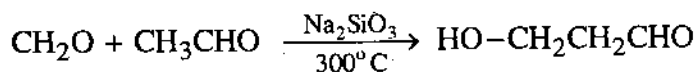
Phản ứng ngưng tụ của các hợp chất cacbonyl (andehit hoặc xeton) trong môi trường kiềm cho sản phẩm là β -hidroxiandehit hay p -hidroxiaceton. Đây là phản ứng cộng nucleophin của tác nhân phản ứng vào hợp chất cacbonyl.

Thí dụ 1 :



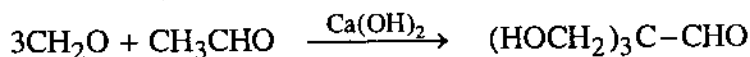
3-Hidroxiacetal

Thí dụ 2 :



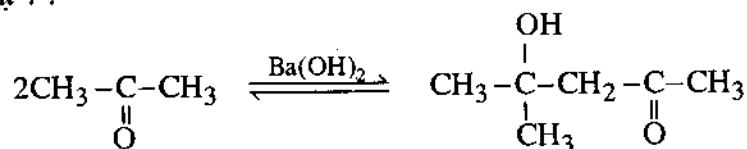
3-Hidroxiacetal

Thí dụ 3 :



Trihidroxiacetalacetal

Thí dụ 4 :



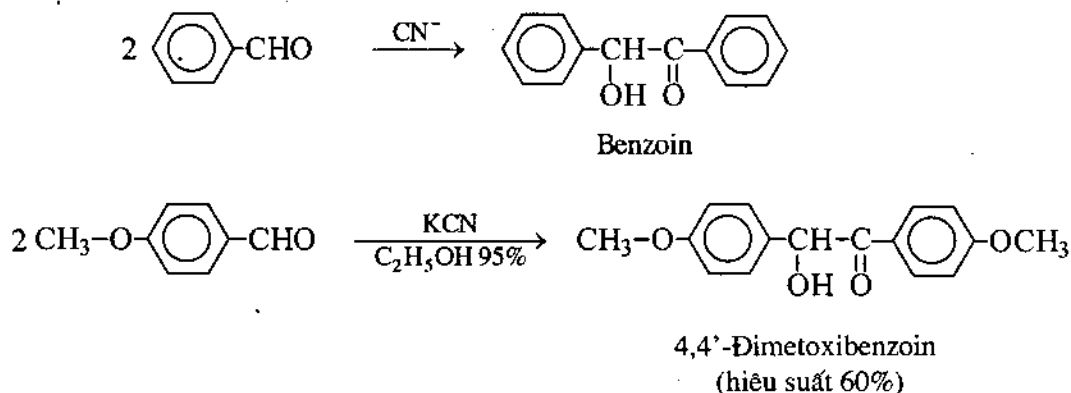
Ancol diacetal

2. Phản ứng ngưng tụ benzoin

Phản ứng ngưng tụ benzoin là phản ứng tự ngưng tụ nổi bật của các andehit thơm. Phản ứng cần xúc tác đặc biệt là ion xianua CN^- . Có ba tính chất đặc trưng cho chất xúc tác này :

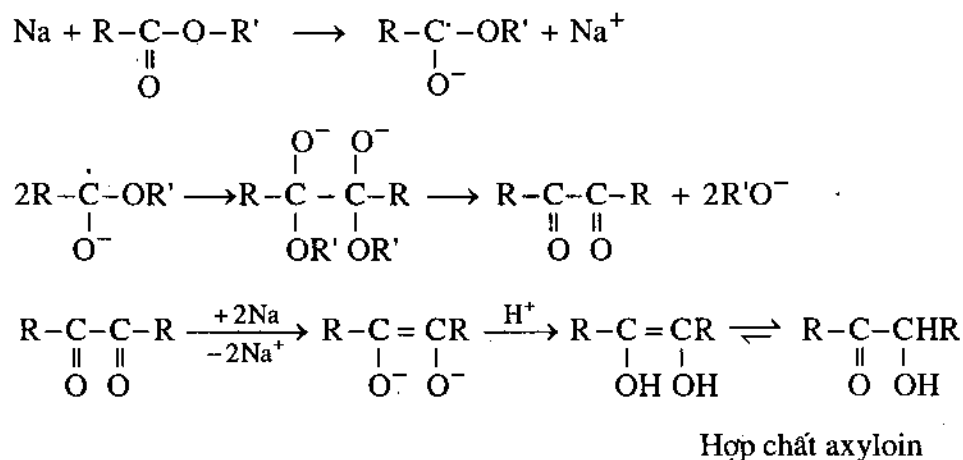
- Khả năng phản ứng nucleophin đủ để có thể cộng vào nhóm chức cacbonyl.
- Kết quả làm tăng cường tính axit ở nguyên tử hydro gắn với nguyên tử carbon bên cạnh nhóm chức $-\text{C}\equiv\text{N}$.
- Nhóm xianua $-\text{CN}$ có khả năng đi ra khỏi cấu tạo xianhidrin trong hợp chất trung gian cuối cùng.

Thí dụ :



3. Phản ứng ngưng tụ axylain

Phản ứng ngưng tụ axylain là kết quả xử lý este hay dieste với kim loại kiềm. Phản ứng được tiến hành trong dung môi trơ (không proton) như ete hay hidrocarbon có nhiệt độ sôi cao. Phản ứng xảy ra như sau :



III. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Trong phân tử hợp chất hidroxycacbonyl có chứa hai nhóm chức hydroxyl $-OH$ và cacbonyl $-CHO$, nên chúng có tính chất hoá học riêng rẽ của hai nhóm chức, đồng thời do ảnh hưởng tương hỗ giữa hai nhóm chức này mà chúng còn có phản ứng chung của hai nhóm chức nữa.

1. Phản ứng của nhóm hydroxyl

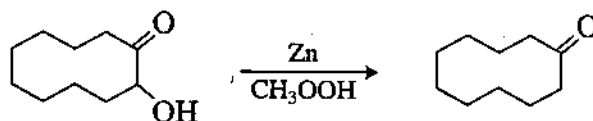
Tương tự ancol, nhóm hydroxyl trong hợp chất hidroxycacbonyl tham gia một số phản ứng sau :

- *Phản ứng oxi hoá :*

Tùy thuộc nhóm hydroxyl là ancol bậc 1 hay bậc 2. Nếu là ancol bậc 1, $-CH_2OH$ dễ bị oxi hoá cho andehit. Nếu là ancol bậc 2, $>CHOH$ bị oxi hoá thành xeton.

- *Phản ứng khử :*

Nhóm hydroxyl cũng bị khử bởi kẽm trong môi trường axit axetic thành nhóm metylen, trong khi đó nhóm xeton vẫn giữ nguyên.

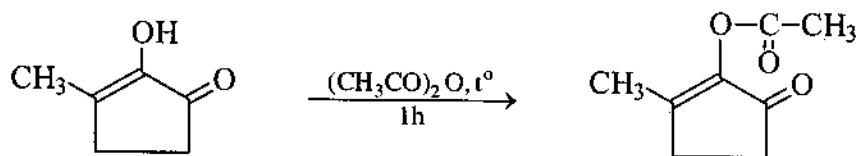


2-Hidroxiclođecanon

Xiclođecanon

- *Phản ứng este hoá :*

Nhóm hydroxyl trong phân tử hidroxycacbonyl tham gia phản ứng este hoá với anhidrit axetic cho hiệu suất cao. *Thí dụ :*



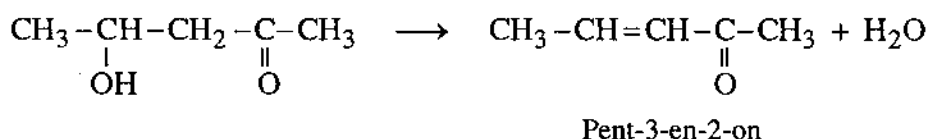
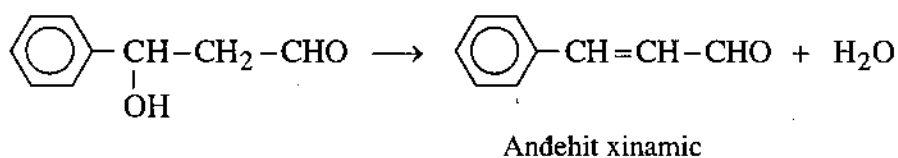
3-Metyl-2-hidroxiciclopent-2-on-1-en

3-Metyl-axetoxiciclopent-2-en-1-on
(Hiệu suất 94%)

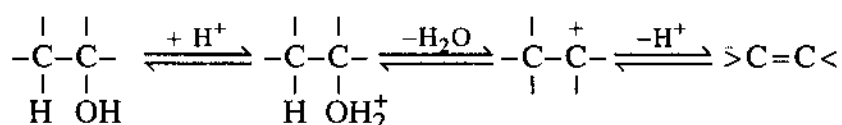
- *Phản ứng dehidrat hoá (phản ứng loại nước) :*

Các hidroxycacbonyl có thể loại nước nhờ xúc tác axit hay bazơ cho andehit hoặc xeton chưa no.

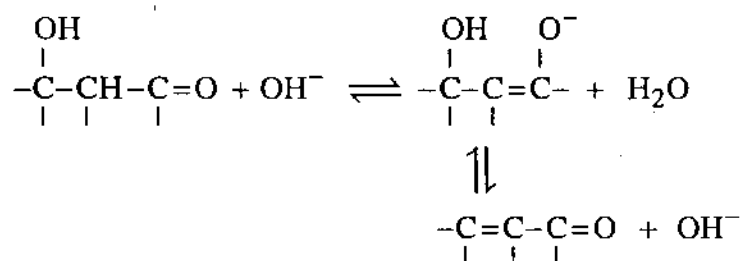
Thí dụ :



Ancol mất nước thành anken khi có xúc tác axit :



β -Hidroxicacbonyl loại nước không những nhờ xúc tác axit mà còn nhờ xúc tác bazơ qua giai đoạn tạo thành ion enolat :



β -Hidroxicacbonyl loại nước dễ nhất, sau đến các ancol mạch thẳng và kém nhất là các hợp chất α -hidroxicacbonyl.

2. Phản ứng của nhóm cacbonyl

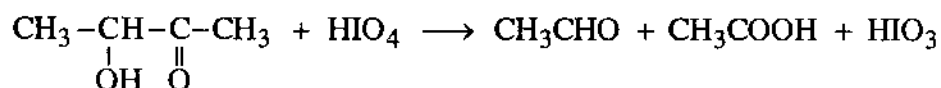
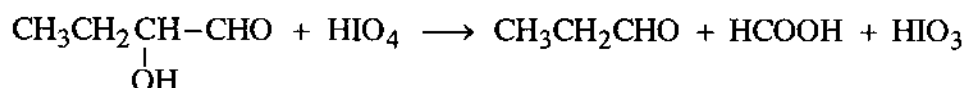
Phản ứng của nhóm cacbonyl trong các hợp chất hidroxicacbonyl tương tự như phản ứng của nhóm andehit hoặc xeton.

Thí dụ : khi bị khử hoá, nhóm cacbonyl trong phân tử hidroxicacbonyl có thể biến thành nhóm $-\text{CH}_2\text{OH}$ (nếu nhóm cacbonyl đầu là andehit) hoặc thành nhóm $>\text{CHOH}$ (nếu nhóm cacbonyl là xeton). Giống hợp chất cacbonyl, nhóm cacbonyl trong phân tử hidroxicacbonyl cũng phản ứng với hidroxylamin cho oxim và các hợp chất α -hidroxicacbonyl phản ứng với phenyl hidrazin dư cho osazon. Hai phản ứng này sẽ được nghiên cứu kĩ lưỡng ở phần sau của chương này.

3. Phản ứng oxi hoá làm gãy mạch cacbon

Tương tự các hợp chất 1,2-diol, khi tác dụng với axit peiodic HIO_4 hay muối natri của nó, NaIO_4 , các hợp chất α -hidroxicacbonyl bị oxi hoá gãy mạch tạo thành các andehit và axit cacboxylic có mạch ngắn hơn.

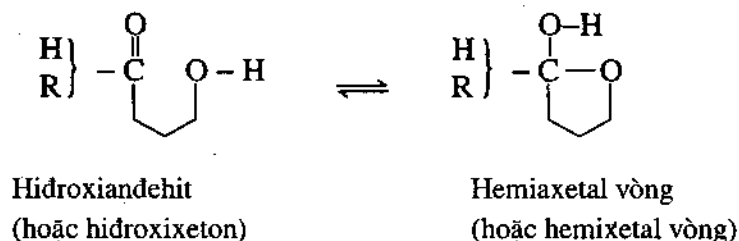
Thí dụ :



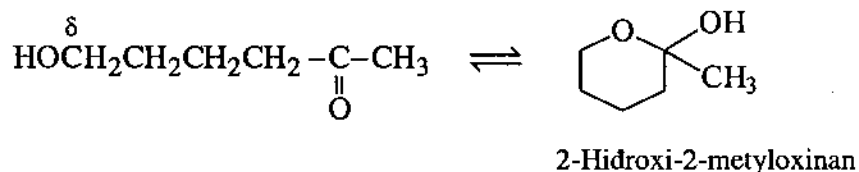
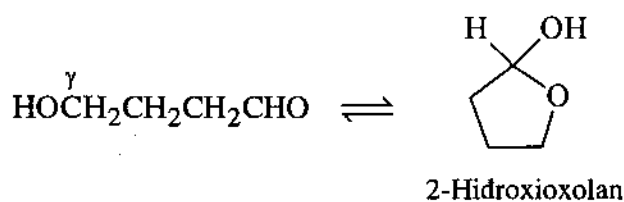
Phản ứng quan trọng này được sử dụng để xác định cấu trúc của các phân tử gluxit.

4. Phản ứng tổ hợp của hai nhóm hidroxyl và cacbonyl

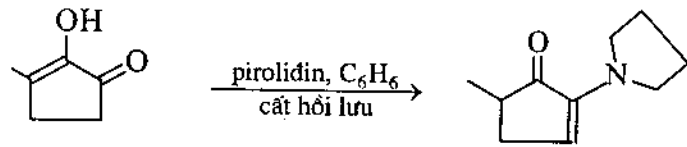
Các hợp chất hidroxicacbonyl có nhóm hidroxyl $-\text{OH}$ ở các vị trí γ và δ có khả năng cộng hợp vào nhóm cacbonyl để tạo ra vòng 5 hay 6 cạnh gọi là hemiaxetal vòng. Phản ứng xảy ra trong môi trường trung tính hay nhờ xúc tác axit, bazơ :



Thí dụ :



Cả hai nhóm hidroxyl và cacbonyl đều tham gia phản ứng và đều bị biến đổi.



5-Metyl-2-pirolidinocyclopent-2-en-1-on
(Hiệu suất 95%)

§2. GLUXIT

Gluxit còn gọi là saccarit (hay cacbohidrat), là thuật ngữ chung để chỉ những hợp chất polihidroxycacbonyl. Gluxit được phân loại dựa theo số nguyên tử cacbon trong phân tử : nếu có bảy cacbon là heptozơ, sáu cacbon là hexozơ, năm cacbon là pentozơ, v.v...

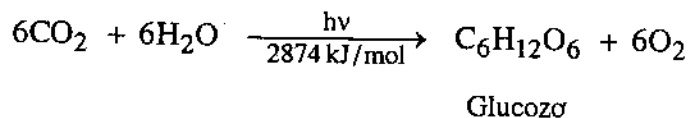
Gluxit còn được phân loại theo số mắt xích (đơn vị) trong phân tử, như monosaccarit, disaccarit và polisaccarit.

Gluxit chứa nhóm chứa anđehit gọi là andozơ, chứa nhóm xeton là xetozơ.

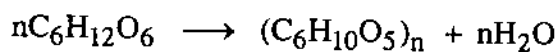
Gluxit là thành phần quan trọng của các cơ thể sinh vật. Gluxit chiếm tới 80% khối lượng khô của cây cỏ và khoảng 2% khối lượng khô của cơ thể động vật.

Như vậy, hàm lượng của gluxit trong cơ thể động vật ít hơn nhiều so với protein và lipid. Ngược lại, trong thế giới thực vật thì gluxit là những chất hữu cơ tạp chức phổ biến nhất. Trong thực vật, gluxit tồn tại chủ yếu dưới dạng xenlulozơ và tinh bột. Xenlulozơ ở trong thành phần mô nâng đỡ để tạo dáng cho cây đứng vững, tồn tại và phát triển. Hay nói cách khác, xenlulozơ là vật liệu xây dựng nên cơ thể thực vật. Cây cối còn sản xuất ra tinh bột để làm thức ăn dự trữ với một lượng rất lớn như hạt, quả, củ v.v...

Trong tự nhiên, nhờ năng lượng của ánh sáng Mặt Trời và chất diệp lục chlorophin trong lá xanh mà cây cỏ tổng hợp được gluxit từ khí cacbonic CO₂ và nước H₂O. Quá trình quang hợp này xảy ra như sau :

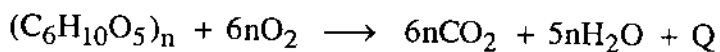


Sau đó hàng ngàn, hàng vạn phân tử glucosơ lại kết hợp với nhau thành polime. Đó là tinh bột và xenlulozơ.



Xenlulozơ và tinh bột đều có cùng công thức phân tử $(C_6H_{10}O_5)_n$ nhưng có cấu tạo khác nhau.

Khi tiêu thụ gluxit, các cơ thể sinh vật nhận được năng lượng lớn, đồng thời lại giải phóng khí CO_2 và H_2O .



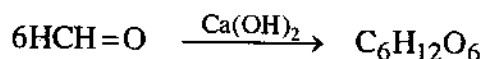
Cơ thể động vật không thể tổng hợp được gluxit mà phải tiếp nhận chúng qua thức ăn. Quá trình quang hợp tạo ra gluxit ở thực vật giữ vai trò quyết định đối với đời sống của con người và động vật trên Trái Đất.

Hàm lượng gluxit trong một số cơ quan của động vật và thực vật ghi ở bảng XV-1.

Bảng XV-1. Hàm lượng gluxit trong một số cơ quan động vật và thực vật
(tính theo % khối lượng tươi)

| Cơ quan | Xenlulozơ | Tinh bột | Glicogen | Glucosơ |
|--------------|-----------|----------|-------------|-------------|
| Cơ | - | - | 0,3 - 0,9 | 0,01 |
| Gan | - | - | 2 - 5 | - |
| Tim | - | - | 0,5 | 0,03 |
| Não | - | - | 0,15 | 0,06 |
| Máu | - | - | 0,01 - 0,03 | 0,08 - 0,12 |
| Lá cải | 1,6 | 5 | - | - |
| Lá xà lách | 0,6 | 2 | - | - |
| Hạt lúa mạch | 1,9 | 70 | - | - |
| Hạt lúa mì | - | 65 - 70 | - | - |
| Khoai tây | - | 14 - 25 | - | - |
| Quả nho | - | - | - | 15 |
| Cà rốt | 1,7 | 9 | - | - |

Năm 1861, Butlerop là người đầu tiên tổng hợp được gluxit khi ông cho fomandehit $HCH=O$ chế hoá với nước vôi theo phương trình sau :



Sau phản ứng thu được một dung dịch đường trong nước, có màu vàng sáng, vị ngọt và có phản ứng hoá học giống dung dịch glucosơ. Sản phẩm tổng hợp này là một

hỗn hợp phức tạp của nhiều monosaccarit khác nhau, trong đó glucozơ chỉ có nồng độ nhất định.

Gần đây các nhà hoá học Nhật Bản đã lặp lại thí nghiệm của Butlerop với các xúc tác khác nhau : NaOH, KOH, LiOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂... nhưng xúc tác là Ca(OH)₂ cho hiệu suất đường cao hơn cả.

Năm 1884, Cac Smit (Karl Schmidt) đã gọi các gluxit là hidratcacbon (nguyên tiếng Anh là carbohydrates). Vào thời ấy, người ta thấy nhiều hợp chất loại này như C₅H₁₀O₅, C₆H₁₂O₆, C₁₂H₂₂O₁₁... đều có chung công thức cacbohidrat C_n(H₂O)_m. Nhưng người ta lại tìm thấy nhiều hợp chất trong tự nhiên về tính chất thì thuộc loại cacbohidrat nhưng lại có tỉ lệ cacbon, hidro, oxi khác với cacbohidrat, như deoxiribozơ có công thức C₅H₁₀O₄. Mặt khác, lại có nhiều hợp chất như axit axetic, C₂(H₂O)₂, axit lactic C₃(H₂O)₃... có cùng công thức cacbohidrat C_n(H₂O)_m nhưng không thể xếp vào loại hợp chất này được.

Năm 1917, hội nghị quốc tế về danh pháp hoá học đã đề nghị thay danh từ “cacbohidrat” thành “gluxit”. Tuy nhiên, các từ gluxit, cacbohidrat và saccarit đều được lưu dùng. Người ta thường phân loại các gluxit thành các nhóm như sau :

1. Monosaccarit hay gluxit đơn giản hay monozơ

Là những gluxit không có khả năng thuỷ phân thành các gluxit đơn giản hơn.

Đó là các polihidroxiandehit hay polihidroxiacetone. Trong thiên nhiên, người ta đã tìm thấy monozơ có từ năm đến tám nguyên tử cacbon.

Pentozơ C₅H₁₀O₅ có D-ribozơ, D-xilozơ, L-arabinozơ, v.v...

Hexozơ C₆H₁₂O₆ có D-glucozơ, D-fructozơ, D-galactozơ, D-mannozơ.

Heptozơ C₇H₁₄O₇ có D-sedoheptulozơ.

2. Oligosaccarit hay oligozơ

Là những gluxit khi thuỷ phân đến cùng cho từ 2 đến 10 monozơ. Oligos theo tiếng Hi Lạp nghĩa là ít. *Thí dụ* disaccarit, trisaccarit, tetrasaccarit, pentasaccarit. Những disaccarit quan trọng là saccarozơ, mantozơ, lactozơ đều có công thức phân tử C₁₂H₂₂O₁₁. Saccarozơ được coi là sự ngưng tụ của 1 phân tử D-glucozơ với 1 phân tử D-fructozơ (D-glucozơ + D-fructozơ). Tương tự, mantozơ là (D-glucozơ + D-glucozơ), lactozơ là (D-galactozơ + D-glucozơ), rafinozơ là trisaccarit (D-glucozơ + D-fructozơ + D-galactozơ). Oligozơ có tính đường, vị ngọt và dễ tan trong nước.

3. Polisaccarit hay poliozo có 2 loại :

a) *Homopolisaccarit* : Là những gluxit khi thuỷ phân hoàn toàn cho hơn 10 đơn vị monozơ cùng loại. Homopolisaccarit thiên nhiên thường chứa từ 100 đến 3000 đơn vị monozơ như xenlulozơ, tinh bột, glicogen.

b) *Heteropolisaccarit* : Là những gluxit mà khi thuỷ phân hoàn toàn cho hai hay nhiều loại monozơ khác nhau và cả những chất không phải là gluxit, thường gọi là aglicon. Heteropolisaccarit hay gặp là chitin, pectin, aga,...

Ngoài ra, người ta còn phân loại cacbohidrat theo tính khử. Như vậy, chúng ta có đường khử và đường không khử. Tất cả các cacbohidrat khử được thuốc thử Fehling (Fehling) hoặc Tolen (Tollens) hoặc Benêdic (Benedict) được xếp vào loại đường khử và cacbohidrat không khử được các thứ trên là đường không khử.

(Thuốc thử Fehling là phức của ion Cu^{2+} với muối natri, kali tacrat. Nó oxi hoá nhóm $-\text{CHO}$ thành $-\text{COOH}$ và cho kết tủa Cu_2O màu đỏ.

Thuốc thử Tolen là dung dịch bạc nitrat trong amoniac. Thuốc thử này cũng oxi hoá nhóm $-\text{CHO}$ thành $-\text{COOH}$ và tách bạc kim loại.

Thuốc thử Benedict là phức của ion Cu^{2+} với ion xitrat. Nó cũng oxi hoá nhóm $-\text{CHO}$ thành $-\text{COOH}$ và cho kết tủa Cu_2O).

Tất cả các monosaccarit dù là andozơ hay xetozơ đều là những đường khử.

Hầu hết các disaccarit là những đường khử.

Một số disaccarit và trisaccarit không có tính khử được xếp vào loại đường không khử như saccarozơ, trehalozơ, rafinozơ (trisaccarit).

I. MONOSACCARIT

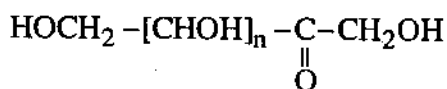
1. Định nghĩa và phân loại

Monosaccarit là những hợp chất polihidroxycacbonyl. Tùy theo nhóm cacbonyl ở dạng andehit hay xeton mà chia thành hai loại :

- Hợp chất polihidroxiandehit gọi là andozơ, có công thức :

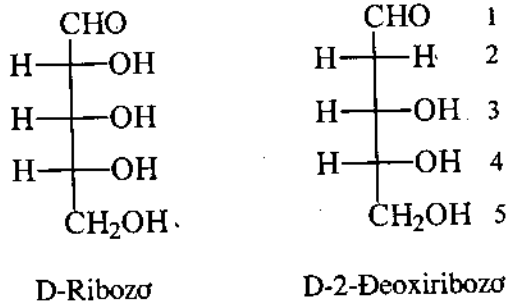


- Hợp chất polihidroxixeton gọi là xetozơ, có công thức :



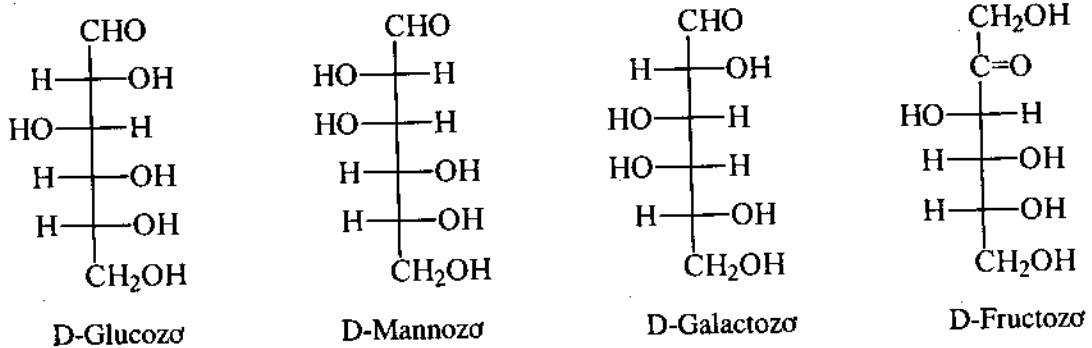
Tuỳ theo số nguyên tử cacbon trong phân tử mà monozơ được gọi theo các tên khác nhau. Nếu trong phân tử có ba nguyên tử cacbon là triozơ, bốn nguyên tử cacbon là tetrozơ, năm nguyên tử cacbon là pentozơ, sáu nguyên tử cacbon là hexozơ ($C_6H_{12}O_6$) và có 7 nguyên tử cacbon là heptozơ ($C_7H_{14}O_6$), v.v...

Trong tự nhiên, các pentozơ và hexozơ là phổ biến và quan trọng nhất. Trong các pentozơ thì D-ribozơ và D-2-đeoxyzơ là đáng quan tâm nhất vì chúng tham gia vào thành phần axit nucleic :



Đối với hexozơ có andohexozơ và xetohexozơ.

Andohexozơ quan trọng nhất là D-glucozơ, D-mannoxyzơ và D-galactozơ. Còn xetohexozơ phổ biến nhất là D-fructozơ.



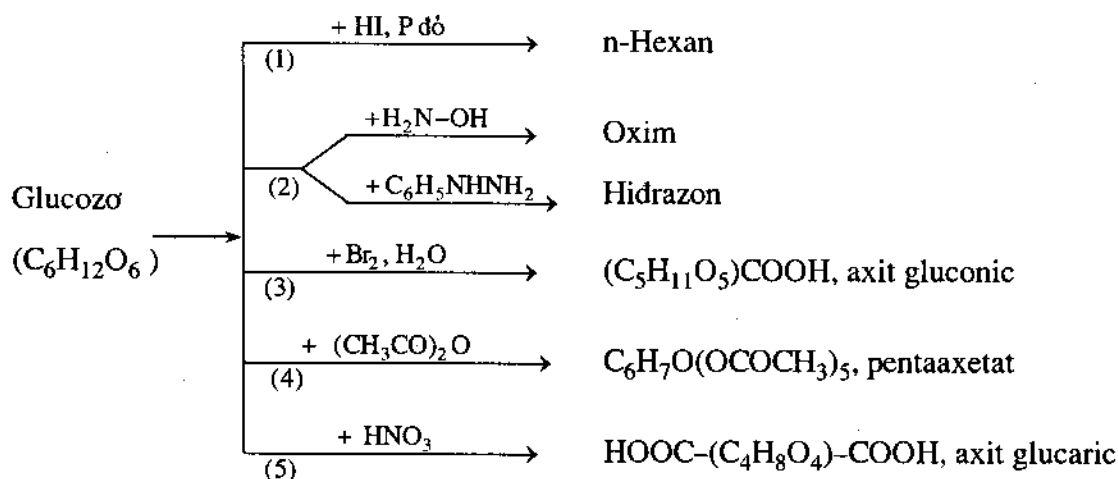
2. Cấu trúc của các monozơ

a) Cấu tạo dạng mạch hở của monozơ

Trong tự nhiên, glucozơ là một monosaccarit phổ biến nhất và quan trọng nhất, vì vậy để nghiên cứu cấu tạo của các monosaccarit, chúng ta phải nắm vững cấu tạo của glucozơ.

Qua phân tích định tính và định lượng, người ta đã xác định được công thức phân tử của glucozơ là $C_6H_{12}O_6$. Muốn thiết lập cấu tạo của glucozơ chúng ta phải xác định sự có mặt của các nhóm chức và mạch cacbon như thế nào.

Sơ đồ XV-1 : Xác định cấu tạo của glucozơ



Xác định cấu tạo hoá học của glucozơ bằng các thí nghiệm sau :

- *Thí nghiệm (1)* : Khi cho glucozơ tác dụng với hidro iotua HI và photpho đỏ thu được n-hexan. Điều đó chứng tỏ phân tử glucozơ có 6 nguyên tử cacbon, mạch hở và không phân nhánh.

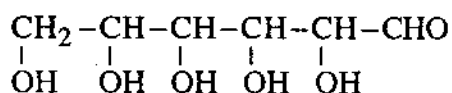
- *Thí nghiệm (2)* : Khi cho glucozơ tác dụng với hidroxyamin cho oxim và tác dụng với phenylhidrazin cho hidrazon, chứng tỏ phân tử glucozơ có nhóm chức cacbonyl, $>C=O$ (có thể là anđehit hoặc xeton).

- *Thí nghiệm (3)* : Cho glucozơ tác dụng nước brom thu được axit gluconic, ($C_5H_{11}O_5$)COOH, một axit monocacboxylic. Qua (2) và(3) xác định được glucozơ có nhóm chức anđehit.

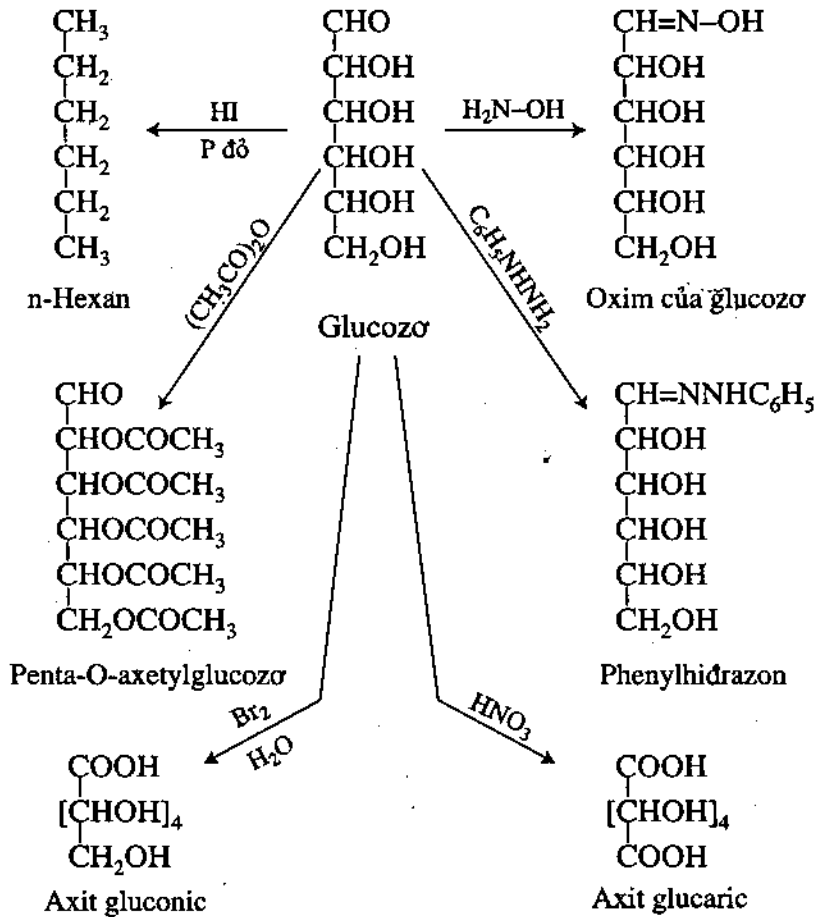
- *Thí nghiệm (4)* : Khi cho glucozơ thực hiện phản ứng este hoá với anhidrit axetic hay axetyl clorua thu được penta-O-axetylglucozơ, chứng tỏ glucozơ có 5 nhóm -OH.

- *Thí nghiệm (5)* : Khi oxi hoá glucozơ bằng HNO_3 thu được axit dicacboxylic, chứng tỏ glucozơ có chứa cả hai nhóm chức -CHO và $-CH_2OH$.

Qua các dữ kiện trên có thể kết luận về cấu tạo hoá học của glucozơ như sau : phân tử glucozơ có 6 nguyên tử cacbon, mạch hở, không phân nhánh, có 1 nhóm anđehit -CHO và 5 nhóm hidroxy -OH (trong đó có 1 nhóm là $-CH_2OH$). Nhóm anđehit phải ở đầu mạch và mỗi nhóm hidroxy chỉ liên kết với 1 nguyên tử cacbon. Đó là pentahidroxiandehit hay là một andohexozơ có công thức cấu tạo :



Tất cả các phản ứng trên được trình bày như sau :



Ngoài những phản ứng cơ bản nêu trên để xác định cấu tạo hoá học của glucosơ, người ta có thể dùng một số phản ứng khác.

Thí dụ : Để chứng minh glucosơ có cấu tạo mạch thẳng có thể cho glucosơ tác dụng với HCN, tiếp theo là thủy phân và cuối cùng cho tác dụng với HI, đun nóng thu được axit n-heptanoic.

Hoặc để chứng minh trong phân tử glucosơ có 5 nhóm -OH, người ta thực hiện phản ứng khử bằng Na/Hg, H⁺ thu được sobitol, sau đó axetyl hoá bằng (CH₃CO)₂O thu được hexaaxetat, v.v...

b) Cấu hình dạng hở của các monozơ

* Đồng phân quang học

Các monozơ có C bất đối (C^{*}) sẽ có đồng phân quang học. Số đồng phân quang học khi có n nguyên tử cacbon bất đối là 2ⁿ.

Dạng andozơ :

- Triozơ (3C) có $1C^*$: 2^1 đồng phân quang học, tạo ra 1 cặp đối quang.
- Tetrozơ (4C) có $2C^*$: 2^2 đồng phân quang học, tạo ra 2 cặp đối quang.
- Pentozơ (5C) có $3C^*$: $2^3 = 8$ đồng phân quang học, tạo ra 4 cặp đối quang.
- Hexozơ (6C) có $4C^*$: $2^4 = 16$ đồng phân quang học, tạo ra 8 cặp đối quang.

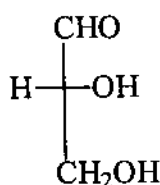
(Xem bảng XV-2 và XV-3).

Dạng xetozơ :

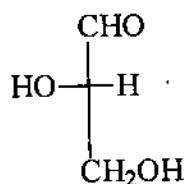
Xetohexozơ có $3C^*$: $2^3 = 8$ đồng phân quang học, có 4 cặp đối quang.

* Xếp dãy D và dãy L

Cấu hình của các monozơ có nhiều nguyên tử cacbon bất đối được so sánh với andehit glixeric để xếp chúng thuộc dãy D hay dãy L.



D(+)-Glixerandehit
(hay R-glixerandehit)



L(-)-Glixerandehit
(hay S-glixerandehit)

Cấu hình chung của phân tử các monozơ là dựa vào cấu hình của nguyên tử C^* xa nhất so với nhóm cacbonyl. Nếu cấu hình của nguyên tử cacbon đó trùng với cấu hình của D-glixerandehit, ta xếp chúng vào dãy D, nếu trùng với cấu hình của L-glixerandehit ta xếp chúng vào dãy L. Còn góc quay thực của monozơ sang phải được biểu diễn bằng dấu (+), nếu quay trái được biểu diễn bằng dấu (-) như hai công thức ở trên.

Cách biểu diễn công thức các monozơ theo Fise :

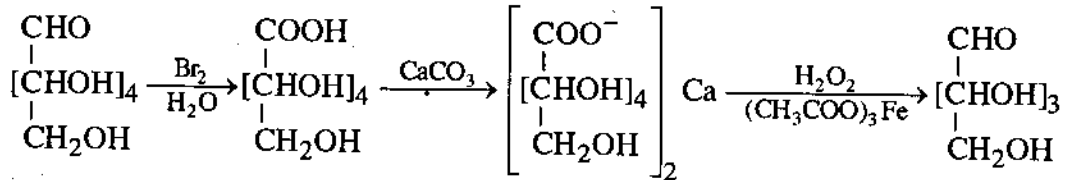
- Đường thẳng đứng để mô tả mạch chính của cacbon, trong đó cacbon có số oxi hoá cao nhất được xếp ở trên cùng.

- Đường kẻ ngang vuông góc với đường thẳng đứng để biểu diễn các nhóm -OH và -H (nằm ở hai bên đường thẳng đứng).

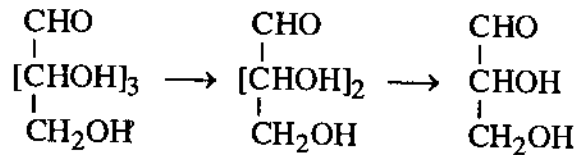
- Tất cả các nguyên tử cacbon, các nhóm -OH và -H đều nằm trên mặt phẳng.

Để xác định cấu hình (dãy D hay L) của các monozơ có hơn ba nguyên tử cacbon trong phân tử, người ta áp dụng phương pháp cắt mạch lần lượt các nguyên tử cacbon trong phân tử để chuyển về andehit glixeric (theo phương pháp Ruff hoặc Wohl) và so sánh với andehit glixeric chuẩn.

Thí dụ : Glucozơ thiên nhiên có 6 nguyên tử trong phân tử, muốn biết glucozơ thiên nhiên thuộc dãy D hay L, chúng ta phải cắt 3 lần, mỗi lần cắt bớt 1 nguyên tử cacbon theo phương pháp Ruff :



Tiếp tục cắt giảm hai lần nữa :



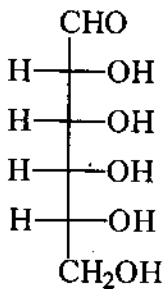
Glucozơ thiên nhiên sau khi tiến hành các bước như trên thì thấy nó trùng với D-glixerandehit. Vậy glucozơ thiên nhiên thuộc dãy D và ta có D-glucozơ.

* Vị trí tương đối của các nhóm -OH gắn với cacbon bất đối trong D-glucozơ.

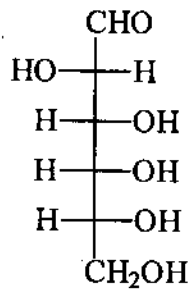
Glucozơ có 4C* (C₂*, C₃*, C₄* và C₅*) và có 2⁴ = 16 đồng phân quang học. Trong số đó có 8 đồng phân dãy D và 8 đồng phân dãy L. Ở trên chúng ta đã xác định glucozơ thiên nhiên là D-glucozơ, tức nhóm -OH liên kết với cacbon bất đối số 5 ở bên phải theo công thức Fise.

Chúng ta còn phải xác định 3 nhóm -OH liên kết với cacbon bất đối số 2, số 3 và số 4.

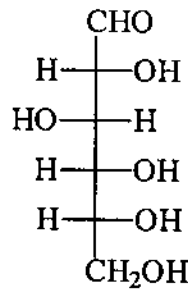
Glucozơ có 8 đồng phân dãy D và D-glucozơ thiên nhiên là một trong số 8 đồng phân dãy D này.



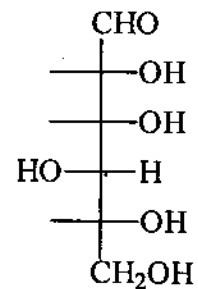
(I)



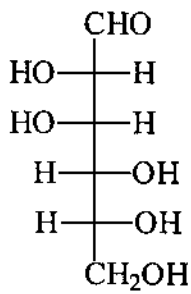
(II)



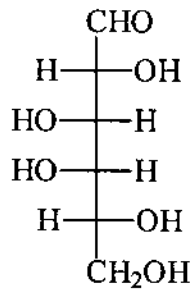
(III)



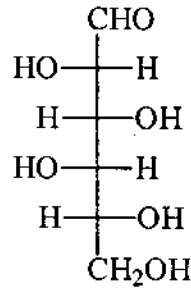
(IV)



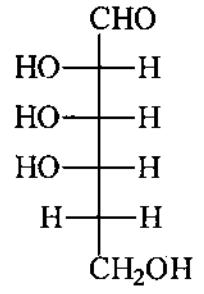
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

Từ D-glucosơ, ta làm các thí nghiệm sau :

1) Cho D-glucosơ tác dụng với axit nitric HNO_3 thu được một điaxit cacboxylic quang hoạt. Tiến hành thí nghiệm tương tự với các đồng phân D ở trên thì chỉ có (I) và (VI) cho hai điaxit không quang hoạt. Do đó ta loại công thức (I) và (VI) không có cấu hình giống D-glucosơ.

2) D-glucosơ cho phản ứng cắt mạch 1 carbon theo Ruff, sau đó cho tác dụng với axit HNO_3 thu được hợp chất điaxit quang hoạt. Tiến hành phản ứng tương tự như trên thì chỉ có (II), (IV) và (VII) cho các điaxit không quang hoạt. Chúng ta lại loại tiếp (II), (IV) và (VII).

3) Dựa vào phản ứng tạo osazon.

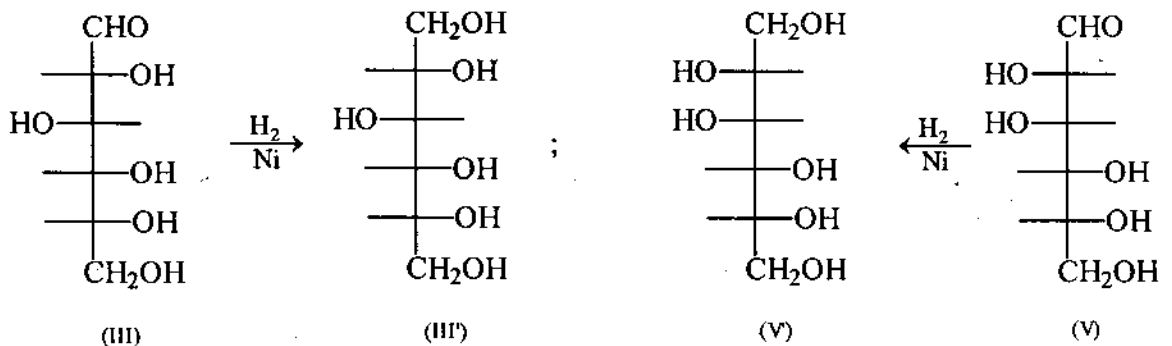
Trong các andohexosơ ở trên, carbon số 1 và số 2 sẽ tạo ra osazon và nếu cấu hình từ carbon số 3 đến carbon số 5 giống nhau sẽ tạo ra cùng một osazon.

Trong 8 đồng phân dãy D của glucosơ sẽ có 4 đôi cho cùng một osazon là :

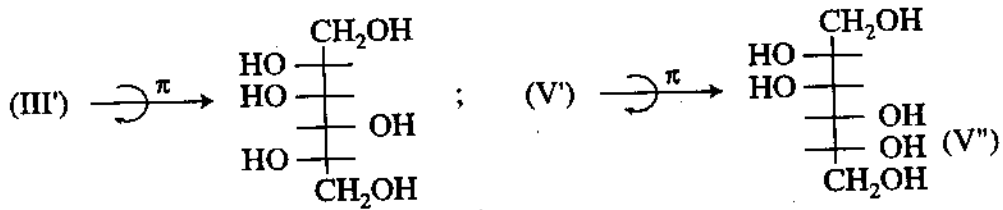
(I) và (II), (III) và (V), (IV) và (VII), (VI) và (VIII).

Căn cứ vào kết quả trên ta loại tiếp công thức (VIII). Như vậy, D-glucosơ chỉ có thể là một trong hai công thức (III) và (V).

4) Cho (III) và (V) tác dụng với H_2 có niken xúc tác đều cho hai rượu sáu lần rượu.



Khi quay toàn bộ phân tử một góc 180° , ta có :

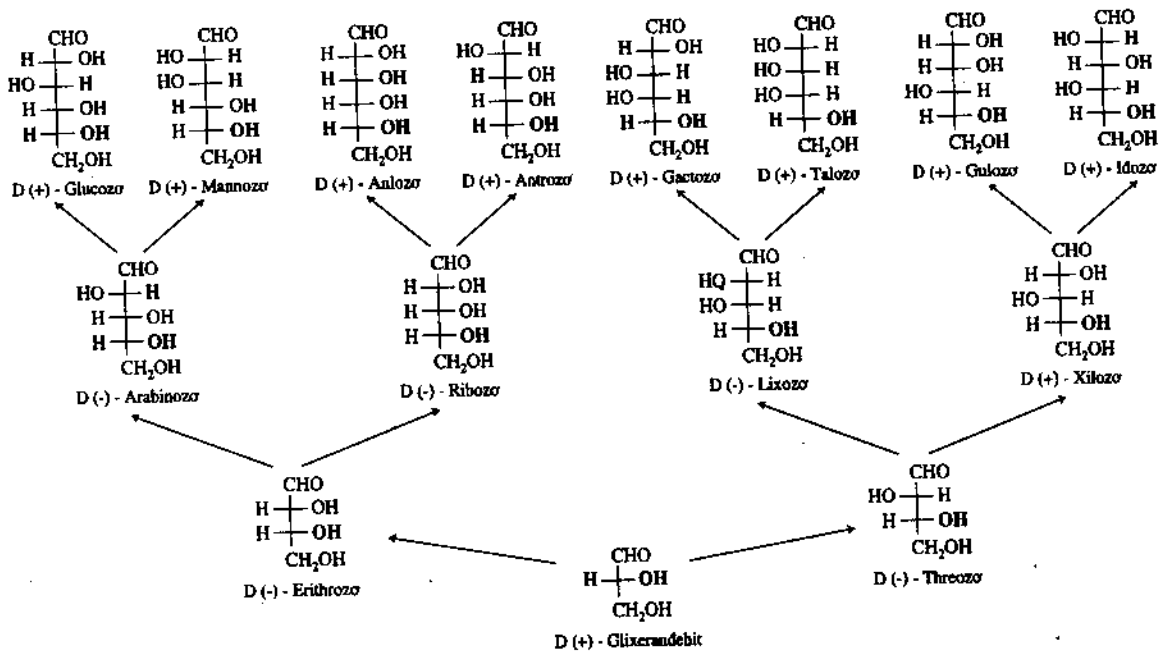


Như vậy, (V') trùng (V'') còn (III') không trùng (III''), hay (V') có trục đối xứng bậc 2 còn (III') không có.

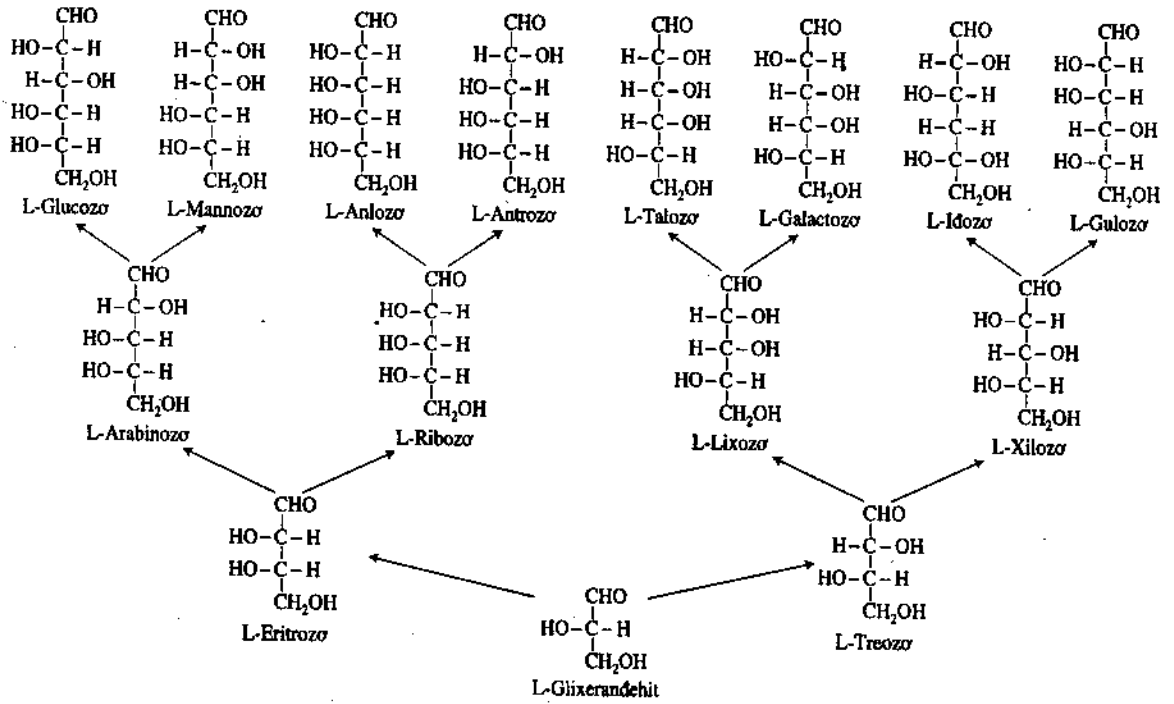
Khi cho glucozơ thiên nhiên khử hoá tương tự và quay như trên thì không có sự trùng. Vậy, D-glucozơ ứng với (III). Nếu cho (III), (V) và glucozơ thiên nhiên tác dụng với axit HNO₃ và quay như trên cũng cho kết quả tương tự.

Các D-andozơ và L-andozơ được trình bày ở bảng XV-2 và XV-3. Các D-xentozơ được trình bày ở bảng XV-4.

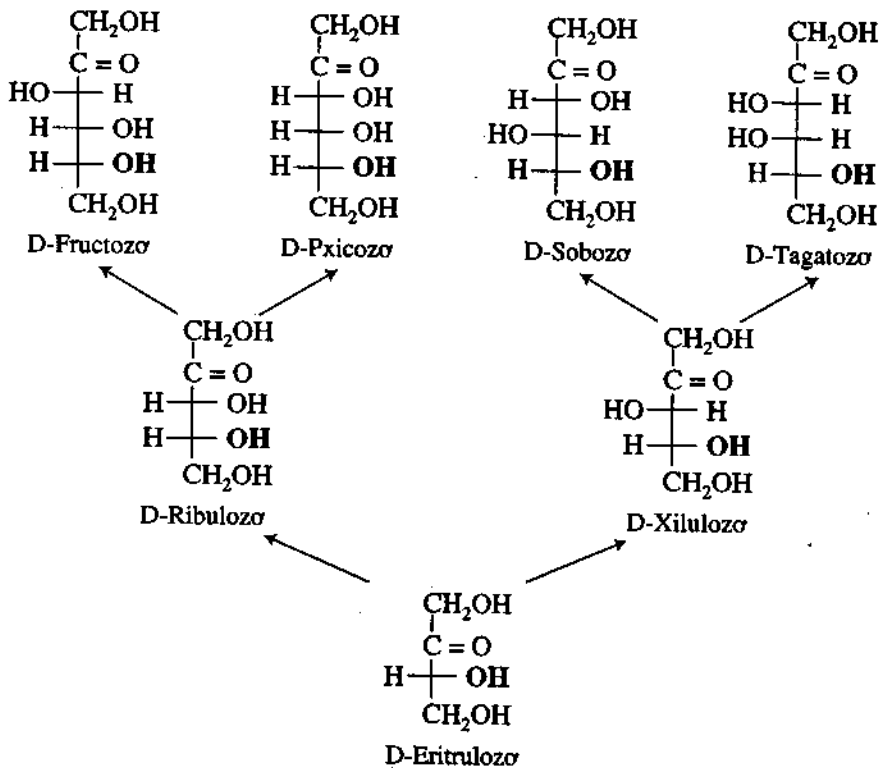
Bảng XV.2. Các đồng phân quang học của D-andozơ



Bảng XV.3. Các đồng phân lập thể và các monosaccarit thuộc dãy L-andozo

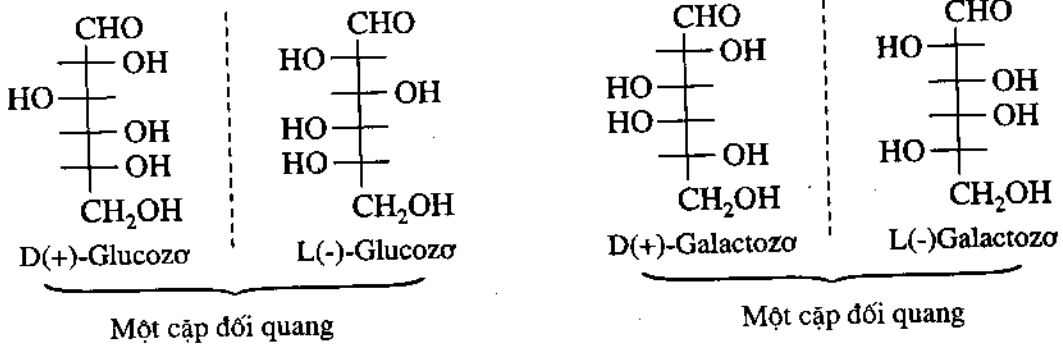


Bảng XV.4. Các đồng phân quang học của D-xetozơ



*** Đồng phân đối quang**

Các cặp đồng phân D và L đối xứng với nhau như vật và ảnh qua gương, nhưng không thể lồng khít vào nhau (chirality) gọi là đồng phân đối quang hay enantiomer (hoặc antipode). *Thí dụ :*



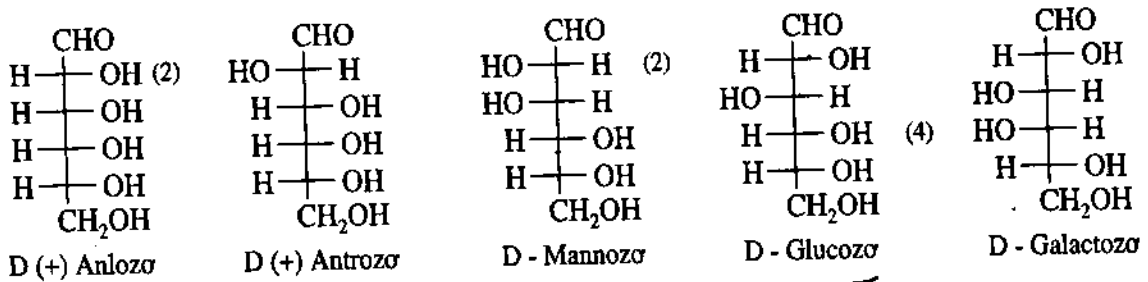
Khi trộn lẫn hai đồng phân của một cặp đối quang với tỉ lệ đồng phân tử sẽ tạo ra biến thể raxemic. Biến thể raxemic không hoạt động quang học vì có sự bù trừ năng suất quay cực sang phải và sang trái.

*** Đồng phân quang học thường hay đồng phân địa (diastereomer)**

Đồng phân quang học thường là đồng phân quang học của nhau nhưng không đối quang. Trong 16 đồng phân quang học của andohexosơ chỉ có 8 cặp đối quang của nhau. D(+)-glucosơ là đối quang của L(-)-glucosơ còn 14 đồng phân khác là đồng phân địa của chúng.

*** Đồng phân epime**

Hai monosơ là đồng phân epime của nhau khi chúng chỉ khác nhau về cấu hình ở 1 nguyên tử cacbon bất đối, còn cấu hình của các nguyên tử cacbon khác hoàn toàn giống nhau.



c) Cấu hình dạng vòng của các monozơ

Cấu trúc dạng mạch hở của các monozơ không giải thích được những hiện tượng và các phản ứng của nó sau đây :

+ Như chúng ta đã xác lập được cấu tạo hoá học của D-glucosơ. Nó là một pentahidroxiandehit. Mặc dù có nhóm chức andehit nhưng D-glucosơ lại không tham gia phản ứng cộng natri bisunfit NaHSO_3 và không làm hồng thuốc thử Ship.

+ Nhóm $-\text{OH}$ hemiaxetat.

Khi cho D-glucosơ đun nóng với ancol metylic có hidro clorua HCl khan xúc tác thì chỉ có một nhóm $-\text{OH}$ được metyl hoá tạo ra sản phẩm metyl glucozit có tính chất tương tự axetal.

Metyl glucozit là một ete, không cho phản ứng của nhóm andehit nhưng dễ bị thủy phân trong dung dịch axit cho lại hai sản phẩm đầu.

Nếu tiếp tục cho metyl glucozit tác dụng với metyl iodua CH_3I và hidroxit bạc thì 4 nhóm $-\text{OH}$ còn lại được metyl hoá cho sản phẩm là tetrametyl glucozit.

Khi thủy phân sản phẩm này bằng axit vô cơ loãng, chỉ có 1 nhóm $-\text{CH}_3$ lúc đầu tách ra thành ancol metylic, còn 4 nhóm $-\text{CH}_3$ metyl hoá sau vẫn tồn tại cho sản phẩm là tetrametylglucosơ, có tính chất đặc trưng của nhóm andehit như glucosơ.

Như vậy, D(+)-glucosơ có 1 nhóm $-\text{OH}$ đặc biệt khác với 4 nhóm $-\text{OH}$ còn lại. Người ta gọi nhóm $-\text{OH}$ đặc biệt này là $-\text{OH}$ hemiaxetal hay $-\text{OH}$ bán axetal.

+ D(+)-glucosơ có hiện tượng quay hồ biến (hay sự đổi quay). Khi hoà tan D(+)-glucosơ tinh thể, có nhiệt độ nóng chảy 146°C vào nước thì năng suất quay cực lúc đầu của dung dịch là $+112^\circ$, nhưng dần dần giảm xuống còn $+52,7^\circ$. Mặt khác, nếu hoà tan những tinh thể D(+)-glucosơ, có điểm nóng chảy 150°C vào nước thì năng suất quay cực của dung dịch lúc đầu là $+19^\circ$, dần dần tăng lên $+52,7^\circ$.

+ Andohexosơ dạng mạch hở có 16 đồng phân quang học, còn xetohexosơ có 8 đồng phân quang học, nhưng thực tế số đồng phân quang học của chúng là rất nhiều.

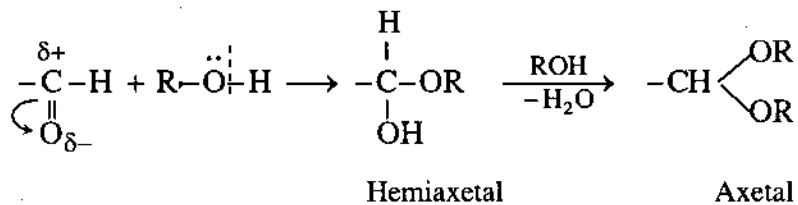
Tất cả các mâu thuẫn trên chỉ có thể được giải đáp dựa trên cơ sở cấu trúc dạng vòng của D-glucosơ.

* Cấu hình dạng vòng của các monozơ

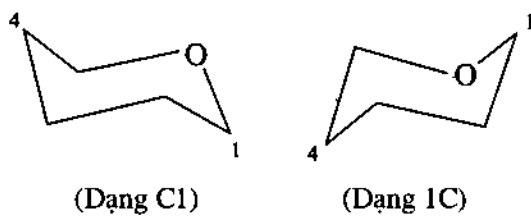
+ Dạng vòng của D-glucosơ

Sự vòng hoá của D-glucosơ xảy ra do sự tương tác của nhóm cacbonyl (C_1) với nhóm $-\text{OH}$ ở C_4 hoặc C_5 tương tự sự hình thành hemiaxetal khi cho andehit tác dụng với ancol.

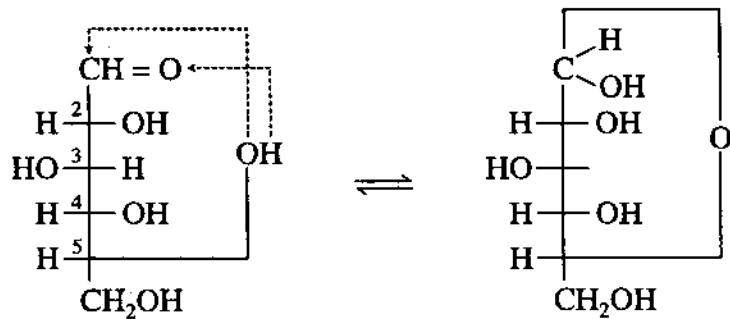
B22.8.
M10.8.



Dạng ghế có thể có hai cấu dạng : dạng C1 và dạng 1C. Dạng C1 là dạng có nguyên tử cacbon số 1 hướng xuống phía dưới, còn dạng 1C là dạng có nguyên tử cacbon số 1 hướng lên trên (giống xiclohexan)



Trong phân tử D-glucosơ chứa đồng thời hai nhóm andehit và -OH sẽ tạo ra axetal vòng.



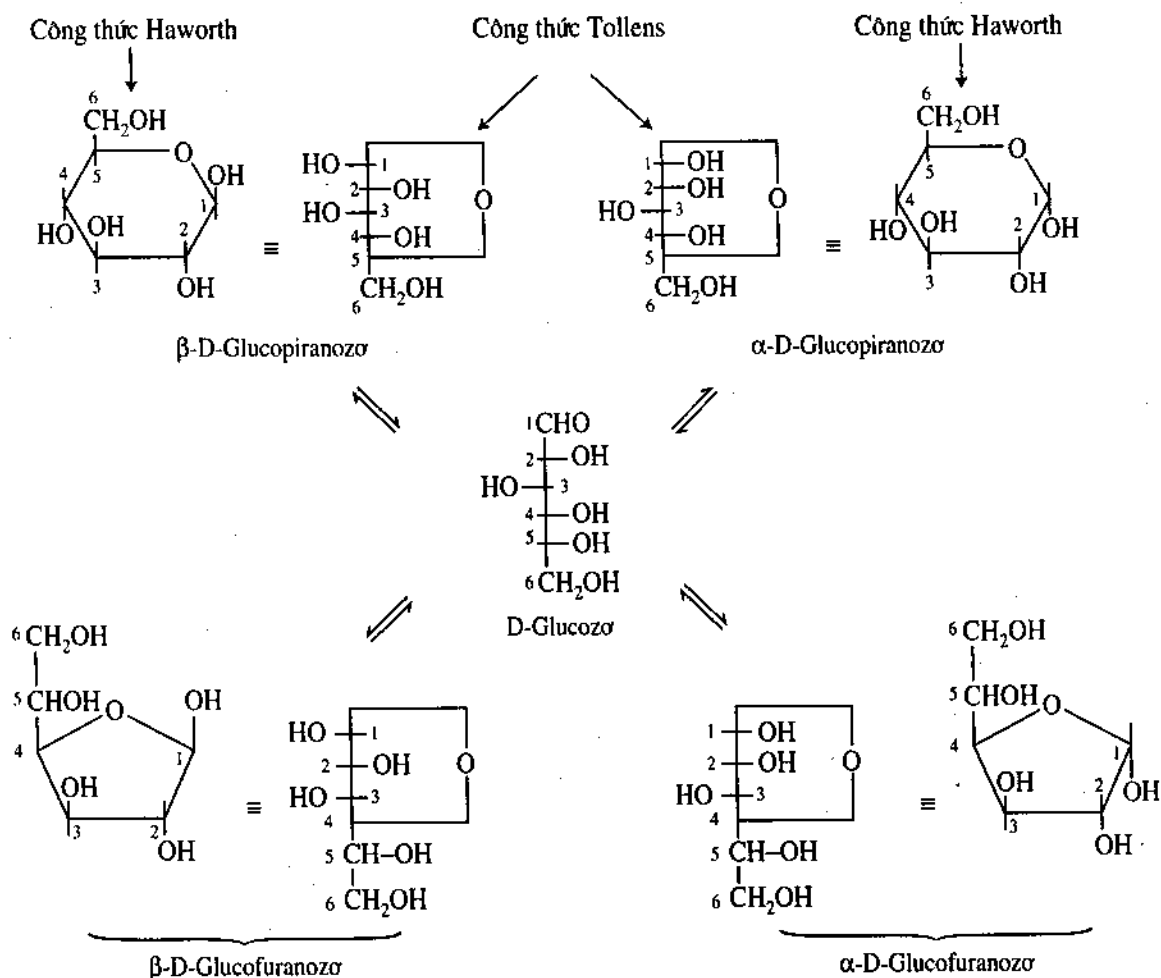
+ Đồng phân anome

Các cặp đồng phân đĩa tương ứng của các monosơ chỉ khác nhau ở cấu hình của cacbon số 1 (C1) gọi là các đồng phân anome.

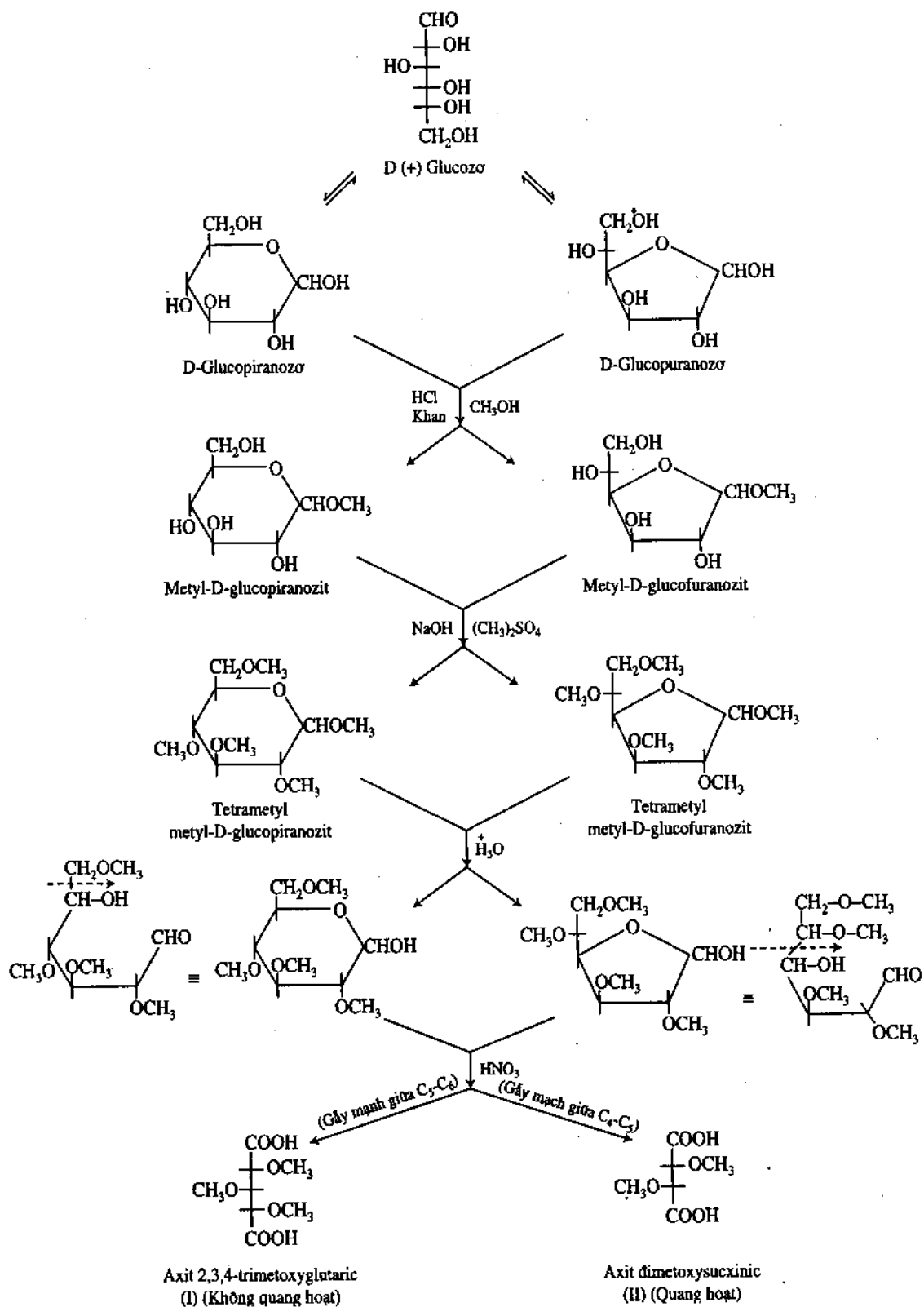
Dạng vòng hemiacetal có cacbon thứ nhất (C₁) trở thành bất đối, nên tạo ra hai đồng phân lập thể chỉ khác nhau ở cấu hình cacbon số 1 (C₁). Đó chính là đồng phân α và β của D(+)-glucosơ. Hai đồng phân α và β D(+)-glucosơ không phải là đối quang của nhau, nó là hai đồng phân đĩa và gọi là đồng phân anome. Hai đồng phân α và β-D(+)-glucosơ có thể chuyển hoá lẫn nhau ở trong dung dịch. Hiện tượng quay hồ biến là do sự dễ dàng mở và đóng vòng của các dạng hemiacetal của D(+)-glucosơ.

Sự methyl hoá bằng ancol metylic khi có mặt hidro clorua khan để hình thành hai dạng đồng phân α và β -metyl glucozit là do nhóm $-OH$ hemiaxetal linh động hơn các nhóm $-OH$ khác trong phân tử và dễ metoxi hoá hơn. Các metyl glucozit có thể coi như tương ứng với axetal hoàn toàn. Các metyl glucozit không có hiện tượng quay hồ biến, không có tính khử như D-glucozơ. Chúng khá bền trong dung dịch nước cũng như dung dịch bazơ. Chúng chỉ bị thủy phân trong dung dịch axit khi đun nóng và tái tạo các dạng hemiaxetal ban đầu. Các monozơ khác tương tự D(+)-glucozơ cũng tồn tại dưới các dạng đồng phân anome, cho quay hồ biến và tham gia phản ứng methyl hoá nhẹ cho glicozit riêng.

Nhóm $-OH$ của cacbon số 4 hoặc số 5 tương tác với nhóm cacbonyl (cacbon số 1) để tạo vòng năm hoặc 6 cạnh. Dùng công thức Tollens và Haworth để biểu diễn chúng. Nếu tạo ra hemiaxetal ở cacbon số 4 ta có vòng furanozơ, nếu ở cacbon số 5 ta có vòng piranozơ :



Sơ đồ XV-2. Xác định độ lớn của vòng D-glucozơ

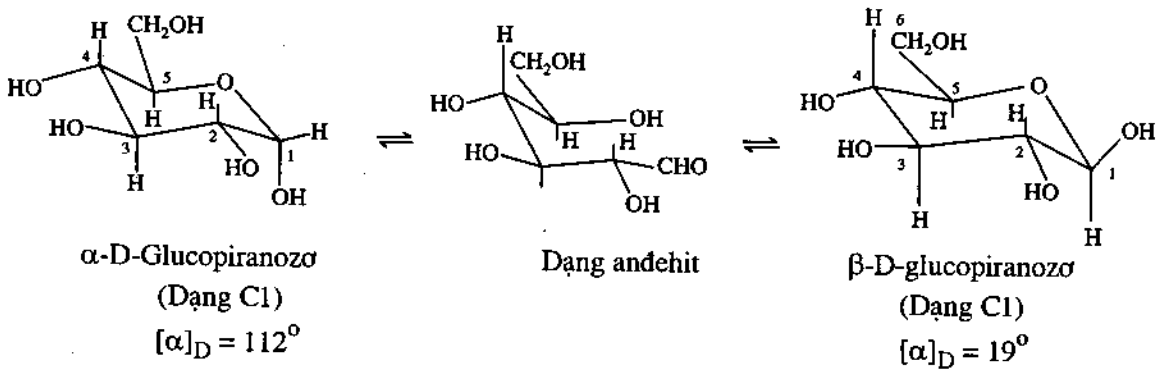


Thực tế thu được sản phẩm (I) và một lượng rất nhỏ sản phẩm (II) nên vòng piranozơ là chủ yếu. Haworth (Giảng viên đại học Tổng hợp Birmingham, Vương quốc Anh) đã được giải thưởng Nobel về công trình xác định độ lớn của vòng glucozơ.

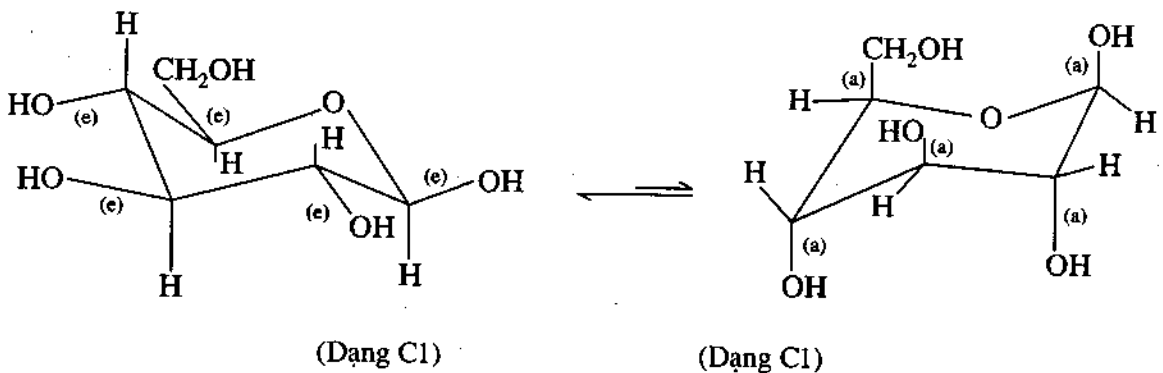
d) Cấu dạng của D(+)-glucozơ và dẫn xuất

D(+)-glucozơ có khả năng tồn tại ở nhiều cấu dạng khác nhau : vòng piranozơ có các dạng ghế, thuyền, xoắn và bán ghế. Thực tế cho thấy dạng ghế bền hơn nên chúng ta chỉ xét dạng ghế.

- Sự chuyển hoá giữa hai đồng phân C₁ α- và C₁ β-D-glucozơ qua dạng andehit : Trong C1 β-D-glucopiranozơ, tất cả các nhóm thế công kênh (nhóm hydroxyl -OH, nhóm hydroximetylen -CH₂OH) đều nằm ở liên kết equatorial (liên kết biên, e) ở trong một cấu dạng ghế. Rõ ràng cấu dạng này bền hơn. Kết luận này đã được khẳng định bởi nghiên cứu cấu trúc tinh thể tia X :

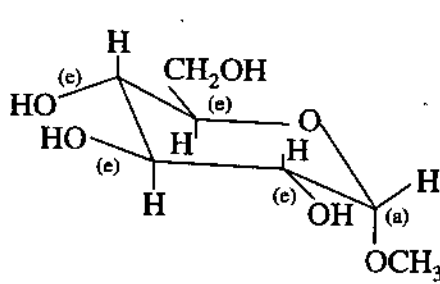


- Sự chuyển hoá giữa hai cấu dạng của đồng phân β-D-glucopiranozơ :

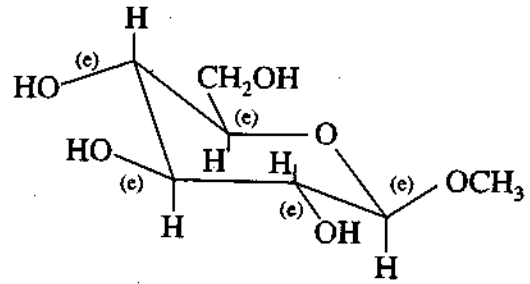


Trong hai cấu dạng của β-D-glucopiranozơ, dạng C1 bền hơn 1C. Vì ở dạng C1 các nhóm thế lớn là các nhóm -OH và -CH₂OH đều ở liên kết biên hay liên kết vành, kí hiệu là liên kết e (equatorial) còn ở dạng 1C các nhóm thế lớn này đều ở liên kết trục, kí hiệu là liên kết a (axial).

Sau đây sẽ khảo sát cấu dạng của metyl-D-glucozit :



Metyl- α -D-glucozit
(Dạng C1)



Metyl- β -D-glucozit
(Dạng C1)

Cấu dạng của vòng furanozơ sẽ được đề cập đến ở phần khác.

3. Tính chất vật lí của các monozơ

Các monosaccarit là những chất rắn kết tinh, không màu, dễ tan trong nước, khó tan trong rượu, không tan trong ete, clorofom và các hidrocarbon. Khi đun nóng, các monozơ dễ bị phân huỷ.

Các dung dịch của chúng có tính chất trung tính và có vị ngọt khác nhau. Chẳng hạn D-fructozơ ngọt gần gấp 3 lần D-glucozơ. Các dung dịch monozơ đều có tính quang hoạt và có năng suất quay cực khác nhau. Chúng đều có hiện tượng quay hồ biến giữa các đồng phân anome α và β .

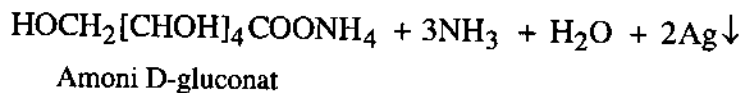
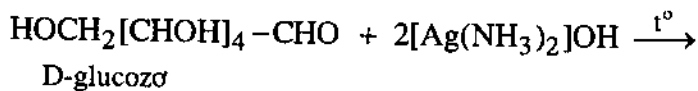
4. Tính chất hoá học

Xét về mặt cấu tạo hoá học thì các monozơ là các polihidroxiandehit hay polihidroxieton nên chúng ta tập trung xét tính chất hoá học của hai loại nhóm chức này.

a) Phản ứng của nhóm cacbonyl

* Phản ứng oxi hoá

- Tác dụng với thuốc thử Tollens :



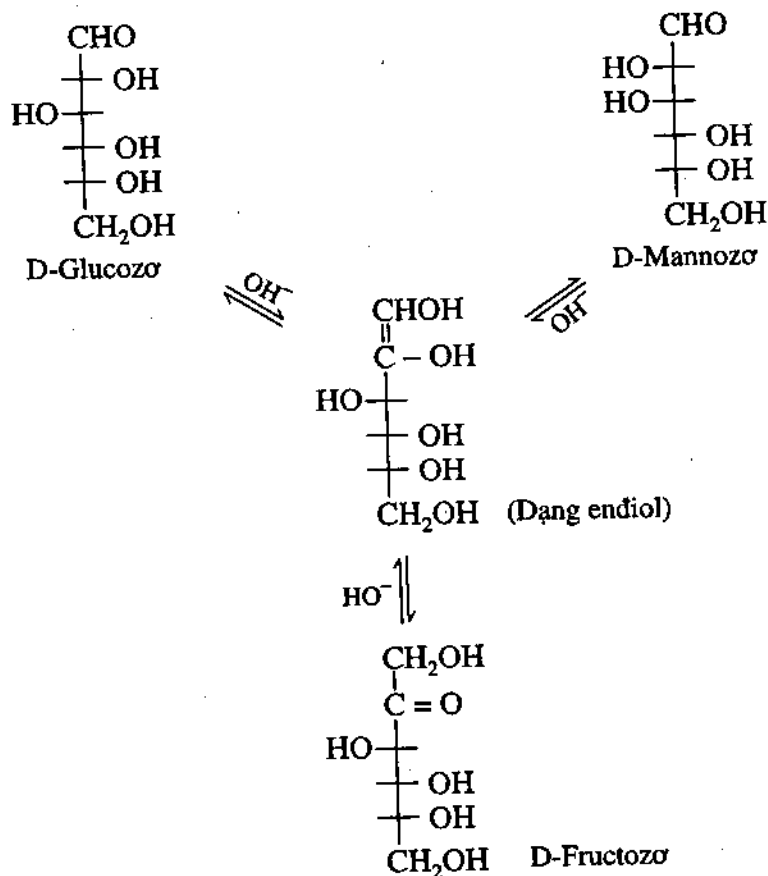
- Tác dụng với thuốc thử Fehling (xem lại phản ứng xác định cấu tạo)



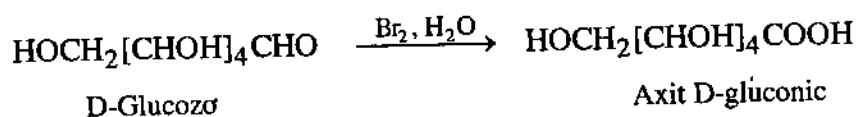
D-Mannozơ

Natri D-mannonat

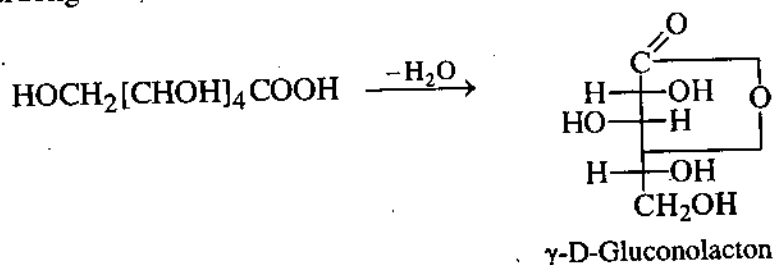
Hai phản ứng trên không dùng để phân biệt andozơ và xetozơ. Các xetozơ, thí dụ D-fructozơ mặc dù trong phân tử không có nhóm chức andehit nhưng vẫn khử được các ion Ag^+ hoặc Cu^{2+} . Vì hai phản ứng đều tiến hành trong môi trường kiềm, các monozơ đã có sự đồng phân hoá qua dạng endiol. Đó là sự đồng phân hoá giữa các andozơ với nhau, giữa các xetozơ với nhau và đồng phân hoá giữa andozơ và xetozơ qua dạng endiol :



- Tác dụng với nước brom : Các andozơ bị oxi hoá thành axit andonic.



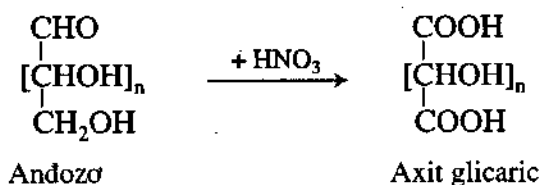
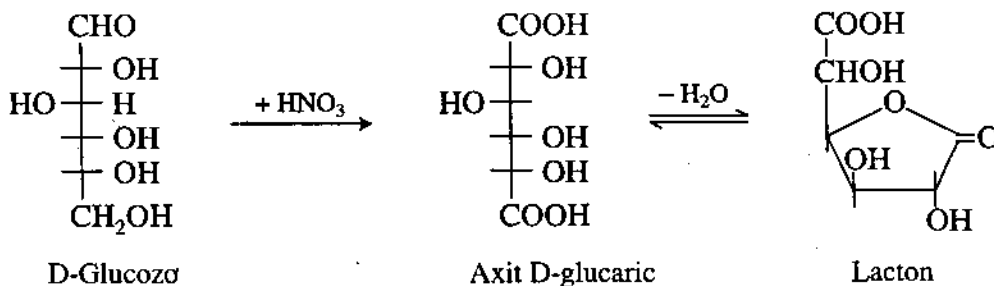
Trong môi trường axit, các axit andonic dễ biến thành lacton :



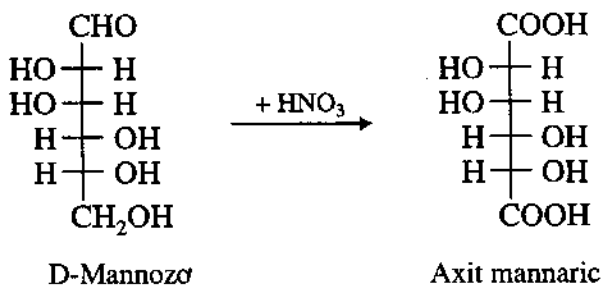
Phản ứng này không xảy ra đối với xetozơ vì nước brom có tính axit không gây ra sự đồng phân hoá như kiềm. Có thể dùng phản ứng này để phân biệt andozơ và xetozơ.

- Tác dụng với axit nitric HNO_3 : Các andozơ có nhóm chức andehit và cả nhóm ancol bậc nhất $-CH_2OH$ đều bị oxi hoá thành điaxit. Đó là axit polihidroxi dicarboxylic gọi tên chung là axit saccaric hay axit andaric (hoặc axit glicaric). Sau đó chúng có thể chuyển thành lacton hay đilacton.

Một số thí dụ :

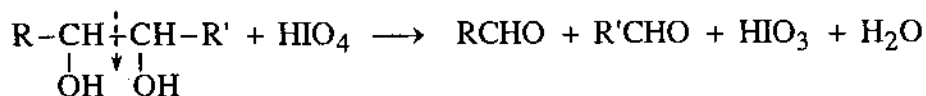


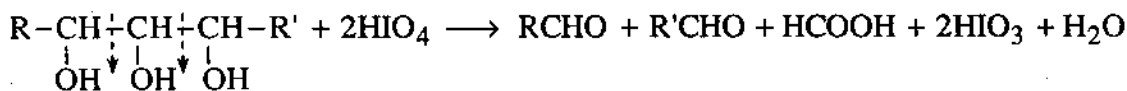
Từ D-mannozơ cho tác dụng với axit HNO_3 tạo ra axit mannaric.



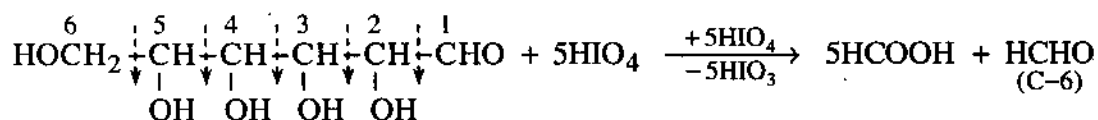
- Với axit peiodic, HIO_4 .

Khi oxi hoá bằng axit peiodic HIO_4 , giống như các hợp chất 1,2-diol hay 1,2-hidroxicacbonyl, các monozơ bị oxi hoá gãy mạch cho các sản phẩm là andehit và axit cacboxylic có mạch ngắn hơn :

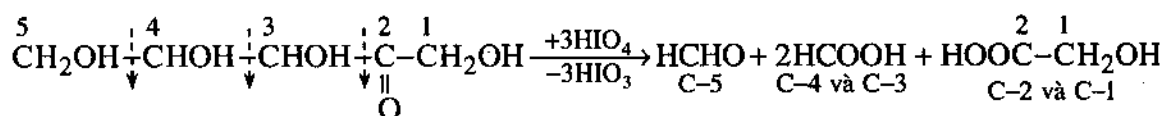




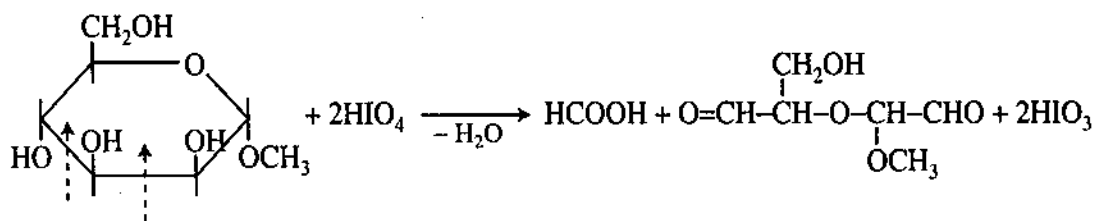
Đối với monozơ mạch hở, thí dụ phản ứng của D-glucozơ tác dụng với HIO_4 xảy ra như sau :



Phản ứng của ribulozơ (2-xetopentozơ) với axit HIO_4 cũng xảy ra tương tự :

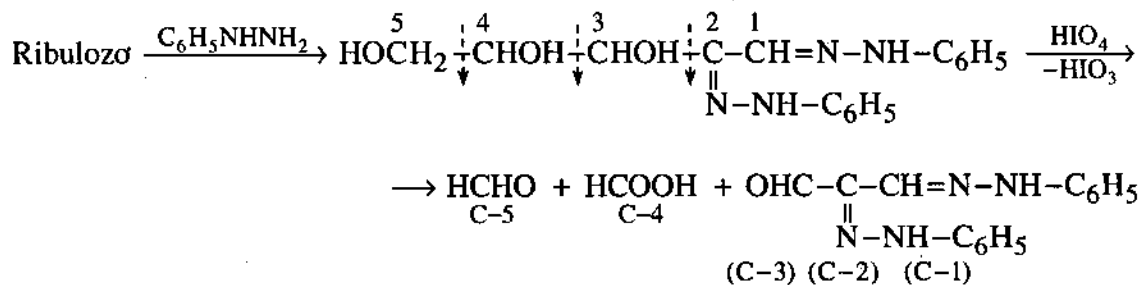


Các methyl glicozit bị oxi hoá bởi axit peiodic :



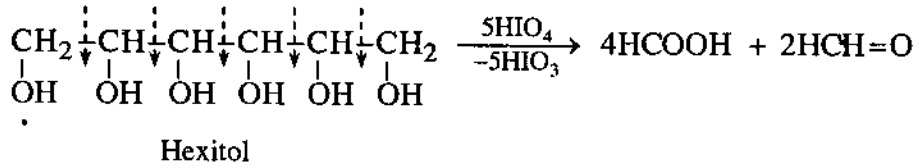
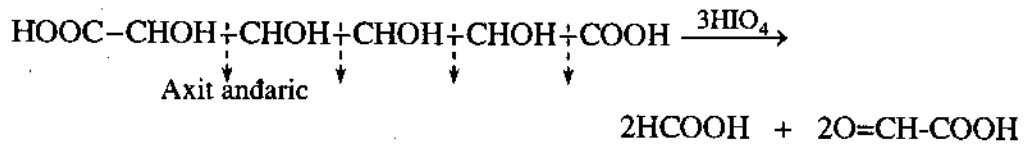
Methyl α -D-Mannopiranozit

Các osazon cũng tác dụng với axit HIO_4 . Thí dụ :



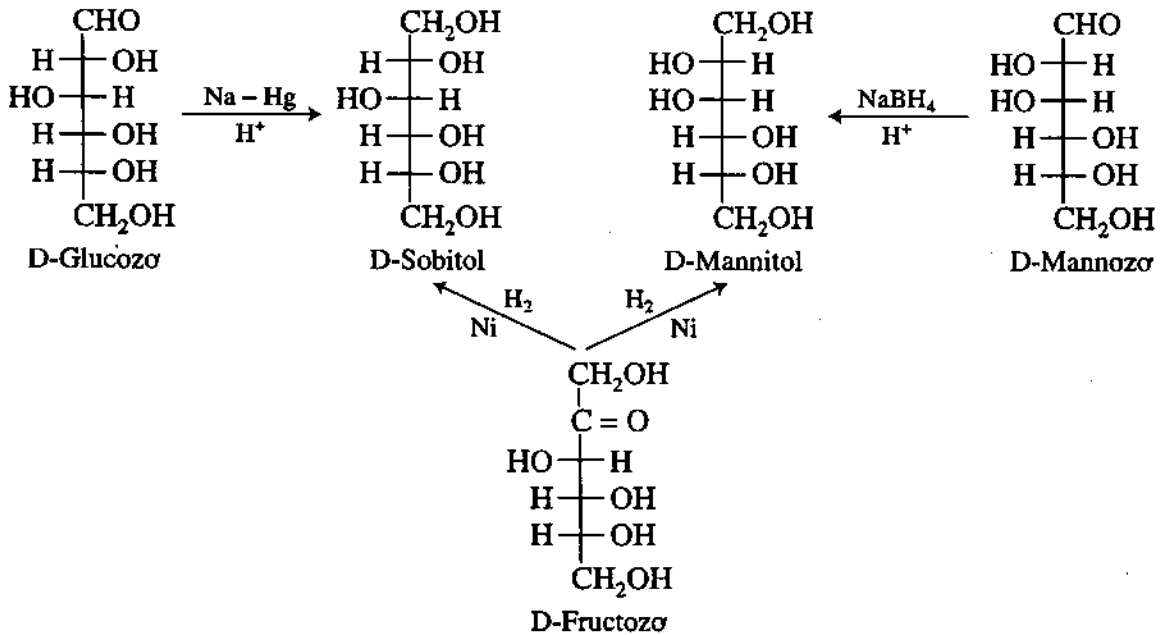
Một số dẫn xuất của các monozơ như axit andonic, axit andaric và hexitol cũng bị oxi hoá cắt mạch bởi axit HIO_4 . Thí dụ :





*** Phản ứng khử**

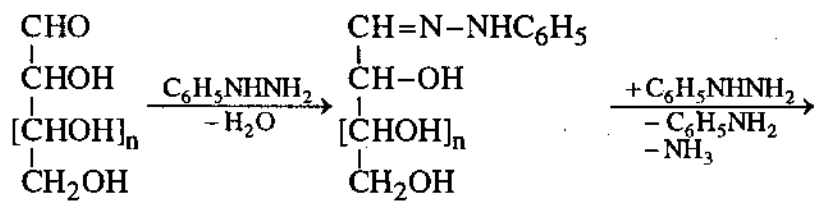
Khi khử hoá, các monozơ cho poliancol tương ứng. Tác nhân khử thường dùng là H_2 với xúc tác Ni, natri-bô hiđrua NaBH_4 , hỗn hống natri-thủy ngân trong axit H_2SO_4 loãng. Chẳng hạn, khử D-glucozơ cho D-sobitol, D-mannozơ cho D-mannitol hoặc khử D-fructozơ lại cho hỗn hợp D-sobitol và D-mannitol.



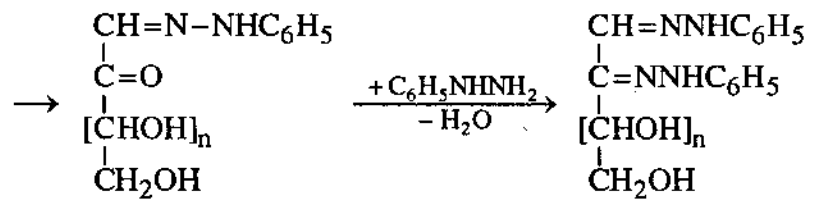
*** Phản ứng tạo thành osazon**

Các andozơ có nhóm $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CHO} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ khi tác dụng với hiđrazin hay phenylhiđrazin

(có số mol gấp 3 lần) cho sản phẩm bis-1,2-hiđrazon gọi là osazon. Osazon thường là những sản phẩm kết tinh, dễ tách khỏi hỗn hợp phản ứng.



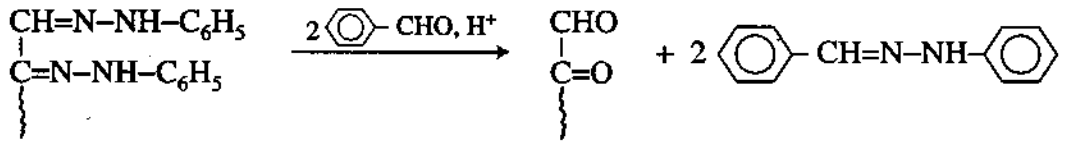
Andozơ



Osazon

Sự hình thành osazon không chỉ giới hạn đối với cacbohidrat mà rất đặc trưng đối với các hợp chất α-hydroxicacbonyl. Sự loại bỏ các nhóm phenylhidrazin trong phân tử osazon sẽ tạo ra hợp chất dicacbonyl và được gọi là oson.

Thí dụ :

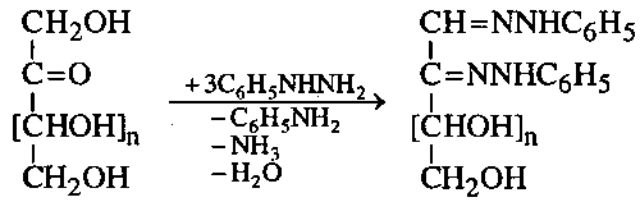


Osazon

Oson

Phenylhidrazon của benzandehit

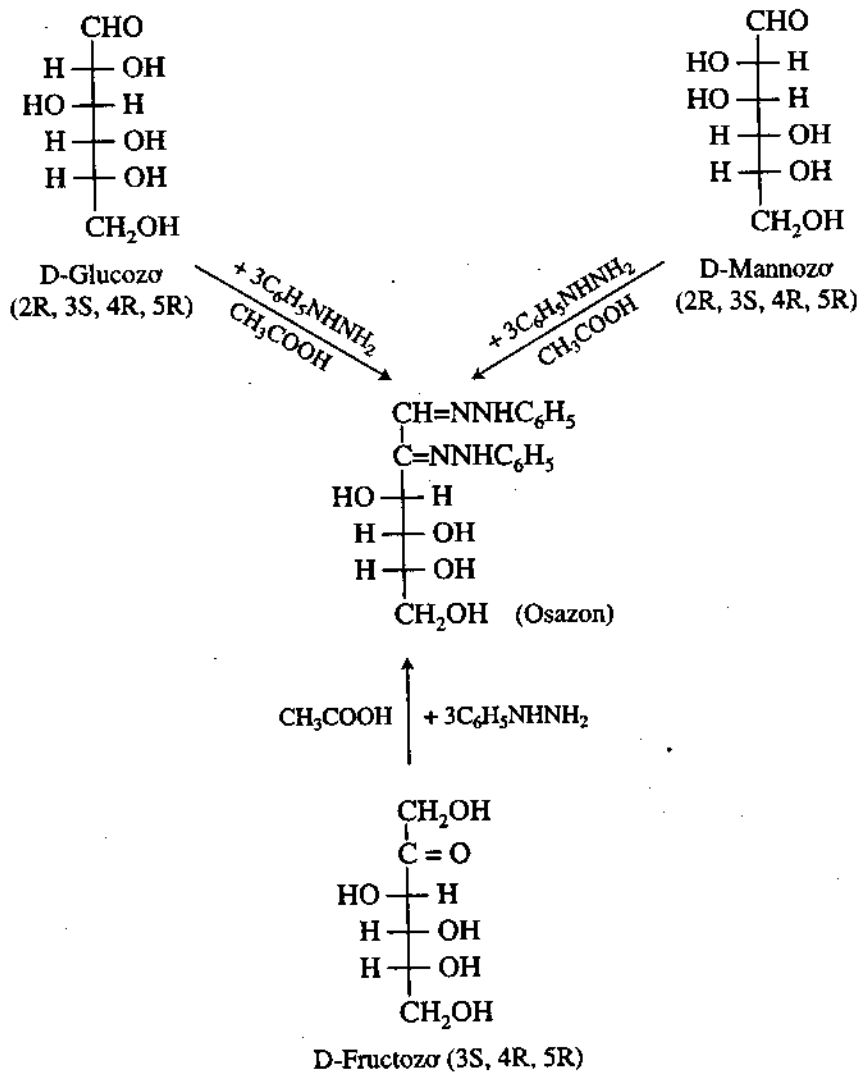
Các xetozơ cũng tạo ra osazon :



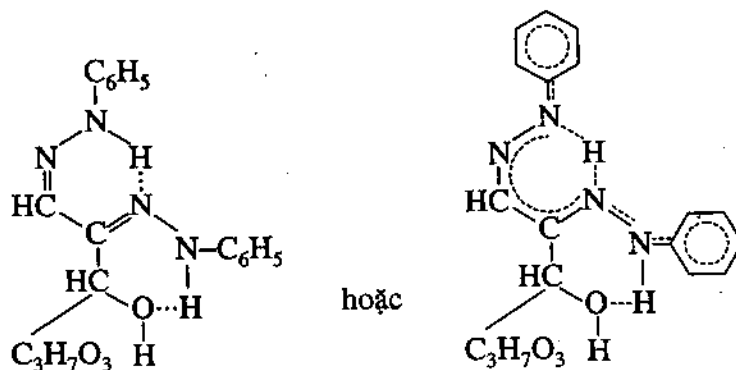
Xetozơ

Osazon

Sự tạo thành osazon chỉ liên quan đến cacbon số 1 và cacbon số 2 của monozơ, vì vậy các andozơ và xetozơ có cấu hình từ cacbon số 3 trở đi giống nhau sẽ cho cùng một osazon.



Phản ứng tạo osazon rất quan trọng trong việc nghiên cứu các gluxit. Nó không những dùng để nhận biết, tách biệt và chuyển hoá mà còn dùng để thiết lập cấu hình của gluxit. Phản ứng osazon chỉ tạo ra *bis*-hidrazon còn các nhóm -OH sau không phản ứng tiếp nữa vì osazon là sản phẩm bền do tạo phức vòng càng (chelate) và liên kết hydro giữa H với oxi và nitơ.

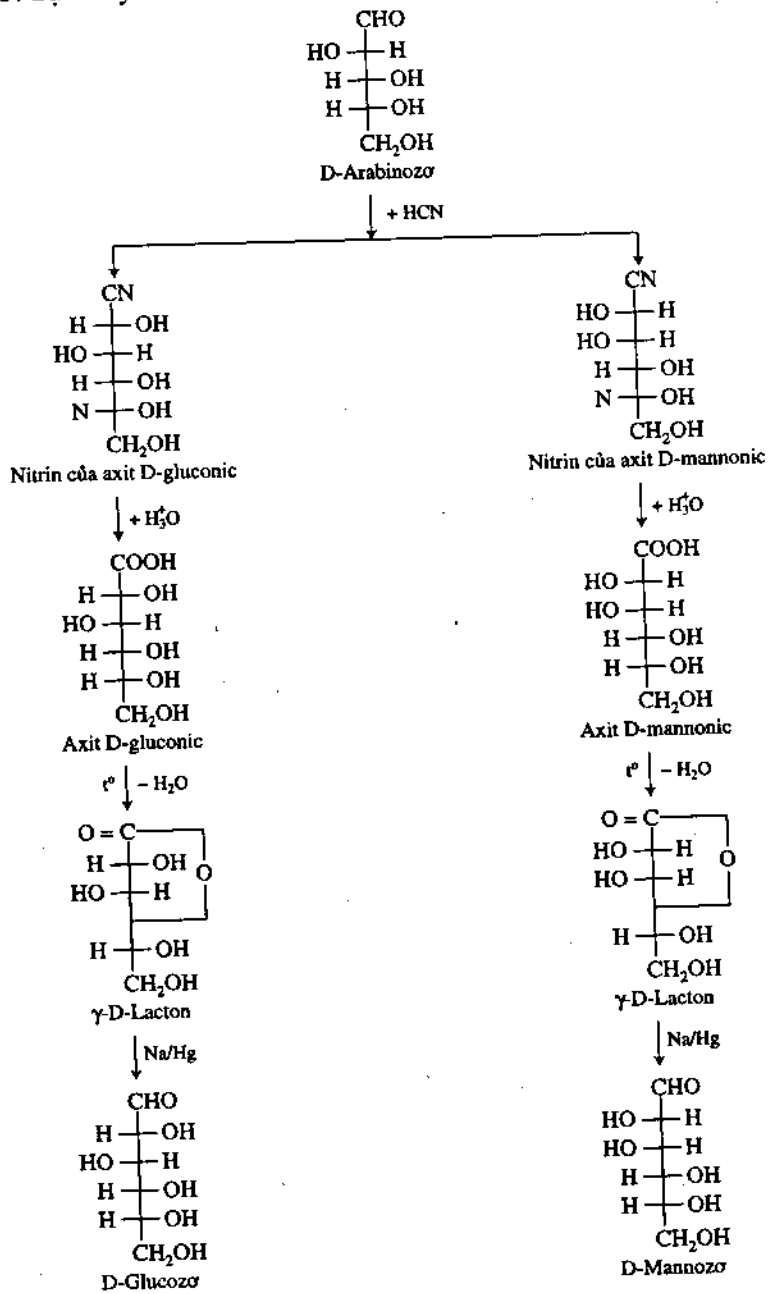


+ Phản ứng nối dài mạch cacbon : Phương pháp Kiliani - Fise (Kiliani - Fischer)

Tương tự andehit, các andozơ tác dụng với HCN cho cặp đồng phân xiano, sau đó thủy phân thành axit. Tiếp theo là khử axit sẽ thu được hai andozơ tăng thêm 1 cacbon trong phân tử.

Thí dụ : Từ D-arabinozơ (andopentozơ) cho hai andohexozơ là D-glucozơ và D-mannozơ (1 cặp epime), như trong sơ đồ XV-3.

Sơ đồ XV-3. Sự chuyển hoá D-arabinozơ thành D-glucozơ và D-mannozơ

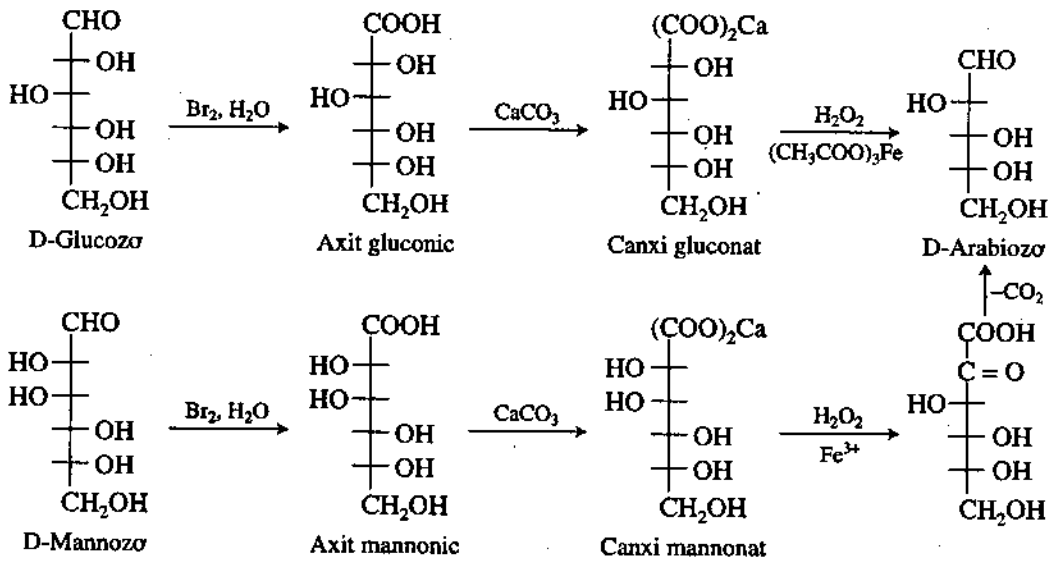


* Phương pháp giảm mạch cacbon

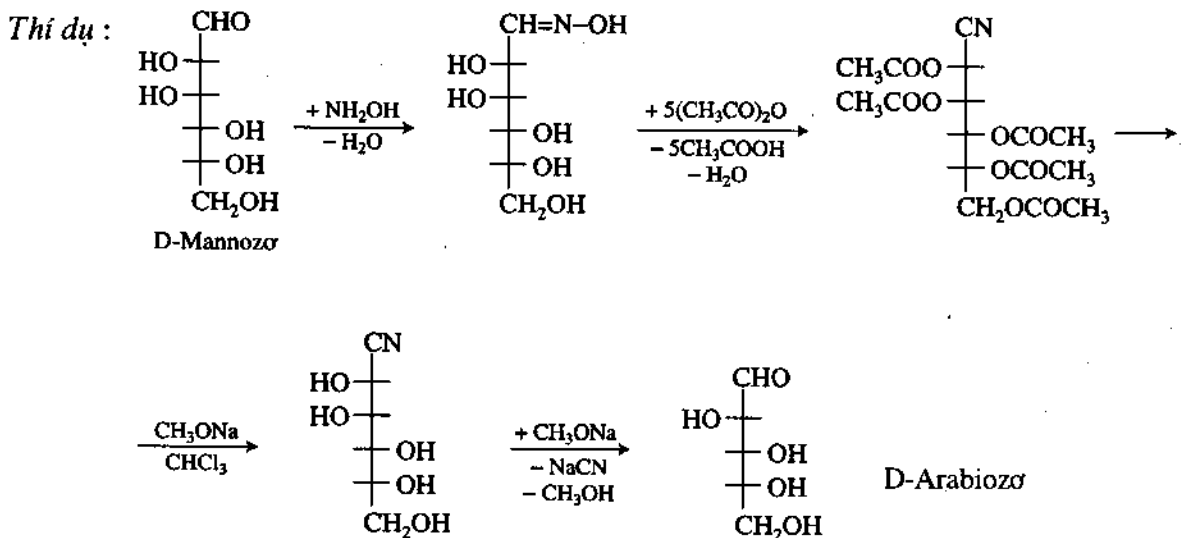
Có một số phương pháp làm giảm mạch cacbon của các monozơ. Đó là phương pháp Rup (Ruff), phương pháp Von (Wohl) và lên men.

- Phương pháp Rup : Trước hết oxi hoá andozơ thành axit andonic, sau đó oxi hoá muối canxi của axit này bằng hidro peroxit H_2O_2 , có mặt sắt (III) axetat $(CH_3COO)_3Fe$. Cuối cùng thu được andozơ có ít hơn 1 nguyên tử cacbon so với andozơ đầu.

Thí dụ : Bằng phương pháp Rup có thể chuyển D-glucozơ hoặc D-mannozơ thành D-arabiozơ.



- Phương pháp Von : Là phương pháp thoái phân mạch cacbon cho andozơ. Lấy andozơ tác dụng với hidroxylamin NH_2OH , sau đó cho phản ứng với anhidrit axetic. Khi thủy phân giải phóng trở lại các nhóm $-OH$, còn nhóm $-CN$ bị phân cắt thành nhóm andehit giảm đi một nguyên tử cacbon.

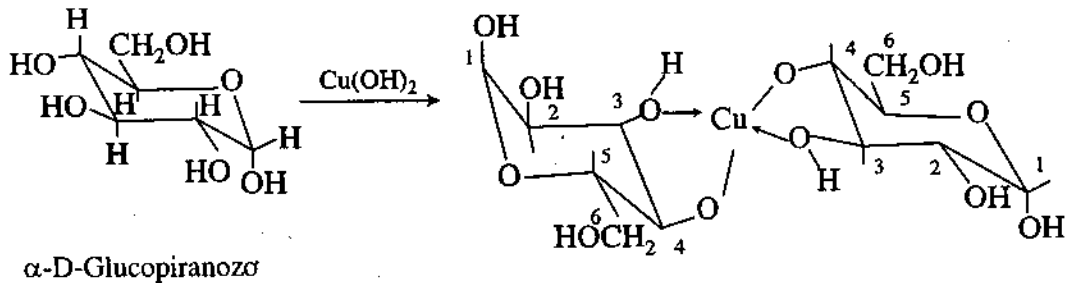


b) Phản ứng của nhóm hydroxyl

Về cấu tạo, monozơ là polihidroxicacbonyl nên các nhóm hydroxyl về cơ bản giống tính chất của rượu nhiều lần rượu.

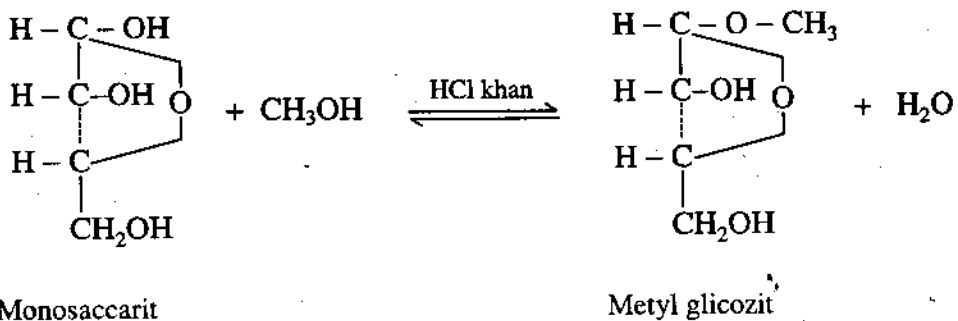
* Tác dụng với $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Các monozơ tác dụng với $\text{Cu}(\text{OH})_2$ trong môi trường kiềm sẽ cho phức màu xanh. Đó là thể hiện tính chất của poli-ol. Sự tạo phức vòng càng chelat với ion Cu^{2+} là do hai nhóm hydroxyl $-\text{OH}$ ở gần nhau (dạng *cis*) tạo nên. Hai nhóm hydroxyl này ở liên kết (e - e) hay liên kết (a - e) thì có khả năng tạo phức, nếu ở C_1 và C_2 dạng *trans* liên kết (a - a) không tạo phức được. Các monozơ vì có nhiều nhóm hydroxyl nên không chỉ tạo một phức, vì vậy người ta ít viết các phức cụ thể. Chẳng hạn, có nhiều khả năng tạo phức như sau : hai nhóm hydroxyl của α -D-glucosơ ở vị trí cacbon số 3 và số 4 :



* Phản ứng tạo ete

Nhóm $-\text{OH}$ hemiaxetal của các monozơ có khả năng phản ứng cao, có thể methyl hoá bằng tác nhân methyl hoá nhẹ nhàng như $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ khan được hợp chất glicozit.

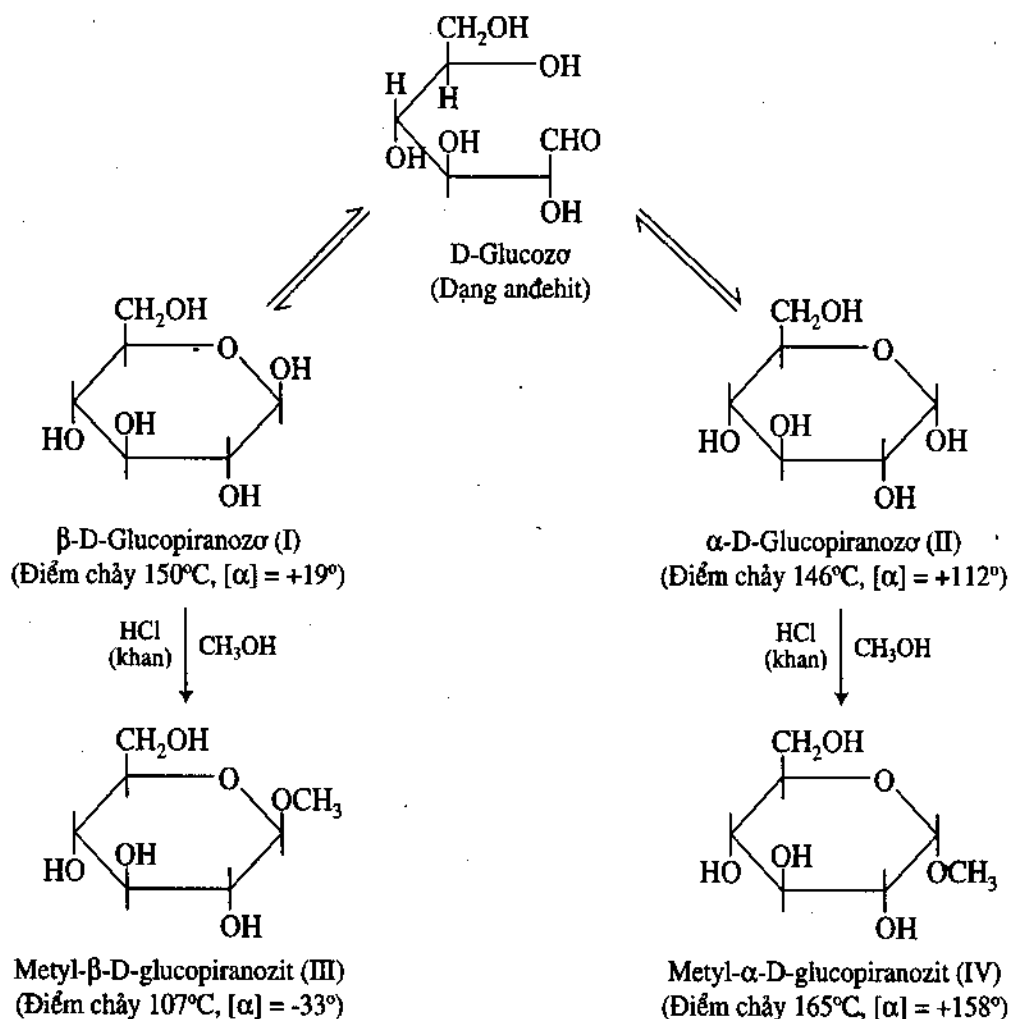


Glicozit là tên chung của kiểu hợp chất này, đối với glucosơ ta có glucozit, với fructosơ ta có fructozit, với galactosơ ta có galactozit...

Khi thay nhóm $-\text{CH}_3$ bằng R, nếu R là một phần đường khác thì glicozit là disaccarit hoặc nếu R là một disaccarit thì ta có trisaccarit v.v... Mỗi monozơ ở dạng

vòng chỉ có 1 nhóm $-OH$ hemiaxetal (có thể α hoặc β) còn các nhóm $-OH$ khác gọi là $-OH$ ancol. Các nhóm $-OH$ ancol bị metyl hoá bởi các tác nhân metyl hoá mạnh hơn, thí dụ $(CH_3)_2SO_4$, $NaOH$ hoặc CH_3I , $AgOH$.

Nhóm $-OH$ hemiaxetal trong D-glucosơ được metyl hoá bằng CH_3OH và HCl khan cho hai sản phẩm khác nhau :

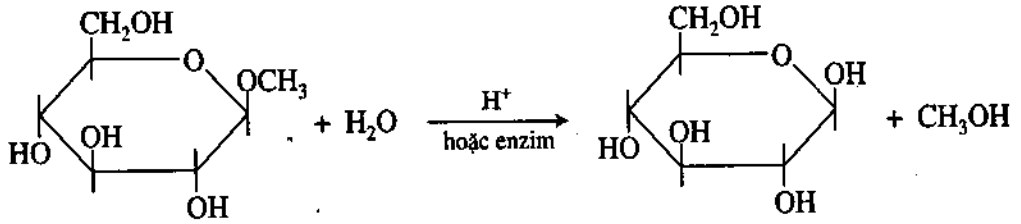


(I) và (II) là các đồng phân anome của glucosơ (các hemiaxetal) là các đường có tính khử, có hiện tượng quay hồ biến.

(III) và (IV) là các đồng phân anome của glucozit (các axetal) là các đường không có tính khử, không quay hồ biến.

Các glicozit bền trong môi trường kiềm, không có khả năng mở vòng nên không có tính khử, không quay hồ biến nhưng dễ bị thủy phân trong môi trường axit hoặc enzym để biến thành monosơ đầu và metanol.

Thí dụ :



Metyl β -D-glucopiranozit

β -D-Glucopiranozơ

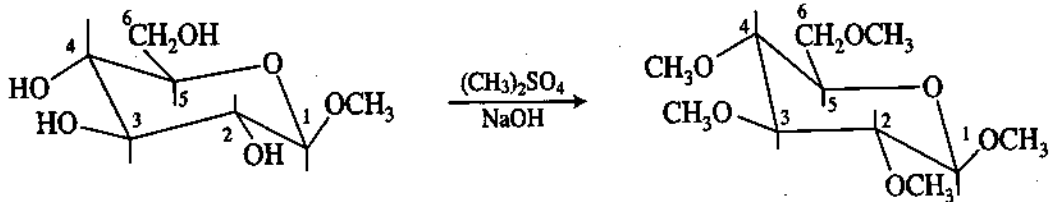
* Phản ứng ete hoá hoàn toàn

Như trên đã trình bày, khi cho D-glucosơ tác dụng với tác nhân metyl hoá nhẹ như $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ khan thì chỉ có nhóm $-\text{OH}$ hemiaxetal phản ứng và cho metyl-D-glucosít.

Khi lấy metyl-D-glucosít cho tác dụng với dimetyl sunfat $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ và NaOH hoặc CH_3I và AgOH sẽ thu được sản phẩm ete hoá hoàn toàn là tetrametyl metyl-D-glucosít.

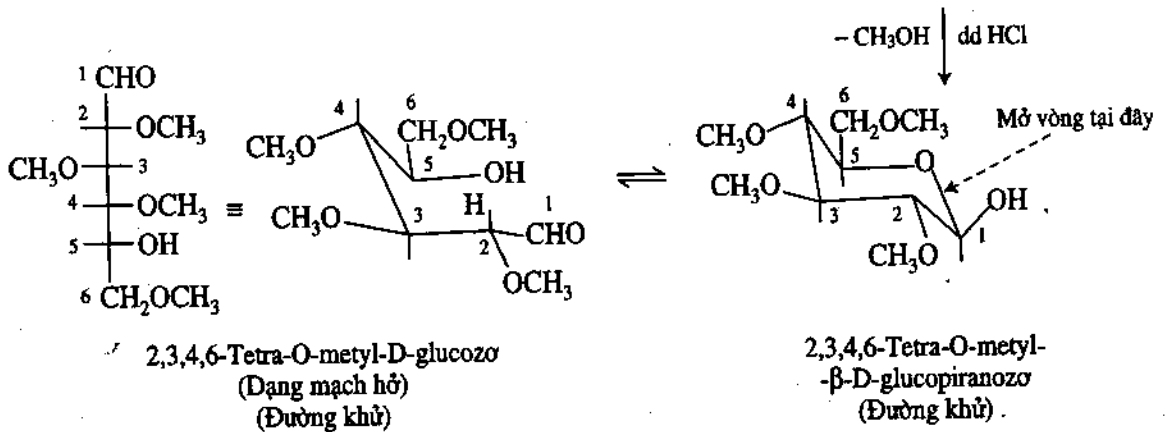
Cũng như các metyl glucosít, các ete hoàn toàn của các monosơ bị thủy phân trong môi trường axit ở axetal C1.

Thí dụ :



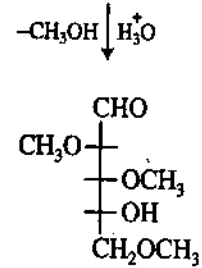
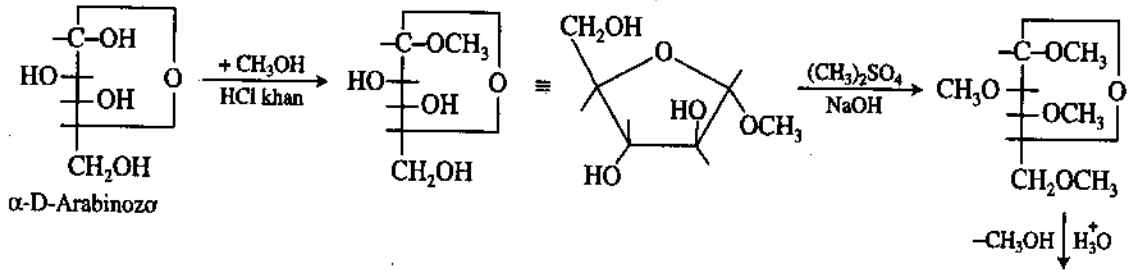
Metyl- β -D-glucopiranozit
(Đường không có tính khử)

Metyl- β -2,3,4,6-tetra-O-metyl
D-glucopiranozit
(Đường không có tính khử)



Dạng đường khử có chứa nhóm andehit nên không bền, dễ bị đồng phân hoá trong môi trường kiềm, cần bảo vệ nó bằng cách tạo ra metyl glicozit trước, sau đó mới este hoá toàn phần.

D-Arabinozo cũng cho phản ứng tương tự. *Thí dụ :*

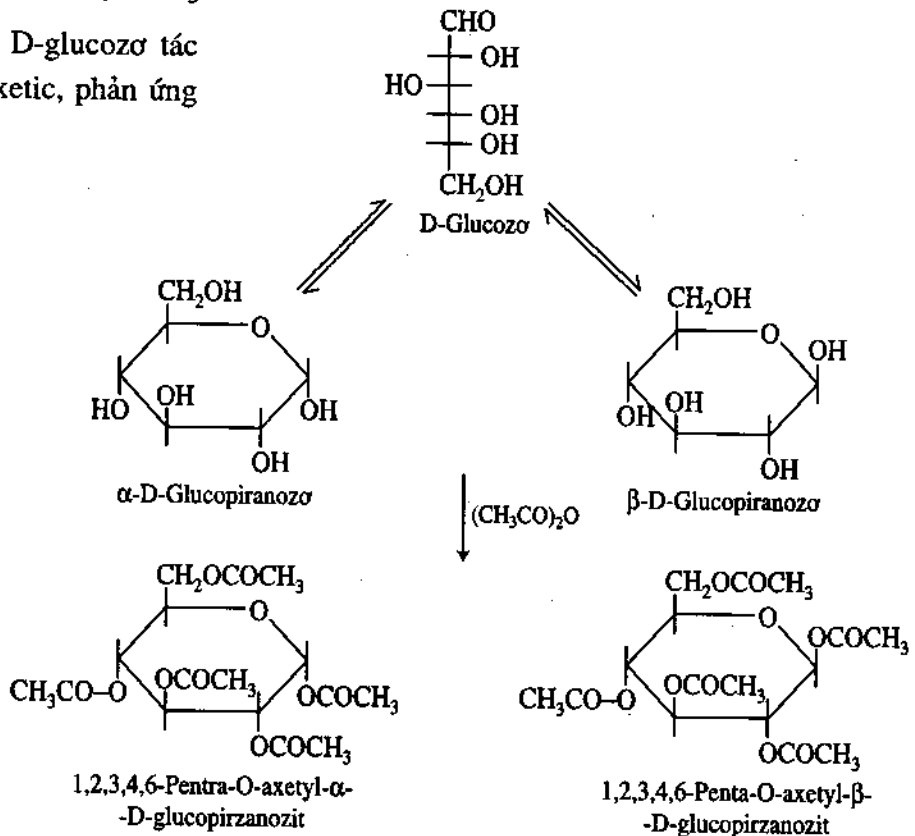


* Phản ứng tạo thành este

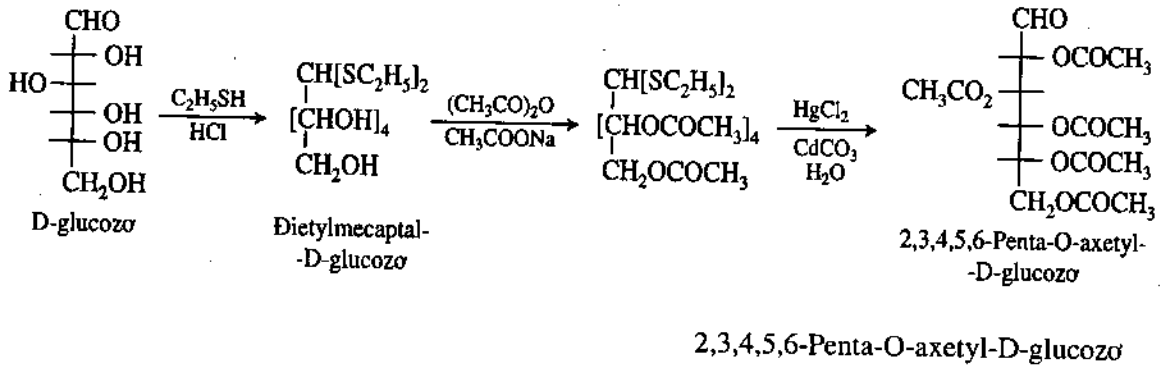
Các nhóm -OH của monosaccarit (cả -OH hemiaxetal và -OH ancol khác) có thể được este hoá bởi tác nhân axyl mạnh như halogenua axit hay anhidrit axit trong môi trường bazơ yếu như piridin hay natri axetat, CH_3COONa . Tác nhân axyl hoá thường dùng đối với các monozơ là anhidrit axetic $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ hay clorua axetyl, CH_3COCl .

Thí dụ : Cho D-glucozơ tác dụng với anhidrit axetic, phản ứng xảy ra như sau :

Phản ứng axetyl hoá không xảy ra đối với 5 nhóm -OH từ C_2 đến C_6 như dạng mạch hở của glucozơ, tức là xảy ra ở C_1 , C_2 , C_3 , C_4 và C_6 mà không phải ở C_5 (vì dạng vòng) và cho hai sản phẩm α , β .

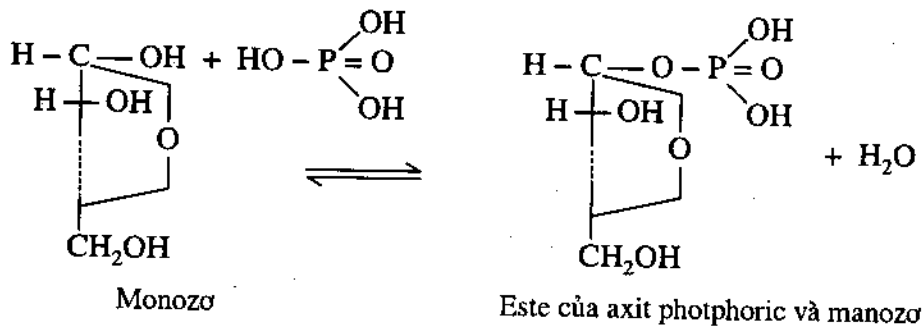


Cũng có thể điều chế được các este từ C₂ đến C₆ của glucozơ mà vẫn giữ nguyên được nhóm andehit nếu đi theo quy trình sau :

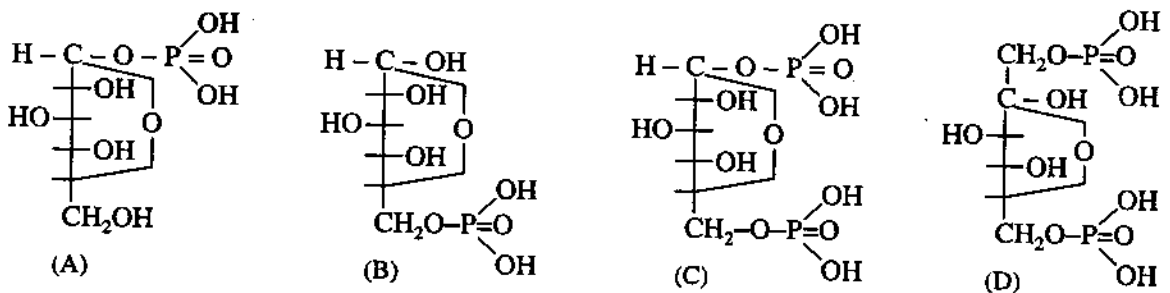


Este của axit photphoric và các monozơ có một vai trò rất quan trọng trong sự chuyển hoá các chất trong cơ thể động vật.

Sự tạo thành các este này từ monozơ như sau :



Sau đây là một số este thường gặp trong quá trình chuyển hoá gluxit :



Chú thích :

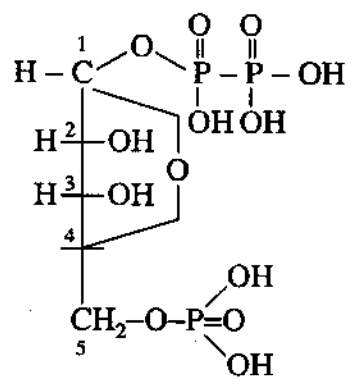
(A) : Gluco-1-monophotphat

(B) : Gluco-6-monophotphat

(C) : Gluco-1,6-điphotphat

(D) : Fructo-1,6-điphotphat

Một este photpho khác tham gia vào nhiều quá trình tổng hợp sinh học là 5-phosphoribozyl-1-pyrophotphat :

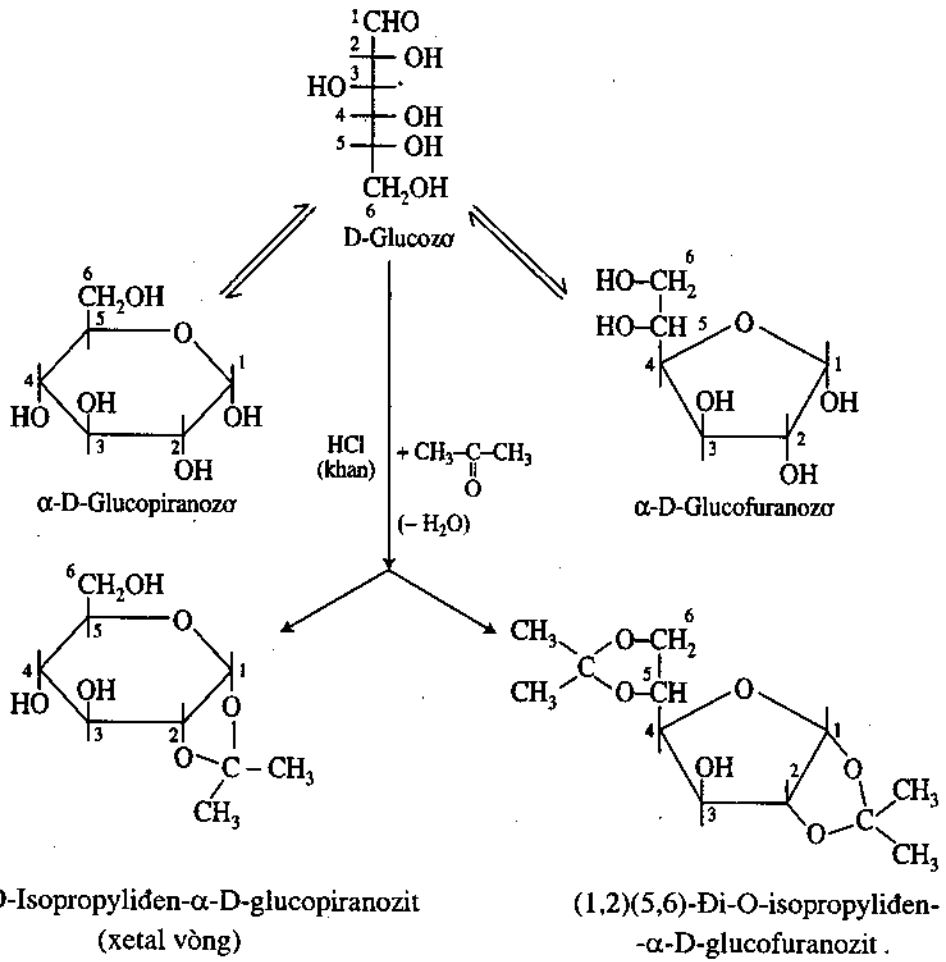


5-Phosphoribozyl-1-pyrophotphat

* Phản ứng tạo axetal và xetal vòng

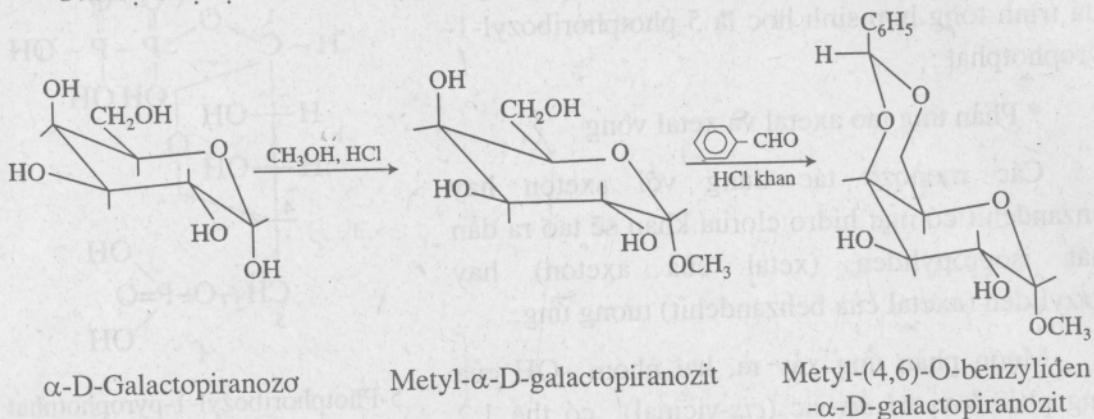
Các monozơ tác dụng với axeton hay benzandehit có mặt hidro clorua khan sẽ tạo ra dẫn xuất isopropyliden (xetal của axeton) hay benzyliden (axetal của benzandehit) tương ứng.

Muốn phản ứng xảy ra, hai nhóm -OH của vòng phải ở vị trí *cis-vic* (*cis-vicinal*) có thể 1,2 hoặc 1,3. *Thí dụ* tạo ra xetal vòng :



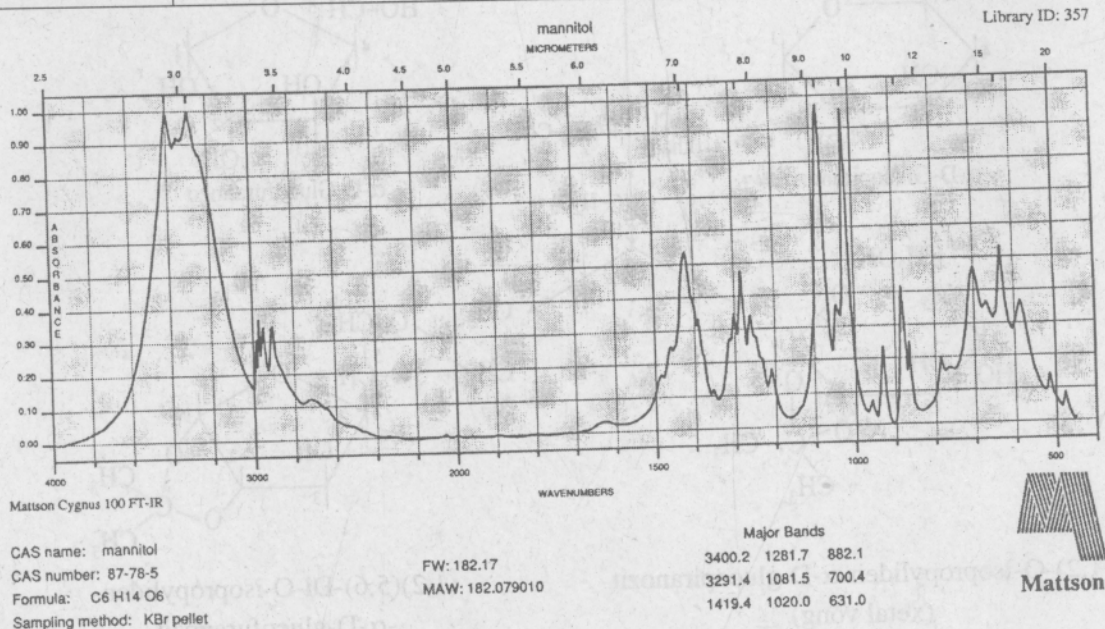
Phản ứng tạo axetal hay xetal vòng thường được sử dụng để khoá nhóm -OH để bảo vệ. Nhóm axetal tương đối bền trong môi trường trung tính và bazơ, nhưng bị thủy phân trong môi trường axit khi đun nóng.

Thí dụ : Sự tạo ra axetal từ α -D-galactopiranozơ như sau :



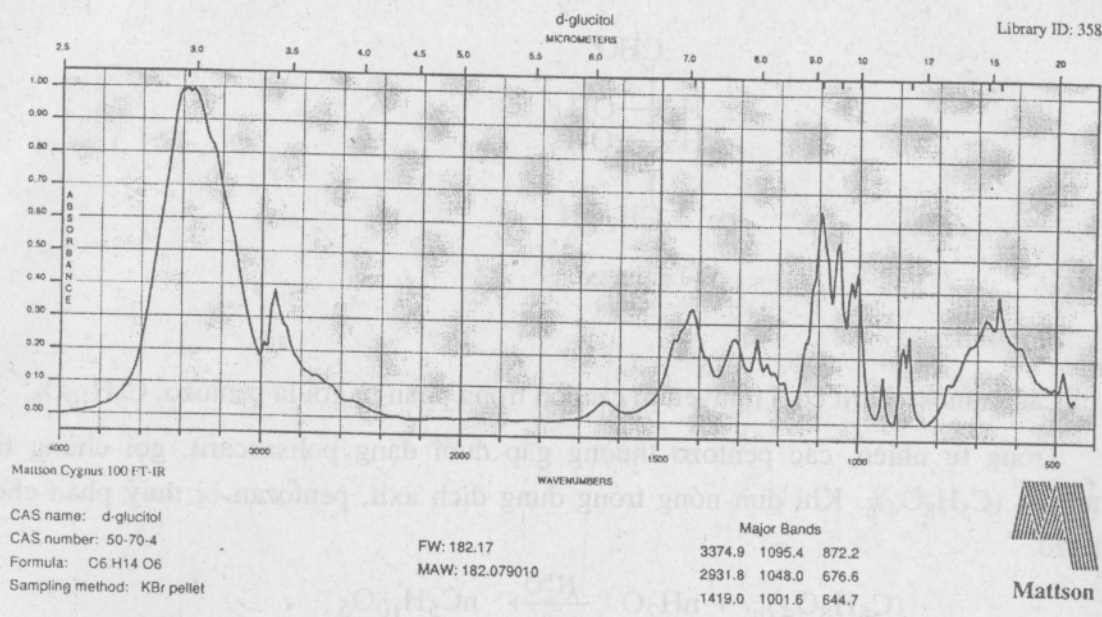
Bảng XV-2. Một số dẫn chất của andozơ

| | Polihidroxiacol $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_n\text{CH}_2\text{OH}$ | Axit monocacboxylic $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_n\text{COOH}$ | Axit dicacboxylic $\text{HOOC}[\text{CHOH}]_n\text{COOH}$ |
|-----------|---|--|--|
| Glucozơ | Sobitol (Glusitol) | Axit gluconic | Axit glucaric |
| Galactozơ | Đunxit | Axit galactonic | Axit mucic |
| Mannozơ | Mannitol | Axit mannonic | Axit mannaric |



Hình XV-1. Phổ hồng ngoại của D-sobitol (glusitol) (A).

Các dải băng chính: 3374,9 ; 2931,8 ; 1419
 1095,4 ; 1048,0 ; 1001,6
 872,2 ; 676,6 ; 644,7



Hình XV-2. Phổ hồng ngoại của mannitol (B).

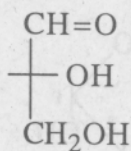
Các dải băng chính : 3400,2 ; 3291,4 ; 1419,4
 1281,7 ; 1081,5 ; 1020,0
 882,1 ; 700,0 ; 631,0

Căn cứ vào mẫu phổ hồng ngoại ở Hoá học Hữu cơ 1, chúng ta hãy suy đoán cấu tạo của chúng.

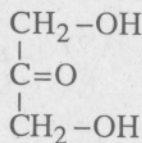
5. Một số monozơ tiêu biểu

a) Triozơ

Trong quá trình chuyển hoá sinh vật học, người ta tìm thấy monozơ có 3 nguyên tử cacbon là triozơ, $C_3H_6O_3$. Đó là anđehit glixeric và đioxiacetone



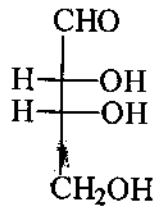
D-Glixerandehit



Đioxiacetone

b) Tetozơ

Là những monozơ có 4 nguyên tử cacbon trong phân tử, $C_4H_8O_4$. Trong quá trình chuyển hoá gluxit, ngoài các este photphoric của hexozơ, pentozơ còn có erithrozơ photphat. Erithrozơ có cấu tạo như sau :

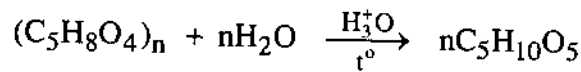


D-Erithrozo

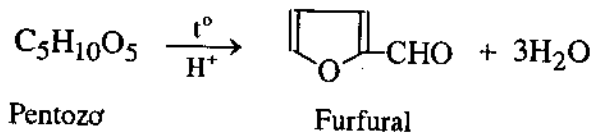
c) *Pentozo*

Các monosaccarit có 5 nguyên tử cacbon trong phân tử gọi là pentozo, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$.

Trong tự nhiên, các pentozo thường gặp dưới dạng polisaccarit, gọi chung là pentozan, $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$. Khi đun nóng trong dung dịch axit, pentozan bị thủy phân cho pentozo.

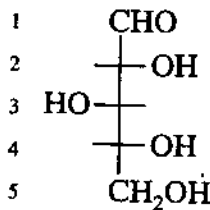


Các pentozo có giá trị thường gặp trong tự nhiên là D-ribozo, D-deoxiribozo, L-arabinozo, D-xilozo. Các pentozo khi đun nóng với dung dịch axit sẽ mất nước và biến thành furfural :

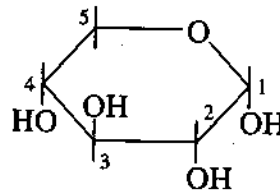


+ D-Xilozo : Là thành phần chính trong nhựa cây cũng như trong thành phần của hemixenlulozo (polisaccarit) ở gỗ, rơm rạ, ngô, bông.

D-Xilozo có thể tồn tại ở dạng mạch hở và dạng mạch vòng.

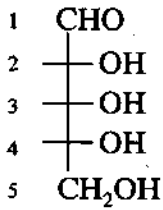


D-Xilozo

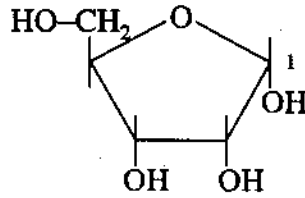


α -D-Xilopiranozo

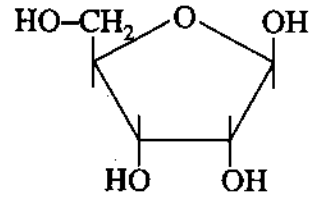
+ D-Ribozo và D-deoxiribozo có vai trò rất quan trọng về mặt sinh học, có trong thành phần phân tử axit ribonucleic (viết tắt : ARN).



D-Ribozơ



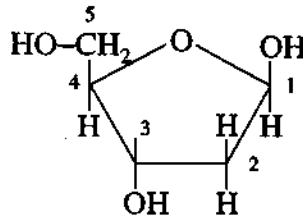
α -D-Ribofuranozơ



β -D-Ribofuranozơ

Khi loại bỏ oxi của nhóm -OH ở cacbon số 2 trong D-ribozơ, ta được D-2-đeoxyzơ.

Thí dụ :



β -D-2-Đeoxyzơ

Các deoxyribozơ tham gia vào thành phần của axit deoxyribonucleic (viết tắt : ADN)

Axit nucleic (viết tắt : AN) có hai loại là ARN và ADN. Hai axit này khác nhau chủ yếu ở thành phần đường pentozơ (trong ARN, chủ yếu có β -D-ribofuranozơ tham gia, còn ADN có β -D-2-đeoxyzơ tham gia).

ADN phân bố chủ yếu trong nhân tế bào, còn ARN chủ yếu ở tế bào. ADN là chất mang mã di truyền, còn ARN là chất sao chép mã di truyền và tham gia vào sự sinh tổng hợp protein (xem thêm chương protein).

d) Các hexozơ, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

Các hexozơ quan trọng nhất trong cơ thể động vật và người là D-glucozơ, D-mannozơ, D-galactozơ và D-fructozơ. Andohexozơ có 4 nguyên tử cacbon bất đối và do đó có 16 đồng phân quang học. Xetohexozơ có 3 cacbon bất đối và có 8 đồng phân quang học. Các đồng phân quang học đã nêu trên là ở dạng mạch hở.

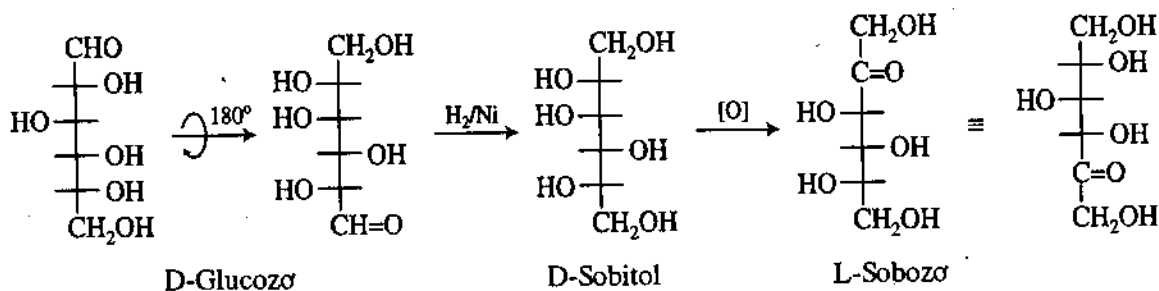
+ D-Glucozơ

D-Glucozơ là monozơ phổ biến nhất trong thiên nhiên và có ý nghĩa quan trọng nhất trong các monozơ. D-Glucozơ được gọi là đường nho. Vì D-glucozơ có nhiều trong hoa và quả chín, nhất là quả nho. Hơn nữa dung dịch D-glucozơ có độ quay cực sang phải mạnh nên còn gọi là đextrozơ. Trong máu người và động vật luôn luôn có một tỉ lệ D-glucozơ nhất định. Thí dụ trong máu người D-glucozơ có khoảng 0,1%. D-Glucozơ có

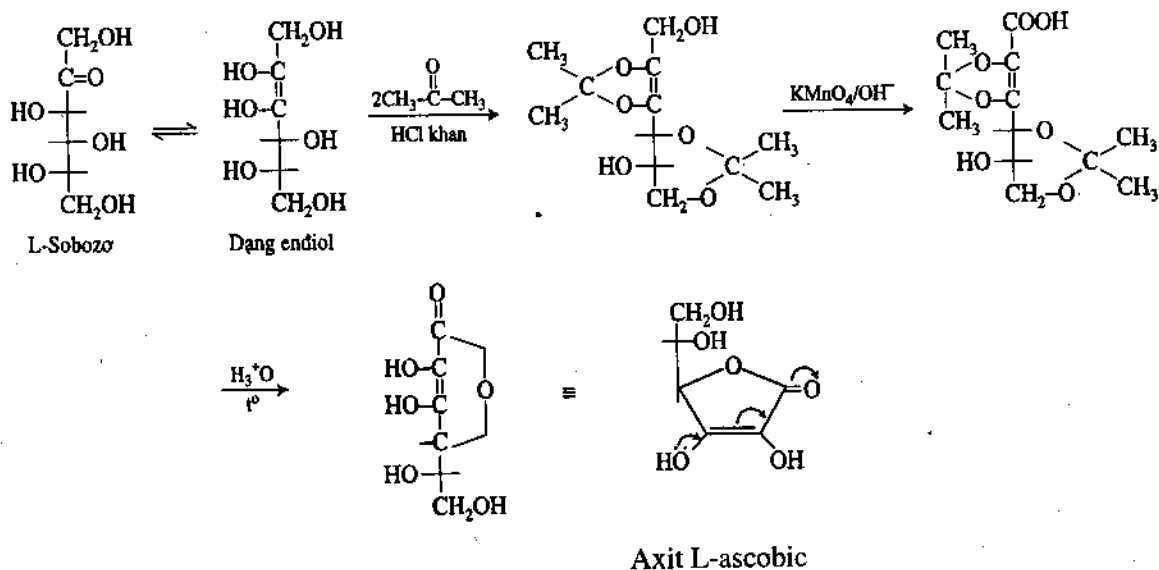
trọng thành phần các disaccarit như saccarozơ, mantozơ, lactozơ, xenlobiozơ và có trong các polisaccarit như tinh bột, xenlulozơ. D-glucozit được điều chế trong công nghiệp bằng cách thủy phân tinh bột trong axit clohidric loãng, trong nồi hấp ở áp suất 2 atm.

D-Glucozơ kết tinh lại bằng nước thu được dạng α -D-glucozơ, có nhiệt độ nóng chảy là 146°C và trong dung dịch α -D-glucozơ có năng suất quay cực là $+112^{\circ}$. Nếu D-glucozơ kết tinh lại từ dung dịch axit axetic loãng sẽ thu được β -D-glucozơ, có nhiệt độ nóng chảy là 150°C và trong dung dịch nó có năng suất quay cực là $+19^{\circ}$. Hỗn hợp cân bằng ứng với 62% β -D(+)-glucozơ và 38% α -D(+)-glucozơ. Do sự quay hồ biến giữa 2 dạng α và β -D-glucozơ trong dung dịch nên khi đạt trạng thái cân bằng nó có năng suất quay cực là $+52,7^{\circ}$.

Trong công nghiệp, vitamin C (axit L-ascobic) được điều chế từ D-glucozơ như sau :



L-sobozơ cân bằng với dạng endiol. Trước khi oxi hoá nhóm $-\text{CH}_2\text{OH}$, chúng ta phải bảo vệ các nhóm $-\text{OH}$ của L-sobozơ bằng cách cho tác dụng với axeton có mặt HCl khan. Sau đó thủy phân :



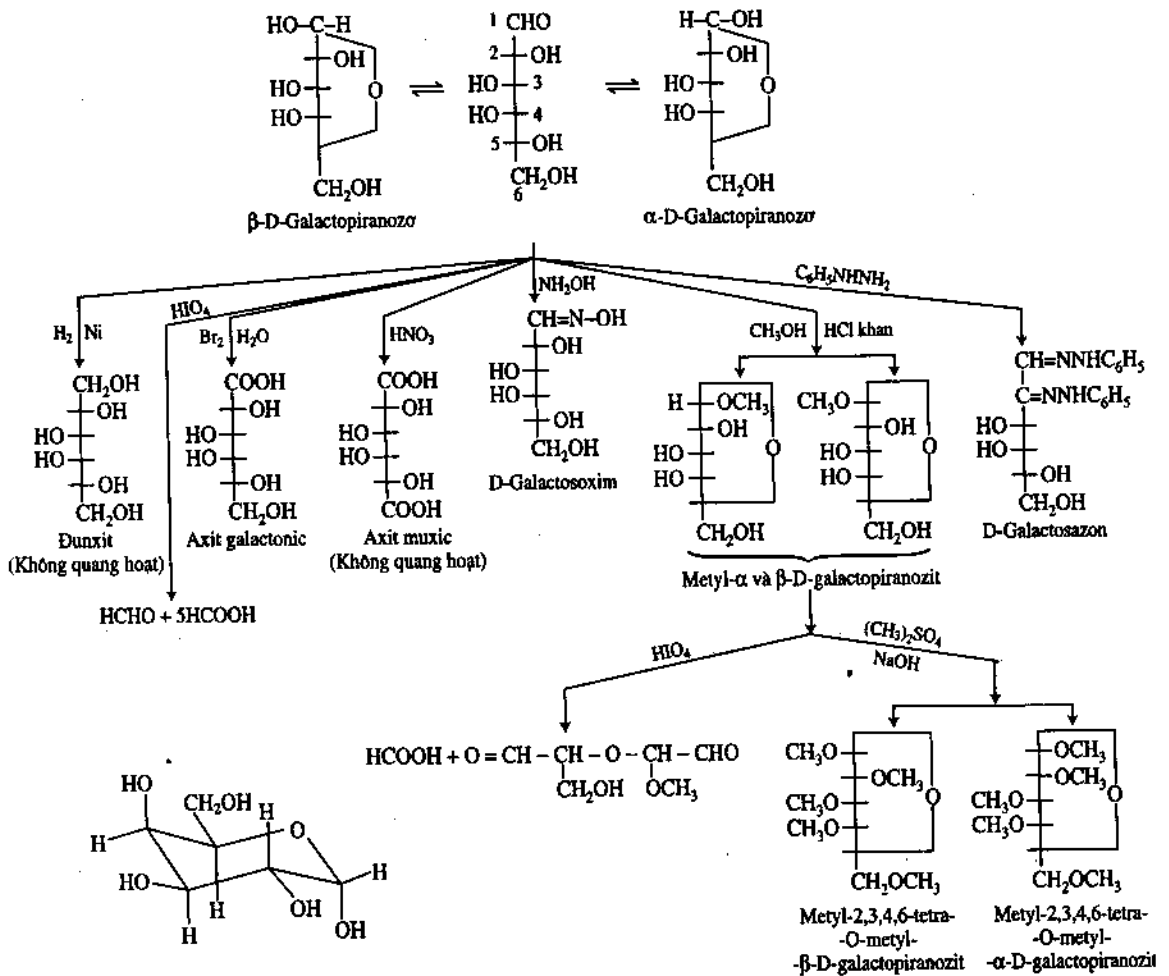
Tính axit của vitamin C gây ra bởi nguyên tử H trong nhóm -OH enol cách nhóm >C=O một nguyên tử cacbon (theo mũi tên).

Có ý nghĩa quan trọng đặc biệt đối với sinh lí động vật và thực vật là các este của glucozơ với axit photphoric (xem phần este ở trên).

+ D-galactozơ

D-Galactozơ ít gặp ở trạng thái tự do trong thiên nhiên mà hay gặp trong thành phần của disaccarit như lactozơ (đường sữa), trisaccarit như rafinozơ và trong một số polisaccarit.

Sơ đồ XV-4. Một số phản ứng của D-galactozơ



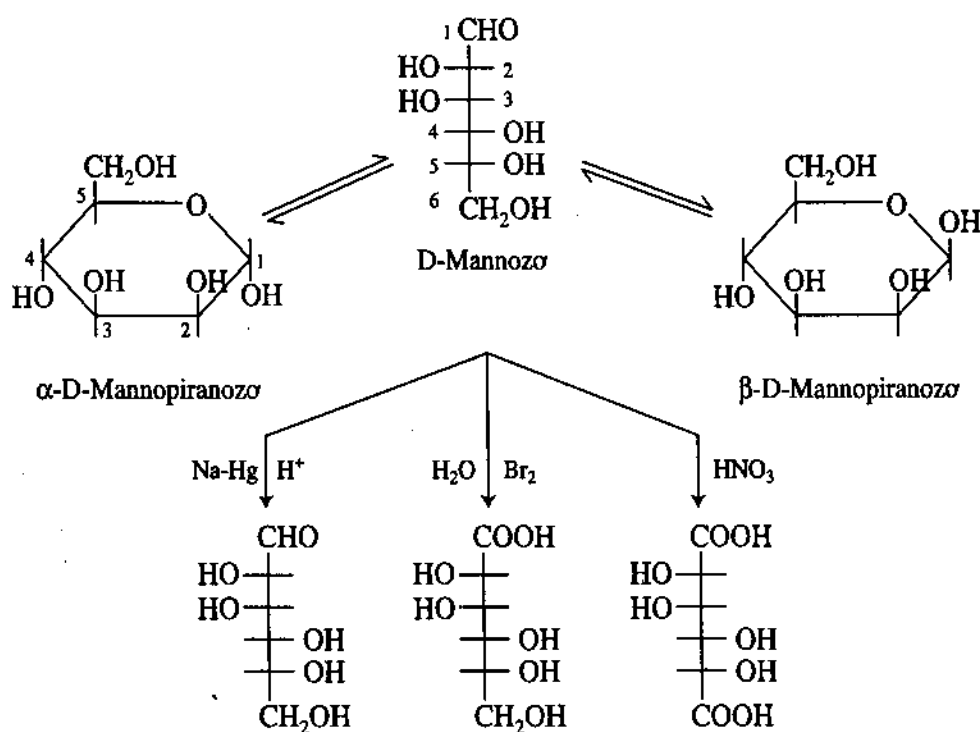
Cấu dạng của α -D-galactopiranozơ
(Một cấu dạng bền)

+ D-Mannozơ hay (2S, 3S, 4R, 5R)-D-mannozơ

D-Mannozơ là đồng phân epime của D-glucozơ (chúng khác nhau ở C bất đối số 2). Trong môi trường kiềm, D-glucozơ, D-mannozơ và D-fructozơ dễ chuyển hoá với nhau qua dạng dienol (xem lại các monozơ phản ứng với thuốc thử Tollens Fehling), và ba monozơ này cho cùng một osazon. Ở trạng thái tự do, D-mannozơ có trong vỏ quả quít và trong một số loại quả. Trong thế giới động vật, D-mannozơ thường ở dạng polisaccarit. Trong cơ thể động vật, D-mannozơ có trong anbumin, globulin và một số protein khác.

Sau đây là một số thí dụ về phản ứng của D-mannozơ.

Sơ đồ XV-5 : Một số chuyển hoá của D-mannozơ.



+ D-Fructozơ

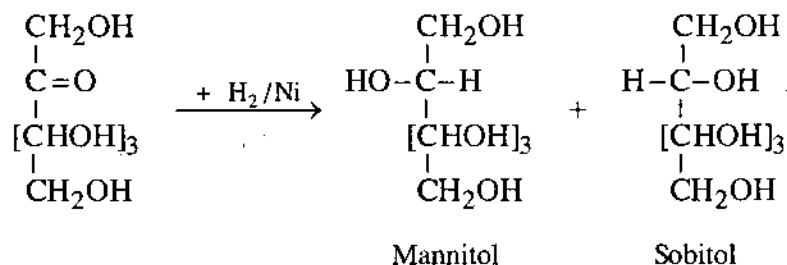
D-Fructozơ là một xetozơ rất phổ biến và quan trọng trong tự nhiên. Ở trạng thái tự do, nó có nhiều trong quả chín, mật hoa và mật ong. Mật ong là hỗn hợp D-fructozơ và D-glucozơ do ong mật lắng lại trong tổ ong.

Trong các glucit, D-fructozơ có vị ngọt nhất. Vị ngọt của mật ong chủ yếu là do D-fructozơ.

Vì quay cực sang trái mạnh, nên D-fructozơ còn được gọi là Levulozơ (ngược với D-glucozơ và dextrozơ).

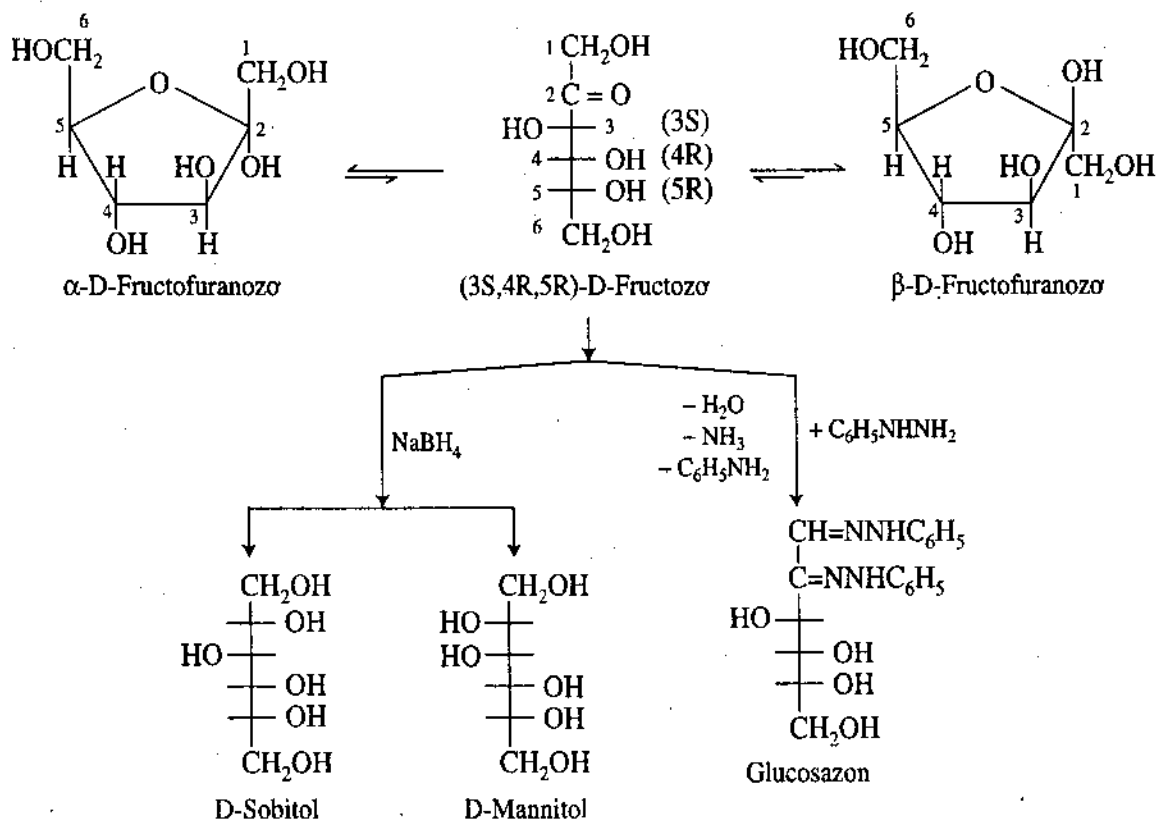
D-Fructozơ còn tham gia vào thành phần disaccarit (như saccarozơ), trisaccarit (như melexitozơ hay rafinozơ) và polisaccarit (như inulin,...).

Khử hoá D-fructozơ thu được hai ancol sáu chức là D-mannitol và sobitol :

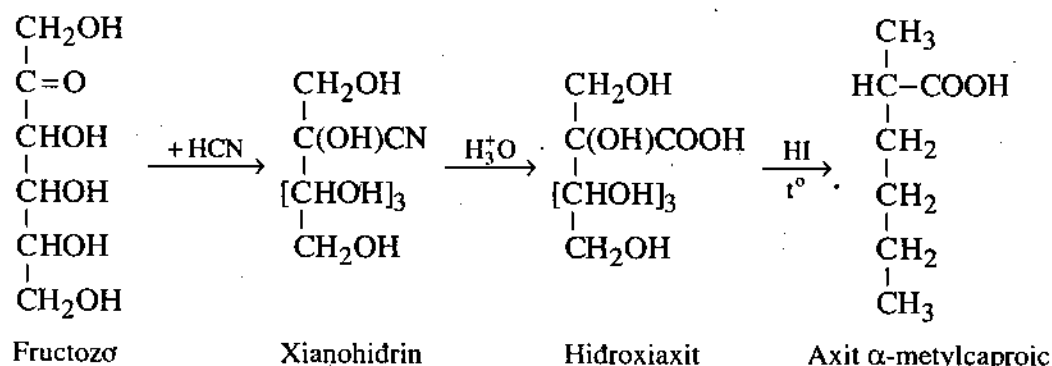


Sự chuyển hoá của D-fructozơ sẽ được trình bày trên sơ đồ XV-6.

Sơ đồ XV-6 : Một số chuyển hoá của D-fructozơ



Fructozơ là 2-xetohexozơ, được chứng minh bằng dãy chuyển hoá sau :



D-Fructozơ cũng cho phản ứng với thuốc thử Tollens và Fehling, mặc dù dạng mạch hở của nó không có nhóm andehit vì trong môi trường kiềm đã bị đồng phân hoá thành D-glucozơ và D-mannozơ qua dạng trung gian endiol đã trình bày ở trên.

II. OLIGOSACCARIT

1. Khái quát

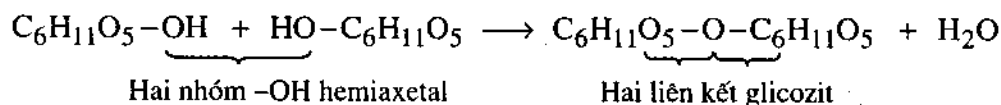
Oligosaccarit là những glucit mà khi thủy phân đến cùng (hoàn toàn) cho từ 2 đến 10 monosaccarit (đường đơn), khi đó ta có disaccarit, trisaccarit, tetrasaccarit, v.v...

Oligosaccarit hay gặp nhất là disaccarit và trisaccarit. Những disaccarit quan trọng nhất là saccarozơ, mantozơ, lactozơ và xenlobiozơ.

Disaccarit là cacbohidrat được tạo ra từ hai monosaccarit. Khi thủy phân 1 phân tử disaccarit thu được hai phân tử monosaccarit. Tùy theo cách kết hợp giữa 2 gốc monosaccarit mà disaccarit được chia làm hai loại : disaccarit có tính khử và disaccarit không có tính khử.

1) Disaccarit không có tính khử (có cấu trúc ozido-ozit)

Disaccarit được tạo ra do sự kết hợp hai nhóm -OH hemiaxetal (hidroxyl hemiaxetal) của hai monosaccarit, tạo ra cấu oxi và loại đi một phân tử nước :

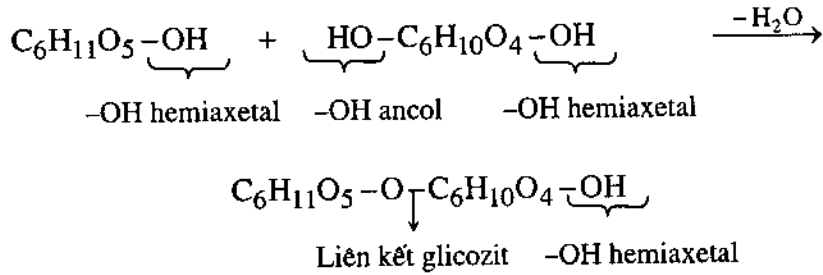


Hai nhóm -OH hemiaxetal tạo ra liên kết glicozit, nên disaccarit không còn -OH hemiaxetal tự do, không chuyển thành dạng andehit được nên disaccarit này không có tính khử và còn được gọi là loại đường có cấu trúc ozido-ozit.

Tiêu biểu cho loại disaccarit không có tính khử là saccarozơ.

2) Disaccarit có tính khử (có cấu trúc ozido-ozơ)

Liên kết glicozit được tạo ra từ 1 nhóm -OH hemiaxetal của monozơ thứ nhất và nhóm -OH ancol nào đó của monozơ thứ hai mà không phải là -OH hemiaxetal thứ hai. Như vậy gốc monosaccarit thứ hai vẫn còn nhóm OH hemiaxetal tự do và nó có thể chuyển thành nhóm anđehit trong dung dịch nên có tính khử. Loại đường này có cấu trúc ozido-ozơ.



Disaccarit khử có hiện tượng quay hồ biến (α , β), khử được thuốc thử Fehling và Tollens, tạo hidrazon, oxim... Tiêu biểu cho loại này là mantozơ, lactozơ, xenlobiozơ,...

Để xác định cấu trúc toàn phần của một disaccarit, chúng ta phải biết :

1. Nhận diện các monosaccarit thành phần tạo nên disaccarit (bằng cách thủy phân trong môi trường axit hoặc enzym).
2. Xác định cấu tạo dạng vòng của các monosaccarit trong disaccarit (vòng pirano hay vòng furano).
3. Xác định vị trí monosaccarit này đối với monosaccarit kia, chính là xác định liên kết glicozit (liên kết này do một hay hai nhóm -OH hemiaxetal tạo nên).
4. Xác định cấu hình anome (α , β) của liên kết glicozit.

2. Trạng thái tự nhiên

Trong tự nhiên, các oligosaccarit phổ biến nhất và quan trọng nhất là các disaccarit và trisaccarit.

a) Các disaccarit quan trọng là saccarozơ, mantozơ, lactozơ và xenlobiozơ

+ Saccarozơ là đường mía, đường kính, đường kết tinh, đường phèn, đường củ cải. Nó có nhiều trong cây mía (14 - 26%), củ cải đường (16 - 20%) và cụm hoa thốt nốt.

Người Ấn Độ đã biết saccarozơ từ 300 năm trước Công Nguyên. Người ta đã tìm thấy saccarozơ trong củ cải đường năm 1747.

+ Lactozơ có vị ngọt kém hơn saccarozơ. Lactozơ có vai trò rất quan trọng trong dinh dưỡng của trẻ em.

Trong sữa người có từ 6 – 7% lactozơ, còn trong sữa bò chỉ có từ 4 – 5% lactozơ.

+ Mantozơ thu được khi thủy phân tinh bột bằng axit vô cơ loãng hoặc bằng enzym amilaza. Enzim amilaza có nhiều trong mầm thóc, vì vậy mantozơ còn được gọi là đường mạch nha.

Quá trình chuyển hoá tinh bột thành đường mantozơ nhờ enzym amilaza đã được ứng dụng rộng rãi để sản xuất bánh kẹo và các đồ uống.

+ Xenlobiozơ

Khi thủy phân không hoàn toàn sợi bông (xenlulozơ) thu được xenlobiozơ.

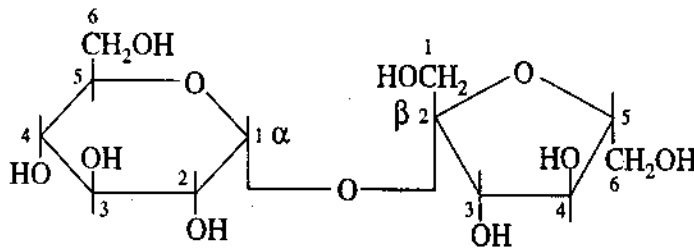
b) Các trisaccarit

+ Melixitozơ có trong mật ong.

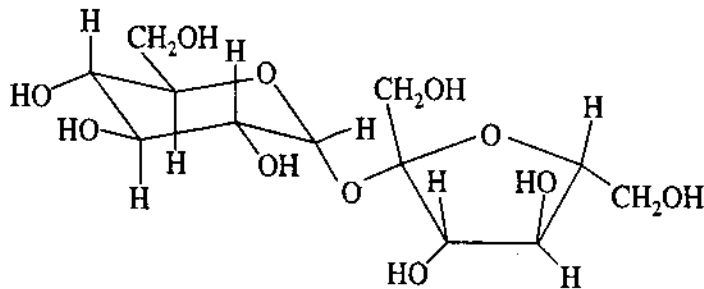
+ Rafinozơ có nhiều trong củ cải đường và có trong một số thực vật khác.

3. Cấu trúc phân tử và tính chất

a) Saccarozơ (còn gọi là sucrozơ) có cấu trúc như sau :



Cấu dạng :



Tên gọi : α -D-glucopiranozyl- β -D-fructofuranozit
hay β -D-fructofuranozyl- α -D-glucopiranozit

Saccarozơ có công thức phân tử $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Khi thủy phân saccarozơ trong dung dịch axit loãng hoặc enzym (invertaza hay diastaza) từ men, thu được một lượng bằng nhau D(+)-glucozơ và D(-)-fructozơ. Sự thủy phân này gây ra cả sự thay đổi dấu quay cực từ (+) sang (-). Vì vậy, quá trình này còn được gọi là quá trình nghịch đảo saccarozơ. Hỗn hợp quay trái của D(+)-glucozơ và D(-)-fructozơ thu được ở trên gọi là đường nghịch đảo. (Mật ong chủ yếu là đường nghịch đảo, những con ong cung cấp enzym invertaza). Dung dịch (+)-saccarozơ có độ quay cực là $+66^{\circ}5$, D(+)-glucozơ là $+52^{\circ}7$, D(-)-fructozơ là $-92^{\circ}4$ và độ quay cực của hỗn hợp sau khi thủy phân saccarozơ là

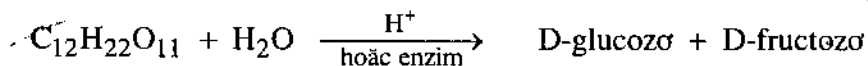
$$[\alpha]_D = \frac{(+52^{\circ}7 + (-92^{\circ}4))}{2} = -19^{\circ}9$$

Việc xác định cấu trúc lập thể của liên kết D-glucozit và D-fructozit rất phức tạp vì cả hai liên kết này đều bị thủy phân đồng thời.

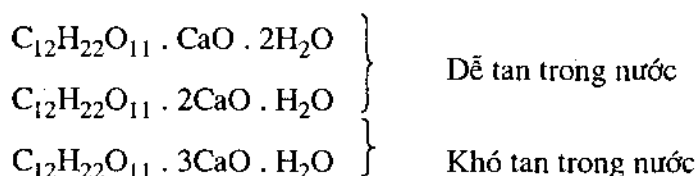
Nhờ kết quả nghiên cứu Ronghen và tổng hợp saccarozơ (do Lemier U.R.Lemieux, năm 1953) người ta đã khẳng định cấu trúc của saccarozơ.

Cầu oxy được tạo thành trong saccarozơ từ α -D-glucozit và β -D-fructozit là do sự tham gia của 2 nhóm -OH, một nhóm -OH hemiaxetal ở C_1 của glucozơ dạng α và một nhóm -OH hemiaxetal ở C_2 của fructozơ dạng β . Vì vậy, saccarozơ còn có tên gọi nữa là : 2-O-(α -D-glucopiranozyl)- β -D-fructofuranozit. Hoặc 2-(α -D-glucopiranozido)- β -D-fructofuranozit.

Do trong phân tử saccarozơ không còn -OH hemiaxetal nên không có khả năng mở vòng, không có tính khử cũng như -OH hemixetal (không cho phản ứng tráng gương, không khử dung dịch Fehling, không tạo ra osazon, không quay hồ biến). Saccarozơ dễ bị thủy phân trong dung dịch axit, thậm chí axit rất yếu như CO_2/H_2O và enzym.

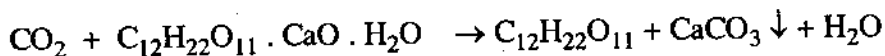


Từ saccarozơ có thể tạo thành các saccarat kim loại kiềm thổ, nhất là canxi. Có nhiều loại canxi saccarat khác nhau về độ hoà tan trong nước.



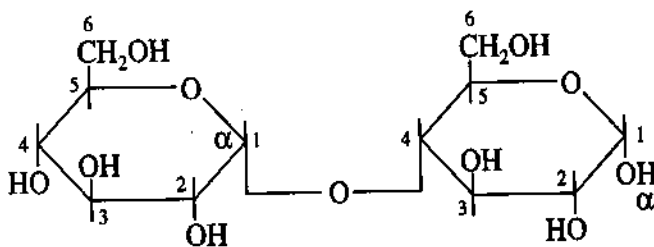
Các phản ứng trên được ứng dụng để tinh chế đường mía trong công nghiệp sản xuất đường.

Sau khi ép mía cho dung dịch đường (14 - 17% đường) và một số tạp chất chế hoá với nước vôi để kết tủa tạp chất (muối canxi của axit photphoric, axit oxalic, axit xitric, protein...), người ta tiến hành lọc bỏ kết tủa. Sau đó, sục khí CO₂ vào dung dịch mono và đicanxi saccarat :

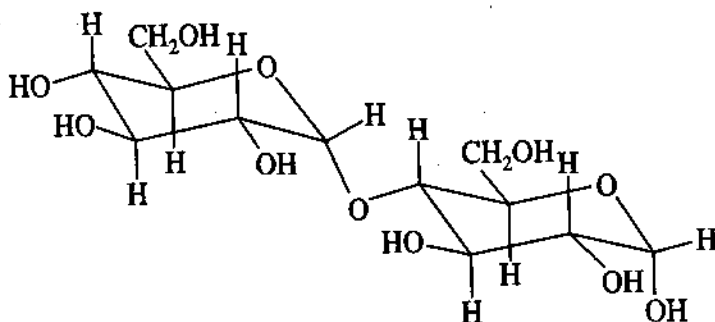


Lọc bỏ kết tủa, cô đặc dung dịch, li tâm lấy đường. Dung dịch sau khi tách đường gọi là rỉ đường dùng để sản xuất ancol etylic.

b) Mantozơ hay đường mạch nha có cấu trúc sau :



Cấu dạng của mantozơ
(Đồng phân anome- α)

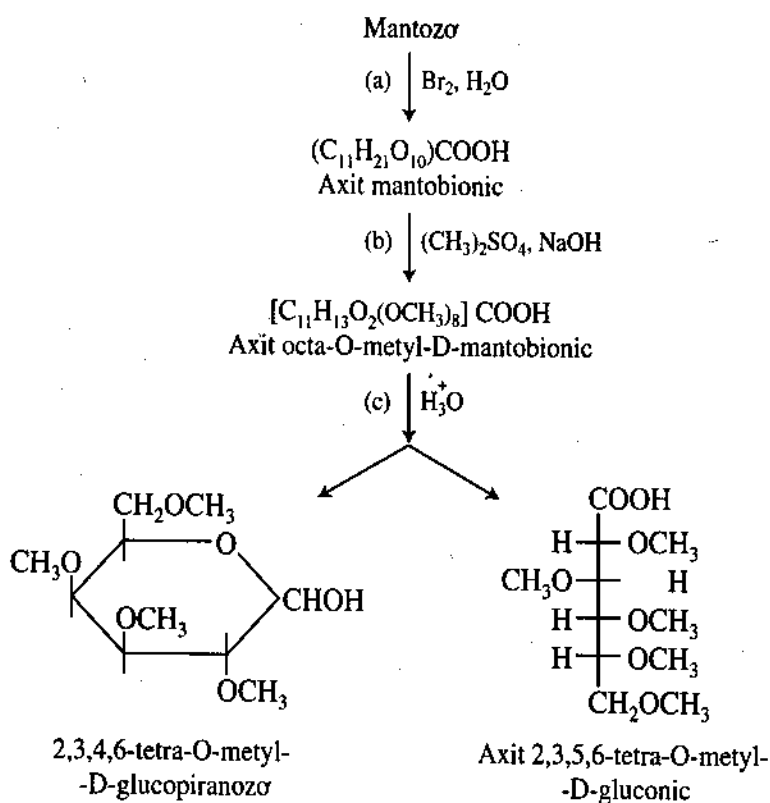


Tên gọi : 4-O-(α -D-Glucopiranozyl)- α -D-glucopiranozơ

Hay : 4-(α -D-Glucopiranozido)- α -D-glucopiranozơ

Mantozơ có công thức phân tử là C₁₂H₂₂O₁₁. Khi thủy phân mantozơ bằng dung dịch axit vô cơ loãng hay enzym mantaza chỉ thu được D-glucozơ. Để xác định liên kết glicozit trong phân tử mantozơ, người ta đã tiến hành thí nghiệm theo sơ đồ XV-7.

Sơ đồ XV-7. Thí nghiệm xác định liên kết glucozit trong phân tử mantozơ



Cho mantozơ tác dụng với nước brom (a) để biến thành axit monocacboxylic, axit D-mantobionic. Sau đó cho tác dụng tiếp với dimetyl sunfat và kiềm. (CH₃)₂SO₄ + NaOH (b) thu được axit octa-O-metyl-D-mantobionic.

Cuối cùng lấy sản phẩm thuỷ phân trong dung dịch axit (c) thu được hai hợp chất là 2,3,4,6-tetra-O-metyl-D-glucopiranozơ (đồng phân anome- α) và axit 2,3,5,6-tetra-O-metyl-D-gluconic.

Mặt khác, mantozơ khử được dung dịch Fehling và Tollens, vì vậy nó là một disaccarit có tính khử. Mantozơ phản ứng với phenylhidrazin tạo osazon C₁₂H₂₀O₉ (=NNHC₆H₅)₂ và bị oxi hoá bởi nước brom thành axit monocacboxylic, axit mantobionic, (C₁₁H₂₁O₁₀)COOH.

Mantozơ tồn tại ở hai dạng đồng phân anome là α và β , có năng suất quay cực tương ứng $[\alpha]_D = +168^\circ$ và $+112^\circ$. Hai dạng này có hiện tượng quay hồ biến trong dung dịch, khi đạt cân bằng $[\alpha]_D = +136^\circ$.

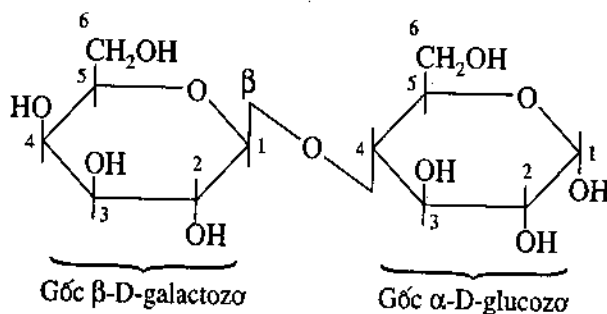
Rõ ràng mantozơ có nhóm -OH hemiaxetal tự do nên có thể chuyển hoá thành nhóm andehit. Nhưng chỉ có 1 nhóm -OH hemiaxetal tự do vì osazon tạo ra chỉ chứa 2 gốc của phenylhidrazin và khi oxi hoá bằng nước brom chỉ cho axit monocacboxylic.

Mantozơ được tạo ra từ hai đơn vị D-glucosơ với sự tạo ra liên kết α -[1,4]-glucozit.

Liên kết glucozit này là do một nhóm -OH hemiaxetal dạng α của gốc D-glucosơ thứ nhất kết hợp với nhóm -OH ancol ở C₄ của gốc D-glucosơ thứ hai. Do đó, mantozơ có cấu trúc như trên với dạng vòng pirano.

c) Lactozơ hay đường sữa

Lactozơ có cấu trúc sau :



Tên gọi : 4-O-(β -D-Galactopiranozyl)- α -D-glucopiranozơ

hay : 4-(β -D-Galactopiranozido)- α -D-glucopiranozơ.

Lactozơ có công thức phân tử $C_{12}H_{22}O_{11}$, là loại disaccarit có tính khử tạo ra được osazon và tồn tại dưới hai dạng đồng phân anome α và β , cho hiện tượng quay hồ biến. Năng suất quay cực của dung dịch lactozơ khi đạt trạng thái cân bằng $[\alpha]_D = +52^\circ 6$. Khi thủy phân lactozơ trong môi trường axit hoặc xử lí với enzym emulsin (loại enzym chỉ phân cắt liên kết β -glicoit) sẽ thu được những lượng bằng nhau của D-glucosơ và D-galactozơ.

Quá trình chuyển hoá các dẫn xuất của (+)-lactozơ để chỉ ra glucosơ là mắt xích đường khử được chỉ ra ở sơ đồ XV-8.

Rõ ràng, lactozơ có liên kết β -glicoit do sự tổ hợp giữa một phân tử α -D(+)-glucosơ và một phân tử β -D(+)-galactozơ.

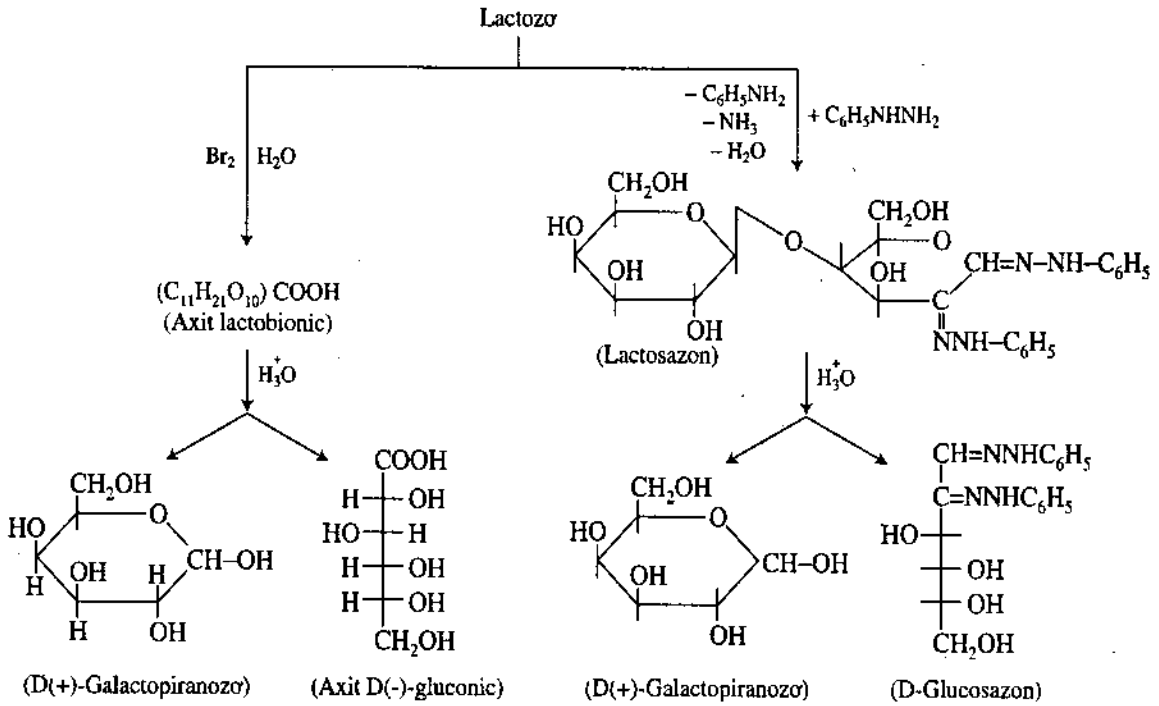
Vấn đề đặt ra là mắt xích monosaccarit nào có tính khử và mắt xích monosaccarit nào không có tính khử ? (+)-Lactozơ có liên kết glucozit hay liên kết galactozit ?

Khi thủy phân lactosazon thu được D(+)-galactozơ và D-glucosazon. Thủy phân axit lactobionic (axit monocacboxylic) nhận được axit D-gluconic và D-galactozơ (xem sơ đồ XV-8 trên). Như vậy, mắt xích D(+)-glucosơ phải chứa nhóm andehit "tự do" và tạo ra osazon hoặc oxi hoá tới axit. (+)-Lactozơ phải là D-glucosơ thế, trong đó mắt xích D-galactozyl tấn công vào một trong những nguyên tử oxi của glucosơ. Đó là liên kết galactozit chứ không phải liên kết glucozit. Hơn nữa, các phản ứng oxi hoá, metyl hoá và thủy phân hoá cho kết quả tương tự như với mantozơ và xelobiozơ. Vì vậy, liên kết

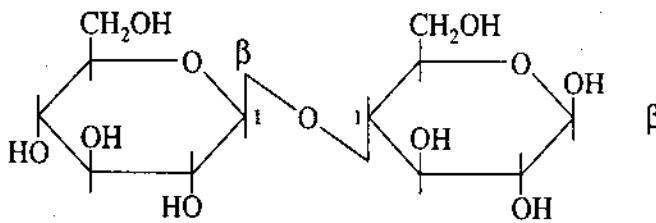
glicozit được tạo ra từ nhóm -OH hemiaxetal của β -D-galactopiranozơ, và nhóm -OH ở cacbon thứ 4 của D-glucozơ (nhóm -OH thường). Đó là liên kết β -[1,4]-glicozit.

Hơn nữa, hai mắt xích trong phân tử lactozơ là D-glucozơ và D-galactozơ đều ở dạng vòng pirano (6 cạnh).

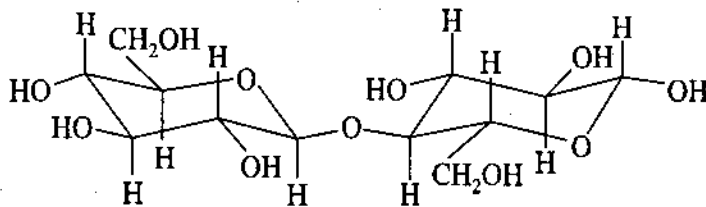
Sơ đồ XV-8 : Một số chuyển hoá dẫn xuất của (+)-lactozơ



d) Xenlobiozơ có cấu trúc sau :



Cấu dạng của xenlobiozơ
(Đồng phân anome β) :



Tên gọi : 4-(β -D-glucopiranozyl)- β -D-glucopiranozơ
4-(β -D-glucopiranozit)- β -D-glucopiranozơ

Tương tự mantozơ, xenlobiozơ cũng có công thức phân tử $C_{12}H_{22}O_{11}$, là đường khử, tạo được osazon, tồn tại dưới hai dạng đồng phân anome α và β , cho hiện tượng quay hồ biến giữa hai dạng đồng phân đó. Thủy phân cho 2 phân tử D-glucozơ. Với các phản ứng oxi hoá, metyl hoá và thủy phân hoá tương tự như đối với mantozơ, càng khẳng định xenlobiozơ chứa hai vòng pirano và liên kết glucozit được tạo ra từ nhóm -OH ở cacbon số 4. Nhưng khác với mantozơ, liên kết glucozit ở xenlobiozơ là liên kết β -[1,4]-glucozit, còn liên kết glucozit ở mantozơ là liên kết α -[1,4]-glucozit.

Xenlobiozơ bị thủy phân bằng enzym emulsin mà không phải enzym mantaza như đối với mantozơ vì enzym emulsin chỉ phân cắt liên kết β -glucozit. Vì vậy, xenlobiozơ có cấu trúc như trên.

III. POLISACCARIT

Polisaccarit là những hợp chất cao phân tử, có chứa hàng trăm và thậm chí hàng ngàn mắt xích monosaccarit trong mỗi phân tử. Giống như trong disaccarit, những mắt xích này được nối với nhau bởi liên kết glicozit và những liên kết này lại bị phân cắt bởi phản ứng thủy phân.

Polisaccarit là những polime được tạo ra trong thiên nhiên. Nó được coi là sản phẩm của phản ứng trùng ngưng các andozo hoặc xetozơ.

Một polisaccarit được tạo ra từ hexozơ, *thí dụ* có công thức chung là $(C_6H_{10}O_5)_n$. Công thức này, tất nhiên gọi cho chúng ta về cấu trúc của polisaccarit. Để thiết lập cấu trúc của polisaccarit, chúng ta phải biết trong mỗi phân tử polisaccarit đó có các mắt xích monosaccarit nào, có bao nhiêu mắt xích và liên kết giữa các mắt xích như thế nào.

Mạch của phân tử khổng lồ này là mạch hở, không nhánh hoặc có nhánh, mạch vòng hay uốn khúc. Các polisaccarit quan trọng nhất là xenlulozơ và tinh bột. Cả hai polisaccarit này đều được thực vật tổng hợp nhờ quá trình quang hợp từ khí cacbonic và nước. Chúng đều được cấu tạo bởi các mắt xích D-glucozơ.

Những polisaccarit được tạo thành từ một loại monosaccarit thì gọi là homopolisaccarit. Những polisaccarit được tạo thành từ hai loại monosaccarit trở lên thì gọi là heteropolisaccarit.

Homopolisaccarit quan trọng là tinh bột, xenlulozơ, glicogen v.v... Heteropolisaccarit hay gặp trong thiên nhiên là pectin, aga, hemixenlulozơ v.v...

1. Tinh bột

a) Trạng thái tự nhiên

Tinh bột là một polisaccarit rất phổ biến trong tự nhiên. Nó là thức ăn quan trọng của người cũng như động vật và là thức ăn dự trữ của thực vật.

Tinh bột được thực vật tích trữ trong các mô thực vật dưới dạng các loại hạt, củ và quả (gạo, mì, ngô, khoai, sắn, chuối, táo, lê, hồng, xoài, đậu, mận, mít v.v...).

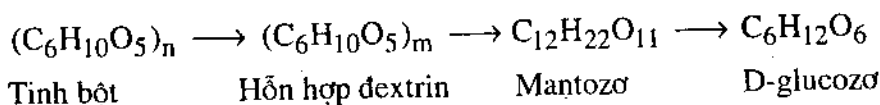
Hàm lượng tinh bột trong các loại trên cũng khác nhau : gạo chứa nhiều nhất, khoảng 75 ÷ 80%, mì khoảng 65 ÷ 70% còn khoai tây chứa khoảng 16 ÷ 19%.

Nói chung, lượng tinh bột trong các hạt ngũ cốc nhiều hơn trong các loại khác.

b) Cấu trúc của tinh bột

Thông thường, tinh bột chứa khoảng 20% phân tan trong nước, gọi là amilozơ và 80% phân không tan trong nước, gọi là amilopectin. Như vậy tinh bột là hỗn hợp hai loại polisaccarit là amilozơ và amilopectin.

Cả amilozơ và amilopectin đều là những cacbohidrat có phân tử khối cao và có chung công thức phân tử $(C_6H_{10}O_5)_n$. Khi chế hoá với dung dịch axit hay enzym, tinh bột bị thủy phân dần dần thành dextrin (hỗn hợp các polisaccarit có phân tử khối thấp), sau đó đến mantozơ và cuối cùng là D(+)-glucozơ.



Amilozơ và amilopectin đều được tạo nên từ những mắt xích D(+)-glucozơ nhưng khác nhau về kích thước và cấu trúc.

+ Cấu trúc của amilozơ

Khi thủy phân amilozơ chỉ thu được mantozơ và cuối cùng cũng chỉ thu được D-glucozơ duy nhất. Từ đó có thể giải thích rằng amilozơ được tạo bởi nhiều mắt xích D(+)-glucozơ mà mỗi mắt xích này kết hợp với nhau bởi liên kết α -glucozit với nguyên tử cacbon số 4 của mắt xích đứng sau.

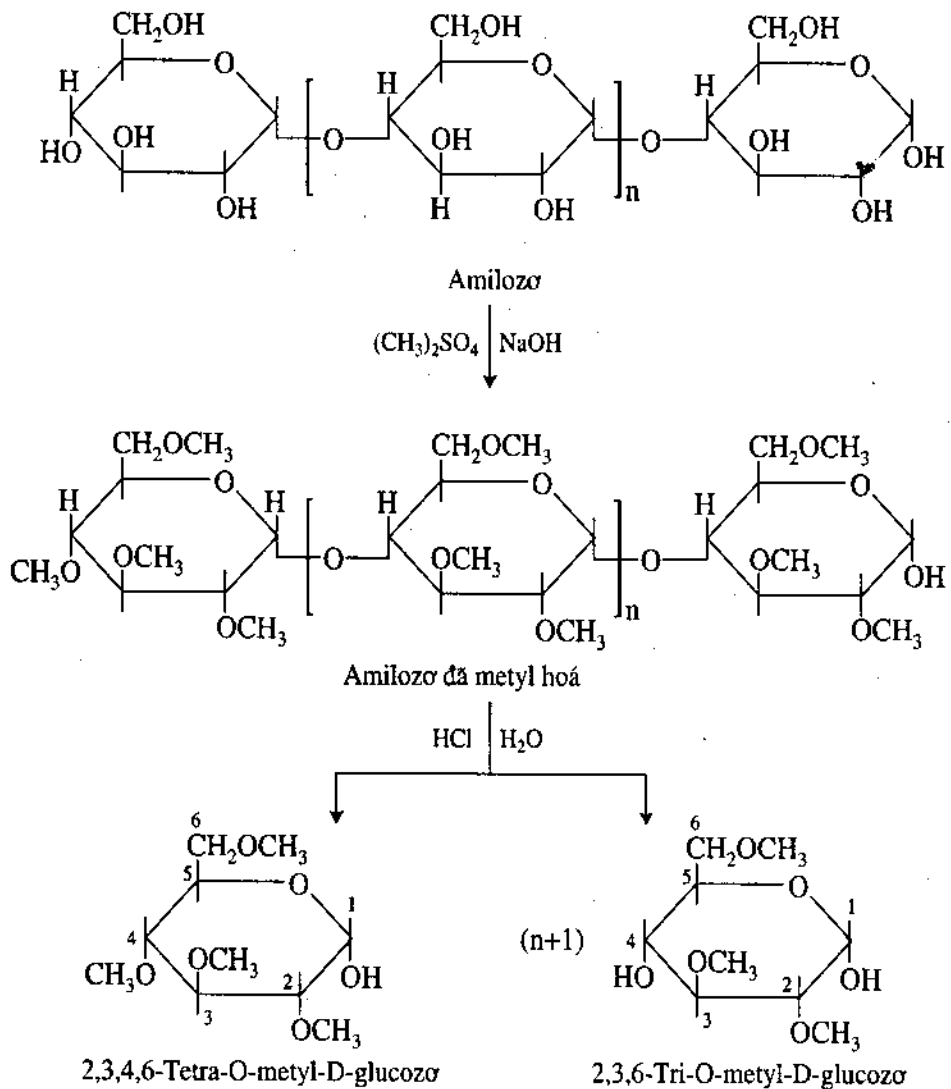
Có bao nhiêu mắt xích α -D(+)-glucozơ như thế có trong phân tử amilozơ và hình dạng của những đại phân tử này thế nào ?

Để xác định cấu trúc của amilozơ, người ta đã sử dụng nhiều phương pháp hoá học và vật lý khác nhau. Trong phương pháp vật lý, thí dụ người ta đã phân tích tia X, kính hiển vi điện tử, đo áp suất thẩm thấu, đo độ nhớt và dùng máy li tâm siêu tốc.

Trong việc nghiên cứu cấu trúc các glucit thì sự kết hợp phương pháp metyl hoá và thuỷ phân hoá là có ý nghĩa nhất. Theo đó, người ta thấy rằng D-glucosơ, một monosaccarit có chứa 5 nhóm $-OH$ tự do và tạo ra dẫn xuất có 5 nhóm metyl, metyl tetra-O-metyl, D-glucopiranozit. Khi hai mắt xích D(+)-glucosơ liên kết với nhau, như trong mantosơ, thì mỗi mắt xích chứa 4 nhóm $-OH$ tự do và khi metyl hoá disaccarit này sẽ cho dẫn xuất có 8 nhóm metyl. Trong amilozơ, nếu mỗi mắt xích D(+)-glucosơ liên kết với hai nhóm khác thì nó chỉ chứa 3 nhóm $-OH$ tự do và khi metyl hoá amilozơ sẽ thu được hợp chất chỉ chứa 3 nhóm $-OCH_3$ trong mỗi mắt xích glucosơ.

Khi metyl hoá amilozơ và sau đó thuỷ phân ta thu được 2,3,6-tri-O-metyl-D-glucosơ và một lượng nhỏ 2,3,4,6-tetra-O-metyl-D-glucosơ (0,2 ÷ 0,4% tổng sản phẩm). Phản ứng xảy ra như trong sơ đồ XV-9 :

Sơ đồ XV-9 : Một số phản ứng chuyển hoá amilozơ

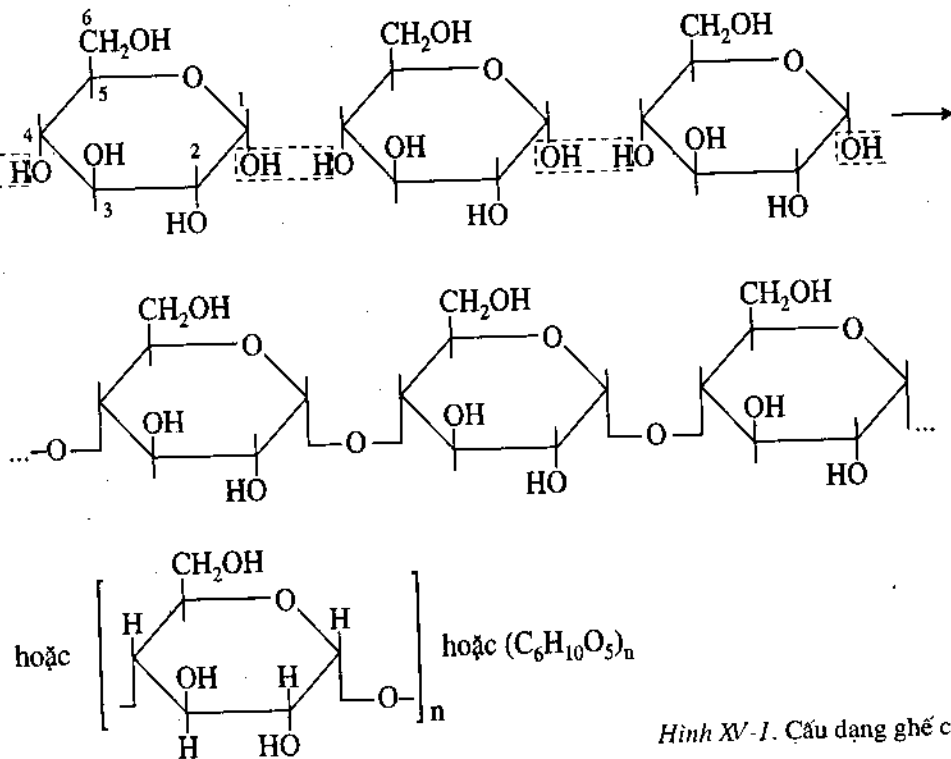


Để nghiên cứu cấu trúc của amilozơ, người ta dùng phương pháp xác định nhóm cuối. Theo đó thì mỗi mắt xích D-glucosơ trong amilozơ liên kết với hai mắt xích D-glucosơ khác bằng nguyên tử C1 ở mắt xích D-glucosơ này và nguyên tử C4 ở mắt xích D-glucosơ khác (liên kết α -[1,4]-glucozit). Đồng thời nguyên tử C5 ở mỗi mắt xích sẽ tham gia vào vòng piranosơ. Kết quả là các nhóm -OH tự do ở C₂, C₃, C₆ được methyl hoá, nhưng điều đó không phải đặc trưng cho tất cả các mắt xích D-glucosơ, trừ khi mạch amilozơ là vòng và nó phải có hai nhóm cuối ; Tại một nhóm cuối phải là mắt xích D-glucosơ chứa nhóm andehit tự do ; Tại một nhóm cuối khác phải là mắt xích D-glucosơ mà có nhóm -OH tự do ở C₄, và nó được methyl hoá ở cả 4 nhóm -OH, sau khi thuỷ phân cho 2,3,4,6-tetra-O-metyl-D-glucosơ. Như vậy, mỗi phân tử amilozơ được methyl hoá hoàn toàn, sau đó thuỷ phân cho một phân tử 2,3,4,6-tetra-O-metyl-D-glucosơ.

Dựa vào số phân tử tri-O-metyl-D-glucosơ được hình thành từ mỗi phân tử của hợp chất tetrametyl, người ta có thể tính được độ dài của mạch amilozơ.

Thí dụ : khi methyl hoá amilozơ nhận được 0,25% tetra-O-metyl-D-glucosơ chỉ ra trên mỗi một nhóm cuối (với nhóm -OH tự do ở C₄) có khoảng 400 mắt xích. Như vậy, phân tử khối của amilozơ từ 150.000 ÷ 600.000 và có từ 1000 ÷ 4000 mắt xích glucosơ trong mỗi phân tử.

Phân tử amilozơ có cấu tạo không phân nhánh, gồm các mắt xích α -D-glucopiranosơ kết hợp với nhau nhờ liên kết α -[1,4]-glucozit :



Hình XV-1. Cấu dạng ghề của amilozơ

Mạch đại phân tử của amilozơ còn có cấu tạo hình xoắn ốc nhờ các liên kết hidro giữa các nhóm $-\text{CH}_2\text{OH}$ và $-\text{OH}$ ancol ở cacbon số 2 thuộc vòng xoắn bên cạnh.

Mỗi vòng xoắn có tới 6 mắt xích glucozơ.

+ Cấu trúc của amilopectin

Amilopectin khi bị thủy phân tạo ra một disaccarit là (+)-mantozơ, kết quả của sự methyl hoá và thủy phân sẽ thu được 2,3,6-tri-O-metyl-D-glucozơ.

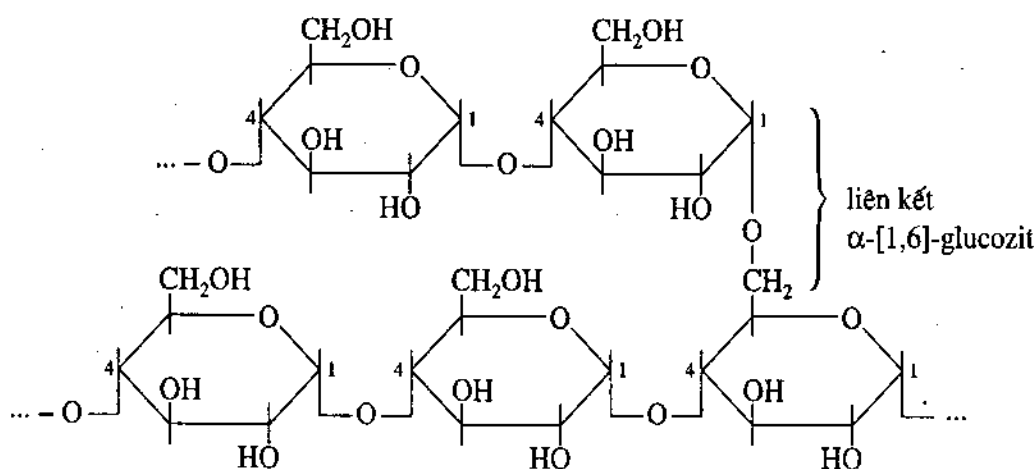
Giống amilozơ, amilopectin được tạo nên bởi những mạch chứa các mắt xích D-glucozơ. Mỗi mắt xích này lại kết hợp với nguyên tử C_4 của mắt xích sau bằng liên kết α -glucozit. Nhưng amilopectin có cấu trúc phức tạp hơn amilozơ.

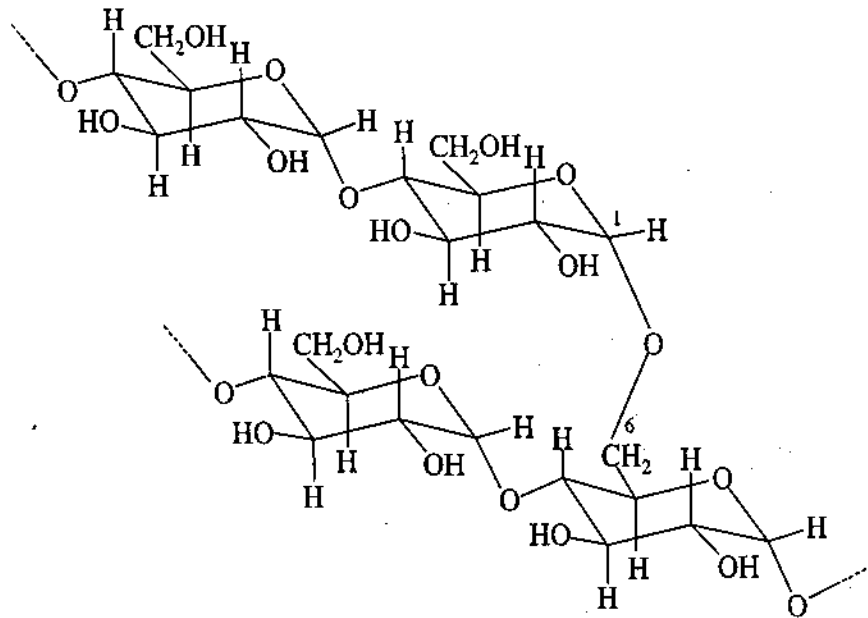
Xác định phân tử khối bằng phương pháp vật lí cho thấy trong mỗi phân tử có tới một triệu mắt xích D-glucozơ. Nhưng theo phương pháp phân tích nhóm cuối (methyl hoá, rồi thủy phân hoá...) thu được 5% 2,3,4,6-tetra-O-metyl-D-glucozơ tương ứng với 20 mắt xích D-glucozơ trong mạch.

Thực tế, khi thủy phân amilopectin đã methyl hoá cho 5% 2,3,4,6-tetra-O-metyl-D-glucozơ, 5% 2,3-di-O-metyl-D-glucozơ và 90% 2,3,6-tri-O-metyl-D-glucozơ. Điều đó chứng tỏ amilopectin có sự phân nhánh rất lớn, có tới hàng trăm mạch nhánh, chứa 20 +25 mắt xích D-glucozơ.

Mạch nhánh là sự kết hợp của nhóm $-\text{OH}$ hemiaxetal ở C_1 cuối mạch với $-\text{OH}$ ancol ở C_6 của mạch tiếp theo (xem sơ đồ XV-10).

Sơ đồ XV-10 : Liên kết α -[1,4]-glucozit của amilopectin

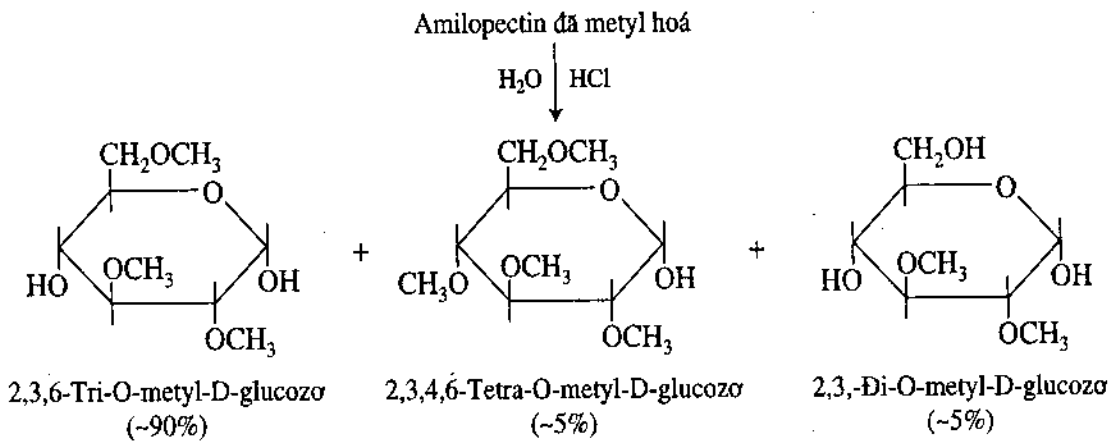




Hình XV-2. Cấu dạng ghế của amilopectin

Chúng ta hãy quan sát sự chuyển hoá của amilopectin từ phản ứng metyl hoá và sau đó thuỷ phân theo sơ đồ XV-11 dưới đây.

Sơ đồ XV-11 : Phương pháp phân tích nhóm cuối của amilopectin



c) Tính chất

Tinh bột là chất rắn vô định hình, màu trắng, không tan trong nước lạnh, tan được trong nước nóng. Trong nước nóng, các hạt hấp thụ nước phồng lên, dần dần vỡ ra tạo thành dung dịch nhớt. Để nguội, ta được dung dịch đồng nhất gọi là hồ tinh bột. Chỉ có

Thủy phân hoàn toàn bằng dung dịch axit hay enzym, glicogen cho sản phẩm cuối cùng là D-glucosơ. Công thức của glicogen là $(C_6H_{10}O_5)_n$, cũng giống tinh bột.

3. Xenlulozơ

a) Trạng thái tự nhiên

Xenlulozơ là một polisaccarit cao phân tử, không có tính đường. Xenlulozơ là thành phần chính của các tế bào thực vật. Nó có trong gốc và sợi của các loại thực vật. *Thí dụ* : bông là xenlulozơ gần như tinh khiết (98% xenlulozơ) ; gỗ có 40 ÷ 60% xenlulozơ. Xenlulozơ làm cho các mô thực vật có tính bền cơ học, có tính đàn hồi và tạo thành bộ xương nâng đỡ các loài cây. Xenlulozơ được tạo thành trong cây nhờ quá trình quang hợp. Các loại sợi thiên nhiên chế từ bông, gỗ, gai, lanh, đay đều là xenlulozơ, được dùng trong kĩ nghệ dệt, giấy, ngoài ra còn dùng để chế xenlulozơ axetat, xenlulozơ trinitrat, xenlulozơ xantogenat, v.v...

b) Cấu trúc

Xenlulozơ có công thức phân tử $(C_6H_{10}O_5)_n$. Xenlulozơ bị thủy phân hoàn toàn bằng dung dịch axit thu được một monosaccarit duy nhất là D-glucosơ.

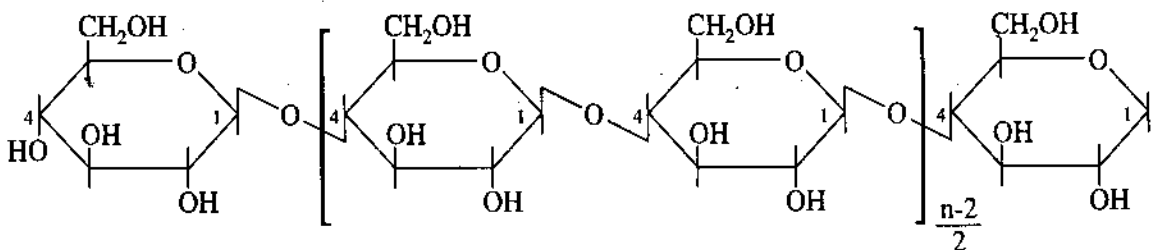
Xenlulozơ đã được metyl hoá hoàn toàn, bị thủy phân thu được 2,3,6-tri-O-metyl-D-glucosơ.

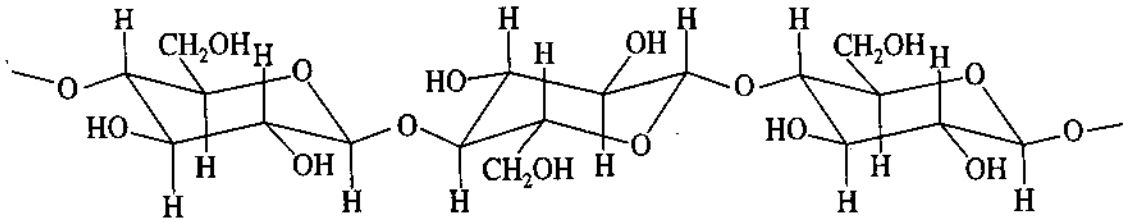
Tương tự tinh bột, xenlulozơ được tạo ra bởi các mạch chứa các mắt xích D-glucosơ và mỗi mắt xích này sẽ liên kết với C₄ của mắt xích sau bằng liên kết glucozit. Nhưng xenlulozơ khác tinh bột về cấu hình của liên kết glucozit.

Khi chế hoá xenlulozơ với anhidrit axetic và axit sunfuric, ta thu được octa-O-axetalxelobiosơ. Rõ ràng tất cả các liên kết glucozit trong xenlulozơ giống liên kết trong xenlobiosơ, nghĩa là liên kết β.

Xenlulozơ có phân tử khối vào khoảng 250.000 ÷ 1.000.000 đvC. Trong mỗi phân tử xenlulozơ có khoảng 1000 ÷ 1500 mắt xích glucosơ.

Trong tự nhiên, xenlulozơ tồn tại dưới dạng sợi và các dạng sợi này lại tạo thành bó rồi chuỗi nhờ các liên kết hidro. Xenlulozơ có cấu trúc sau :





Hình XV-3. Cấu dạng ghế của một đoạn mạch trong phân tử xenlulozơ

c) Tính chất

+ Tính chất vật lí

Xenlulozơ là chất rắn, màu trắng, không tan trong nước và không có mùi, vị; có tỉ khối 1,51 – 1,52 g/cm³; không tan trong các dung môi hữu cơ. Nó khá bền với dung dịch kiềm loãng, axit vô cơ loãng và các chất oxi hoá yếu.

Xenlulozơ chỉ tan trong nước Svayde (Schweitzer : Cu(OH)₂ + NH₄OH), axit HCl đặc, axit H₃PO₄ đặc, axit H₂SO₄ 72% và một số dung dịch bazơ hữu cơ bậc 4.

+ Tính chất hoá học

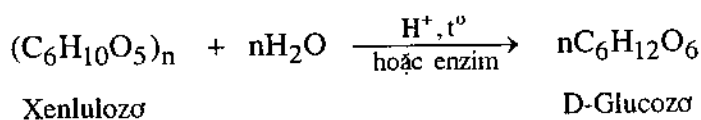
Tương tự tinh bột, xenlulozơ hầu như không có tính khử. Nó không phản ứng với thuốc thử Tollens và Fehling. Phản ứng hoá học xảy ra ở xenlulozơ chủ yếu ở ancol đa chức và ở liên kết β-1,4-glucozit.

- Xenlulozơ tự nhiên có thể bị các vi khuẩn phân huỷ trong những điều kiện khác nhau và tạo ra CO₂, H₂O hoặc CH₄. Gỗ cũng bị mối, mọt phá huỷ, v.v...

- Các tác nhân oxi hoá (oxi, ozon, hidro peroxit, natri hipoclorit...) có thể oxi hoá xenlulozơ thành các sản phẩm khác nhau và làm giảm chất lượng xenlulozơ.

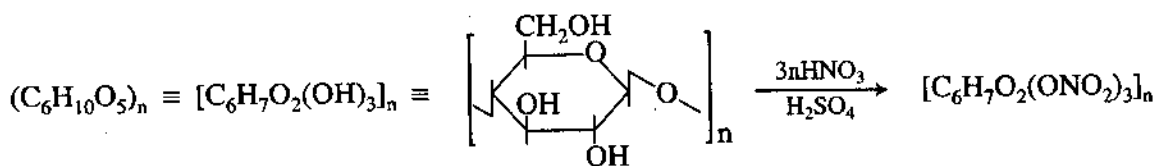
- Phản ứng thuỷ phân

Xenlulozơ bị thuỷ phân hoàn toàn bởi dung dịch axit vô cơ hoặc bằng enzym xenlulaza (chỉ có ở cơ thể động vật nhai lại như trâu, bò...) cho sản phẩm cuối cùng là D-glucozơ.



- Tác dụng với axit nitric, HNO₃

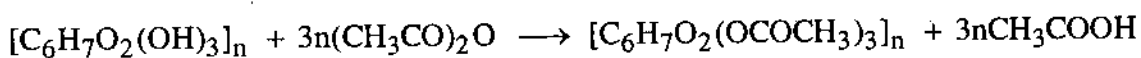
Khi đun trong xenlulozơ với axit HNO₃ có mặt axit H₂SO₄ sẽ cho este xenlulozơ trinitrat.



Xenlulozơ trinitrat

Xenlulozơ trinitrat là chất dễ nổ, dễ cháy, dùng làm thuốc súng.

- Tác dụng với anhidrit axetic, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$.

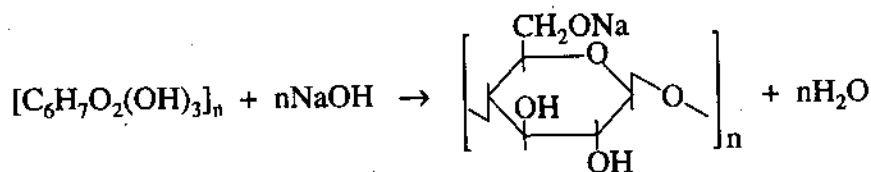


Xenlulozơ triaxetat

Xenlulozơ triaxetat và xenlulozơ diaxetat được dùng làm tơ axetat và phim ảnh không cháy.

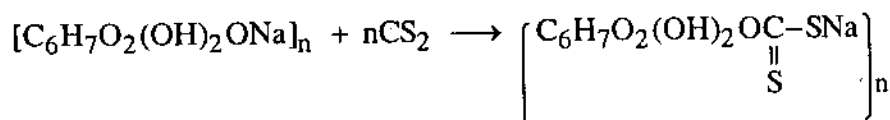
- Tác dụng với kiềm đặc

Xenlulozơ tác dụng với kiềm đặc cho xenlulozơ - kiềm.



Xenlulozơ - kiềm

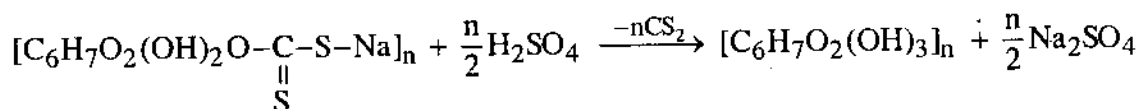
Cho xenlulozơ - kiềm tác dụng với cacbon disulfua CS_2 , ta được xantogenat :



Natri xenlulozơ xantogenat

Natri xenlulozơ xantogenat tan được trong dung dịch kiềm loãng tạo ra dung dịch rất nhớt gọi là visco.

Thuỷ phân natri xenlulozơ xantogenat trong dung dịch axit H_2SO_4 , ta được xenlulozơ hidrat.



Xenlulozơ hidrat có công thức phân tử tương tự xenlulozơ, nhưng mạch ngắn hơn, độ bền hoá học kém hơn và rất háo nước. Chúng dễ kéo thành sợi, gọi là tơ visco.

- Phản ứng với nước Svayde

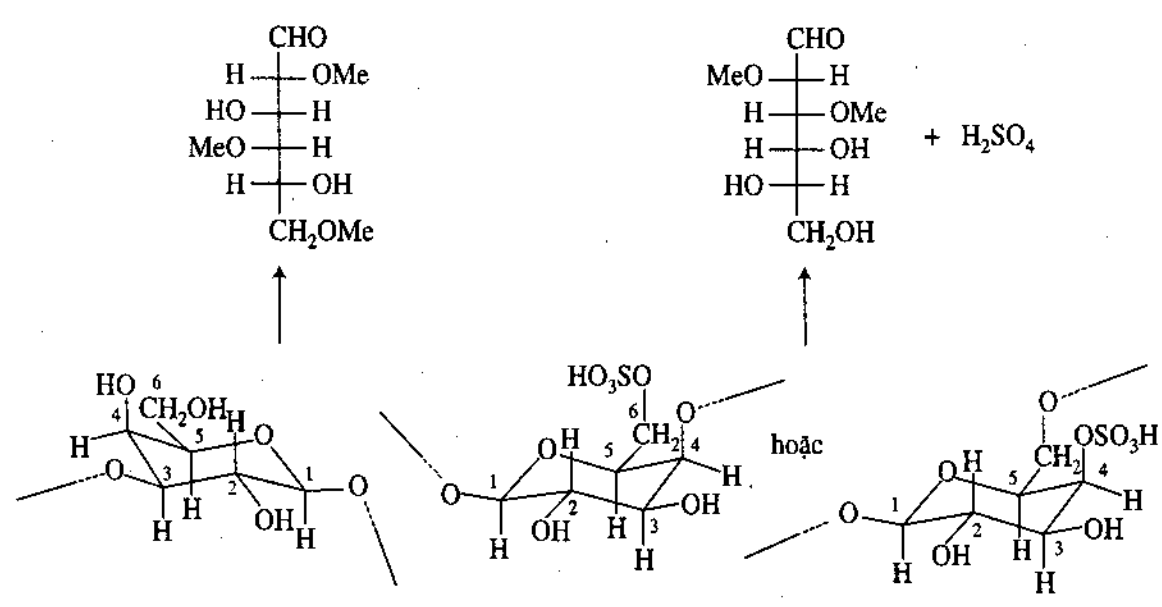
Xenlulozơ phản ứng với nước Svayde cho dung dịch nhớt, khi thuỷ phân cho sản phẩm là xenlulozơ hidrat dùng để sản xuất tơ hoá học, có tên là tơ đồng-amoniac.

4. Aga

Aga là một poligaclactopiranozit, có trong một số loài rong biển và cơ thể vi sinh vật. Aga còn gọi là thạch trắng, được dùng trong công nghiệp thực phẩm. Khi thuỷ phân aga, người ta nhận được D-galactozơ, L-galactozơ và axit sunfuric với tỉ lệ mol là 9 : 1 : 1. Khi metyl hoá aga rồi thuỷ phân cho ta 2,4,6-tri-O-metyl-D-galactozơ, 2,3-di-O-metyl-L-galactozơ và axit sunfuric với cùng tỉ lệ mol 9 : 1 : 1. Hầu hết các mắt xích của aga là D-galactozơ được gắn với nhau qua C₁ và C₃.

Cứ vào khoảng mắt xích thứ mười lại có L-galactozơ được este hoá bởi axit sunfuric. Mắt xích này liên kết với nhau qua C₁ và C₄ và với sunfat ở C₆ hoặc gắn với nhau qua C₁ và C₆, đồng thời với sunfat ở C₄.

Phản ứng metyl hoá aga, sau đó thuỷ phân xảy ra như sau :

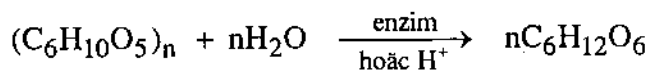


IV. QUÁ TRÌNH CHUYỂN HOÁ SINH HỌC CÁC GLUXIT

Gluxit có vai trò cực kì quan trọng đối với đời sống của sinh vật và con người. Sự chuyển hoá và tiêu thụ các gluxit trong cơ thể sinh vật xảy ra qua nhiều giai đoạn và rất phức tạp. Tuy nhiên, có thể chia thành ba giai đoạn chính như sau.

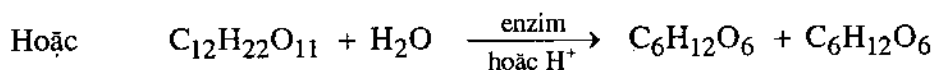
1. Phản ứng thủy phân và photphoryl phân

Tinh bột glycogen hay các disaccarit được ăn vào miệng rồi chuyển đến dạ dày liên bị các enzym hoặc axit clohidric thủy phân thành các monosaccarit. Ruột non của sinh vật chỉ hấp thụ được các monosaccarit này.



Tinh bột hay glycogen

D-glucosơ

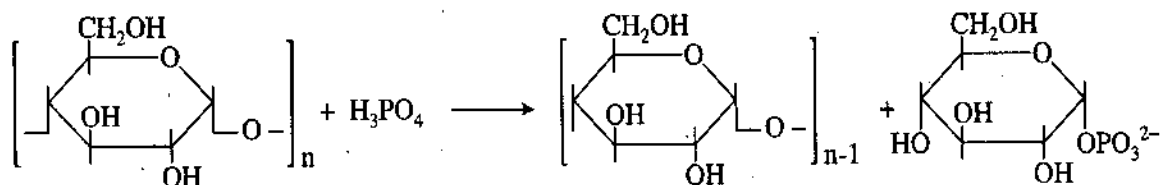


Saccarozơ

D-glucosơ

D-fructosơ

Photphoryl phân :



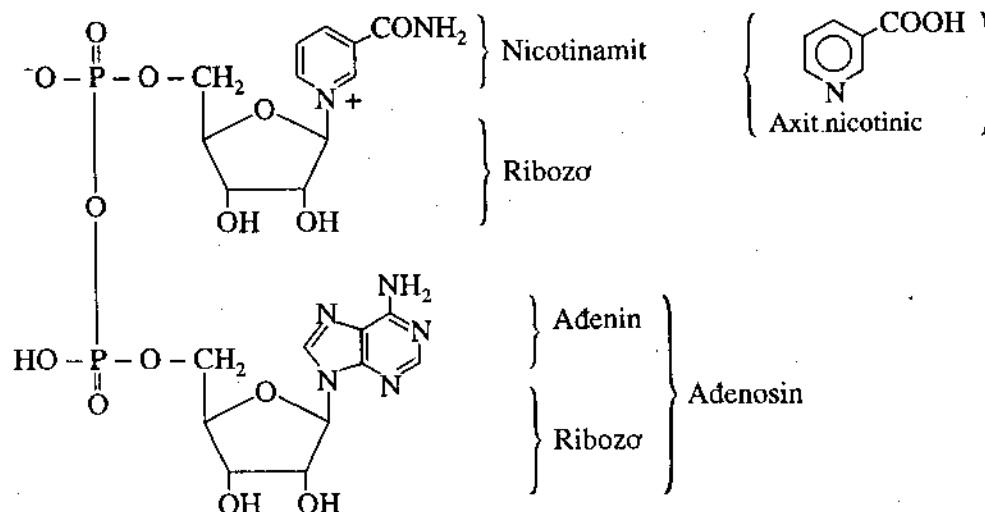
2. Quá trình glicol phân (glycolysis)

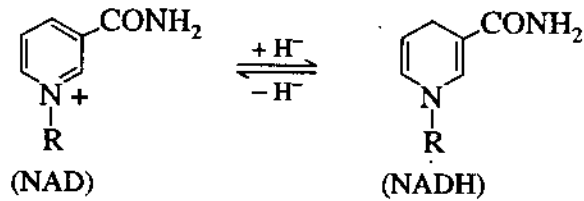
Đây là quá trình phân cắt và chuyển hoá monosaccarit bởi nhiều loại enzym khác nhau, không có sự tham gia của oxi (sự phân giải kỵ khí).

Trước hết, chúng ta đề cập đến một số khái niệm có liên quan.

a) *Coenzim* : Những enzym có phân tử nhỏ gọi là coenzim.

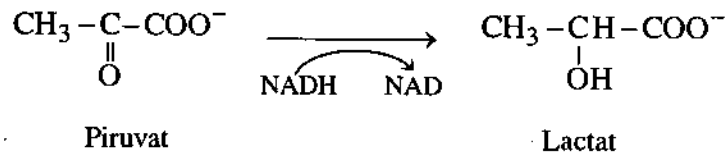
Sơ đồ XV-12. Cấu trúc của nicotinamit-adenin dinucleotit, viết tắt là NAD.



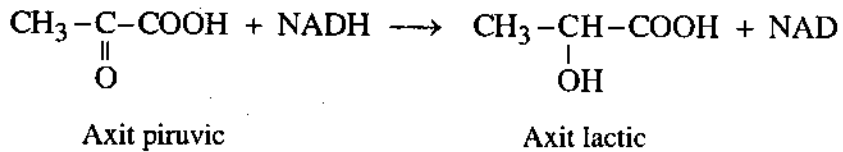


Cơ chế oxi hoá - khử của các coenzim :

Coenzim có tính chất oxi hoá - khử nổi bật nhất là nicotinamid - adenin dinucleoit, viết tắt là NAD. Nó là coenzim dạng oxi hoá. NAD có thể nhận 2 hidro để biến thành NADH hay NADH₂. NADH là coenzim dạng khử. NADH có thể khử piruvat để biến thành lactat như sau :



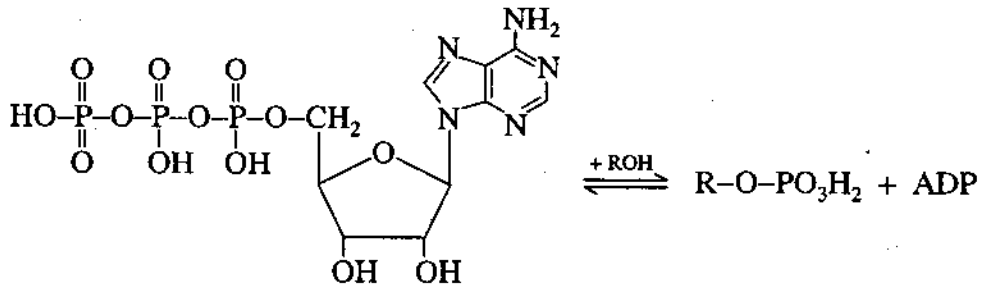
Hoặc :



b) *Adenosin triphotphat* (viết tắt là ATP)

ATP là một phần tử quan trọng của trung tâm trao đổi chất. ATP là một coenzim có năng lượng cao để điều khiển phản ứng mà bình thường về mặt nhiệt động học không xảy ra. Năng lượng cao của ATP nằm ở liên kết pyrophotphat. Khi thuỷ phân ATP cho adenosin diphotphat (viết tắt là ADP) hoặc adenosin monophotphat (viết tắt là AMP) và giải phóng 29,323 kJ/mol.

Thí dụ :

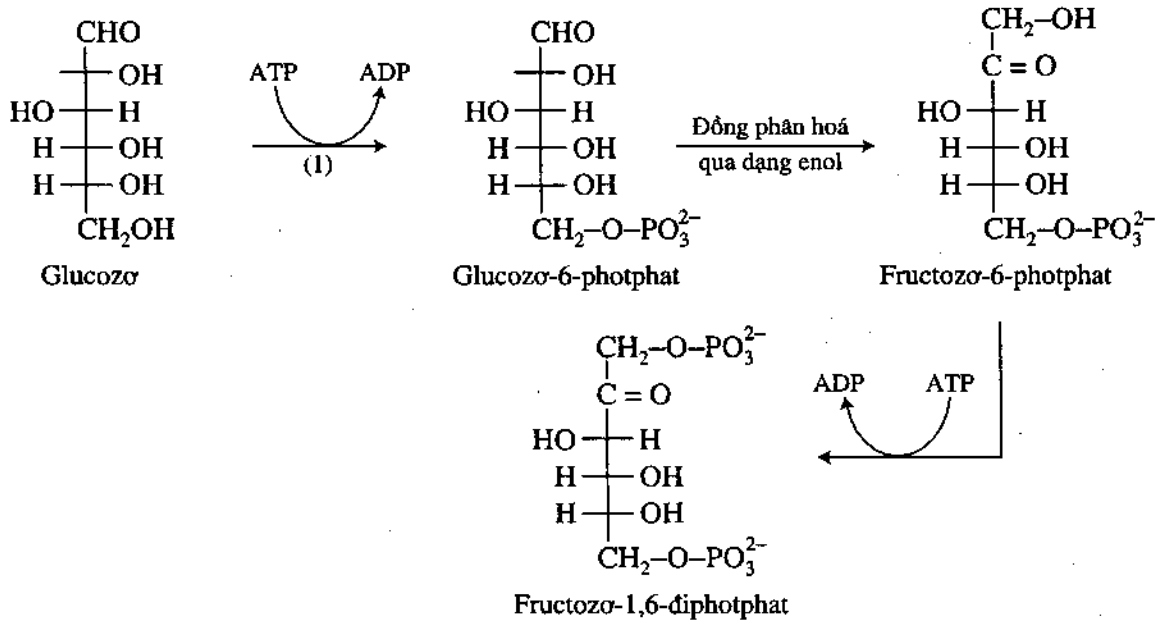


Adenosin triphotphat (ATP)

Quá trình glicol phân cũng được chia ra một số giai đoạn :

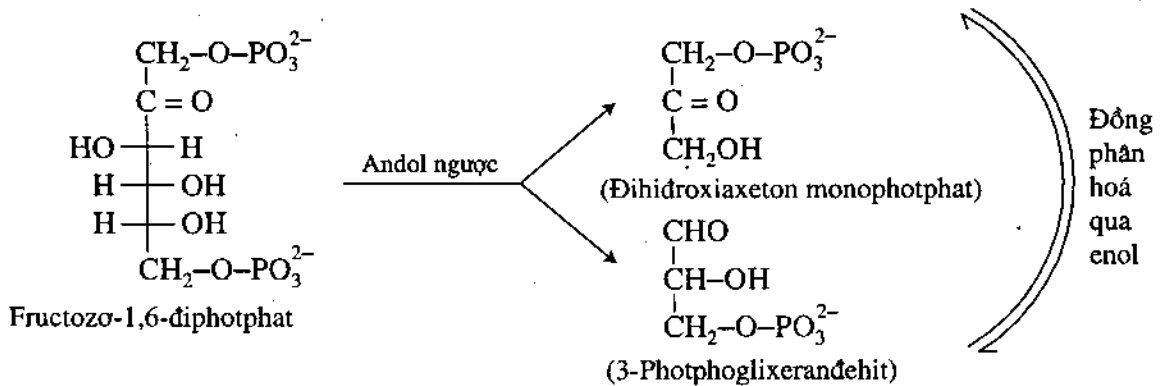
+ Giai đoạn hoạt hoá

Glucose kém hoạt động đã được coenzim ATP có năng lượng cao tác dụng để biến thành glucose-6-phosphat. Sau đó glucose-6-phosphat đồng phân hoá thành fructose-6-phosphat qua dạng enol. Fructose-6-phosphat lại tác dụng với coenzim ATP để biến thành fructose-1,6-diphosphat :



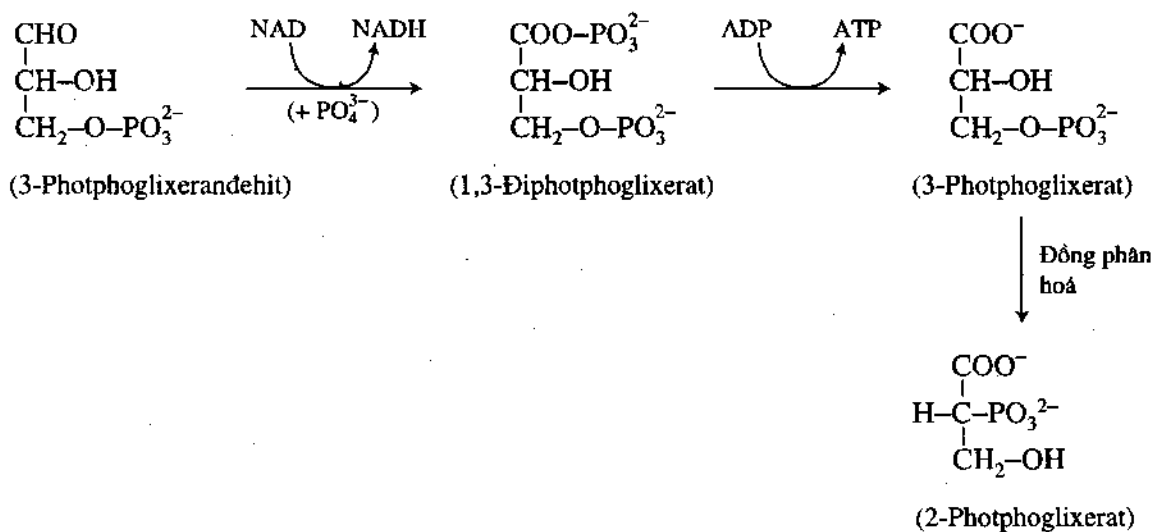
+ Giai đoạn cắt mạch cacbon

Fructose-1,6-diphosphat là dẫn xuất của một hexose bị phân cắt thành 2 mol triose : dihydroxiacetone monophosphat và glixerandehit-3-phosphat. Sau đó hai triose lại đồng phân hoá.



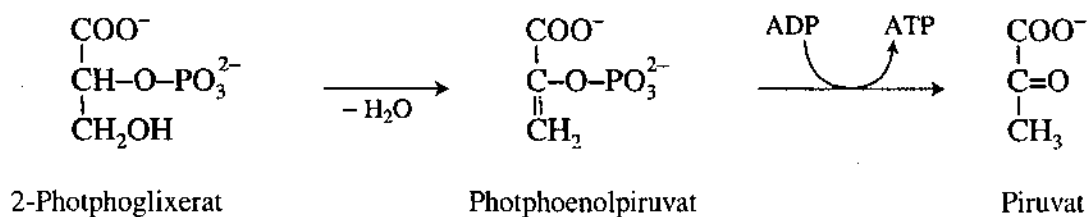
+ Giai đoạn oxi hoá

3-Photphoglixerandehit bị oxi hoá bởi coenzim NAD thành 1,3-diphotphoglixerat. Sau đó nó lại bị ADP phân tích thành 3-photphoglixerat.

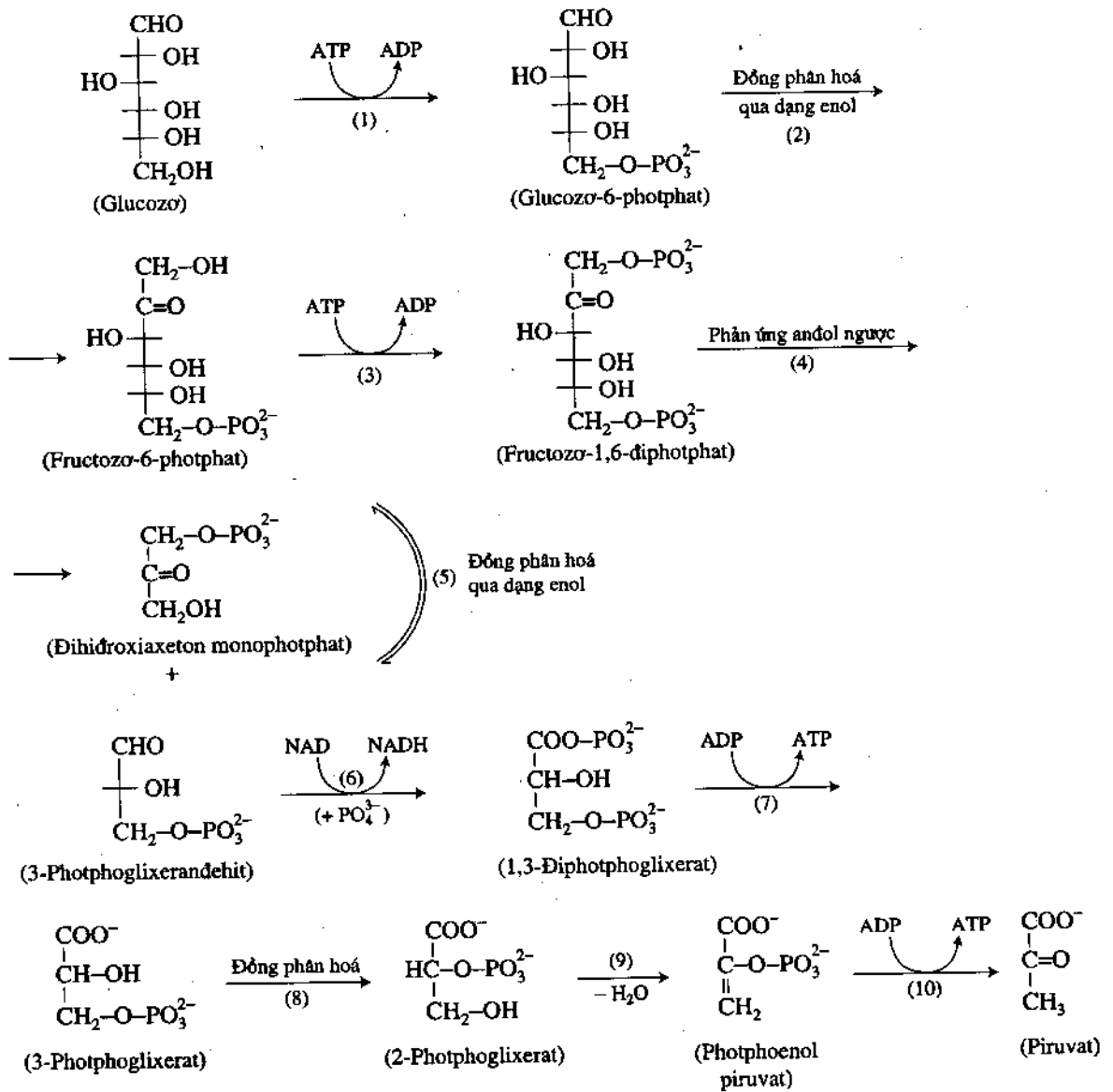


+ Sự tạo thành piruvat

2-Photphoglixerat loại nước cho photphoenolpiruvat. Sau đó nó bị coenzim ADP phân huỷ thành piruvat.



Sơ đồ XV-13 : Quá trình glycol phân (sự oxi hoá phân cắt glucozơ thành piruvat)

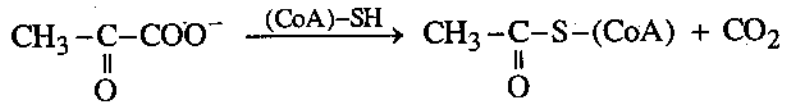


3. Chu trình axit xitric - Chu trình Krep (Krebs)

Sự oxi hoá làm gãy mạch glucozơ gọi là chu trình axit xitric, còn gọi là chu trình Krep hay chu trình axit tricacboxylic. Sự phân giải háo khí này là biến glucozơ thành piruvat.

Dưới tác dụng của coenzim A (kí hiệu (CoA)-SH), piruvat biến thành axetyl-coenzim A ($\text{CH}_3-\text{C}-\text{S}-\text{CoA}$) và giải phóng khí CO_2 .





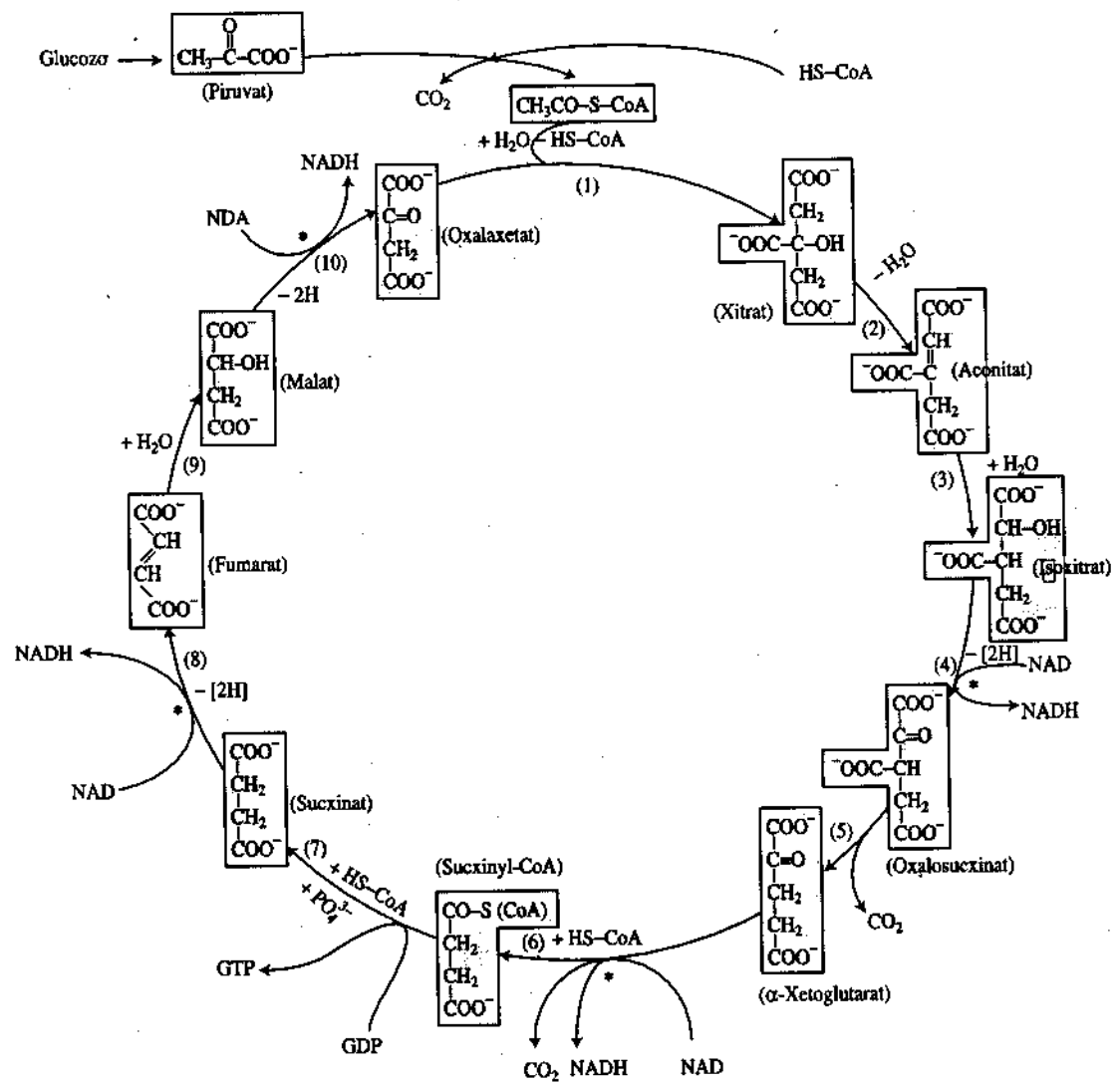
Piruvat

Axetylcoenzim A

Chu trình được xúc tiến bởi hàng loạt coenzim như coenzim A (CoA-SH), axetyl-coenzim A ($\text{CH}_3-\text{C}-\text{S}-\text{CoA}$), NAD, DGP (guanosin diphotphat), v.v...

Chu trình có 4 giai đoạn oxi hoá (kí hiệu *) để biến dẫn xuất của axit axetic thành 2 mol cacbon đioxit. Sản phẩm cuối cùng là nước, khí cacbonic và giải phóng năng lượng để duy trì sự trường tồn và phát triển của sinh vật. Mười phản ứng của chu trình sẽ được trình bày trong sơ đồ XV-14 dưới đây.

Sơ đồ XV-14 : Chu trình Krep (Krebs)

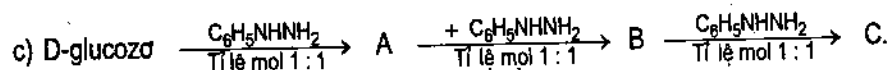
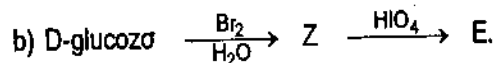
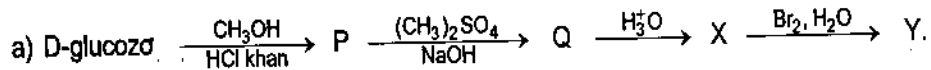


Câu hỏi ôn tập

1. Andohexozơ và xetohexozơ đều có công thức phân tử $C_6H_{12}O_6$.

- Hãy tìm các đồng phân dạng không vòng của chúng.
- Chỉ ra các đồng phân đối quang, đồng phân đia, đồng phân epime, đồng phân anome.
- Trong các đồng phân đó, có đồng phân mezo không?
- Trong mỗi loại andohexozơ và xetohexozơ có bao nhiêu biến thể raxemic?
- Lấy hai đồng phân không đối quang bất kì ở dạng công thức chiếu Fise, hãy gọi tên của chúng theo hệ thống R, S.

2. Cho D-glucozơ qua dãy biến hoá sau, hãy xác định cấu tạo của P, Q, X, Y ở (1); Z, E ở (2) và A, B, C ở (3).

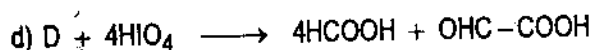
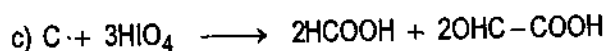
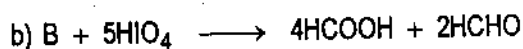


3. Cho những tinh thể D-glucozơ có điểm nóng chảy 146°C hoà tan vào nước cho năng suất quay cực ban đầu là $+112^\circ$, nhưng sau đó giảm xuống tới $52,7^\circ$. Mặt khác, khi cho những tinh thể D-glucozơ có điểm chảy 150°C hoà tan vào nước cho năng suất quay cực ban đầu là $+19^\circ$, nhưng dần dần tăng lên đến $52,7^\circ$.

Đó là sự quay hồ biến giữa hai đồng phân anome α và β . Hãy tính thành phần % hai đồng phân trong dung dịch đó. Biết rằng hàm lượng các dạng đồng phân mạch hở là không đáng kể.

4. Khi tiến hành methyl hoá hoàn toàn (+)-mantozơ và sau đó thủy phân hoá sẽ cho các sản phẩm gì? Từ đó suy ra cấu trúc (+)-mantozơ.

5. Hãy xác định cấu tạo của A, B, C và D là những sản phẩm oxi hoá – khử hoá của glucozơ trong các phản ứng sau:



Chương XVI

AMINO AXIT - PROTEIN

§1. AMINO AXIT

Amino axit thuộc loại hợp chất hữu cơ tạp chức, trong phân tử có mặt đồng thời hai nhóm chức : Nhóm amino ($-\text{NH}_2$) và nhóm cacboxylic ($-\text{COOH}$). Tùy theo vị trí của hai nhóm chức, ta có các loại α -, β -, γ -, δ -amino axit. Đáng chú ý là các amino axit tham gia trong thành phần phân tử của các protein đều thuộc loại α -amino axit. Trong số trên hai mươi amino axit thiên nhiên có những chất là amino axit không thay thế được. Đó là những amino axit cần cho sự phát triển bình thường của cơ thể. Các amino axit này không thể tổng hợp được trong cơ thể động vật mà phải đưa từ ngoài vào qua thức ăn.

I. DANH PHÁP

Tên của các amino axit được gọi theo tên nửa hệ thống, tên thay thế hoặc tên thường.

Tên nửa hệ thống hoặc tên hệ thống (tên thường) của amino axit xuất phát từ tên thường hoặc tên hệ thống của axit cacboxylic tương ứng kèm theo tiếp đầu ngữ amino. Vị trí của nhóm amino trong phân tử được chỉ bằng các chữ cái Hi Lạp đối với tên nửa hệ thống, còn tên hệ thống được chỉ bằng chữ số Ả Rập (xem bảng XVI.1).

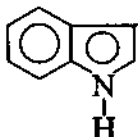
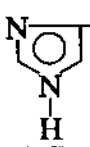
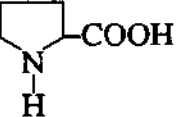
Bảng XVI-1. Tên nửa hệ thống và hệ thống (tên thay thế) của một số amino axit

| Công thức | Tên nửa hệ thống | Tên hệ thống (tên thay thế) |
|---|--|------------------------------|
| $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ | Axit aminoaxetic | Axit 2-aminoetanoic |
| $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ | Axit 2-aminopropionic | Axit 2-aminopropanoic |
| $\text{H}_2\text{N}-[\text{CH}_2]_4-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ | Axit α , ϵ -diaminocaproic | Axit 2,6-diaminohexanoic |
| $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ | Axit α -aminosuccinic | Axit 2-aminobutan-1, 4-dioic |

228.726

Ngoài ra, các amino axit thiên nhiên được gọi theo tên riêng mang ý nghĩa lịch sử, các tên riêng được giữ gần như nguyên dạng tên quốc tế, chỉ bỏ e ở cuối chữ (*thí dụ* alanine viết thành alanin) và đổi chữ cy thành xy (*thí dụ* cystine viết thành xystin) vì có liên quan đến chữ viết tắt quốc tế (xem bảng XVI-2).

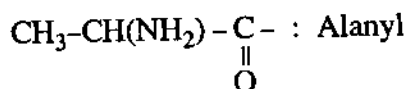
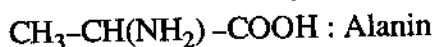
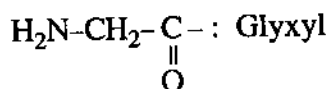
Bảng XVI-2. Tên riêng của một số amino axit thường gặp

| Công thức | Tên riêng | Viết tắt, kí hiệu |
|--|--------------------|-------------------|
| H_2N-CH_2COOH | Glyxin | Gly, G |
| $CH_3-CH(NH_2)-COOH$ | L(+) Alanin | Ala, A |
| $(CH_3)_2CH-CH(NH_2)-COOH$ | L(+) Valin* | Val, V |
| $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ | L(-) Leuxin* | Leu, L |
| $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$ | L(+) Isoleuxin* | Ile, I |
| $H_2N[CH_2]_4-CH(NH_2)-COOH$ | L(+) Lysin* | Lys, K |
| $H_2N-C(=NH)-NH[-CH_2]_3-CH(NH_2)-COOH$ | L(+) Arginin | Arg, R |
| $HOOC-CH_2CH(NH_2)-COOH$ | Axit L(-) aspactic | Asp, D |
| $HOOC-[CH_2]_2-CH(NH_2)-COOH$ | Axit L(+) glutamic | Glu, E |
| $H_2N-C(=O)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ | Asparagin | Asn, N |
| $H_2N-C(=O)-[CH_2]_2-CH(NH_2)-COOH$ | Glutamin | Gln, Q |
| $HOCH_2-CH(NH_2)-COOH$ | L(-) Serin | Ser, S |
| $CH_3CH(OH)-CH(NH_2)-COOH$ | L(-) Threonin* | Thr, T |
| $HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ | L(-) Xystein | Cys, C |
| $CH_3S-[CH_2]_2-CH(NH_2)COOH$ | L(-) Methionin* | Met, M |
| $[HOOC-CH(NH_2)-CH_2-S-]_2$ | L(-) Xystin | Cys-s-s-Cys |
| $C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ | L(-) Phenylalanin* | Phe, F |
| $p-HO-C_6H_4-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ | L(-) Tyrosin | Tyr, Y |
|  $CH_2-CH(NH_2)-COOH$ | L(-) Tryptophan* | Trp, W |
|  $CH_2-CH(NH_2)-COOH$ | L(-) Histidin | His, H |
|  | L(-) Prolin | Pro, P |

* Các amino axit không thay thế được đối với cơ thể người.

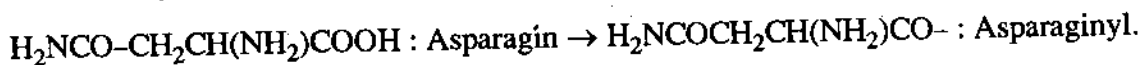
Gốc của các amino axit $R-CH(NH_2)-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ được gọi bằng cách đổi đuôi "in" của tên riêng thành "yl".

Thí dụ :



Gốc của các amino axit có nhóm amit $-CONH_2$ được gọi bằng cách đổi đuôi "in" thành "inyl".

Thí dụ :

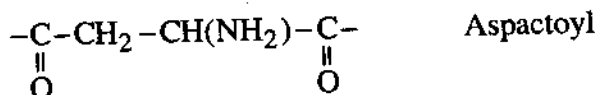
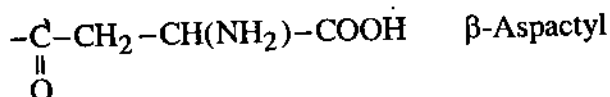
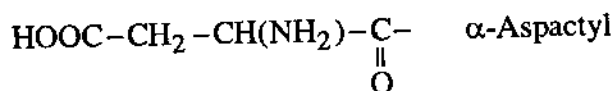


Các axit monoamino dicarboxylic có ba gốc tương ứng, tên của gốc hóa trị một có tiếp vĩ ngữ "yl", tên của gốc hóa trị hai có tiếp vĩ ngữ "oyl".

Thí dụ :



Axit aspactic

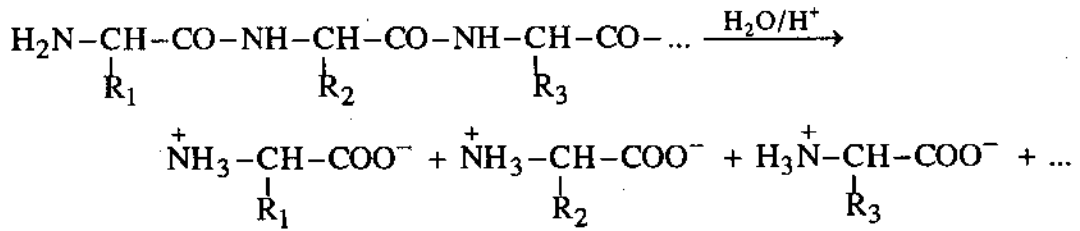


II. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

1. Thủy phân protein

Khi thủy phân hoàn toàn protein nhờ các chất xúc tác axit hoặc kiềm, hay enzim proteaza thu được hỗn hợp các L-amino axit.

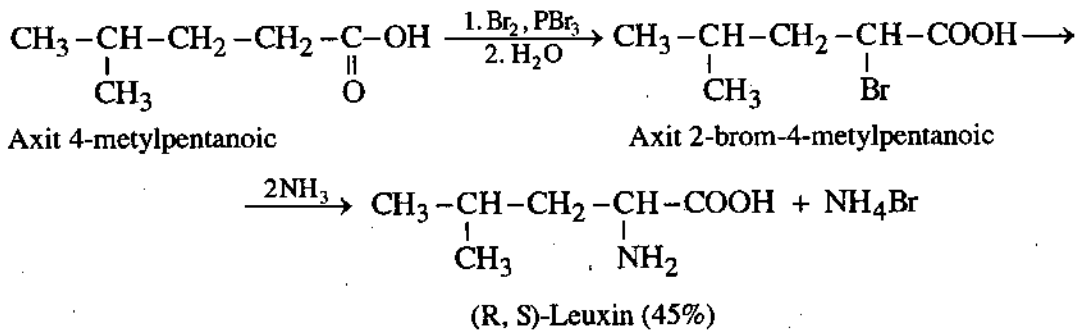
Thí dụ :



Sau khi thủy phân có thể dùng các phương pháp điện di, hoặc phương pháp sắc kí để tách từng amino axit.

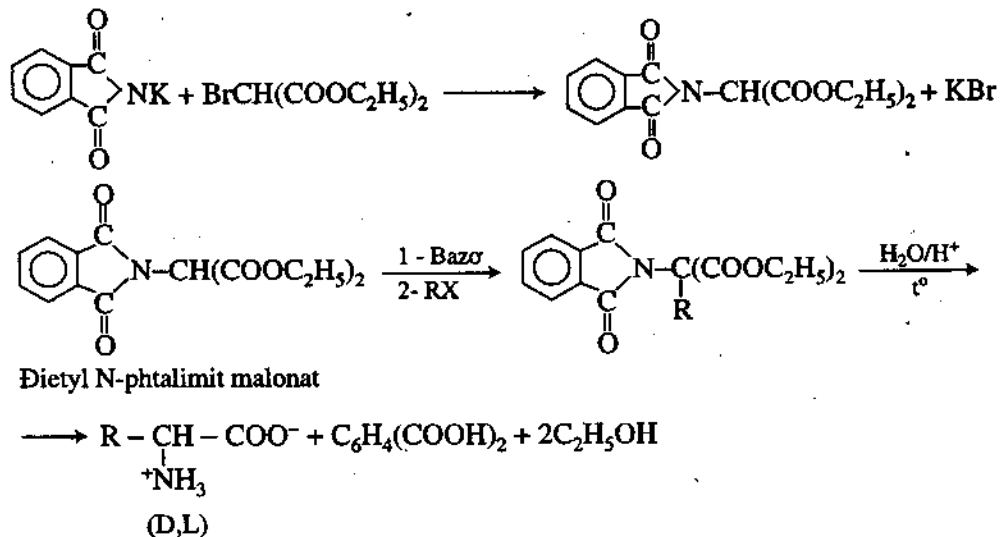
2. Amin hóa axit α -halogencacboxylic (Phương pháp Hen-Vonhat - Zelinski, Hell-Volhard - Zelinski)

Các α -amino axit được tổng hợp bằng cách brom hóa axit cacboxylic ở vị trí α , sau đó tiếp tục thế nguyên tử brom bằng NH_3 đặc ở nhiệt độ phòng :

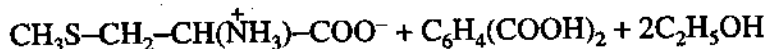
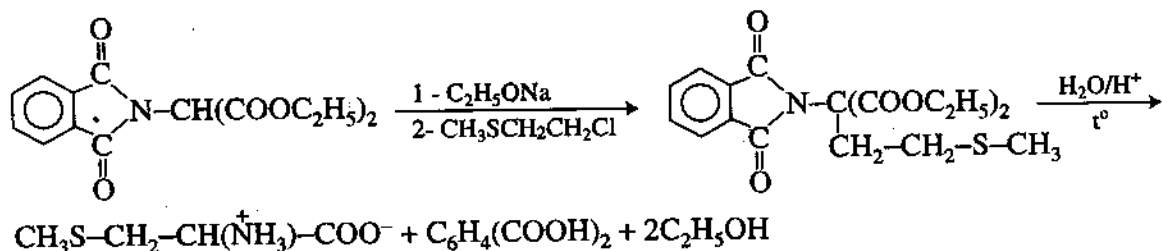


3. Ankyt hóa dietyl N-phtalimit malonat (Phương pháp Gabrien, Gabriel 1889)

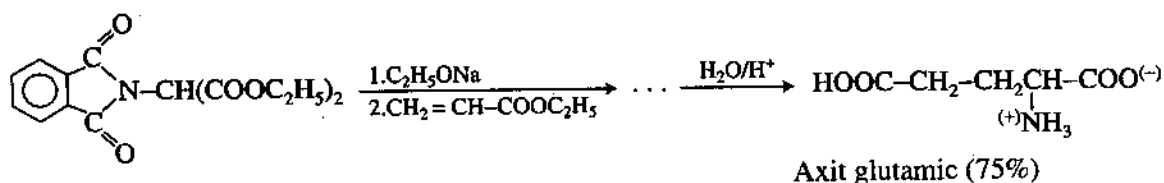
Các α -amino axit được tổng hợp từ dietyl N-phtalimit malonat và ankyt halogenua hoặc hợp chất carbonyl α , β -chứa no theo sơ đồ phản ứng sau :



Thí dụ : Từ diethyl N-phthalimit malonat ta có thể điều chế ra methionin và axit glutamic :



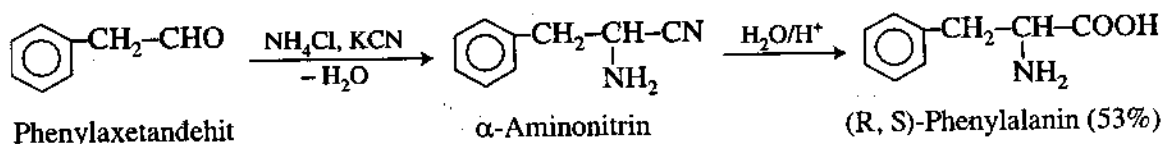
Methionin (50%)



Axit glutamic (75%)

4. Tổng hợp Strecker (Strecker, 1850)

Phản ứng tổng hợp α -amino axit theo Strecker được phát triển từ năm 1850. Phản ứng được tiến hành bằng cách cho andehit tác dụng với KCN trong dung dịch amoni clorua, sau đó thủy phân nitrin thu được α -amino axit :



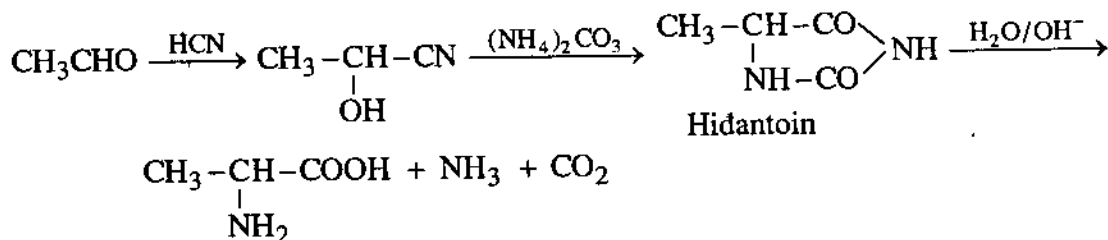
Phenylaxetandehit

α -Aminonitrin

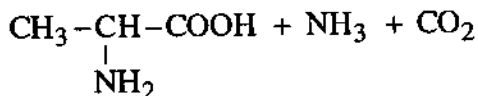
(R, S)-Phenylalanin (53%)

5. Tổng hợp Bukherơ (Bucherer, 1943)

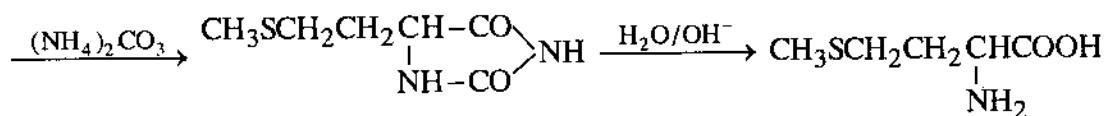
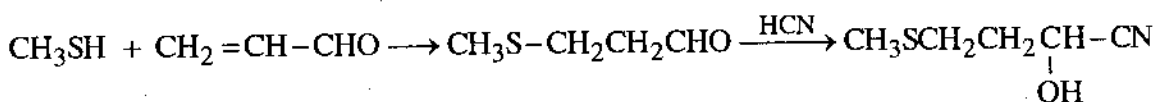
Phương pháp này còn gọi là phương pháp Strecker cải tiến. Theo phương pháp này, mới đầu tạo ra hidantoin bằng cách cho xianhidrin phản ứng với cacbonat rồi thủy phân hidantoin bằng kiềm tạo α -amino axit :



Hidantoin



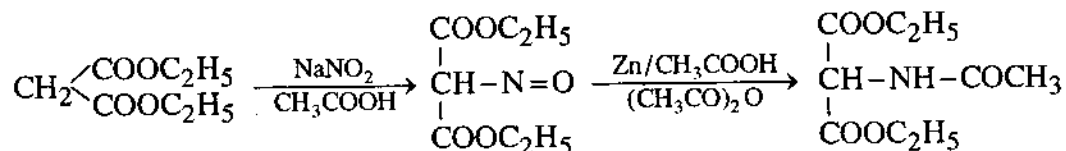
Phương pháp này đã được ứng dụng để tổng hợp methionin theo các giai đoạn chính sau :



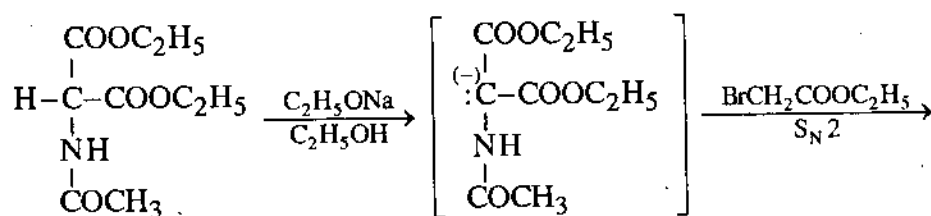
Methionin

6. Phương pháp tổng hợp qua amidomalonat

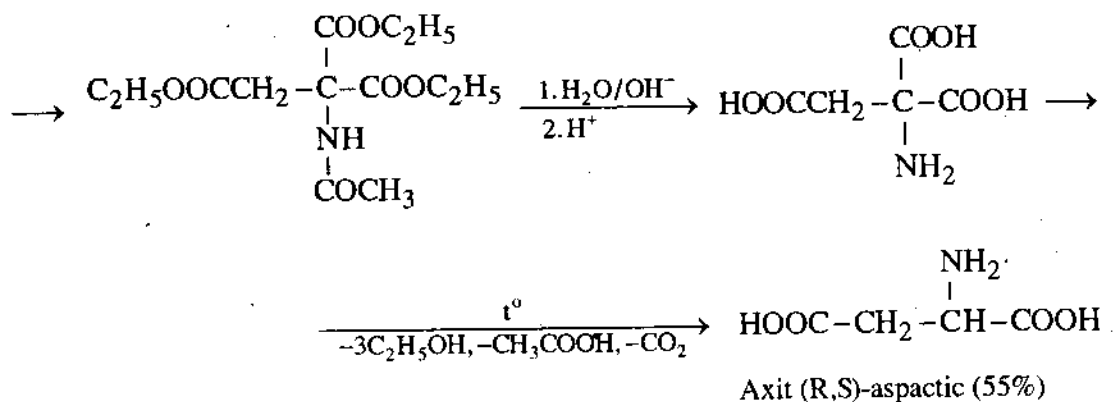
Đây là phương pháp rất có ý nghĩa để tổng hợp α -amino axit. Trước tiên chuyển diethyl axetamidomalonat thành cacbanion bằng cách cho tác dụng với bazơ, sau đó cho phản ứng thế $\text{S}_{\text{N}}2$ với dẫn xuất halogen bậc một, tiếp sau đó tiến hành thủy phân và decarboxyl hóa. Diethyl axetamidomalonat được điều chế từ diethyl malonat như sau :



Sau khi thu được diethyl axetamidomalonat, đem điều chế amino axit (như axit aspactic) theo sơ đồ sau :



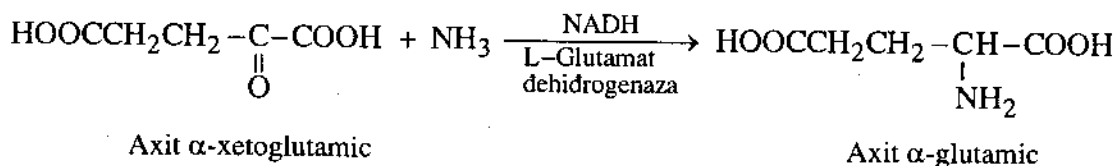
Diethyl axetamidomalonat



7. Phương pháp amino hóa α -xetoaxit (sinh tổng hợp)

Phương pháp này rất có ý nghĩa bởi vì đã mở ra hướng tổng hợp tương tự trong phòng thí nghiệm để tạo ra một số α -amino axit.

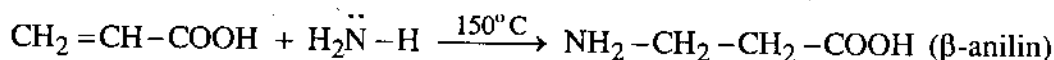
Thí dụ : muốn tổng hợp axit glutamic (có trong cơ thể) từ axit α -xetoglutamic thì tác nhân khử thường là phức nicotinamit adenindinucleotit (NADH) và phản ứng được xúc tác bởi enzym glutamat dehydrogenaza :



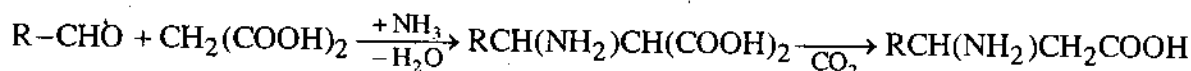
8. Điều chế β -amino axit và γ -amino axit

β -Amino axit và γ -amino axit cũng có thể được điều chế bằng cách amin hóa trực tiếp halogenoaxit như phương pháp điều chế α -amino axit đã nêu trên. β -Amino axit còn có thể được điều chế bằng cách cộng nucleophin amoniac vào axit α , β - không no.

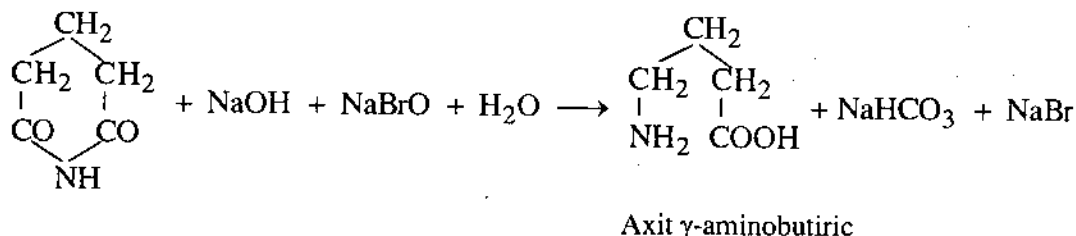
Thí dụ :



Ngoài ra Rodionop (Rodionov) còn đưa ra phương pháp điều chế β -amino axit như sau :

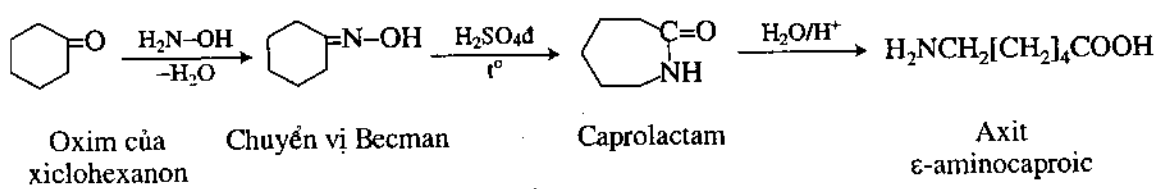


Tương tự như vậy, nếu thực hiện phản ứng thoái phân Hopman đối với glutarimit sẽ thu được axit γ -aminobutiric

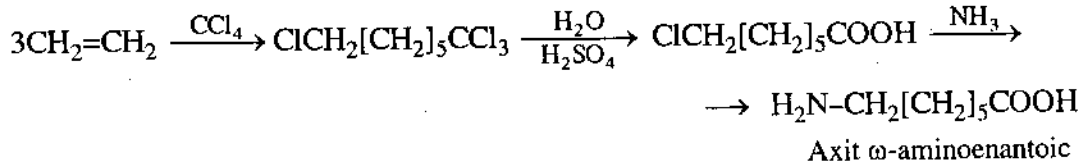


9. Điều chế ϵ và ω -amino axit

Các axit ϵ -aminocaproic và ω -aminoenantioic không có trong tự nhiên, nhưng chúng là nguyên liệu để sản xuất tơ capron và tơ enan. Các amino axit này được điều chế theo sơ đồ sau :

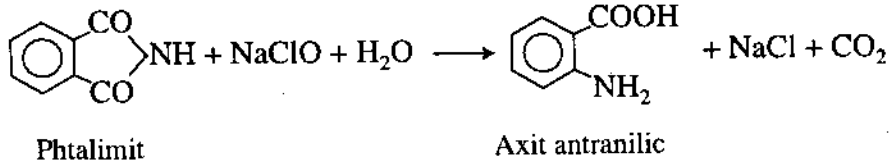


Axit ω-aminoenantoic được điều chế từ etilen và cacbon tetraclorea nhờ phản ứng telome hóa tạo thành 1,1,1,7-tetraclopentan, sau đó thủy phân rồi amin hóa :

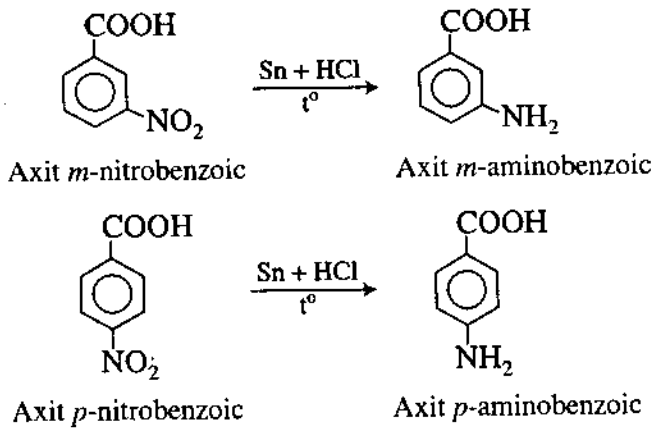


10. Điều chế các amino axit thơm

Axit o-aminobenzoic (axit antranilic) được điều chế từ phtalimit :



Các đồng phân axit m-aminobenzoic và axit p-aminobenzoic được điều chế bằng cách khử các axit nitrobenzoic :

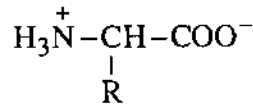


III. TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1. Tính chất vật lý thông thường và cấu trúc phân tử

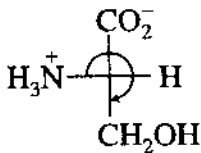
Mặc dầu amino axit có chứa đồng thời trong phân tử nhóm amino và nhóm cacboxyl H₂NCHR₂COOH, nhưng nhiều tính chất vật lý và hóa học không phù hợp với

công thức cấu trúc này. Khác hẳn với amin và axit cacboxylic, amino axit là những chất kết tinh không bay hơi, nóng chảy kèm theo sự phân hủy ở nhiệt độ tương đối cao. Chúng không tan trong các dung môi không phân cực như benzen, ete (hoặc ete dầu hỏa), nhưng lại tan trong nước (xem bảng XVI-3). Phân tử amino axit có độ phân cực cao, lực hút tĩnh điện giữa các phân tử lớn. Dung dịch nước của amino axit có tính chất của dung dịch các chất có momen lưỡng cực cao, các hằng số về độ bazơ và độ axit đối với nhóm amino và nhóm cacboxyl đặc biệt nhỏ. Những tính chất trên rất phù hợp với cấu trúc ion lưỡng cực (muối nội) :

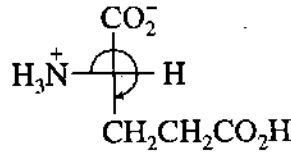


Trừ glyxin, các amino axit đều là những chất hoạt động quang học. Tất cả các amino axit trong tự nhiên đều có cấu hình L- giống như L-glixerandehit.

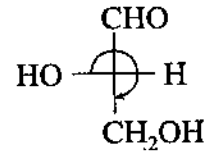
Thí dụ :



L-Serin

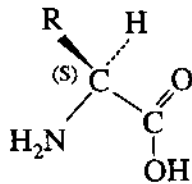


Axit L-glutamic

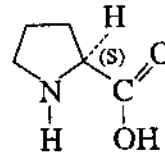


L-Glixerandehit

Trong số trên 20 amino axit có trong protein thì hầu hết có chức amin bậc 1, còn prolin có chức amin bậc 2, chúng có cấu trúc lập thể sau :



α -Amino axit (chức amin bậc một)



Prolin (chức amin bậc hai)

Một số hằng số vật lí của các amino axit có trong protein được trình bày ở bảng XVI-3.

2. Tính chất phổ

a) Phổ hồng ngoại (IR)

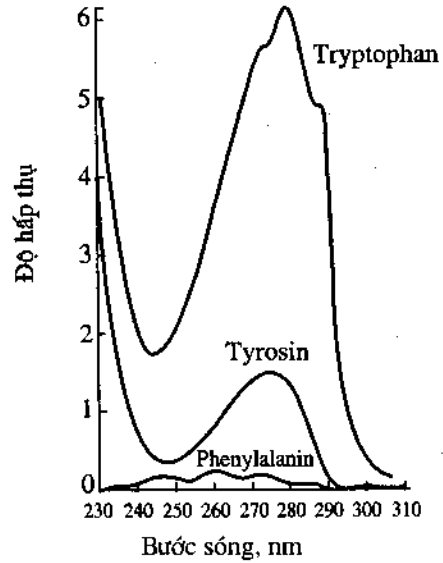
Phổ hồng ngoại của các amino axit tương tự phổ của axit và amin riêng biệt.

b) Phổ electron (UV)

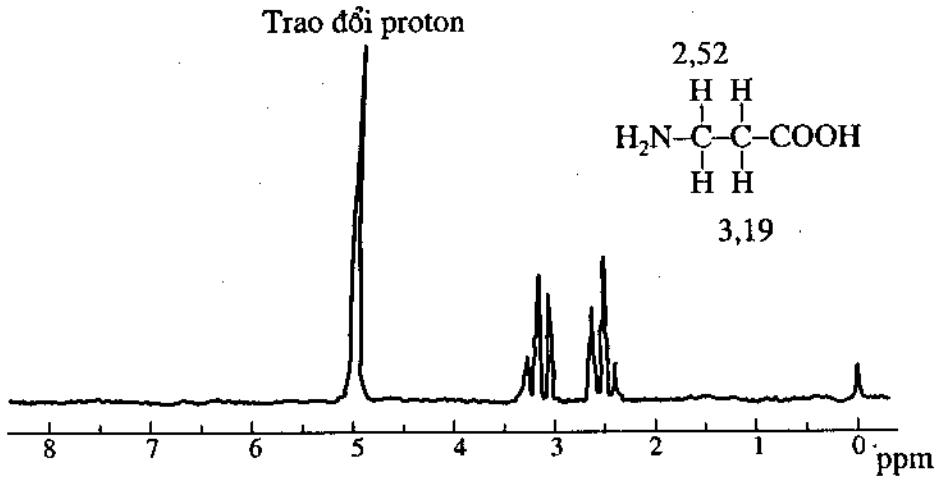
Phổ electron của các amino axit thơm có các pic đặc trưng hấp thụ ở bước sóng 280nm. Các amino axit như tryptophan, tyrosin và phenylalanin, đặc biệt tryptophan có cường độ hấp thụ mạnh ở 280nm (xem hình XVI-1 (a)).

c) Phổ cộng hưởng từ proton $^1\text{HNMR}$

Phổ cộng hưởng từ proton của các amino axit thường được đo trong dung môi D_2O nên có sự trao đổi proton của nhóm cacboxyl với đơteri của D_2O ; cộng hưởng trong vùng $\delta = 5\text{ppm}$ (xem hình XVI-1 (b)).



Hình XVI-1 (a). So sánh phổ UV của các amino axit thơm ở pH = 6 ; 10^{-3}M/ml .



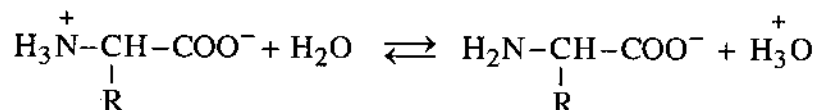
Hình XVI-1 (b). Phổ $^1\text{HNMR}$ của β - alanin (chụp trong D_2O)

IV. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

1. Tính chất axit - bazơ, điểm đẳng điện

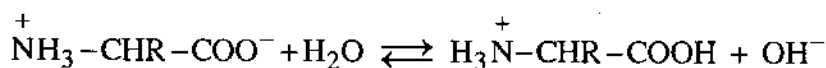
a) Tính chất axit - bazơ

Các amino axit vừa có tính axit vừa có tính bazơ, nhóm NH_3^+ thể hiện tính axit, còn nhóm COO^- thể hiện tính bazơ. Hằng số K_a của amino axit thể hiện lực axit của cation amoni :



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CHR}-\text{COO}^-]}$$

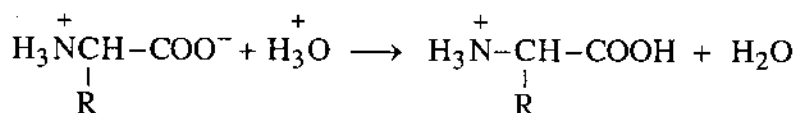
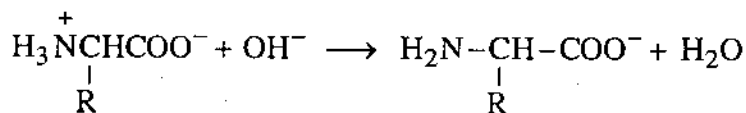
Hằng số K_b thể hiện lực bazơ của ion cacboxylat :



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CHR}\text{COOH}]}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CHR}\text{COO}^-]}$$

Như vậy, trong các amino axit đơn giản kiểu glyxin, nhóm axit không phải là nhóm COOH mà là nhóm NH_3^+ , còn nhóm bazơ không phải là nhóm NH_2 mà là nhóm COO^- .

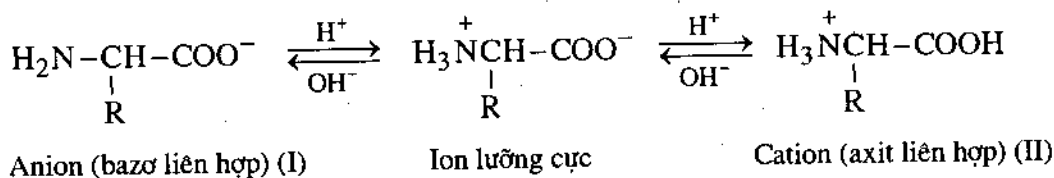
Do tính chất lưỡng tính nên amino axit phản ứng với cả bazơ và axit :



b) Điểm đẳng điện

Như vậy, khi amino axit phản ứng với axit và bazơ có thể nhận thấy rằng trong môi trường bazơ ($\text{pH} > 7$) ion lưỡng cực của axit monoamino monocarboxylic chuyển

thành anion, khi đặt trong điện trường anion sẽ dịch chuyển về phía anot, trong môi trường axit (pH < 7) ion lưỡng cực chuyển thành cation và dịch chuyển về phía catot :



Giá trị pH thích hợp mà tại đó phân tử amino axit tồn tại ở dạng ion lưỡng cực không dịch chuyển về một điện cực nào (vì đã cân bằng về điện tích trái dấu) gọi là điểm đẳng điện, được kí hiệu là p_{H₁}.

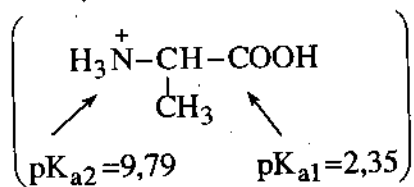
Điểm đẳng điện của các amino axit trung hòa (số nhóm amino bằng số nhóm cacboxyl) ứng với giá trị 5,0 - 6,3. Còn điểm đẳng điện của các amino axit có tính axit (số nhóm cacboxyl nhiều hơn số nhóm amino, ứng với giá trị 2,8 - 3,2 ; của các amino axit có tính bazơ (số nhóm amino nhiều hơn số nhóm cacboxyl) có giá trị trong khoảng 7,6 - 10,8 (xem bảng XVI-4).

Điểm đẳng điện của các amino axit có thể tính theo biểu thức :

$$\text{pH}_1 = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}}{2}$$

pK_{a1} là hằng số phân li của nhóm -COOH, pK_{a2} là hằng số phân li của nhóm -NH₃⁺.

Thí dụ : Alanin có pK_{a1} của nhóm -COOH là 2,35 và pK_{a2} của nhóm -NH₃⁺ là 9,79

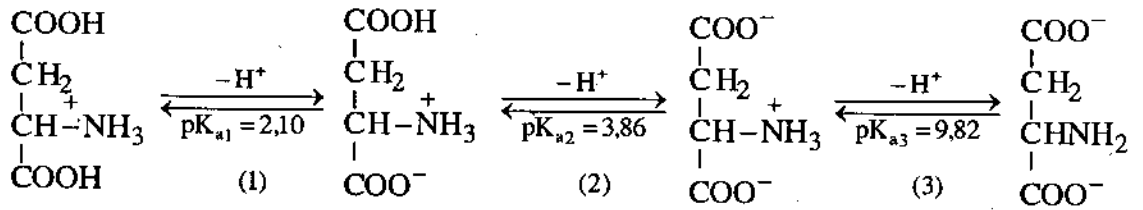


Ta có :
$$\text{pH}_1 = \frac{2,35 + 9,79}{2} = 6,07$$

Đối với các axit monoamino monocarboxylic, tính axit thường lớn hơn tính bazơ, nghĩa là khi hòa tan tinh thể amino axit đó vào dung dịch, lượng ion (II) lớn hơn lượng ion (I). Sự ion hóa nhóm NH₂ trong (I) có thể biểu thị bằng sự cộng thêm axit, nghĩa là (I) + H⁺ = ion lưỡng cực, do đó điểm đẳng điện của các axit monoamino monocarboxylic đều nhỏ hơn 7.

Đối với những axit diamino monocarboxylic hoặc monoamino dicarboxylic có ion lưỡng cực nằm giữa hai dạng, điện tích lẻ và điểm đẳng điện là trung bình cộng của hai pK_a của hai cân bằng giữa hai dạng điện tích lẻ với ion lưỡng cực.

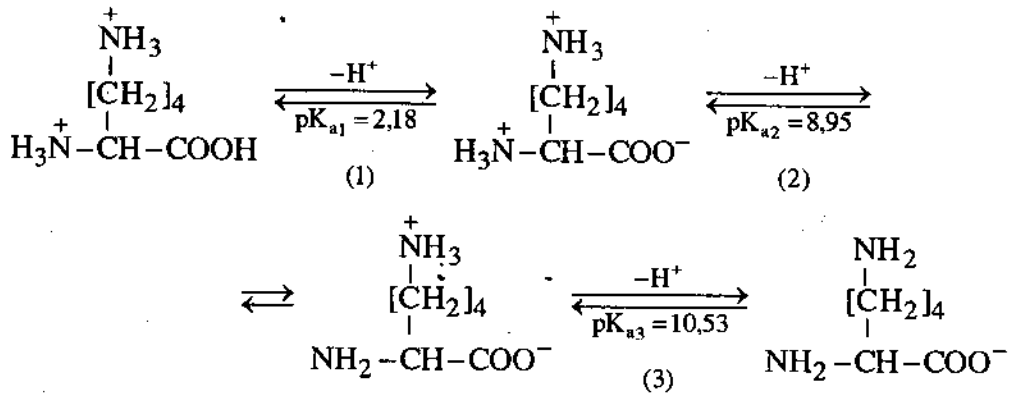
Thí dụ : Axit aspactic có sơ đồ ion hóa như sau



Vì phân tử axit aspactic trung hòa điện (điện tích = 0) nằm giữa hai cân bằng (1) và (2), do đó điểm đẳng điện của nó có giá trị sau :

$$\text{pH}_I = \frac{2,10 + 3,86}{2} = 2,98$$

Trường hợp amino axit dạng diamino monocarboxylic, thí dụ như phân tử lysin $\text{NH}_2[\text{CH}_2]_4-\text{CH}-\text{COOH}$, có các dạng phân li sau :



Vì phân tử lysin trung hòa điện (điện tích = 0) nên điểm đẳng điện của nó nằm giữa hai dạng cân bằng (2) và (3) (2 dạng có điện tích lè), vậy ta có

$$\text{pH}_I = \frac{\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3}}{2} = \frac{8,95 + 10,53}{2} = 9,74.$$

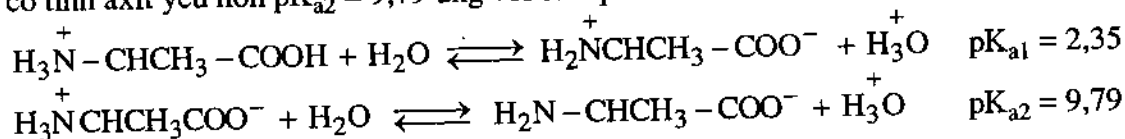
Điểm đẳng điện có thể xác định trên đường cong chuẩn độ của amino axit với natri hydroxit (xem hình XVI.2). Phương pháp này chỉ dùng cho những amino axit trung tính.

Nếu biết được giá trị pK_a của một amino axit nào đó, ta có thể tính được nồng độ phần trăm của các dạng proton hoá, dạng trung hoà và dạng deproton hoá ở một giá trị pH xác định của amino axit đó theo phương trình Henderson - Hasenbach (Henderson - Hasselbalch, hai nhà sinh hoá).

$$\text{pK}_a = -\lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \text{pH} - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\left. \begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ \text{hoặc } \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} &= \text{pH} - \text{pK}_a \end{aligned} \right\} \text{Phương trình Henderson-Hasenbach}$$

Nói cách khác, logarit của tỉ số nồng độ bazơ liên hợp và nồng độ axit sẽ bằng pH trừ đi pK_a của axit. *Thí dụ* : dạng proton hoá của alanin với $\text{pK}_{a1} = 2,35$, dạng trung hoà có tính axit yếu hơn $\text{pK}_{a2} = 9,79$ ứng với các quá trình sau :



Để có thể sử dụng phương trình Henderson-Hasenbach, ta giải bài toán trong thí dụ sau :

Hãy tìm nồng độ % các dạng proton hoá và dạng trung hoà của alanin ở $\text{pH} = 1$.

Giải. Dựa vào bảng XVI-4, ta có pK_a của alanin = 2,35.

$$\lg \frac{[\text{H}_3\text{N}^+ \text{CHCH}_3 \text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+ \text{CHCH}_3 \text{COOH}]} = \text{pH} - \text{pK}_a = 1,00 - 2,35 = -1,35$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{N}^+ \text{CHCH}_3 \text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+ \text{CHCH}_3 \text{COOH}]} = \text{antilogarit}(-1,35) \approx 0,046$$

$$[\text{H}_3\text{N}^+ \text{CHCH}_3 \text{COO}^-] = 100\text{M} - [\text{H}_3\text{N}^+ \text{CHCH}_3 \text{COOH}]$$

$$\frac{100 - [\text{H}_3\text{N}^+ \text{CHCH}_3 \text{COOH}]}{[\text{H}_3\text{N}^+ \text{CHCH}_3 \text{COOH}]} \approx 0,046$$

Từ phương trình trên ta tính được :

$$[\text{H}_3\text{N}^+ \text{CHCH}_3 \text{COOH}] = 0,956 ; [\text{H}_3\text{N}^+ \text{CHCH}_3 \text{COO}^-] \approx 0,044$$

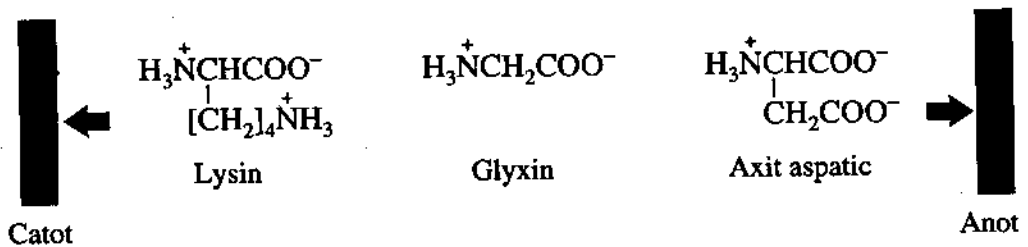
Vậy ở $\text{pH} = 1$, trong dung dịch 1,00M của alanin có 4,4% phân tử alanin ở dạng trung hoà và 95,5% ở dạng proton hoá. Ngoài phương pháp tính toán đã nêu trên, ta có thể xây dựng đường cong chuẩn độ của alanin theo phương trình Henderson-Haselbach (xem hình XVI-2). Đường cong chuẩn độ được chia làm 2 phần : phần thứ nhất pH từ

c) Sự kết tủa đẳng điện và điện di

Sự hiểu biết về điểm đẳng điện là rất quan trọng bởi hai lí do : lí do thứ nhất giúp chúng ta hiểu biết về khả năng hòa tan của amino axit như là một hàm số của pH ; lí do thứ hai là nó giúp ta hiểu được hướng dịch chuyển của tầng cấu tử về phía cực nào trong quá trình điện di. Sự kết tinh một amino axit từ dung dịch được thực hiện khi pH của dung dịch được điều chỉnh tới điểm đẳng điện của nó, sau đó tách kết tủa, lọc và thu lại. Quá trình này được gọi là sự kết tủa đẳng điện.

Các amino axit có giá trị pI₁ khác nhau, nên ở một pH xác định chúng sẽ dịch chuyển về phía anot hoặc catot với những vận tốc khác nhau, đó là sự điện di. Dựa trên cơ sở này, người ta đã xây dựng phương pháp điện di để tách các amino axit từ hỗn hợp của chúng.

Thí dụ : Dùng phương pháp điện di để tách hỗn hợp các amino axit gồm glyxin, lysin và axit aspatic, biết rằng pI₁ của glyxin là 5,97, của lysin là 9,74 và của axit aspatic là 2,77.

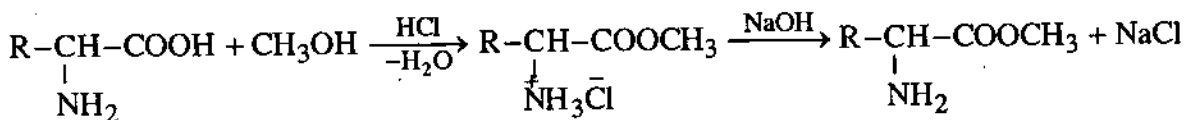


Ở pH = 5,97 phân tử glyxin không dịch chuyển, axit aspatic dịch chuyển về phía phải (anot) và lysin dịch chuyển về phía trái (catot).

2. Tính chất của nhóm cacboxyl

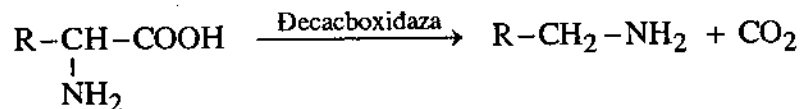
a) Phản ứng este hóa

Ta có thể este hóa trực tiếp các amino axit bằng ancol với sự có mặt của hidro clorua. Do sản phẩm dưới dạng muối clohidrat nên phải xử lí sản phẩm bằng dung dịch NaOH hoặc dung dịch NH₃ :



b) Phản ứng decarboxyl hóa

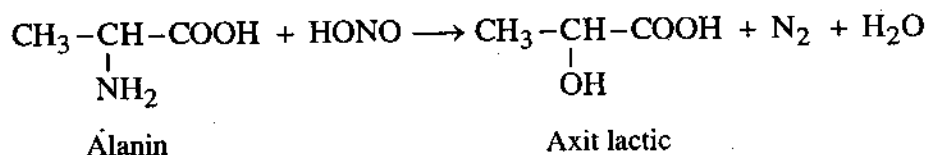
Các amino axit có thể bị decarboxyl hóa nhờ xúc tác enzym decarboxidaza tạo thành amin :



3. Tính chất của nhóm amino

a) Phản ứng với axit nitơ

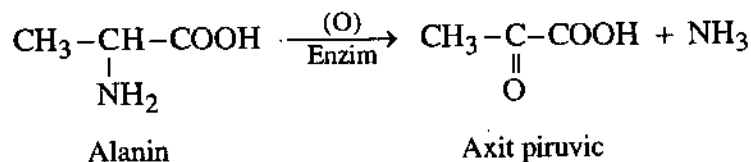
Dưới tác dụng của axit nitơ, amino axit tạo thành hidroxi axit :



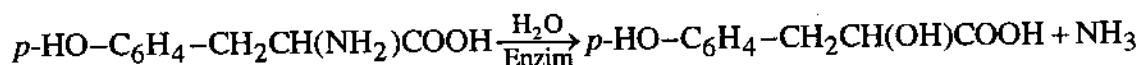
Dựa vào thể tích N₂ thoát ra, có thể xác định được lượng amino axit trong dung dịch.

b) Phản ứng deamin hóa

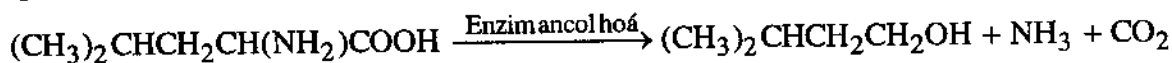
Trong cơ thể người và động vật, nhờ xúc tác của enzym xảy ra phản ứng loại nhóm amino của các α-amino axit tạo thành xeto axit. *Thí dụ :*



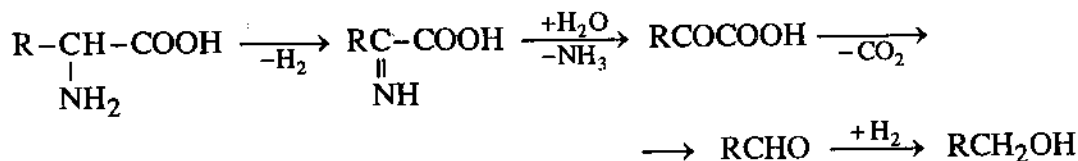
Khi môi trường có tính kiềm, các enzym đó lại chuyển hóa amino axit tạo thành hidroxi axit. *Thí dụ :* Tyrosin biến thành axit *p*-hidroxiphenyllactic :



Dưới tác động của enzym ancol hóa thì cả nhóm amino và nhóm cacboxyl đều bị phân tách :

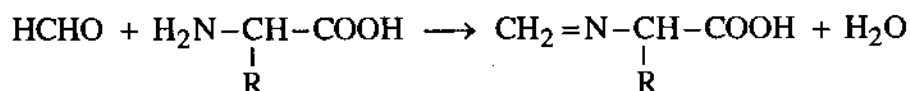


Quá trình này xảy ra theo các bước sau :



c) *Phản ứng ngưng tụ với fomandehit (phương pháp Sorensen)*

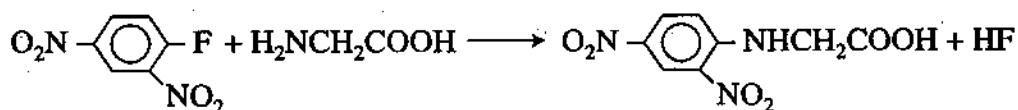
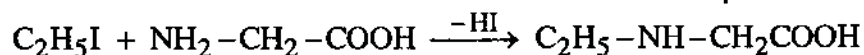
Nhóm amino của amino axit tham gia phản ứng ngưng tụ với fomandehit tạo thành dẫn xuất chứa nhóm metylenamino :



Do nhóm amino đã bị khóa nên ta có thể chuẩn độ nhóm cacboxyl bằng dung dịch kiềm. Phản ứng này dùng để định lượng amino axit và đánh giá mức độ thủy phân protein.

d) *Phản ứng ankyl hóa*

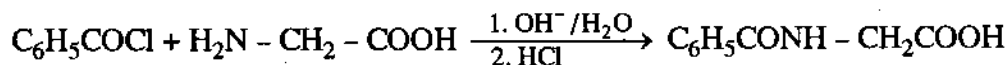
Nhóm amino của amino axit được ankyl hóa bằng dẫn xuất halogen. *Thí dụ :*



N-(2,4-Đinitrophenyl)glyxin

e) *Phản ứng axyl hóa (Phản ứng Sotten - Bauman, Schotten - Baumann)*

Khi cho amino axit phản ứng với clorua axit trong môi trường kiềm thu được dẫn xuất N-axyl :



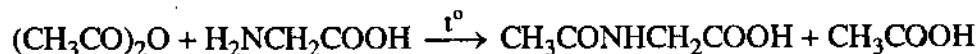
Glyxin

N-Benzoylglyxin

(Axit hipuric)

Do sự liên hợp đôi electron tự do của N vào nhóm C=O nên các N-axylamino axit kiểu axit hipuric có tính axit mạnh tương tự các axit cacboxylic.

Ngoài ra, ta còn có thể dùng tác nhân axyl hóa là anhidrit axetic :

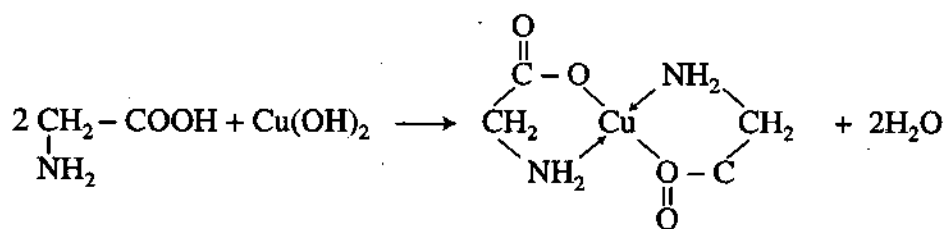


Dẫn xuất N-fomyl được điều chế bằng cách cho amino axit tác dụng với axit fomic.

4. Tính chất của cả phân tử amino axit

a) *Phản ứng tạo phức*

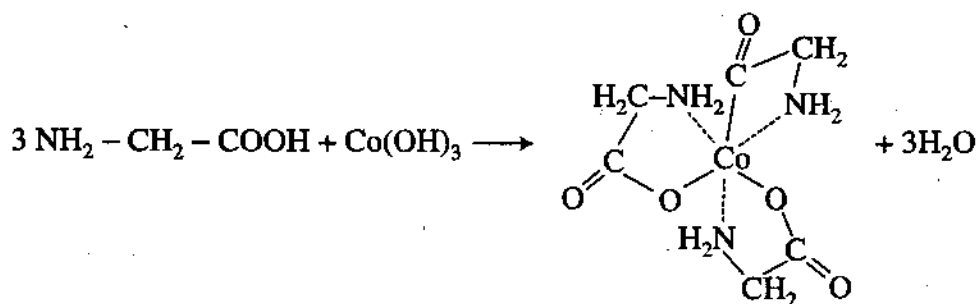
Các α -amino axit phản ứng với một số ion kim loại nặng cho hợp chất phức khó tan và rất bền, không bị phân hủy bởi NaOH, có màu đặc trưng. *Thí dụ* hợp chất phức đồng (II) glyxinat :



Kết tủa màu xanh

β -Amino axit cũng tạo phức tương tự, nhưng kém bền hơn, các γ và δ -amino axit không tạo thành những hợp chất như vậy. Sở dĩ các phức Cu^{2+} , Co ,... của các α -amino axit có tính bền vững cao vì chúng tồn tại ở cấu trúc vòng không căng. Trong phức có hai loại liên kết : loại liên kết cộng hóa trị giữa oxi với kim loại và loại liên kết phối trí giữa nitơ và kim loại.

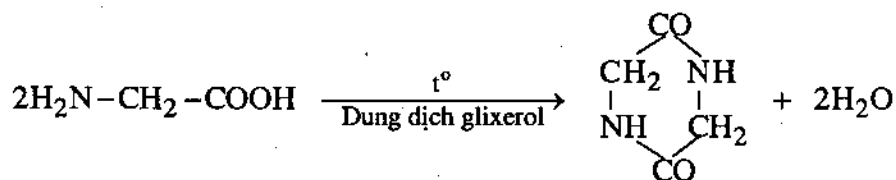
Coban với phối trí 6 tạo phức với ba phân tử glyxin :



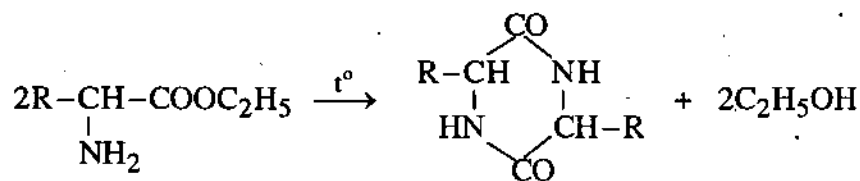
Co (III) glyxinat

5. Tác dụng của nhiệt

Khi đun nóng, hai phân tử α - amino axit (hay este của chúng) bị tách hai phân tử nước (hoặc hai phân tử ancol) tạo thành diamidit vòng được gọi là đixetopiperazin :

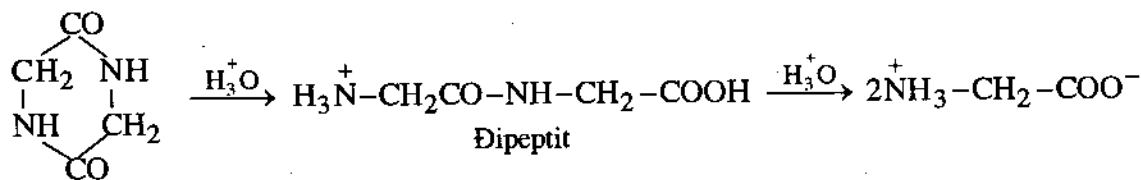


Đixetopiperazin

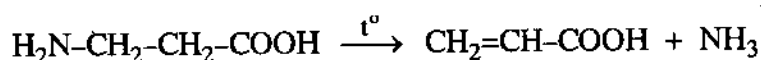


Điankyl đixetopiperazin

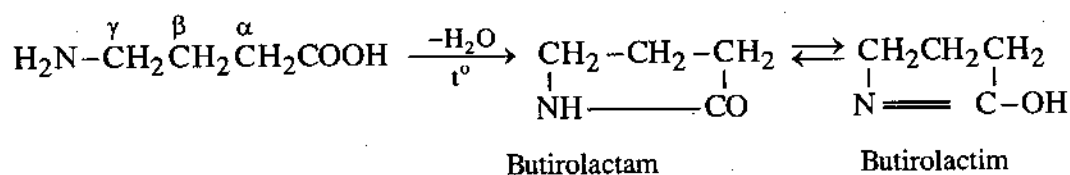
Dixetopiperazin rất dễ bị thủy phân trong môi trường axit hoặc kiềm, đầu tiên mở vòng tạo thành dipeptit sau đó thành hai phân tử amino axit.



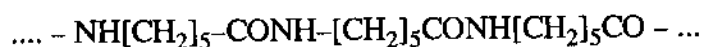
Phân tử β -amino axit bị tách một phân tử NH_3 tạo thành axit α , β -không no :



γ , δ -Amino axit khi mất một phân tử nước tạo thành lactam. Những phân tử lactam này chuyển hóa dưới dạng tautome lactim :



Các ϵ , ω -amino axit bị trùng ngưng tạo thành hợp chất cao phân tử loại poliamit có cấu tạo mạch thẳng. *Thí dụ* : Axit ϵ -aminocaproic ($\text{H}_2\text{N}-[\text{CH}_2]_5-\text{COOH}$) khi tham gia phản ứng trùng ngưng tạo thành policaproamit :

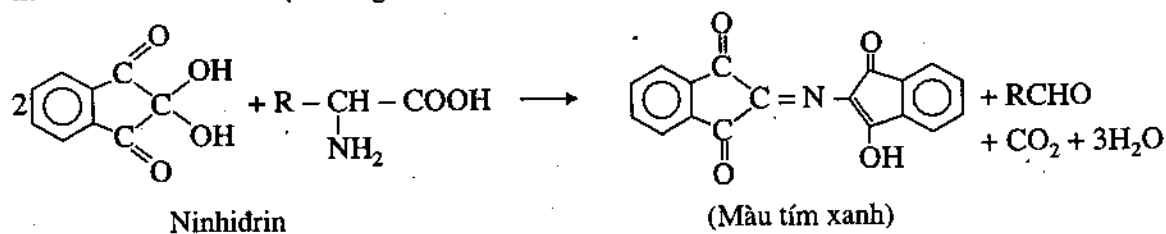


Polime này cũng được tạo thành khi đun nóng ϵ -caprolactam với vết nước. Loại polime này được dùng để chế tạo tơ, loại tơ này có tên là tơ capron (peplon, nilon - 6).

6. Phản ứng màu của amino axit

a) Phản ứng với ninhidrin

Đun nóng ninhidrin (trixetohidrinđien hidrat) với α -amino axit thu được chất có màu tím xanh tan được trong nước :



Phản ứng này rất nhạy, có thể phát hiện được lượng α -amino axit rất nhỏ. Vì vậy, phản ứng này dùng để nhận biết và phân tích định lượng α -amino axit. Ninhhidrin cũng được dùng rộng rãi để phát hiện amino axit trong sắc kí giấy và điện di các amino axit.

Nếu trong phân tử có i cặp α -amino axit giống nhau thì số đồng phân sẽ là $\frac{n!}{2^i}$.

Thí dụ : số terapeptit của 2 cặp Gly và Ala sẽ là $\frac{4!}{2^2} = 6$.

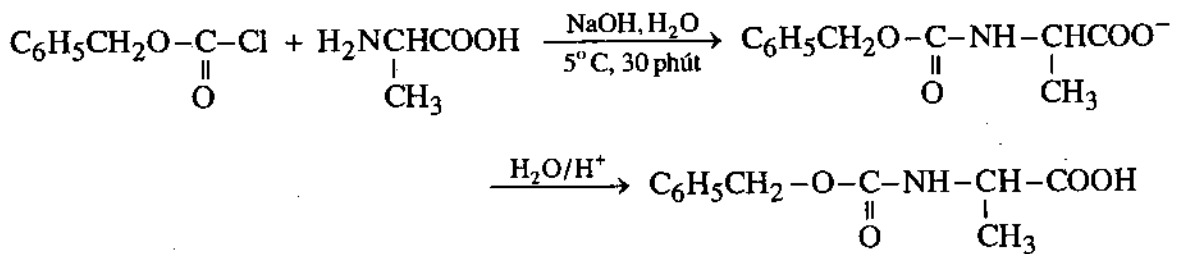
II. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

1. Phương pháp điều chế peptit phổ biến

Để tổng hợp một peptit có trật tự xác định các gốc amino axit trong phân tử, ta cần bảo vệ các nhóm amino và nhóm cacboxyl nào đó khi không cần chúng tham gia phản ứng tạo ra liên kết peptit.

- Nhóm amino thường được bảo vệ bởi nhóm benzyl oxycarbonyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-O-C(=O)-}$

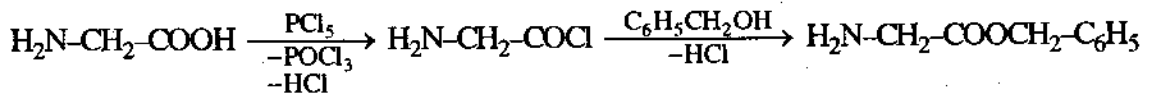
(còn gọi là nhóm cacbobenzoxi, kí hiệu là Cbz) bằng cách cho amino axit phản ứng với cacbobenzoxyclorua (benzylclorofomat) trong dung dịch kiềm. *Thí dụ* :



Benzyl oxycarbonyl alanin (Cbz-Ala)

Ngoài ra, nhóm amino còn được bảo vệ bằng *tert*-butoxicarbonyl : $(\text{CH}_3)_3\text{COC(=O)-}$ nhóm này gọi là BOC.

- Nhóm cacboxyl thường được bảo vệ bằng cách chuyển thành benzyl hay etyl methyl este :



Benzyleste của glyxin

- Sau khi đã bảo vệ nhóm amino và nhóm cacboxyl, thực hiện phản ứng ngưng tụ giữa hai amino axit nhờ chất xúc tác DCC (dixiclohexyl cacbodiimit : $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-N=C=N-C}_6\text{H}_{11}$) thu được dẫn xuất dipeptit alaninyglyxin :

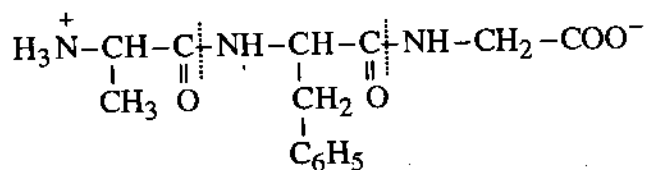
§2. PEPTIT

Peptit là những polime amino axit chứa từ hai đến khoảng năm mươi gốc α -amino axit trong phân tử.

I. DANH PHÁP VÀ ĐỒNG PHÂN

1. Danh pháp

Tên của các peptit được gọi bằng cách ghép tên gốc axyl của α -amino axit theo trật tự sắp xếp của chúng trong phân tử, phía “đầu N” sang phía “đuôi C”, riêng α -amino axit “đuôi C” được giữ nguyên tên. *Thí dụ* :



Alanylphenylalanylglyxin (Ala-Phe-Gly)

Một số peptit thiên nhiên có tên riêng.

Thí dụ :

Glutathion : Glu-Cys-Gly

Gln

|
Asn

Oxitoxin : Ile-Tyr-Cys-S-S-Cys-Pro-Leu-Gly

Bradikinin : Arg-Pro-Pro-Gly-Ph-Ser-Pro-Phe-Arg

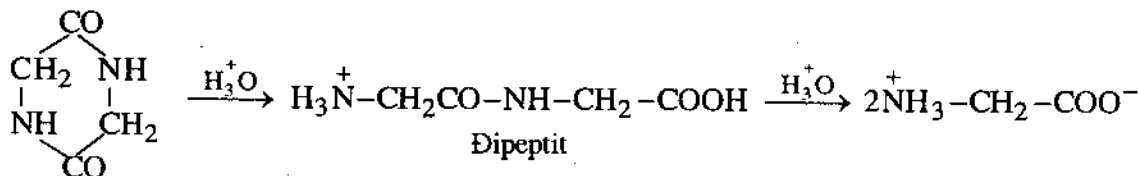
2. Đồng phân

Số đồng phân cấu tạo của peptit là bằng $n!$ (n : số α -amino axit trong phân tử peptit). *Thí dụ* : dipeptit của glyxin và alanin có số đồng phân là : $2! = 1 \times 2 = 2$ (glyxylalanin và alanylglyxin).

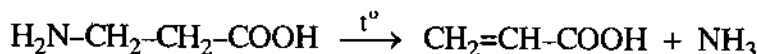
Nếu trong phân tử peptit có hai amino axit giống nhau, số đồng phân sẽ là $\frac{n!}{2}$

Thí dụ : tripeptit của glyxin, glyxin và alanin là $\frac{3!}{2} = \frac{1 \times 2 \times 3}{2} = 3$ (Gly-Gly-Ala, Gly-Ala-Gly, Ala-Gly-Gly).

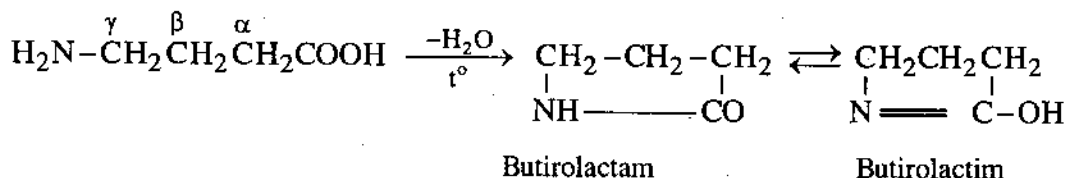
Dixetopiperazin rất dễ bị thủy phân trong môi trường axit hoặc kiềm, đầu tiên mở vòng tạo thành dipeptit sau đó thành hai phân tử amino axit.



Phân tử β -amino axit bị tách một phân tử NH_3 tạo thành axit α , β -không no :



γ , δ -Amino axit khi mất một phân tử nước tạo thành lactam. Những phân tử lactam này chuyển hóa dưới dạng tautome lactim :



Các ϵ , ω -amino axit bị trùng ngưng tạo thành hợp chất cao phân tử loại poliamit có cấu tạo mạch thẳng. *Thí dụ* : Axit ϵ -aminocaproic ($\text{H}_2\text{N} - [\text{CH}_2]_5 - \text{COOH}$) khi tham gia phản ứng trùng ngưng tạo thành policaproamit :

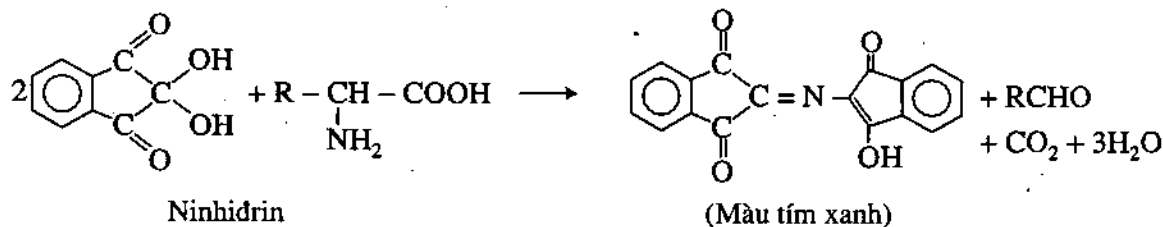


Polime này cũng được tạo thành khi đun nóng ϵ -caprolactam với vết nước. Loại polime này được dùng để chế tạo tơ, loại tơ này có tên là tơ capron (peplon, nilon - 6).

6. Phản ứng màu của amino axit

a) Phản ứng với ninhidrin

Đun nóng ninhidrin (trixetohidrinđien hidrat) với α -amino axit thu được chất có màu tím xanh tan được trong nước :

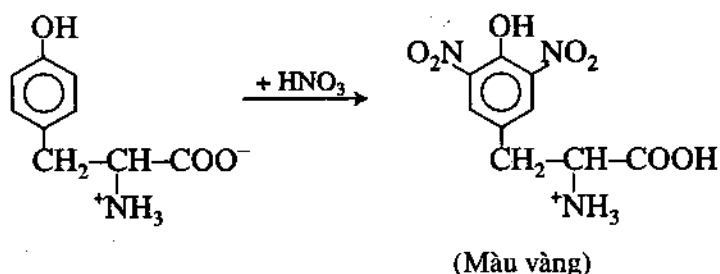


Phản ứng này rất nhạy, có thể phát hiện được lượng α -amino axit rất nhỏ. Vì vậy, phản ứng này dùng để nhận biết và phân tích định lượng α -amino axit. Ninhhidrin cũng được dùng rộng rãi để phát hiện amino axit trong sắc kí giấy và điện di các amino axit.

Trong phân tích định lượng thường dùng phương pháp so màu (đo cường độ màu dung dịch, hoặc dùng phương pháp đo thể tích khí CO₂ tách ra). Mười chín trong số hai mươi α-amino axit có trong protein là amin bậc một, nên khi chúng tác dụng với ninhidrin đều cho màu tím xanh. Riêng prolin là amin bậc hai nên phản ứng với ninhidrin cho màu vàng da cam.

b) Phản ứng Xantoproteic

Các amino axit chứa gốc hydrocarbon thơm như phenylalanin, tyrozin, tryptophan v.v... phản ứng với axit nitric đặc, nóng tạo ra hợp chất nitro màu vàng gọi là phản ứng Xantoproteic. Thực chất đây là phản ứng nitro hóa nhân thơm có trong amino axit.



c) Phản ứng Adamkevic và Hopkin (Adamkiewicz - Hopkins)

Các amino axit chứa vòng indol phản ứng với axit glioxilic có mặt axit sunfuric đặc, nóng thu được sản phẩm có màu xanh tím.

d) Phản ứng với thuốc thử Milon (Milon)

Các amino axit chứa gốc phenol (tyrozin...) phản ứng với hỗn hợp Hg(NO₃)₂ và HNO₃ đặc khi đun nóng cho sản phẩm có màu đỏ.

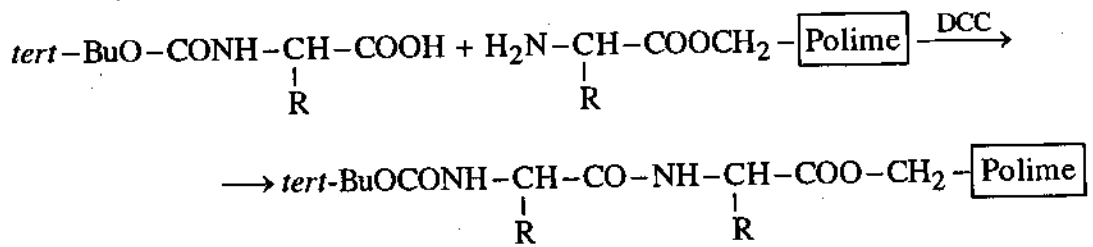
e) Phản ứng Pauli (Pauly)

Phản ứng Pauli dùng để nhận biết tryptophan nhờ phản ứng của tryptophan với axit diazobenzensulfonic trong dung dịch kiềm thu được sản phẩm có màu đỏ anh đào.

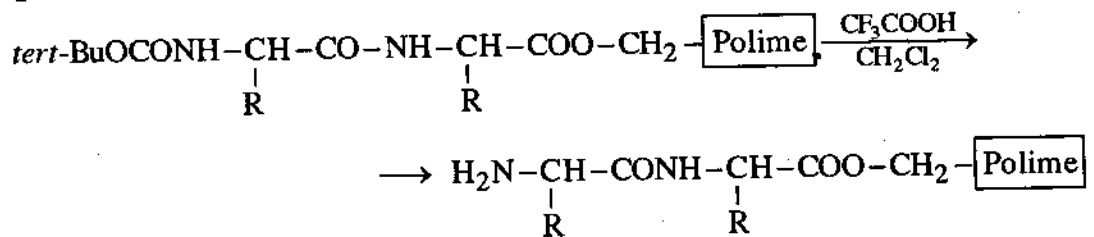
f) Phản ứng Sacaguchi

Phản ứng này đặc trưng cho arginin. Arginin phản ứng với hỗn hợp natri α-naphtholat và natri hipobromit cho sản phẩm có màu đỏ.

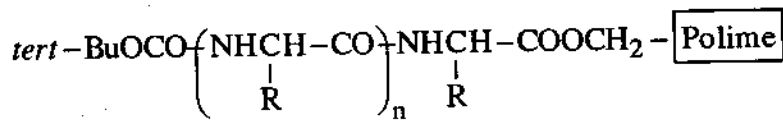
Cho ngưng tụ tiếp với amino axit đã khóa nhóm amin có mặt chất xúc tác là 1,3-đioxohexyl cacbodiimit (DCC) :



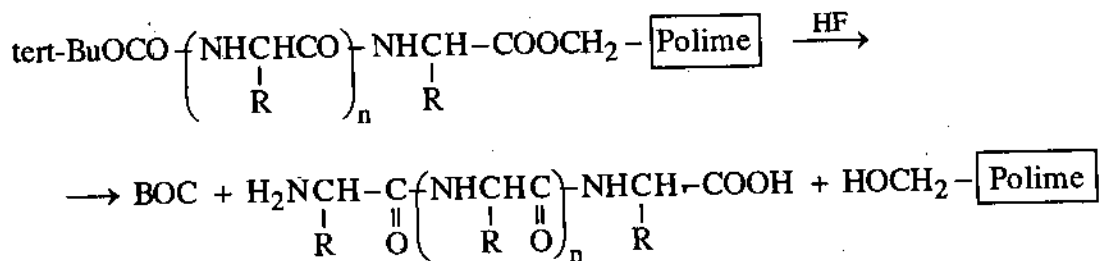
Tiếp sau đó loại nhóm bảo vệ (BOC) bằng cách cho tác dụng tiếp với CF_3COOH , CH_2Cl_2 :



Lặp đi lặp lại quá trình này để phát triển mạch cho đến khi tạo thành polipeptit :

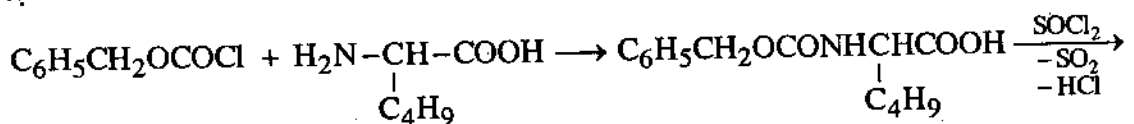


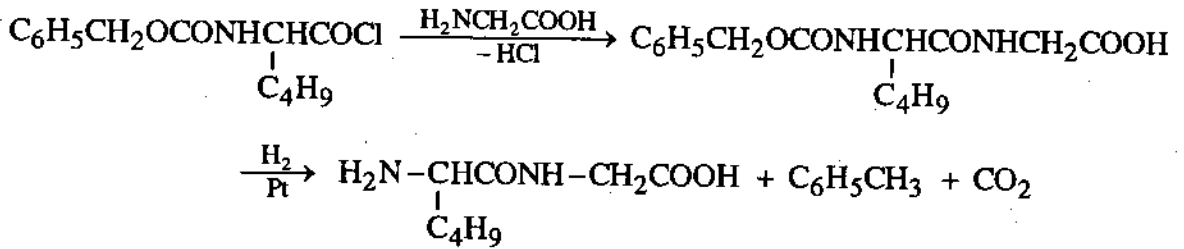
Sau đó tiếp tục loại nhóm khóa, thu được polipeptit với hiệu suất cao :



3. Điều chế theo phương pháp Becman (Bergmann)

Theo phương pháp này, nhóm amino được bảo vệ bằng cách cho amino axit phản ứng với cacbocbenzoxyclorua, sau đó cho khóa nhóm cacboxyl bằng SOCl_2 và cho ngưng tụ với amino axit khác, cuối cùng thực hiện phản ứng hidro phân. *Thí dụ* :

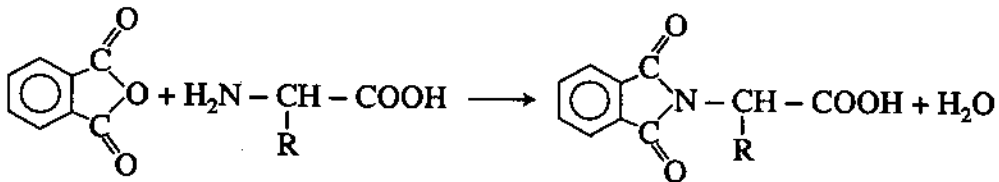




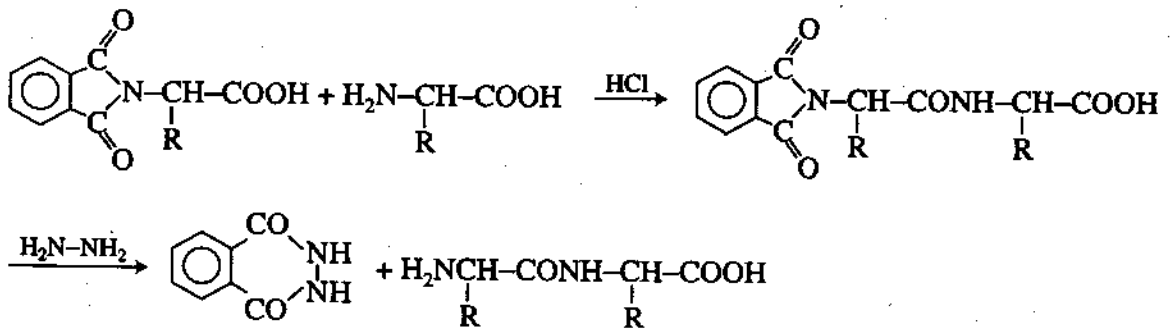
Nhìn chung cả phương pháp điều chế 1 và 2 đều có nhiều ưu điểm : Thứ nhất là sản phẩm dễ tinh chế, các nhóm bảo vệ dễ dàng tách ra khi thực hiện phản ứng hydro phân ; thứ hai là hiệu suất phản ứng đạt khá cao và tránh được sự raxemic hóa.

4. Điều chế theo phương pháp Sichan (Scheechn)

Cho anhidrit phtalic tác dụng với amino axit



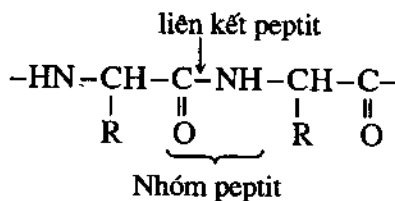
Tiếp tục cho phản ứng với amino axit thứ hai có mặt HCl và sau đó hidrazit hóa :



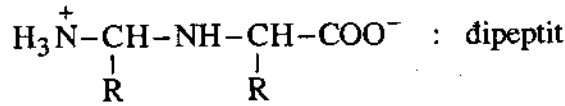
III. CẤU TRÚC PHÂN TỬ VÀ TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1. Cấu trúc phân tử

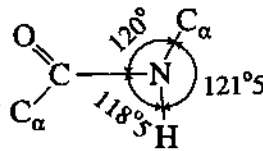
Phân tử peptit gồm hai hoặc nhiều gốc amino axit kết hợp với nhau nhờ liên kết peptit :



Những phân tử peptit chứa 2, 3, 4,... gốc amino axit được gọi là dipeptit, tripeptit... polipeptit. *Thí dụ :*

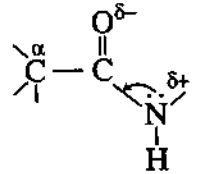


Cấu trúc lập thể của peptit được Lainot Paulinh (Linus Pauling) nghiên cứu từ cuối năm 1930 và ông đã phát hiện ra rằng nhóm peptit $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}$ có cấu trúc phẳng (bốn nguyên tử của nhóm peptit và 2 nguyên tử C_α nằm trên cùng một mặt phẳng). Nguyên tử H của nhóm N-H nằm ở phía anti với nguyên tử C=O của nhóm cacbonyl ; góc liên kết giữa nguyên tử cacbon-cacbonyl và nguyên tử nitơ của amit gần bằng 120° .



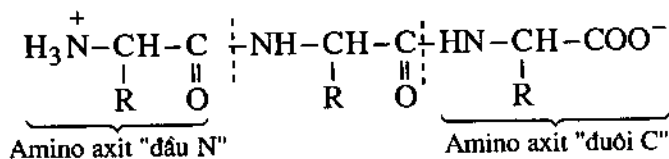
Hình XVI-3. Cấu trúc phẳng của nhóm peptit và các góc liên kết $\widehat{\text{C}_\alpha\text{NC}}$, $\widehat{\text{C}_\alpha\text{NH}}$, $\widehat{\text{CNH}}$

Liên kết peptit C-N mang một phần đặc điểm của liên kết đôi C=N do sự liên hợp của cặp electron tự do ở N về phía cacbonyl :



Chính vì vậy liên kết peptit $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-$ khó quay xung quanh trục C-N, bên cạnh đó liên kết $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-$ có thể quay tự do xung quanh trục C-C. Tất cả điều

này là nguyên nhân dẫn đến cấu trúc xoắn của phân tử. Trong phân tử peptit, gốc amino axit còn nhóm $-\text{NH}_2$ hoặc NH_3^+ được gọi là “đầu N”, cuối mạch chứa gốc amino axit còn nhóm $-\text{COOH}$ hoặc COO^- được gọi là “đuôi C”. Khi viết công thức cấu tạo của peptit, “đầu N” viết bên trái còn “đuôi C” viết bên phải :



2. Tính chất vật lí thông thường

Những peptit có phân tử khối nhỏ là những chất kết tinh, tan tốt trong nước, không tan trong ancol tinh khiết. Các peptit có phân tử khối lớn là những chất rắn vô định hình tạo thành dung dịch keo trong nước. Các peptit cũng tồn tại ở dạng ion lưỡng cực, chúng cũng là hợp chất lưỡng tính. Những peptit có khối lượng phân tử lớn có tính chất giống protein, trong tự nhiên thường gặp các peptit đó như : glutation (Glu-Cys-Gly), bradikinin (Arg - Pro - Pro - Gly - Phe - Ser - Pro - Phe - Arg).

IV. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

1. Tính axit - bazơ của peptit

Giống như amino axit, peptit là những chất lưỡng tính vì trong phân tử còn có cả nhóm amino và nhóm cacboxyl tự do.

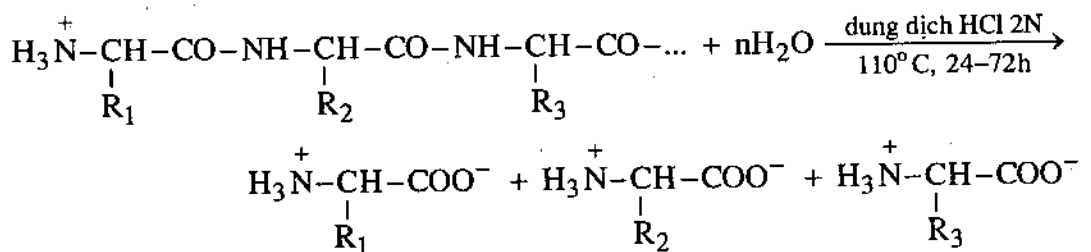
Bảng XVI-5. Giá trị pK_a và pH_I của một số peptit

| Peptit | pK _{a1} (-COOH) | pK _{a2} (-NH ₃ ⁺) | pH _I |
|-----------------------|--------------------------|---|-----------------|
| Gly - Gly | 3,14 | 8,25 | 5,70 |
| Gly - Ala | 3,15 | 8,23 | 5,69 |
| 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 |

2. Phản ứng thủy phân

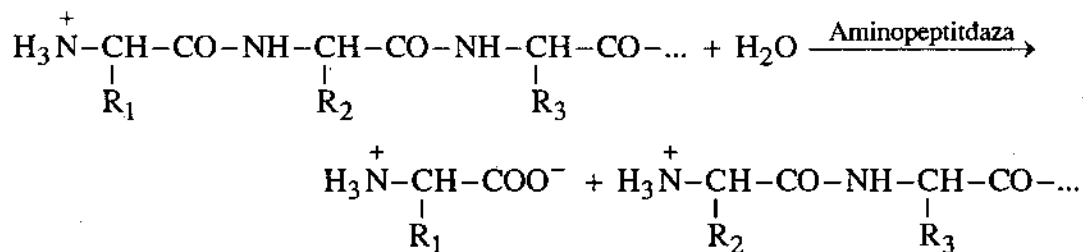
a) Phản ứng thủy phân hoàn toàn

Đun nóng các peptit với dung dịch kiềm hoặc dung dịch axit thu được sản phẩm cuối cùng là hỗn hợp các amino axit.

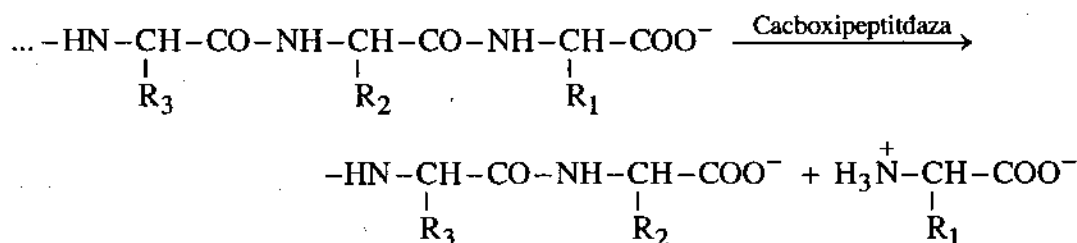


b) Phản ứng thủy phân không hoàn toàn

Nhờ các enzym đặc hiệu, các peptit được thủy phân không hoàn toàn thành những phân tử peptit nhỏ hơn. Enzim aminopeptidaza xúc tác cho phản ứng thủy phân, thu được amino axit “đầu N” và phân tử peptit nhỏ hơn :



Enzim cacboxipeptidaza xúc tác cho phản ứng thủy phân peptit thu được amino axit “đuôi C” và phân tử peptit nhỏ hơn :

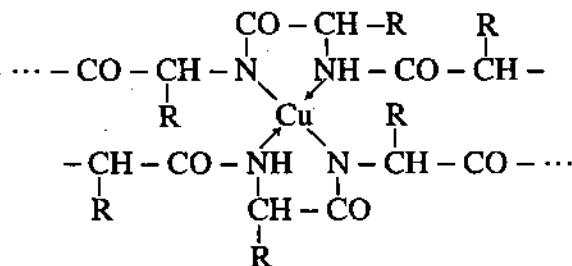


Một số enzym chỉ phân cắt liên kết peptit xác định. *Thí dụ :*

- Trypsin chỉ xúc tác cho sự phân cắt liên kết peptit sau gốc lysin và gốc arginin.
- Chymotrypsin xúc tác cho sự phân cắt liên kết peptit sau các gốc phenylalanin, tryptophan, tyrosin, leuxin, axit aspactic và axit glutamic.

3. Phản ứng màu biure

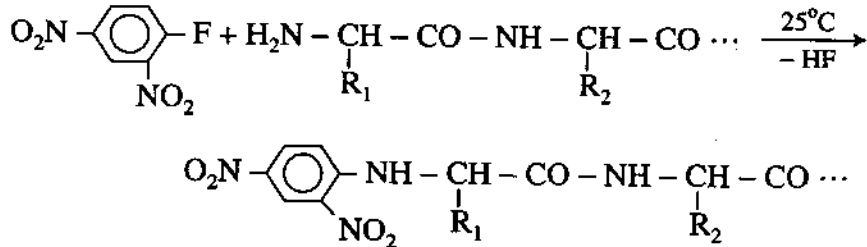
Những peptit có từ hai nhóm peptit trở lên đều phản ứng với dung dịch CuSO₄ loãng trong môi trường kiềm tạo thành dung dịch phức có màu tím hoặc tím đỏ. Màu là do ion Cu²⁺ tạo phức với các nhóm peptit. Dipeptit cho màu xanh, tripeptit cho màu tím và polipeptit cho màu đỏ tím :



Phản ứng biure được dùng để phân tích định tính và định lượng peptit hoặc protein.

4. Phản ứng với 2,4-đinitroflorobenzen

Nhóm amino của gốc amino axit "đầu N" phản ứng của 2,4-đinitroflorobenzen thu được dẫn xuất 2,4-đinitrophenyl :



V. XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC CỦA PEPTIT

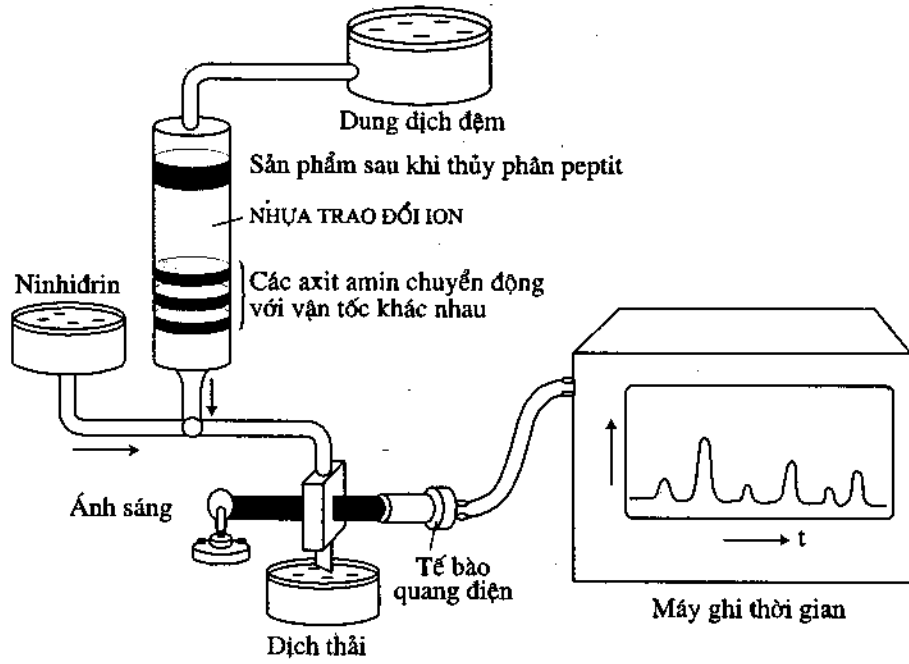
Để xác định cấu trúc của một peptit cần đi qua các bước sau :

1. Xác định thành phần các α -amino axit có trong phân tử peptit

Muốn xác định trong phân tử peptit có bao nhiêu phân tử α -amino axit, ta cần thủy phân hoàn toàn peptit, tạo thành hỗn hợp các amino axit. Điều kiện của phản ứng thủy phân là đun peptit trong dung dịch HCl 6M trong vòng 24 - 72 tiếng ở nhiệt độ 110°C. Sau đó nhận biết từng loại amino axit bằng phương pháp sắc kí trao đổi ion (xem hình XVI-4 (a, (b))).

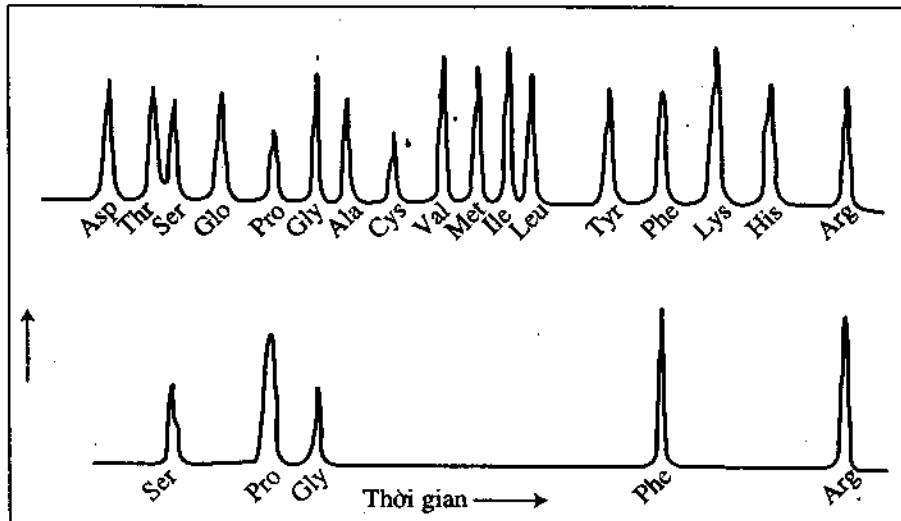
Quá trình phân tích các amino axit được thực hiện như sau : Hỗn hợp amino axit sau khi thủy phân được cho vào cột sắc kí của máy phân tích, sau cho dung dịch đệm vào để hòa tan các amino axit. Trong cột sắc kí, các phân tử amino axit chuyển động với vận tốc khác nhau. Dung dịch sau khi ra khỏi cột cho tạo màu với ninhidrin. Hợp chất màu đi qua tế bào quang điện, tại đây các amino axit hấp thụ ánh sáng và cường độ hấp thụ được ghi như là hàm số với thời gian lưu. Thời gian lưu là thời gian cần thiết cho mỗi phân tử amino axit dịch chuyển xuống khỏi cột sắc kí. Thời gian lưu phụ thuộc vào cấu tạo của amino axit. Mỗi một amino axit có một thời gian lưu xác định. Biết được thời gian lưu của một amino axit có thể biết được cấu tạo của amino axit đó nhờ việc so sánh với thời gian lưu chuẩn của các amino axit tinh khiết. Diện tích của pic tỉ lệ với hàm lượng của amino axit trong hỗn hợp.

Pradikinin có cấu tạo Arg-Pro-Pro-Gly-Phe-Ser-Pro-Phe-Arg. So với phổ chuẩn, các pic của Pro, Arg, Phe đều lớn hơn bởi vì trong phân tử pradikinin có ba phân tử Pro, hai phân tử Arg và hai phân tử Phe.



Hình XVI-4 (a). Máy phân tích amino axit bằng phương pháp sắc kí nhựa trao đổi ion

Gần đây đã xuất hiện máy phân tích sắc kí lỏng hiệu năng cao kí hiệu là HPLC cho phép tách tốt hơn và tiết kiệm được nhiều thời gian hơn. Toàn bộ quy trình phân tích có thể tự động hóa. Diện tích của pic tương ứng với nồng độ của mỗi amino axit.



Hình XVI-4 (b). Các amino axit trong phân tử pradikinin của người được phân tích trên máy phân tích amino axit

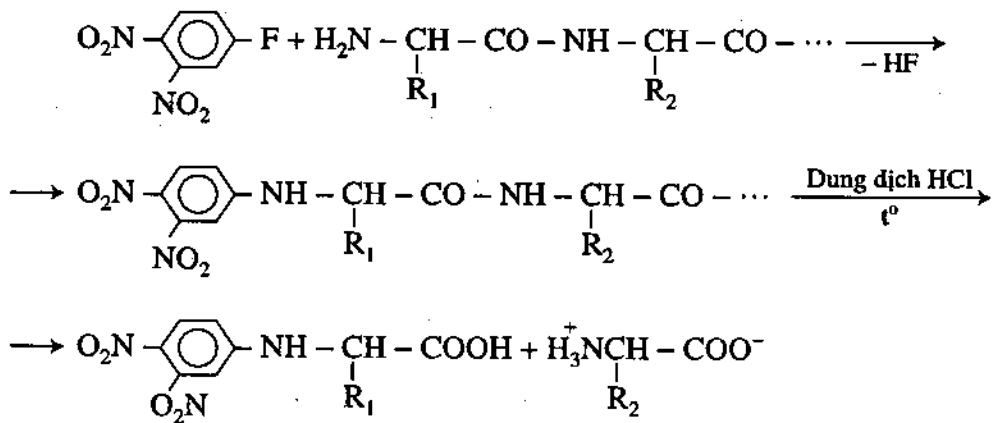
Ngoài ra, có thể dùng loại phương pháp điện di cao thế (HVE). Phương pháp này áp dụng cho những polipeptit có phân tử khối thấp. Điện di đồ được phát hiện bằng ninhidrin.

2. Xác định trật tự sắp xếp các gốc amino axit

a) Xác định amino axit "đầu N"

- Phương pháp Sange (Frederick Sanger, người Anh, 1958)

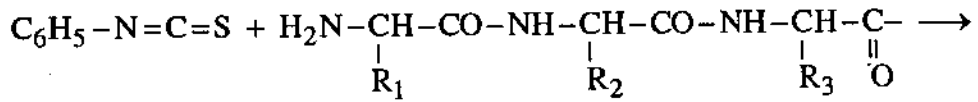
Cho peptit tác dụng với 2,4-dinitroflorobenzen, nhóm amino của amino axit "đầu N" sau khi phản ứng tạo thành dẫn xuất 2,4-dinitrophenyl của peptit, đem thủy phân trong dung dịch axit, thu được hỗn hợp các amino axit và dẫn xuất 2,4-dinitrophenyl của amino axit "đầu N". Dùng phương pháp sắc kí để nhận biết, từ đó suy ra gốc amino axit "đầu N".



Axit N-(2,4-dinitrophenyl)amino

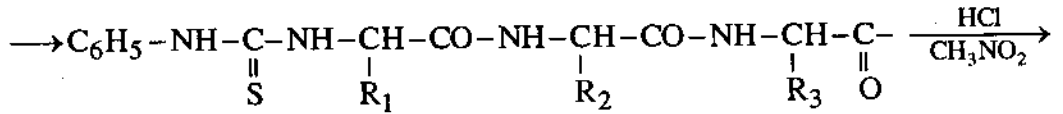
- Phương pháp Etman (Pehr Edman, người Thụy Điển, 1950)

Theo phương pháp này, người ta cho peptit tác dụng với phenyl isothioxianat (C₆H₅N=C=S), nhóm amino của gốc amino axit "đầu N", sau phản ứng thu được dẫn xuất phenyl isothiocacbamoyl peptit. Sau đó cho dẫn xuất này tác dụng với HCl trong dung môi nitrometan sẽ thu được sản phẩm do sự phân cắt liên kết peptit ở sau gốc amino axit "đầu N", tạo thành phenylthiohidantoin và peptit ngắn hơn. Tách lấy amino axit và phân tích bằng phương pháp sắc kí.

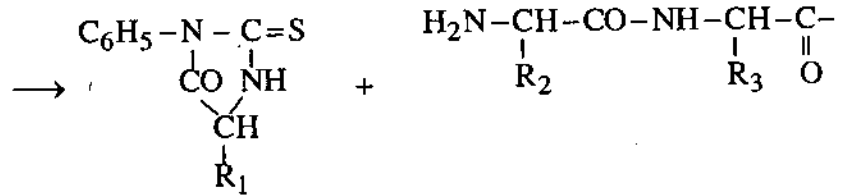


Phenyl isothioxianat

Peptit



Phenyl isothiocabamoyl



Peptit phenylthiohidantoin

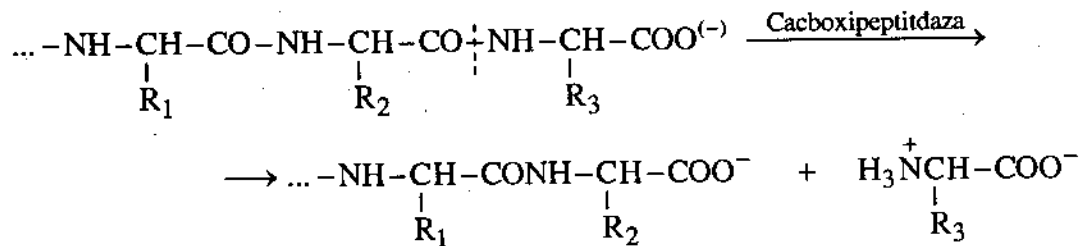
Peptit ngắn hơn

Sản phẩm phenylthiohidantoin được nhận biết bằng phương pháp sắc kí. Phương pháp này đã phân tích được nhiều peptit như mioglobin có tới 60 amino axit.

- Phương pháp thủy phân không hoàn toàn bằng enzym aminopeptidaza. Enzym aminopeptidaza xúc tác cho phản ứng thủy phân tạo ra amino axit "đầu N" (xem phần tính chất hóa học của polipeptit).

b) Xác định amino axit "đuôi C"

Phương pháp này dựa trên sự thủy phân peptit nhờ chất xúc tác là enzym cacboxipeptidaza. Đây là loại enzym xúc tác phân cắt chọn lọc liên kết amit của amino axit cuối cùng có nhóm COO^- tự do. *Thí dụ* :



Amino axit thu được đem phân tích bằng phương pháp sắc kí. Amino axit này chính là amino axit "đuôi C". Tuy nhiên, phương pháp này còn để lại hạn chế là enzym cacboxipeptidaza không tách được amino axit "đuôi C" của prolin ra khỏi mạch peptit.

c) Thủy phân từng phần mạch peptit

Để tạo thành các đoạn peptit ngắn, người ta thường dùng các enzym tripsin, chimotripsin và pepsin để xúc tác cho sự phân cắt peptit ở những vị trí xác định. Chẳng hạn, enzym trypsin phân cắt liên kết khi nhóm cacboxyl là của lysin hay arginin, còn

sở là các α -amino axit. Trong thành phần mỗi protein có thể có hàng trăm, thậm chí có hàng ngàn gốc α -amino axit liên kết với nhau bằng liên kết peptit. Người ta đã biết rõ khoảng trên hai mươi loại α -amino axit tham gia trong thành phần phân tử của protein. Với số amino axit đó có thể tạo nên rất nhiều loại protein khác nhau. Đó cũng là cơ sở giải thích tính đa dạng, tinh vi và phức tạp, muôn vẻ muôn màu của các hiện tượng sống trên Trái Đất.

Muốn xác định phân tử khối của protein, người ta thường dùng phương pháp đo áp suất thẩm thấu, phương pháp xác định độ khuếch tán, hoặc phương pháp xác định tốc độ kết tủa của các phân tử protein. Kết quả xác định phân tử khối theo các phương pháp trên thường không luôn luôn trùng nhau. Thí dụ trong bảng sau :

| Tên protein | Phân tử khối | |
|---------------------|-----------------------|----------------------------|
| | Phương pháp thẩm thấu | Phương pháp tốc độ kết tủa |
| Pepsin | 36.000 | 35.500 |
| Anbumin của trứng | 44.000 | 44.000 |
| Hemoglobin | 67.000 | 67.000 |
| Anbumin huyết thanh | 73.000 | 70.000 |
| Insulin | 48.000 | 35.000 |

I. PHÂN LOẠI VÀ CẤU TRÚC CỦA PROTEIN

Để phân loại protein thường dựa vào thành phần hóa học hoặc dựa vào hình dạng phân tử của protein.

1. Phân loại protein

a) Phân loại dựa vào thành phần hóa học

Dựa vào thành phần hóa học có thể phân protein thành hai loại là protein đơn giản và protein phức tạp :

* *Protein đơn giản* là những protein khi thủy phân hoàn toàn chỉ cho hỗn hợp các α -L-amino axit. *Thí dụ* : anbumin có trong lòng trắng trứng, sữa, đậu Hà Lan, còn globulin có trong sữa, lòng đỏ trứng, đậu tương, máu.

* *Protein phức tạp* là những protein khi thủy phân hoàn toàn tạo thành không chỉ hỗn hợp α -L-amino axit mà còn có thành phần phi protein (không chứa amino axit) còn được gọi là nhóm ghép (prosthetic). Tùy theo thành phần phi protein, ta có các protein phức tạp sau :

- Photphoprotein là protein phức tạp được cấu tạo bởi polipeptit và gốc axit photphoric nhờ liên kết este giữa axit photphoric với các nhóm -OH của amino axit.

- Glicoprotein là protein phức tạp được cấu tạo bởi polipeptit và oligosaccarit hoặc polisaccarit nhờ các liên kết O-glicozit hoặc N-glicozit.

- Nucleoprotein gồm deoxiribonucleoprotein (DNP) và ribonucleoprotein (RNP), là những protein phức tạp được cấu tạo bởi polipeptit và deoxiribonucleic hoặc axit ribonucleic.

- Metaloprotein là loại protein phức tạp được cấu tạo bởi polipeptit với một số ion kim loại như Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} nhờ các kiểu liên kết trong hợp chất phức.

b) Phân loại theo hình dạng phân tử protein

- Protein hình cầu là những phân tử có dạng hình cầu, tan trong nước như anbumin, globulin.

- Protein hình sợi là những phân tử có dạng hình sợi, không tan trong nước như keratin của tóc, fibroin của tơ tằm.

2. Cấu trúc của protein

Thành phần của protein gồm trên 20 loại α -amino axit và trong đó có khoảng 10 loại amino axit rất ít gặp. Phân tử khối của protein rất lớn từ hàng nghìn đến hàng chục triệu đvC. Thành phần nguyên tố chủ yếu là C (50 - 52%), H (6,8 - 7,7%), O (23 - 24%), N (15 - 18%), S (0,5 - 2%) cùng với một lượng nhỏ kim loại. P.Henmut Zon (Helmut Zahn, người Đức) lần đầu tiên đã tổng hợp protein, đó là insulin có tính chất gần giống với tính chất của protein. Dựa trên cơ sở đó, Fiser (Fiser) và Hopmaist (Hopmeister) đã đưa ra thuyết chuỗi polipeptit về cấu tạo của protein, thuyết này cho rằng phân tử protein được tạo thành bởi một hoặc vài chuỗi polipeptit. *Thí dụ*, phân tử insulin là hormon tuyến tụy gồm hai chuỗi peptit, chuỗi thứ nhất (A) gồm 21 gốc amino axit, chuỗi thứ hai (B) gồm 30 gốc amino axit kết hợp với nhau bởi hai liên kết disunfua -S-S- (hình XVI.5).

II. THUYẾT VỀ CẤU TRÚC CỦA PROTEIN

Năm 1958, Lindơ Strömläng (Linder Stromlang) và Becnan (Bernal) khi nghiên cứu về cấu trúc của protein đã đưa ra bốn dạng cấu trúc : cấu trúc bậc một, cấu trúc bậc hai, cấu trúc bậc ba và cấu trúc bậc bốn.

1. Cấu trúc bậc một

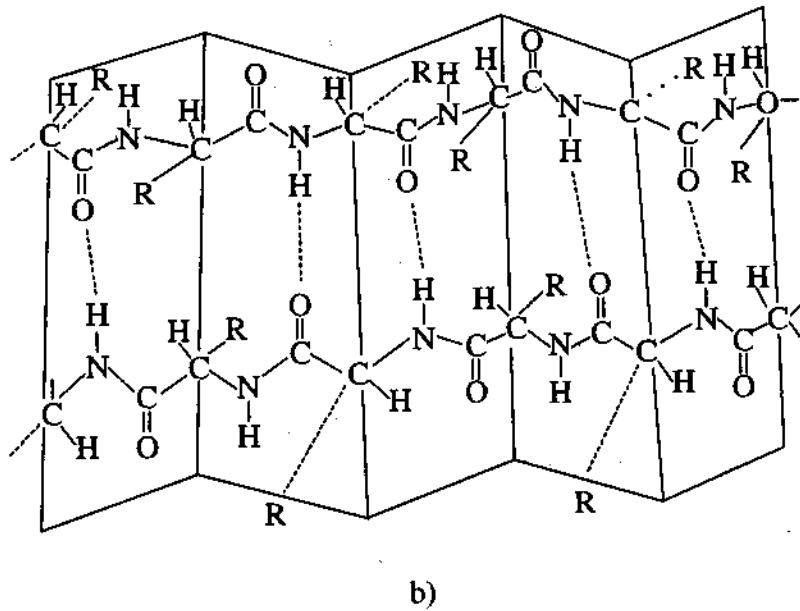
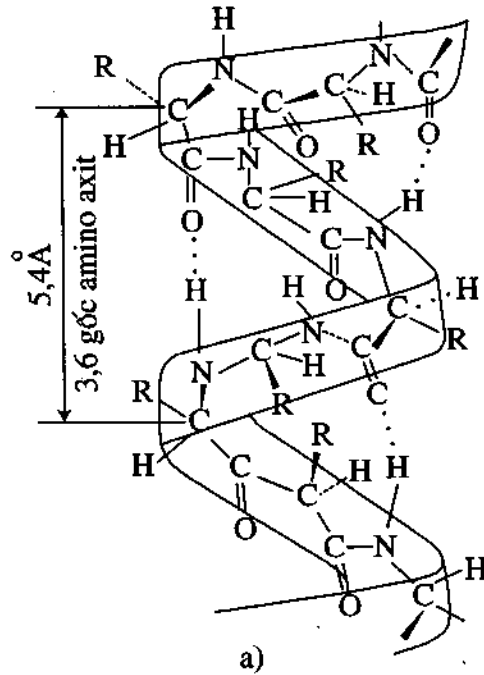
Cấu trúc bậc một là trật tự sắp xếp của các gốc amino axit trong các chuỗi polipeptit. Cấu trúc này được duy trì nhờ các liên kết peptit. Do sự sắp xếp khác nhau nên 21 L- α -amino axit trong thiên nhiên đã tạo ra vô số các phân tử protein có cấu trúc khác nhau. Ngày nay, các nhà khoa học đã thiết lập được cấu trúc bậc một của protein đơn giản như insulin bò. Nó bao gồm 51 gốc amino axit trong phân tử, chia làm hai chuỗi polipeptit (A và B) hai chuỗi này liên kết với nhau nhờ hai liên kết disunfua (hình XVI-5).

2. Cấu trúc bậc hai

Cấu trúc bậc hai là cấu dạng của phân tử protein, trong đó mỗi amino axit chiếm một vị trí không gian xác định trong mạch polipeptit. Pauling và Corây (Corey), năm 1951 đã đưa ra hai loại : cấu dạng xoắn α và cấu dạng gấp β . Cấu trúc bậc hai được duy trì bền vững nhờ sự hình thành liên kết hidro $-N-H \cdots O = C$ giữa các nhóm peptit khác nhau. Ở cấu trúc xoắn α , đoạn mạch polipeptit xoắn lại thành ống hình trụ, gốc R của các amino axit hướng ra phía ngoài ống hình trụ. Mỗi vòng xoắn có khoảng 3,6 gốc amino axit và khoảng cách giữa các vòng khoảng 5,4 Å. Mạch peptit có thể xoắn theo chiều kim đồng hồ (xoắn phải) hoặc ngược chiều kim đồng hồ (xoắn trái).

Cấu trúc xoắn α được duy trì nhờ liên kết hidro giữa nhóm $C=O$ của một nhóm peptit với $N-H$ của nhóm peptit thứ tư sau nó (cách nhau 3 gốc amino axit). Chiều dài các đoạn xoắn α trong phân tử protein thường ngắn hơn 40Å. Một số protein có cấu trúc xoắn α chiếm tỉ lệ lớn (75%) là hemoglobin, mioglobin.

Cấu trúc xoắn α cũng là cấu trúc cơ bản của phân tử protein trong các mô tóc, lông. Khi tóc bị ướt, độ dài sợi tóc tăng lên là do phân tử protein chuyển từ cấu trúc xoắn α sang cấu trúc gấp β . Khi đó xảy ra sự bẻ gãy các liên kết hidro ở trong ống xoắn và chúng được thay thế bằng các liên kết hidro giữa các chuỗi cạnh nhau (Hình XVI-6 (a) và XVI-7).

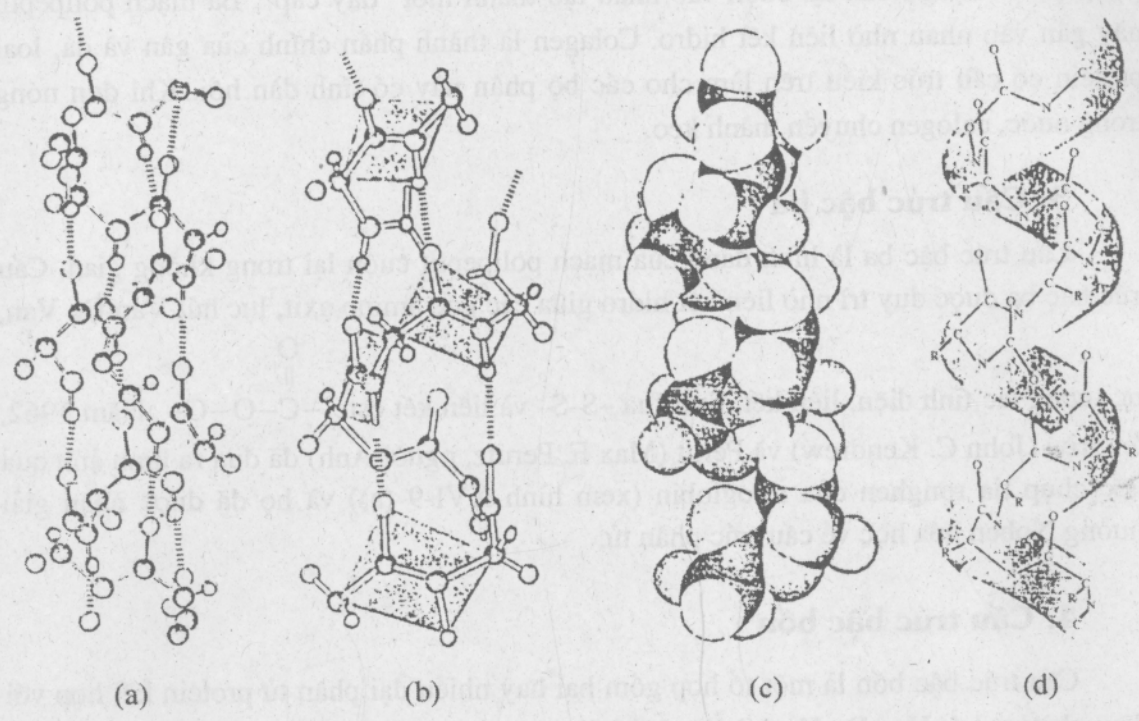


Hình XVI-6. Cấu trúc bậc hai của phân tử protein

a) Cấu trúc xoắn α ; b) Cấu trúc gấp β

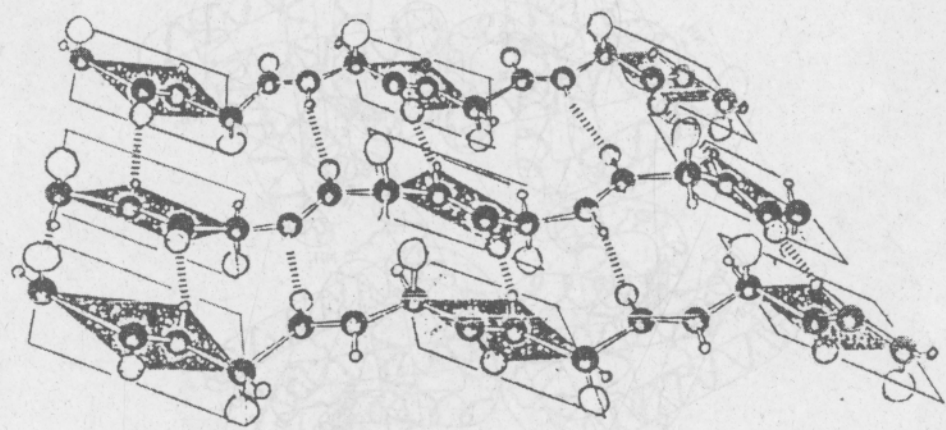
Cấu trúc gấp β là cấu trúc cơ bản của protein trong các mô sừng, móng, xương, lá mía, sợi tơ tằm. Cấu trúc gấp β có các mạch polipeptit đều dài theo đường zig zắc và nằm trên những mặt phẳng gấp. Các mạch polipeptit này sắp xếp cạnh nhau và liên

kết với nhau nhờ liên kết hidro giữa các nhóm peptit của mạch này với nhóm peptit của mạch bên cạnh (xem hình XVI-6 (b) và XVI-8).



Hình XVI-7.

- a) Liên kết hidro làm bền hóa cấu trúc xoắn của peptit
- b) Các mặt phẳng của liên kết peptit trong cấu trúc xoắn α
- c) và d) : Mô hình đặc và thanh nối của cấu trúc xoắn α .



Hình XVI-8. Mô hình cấu trúc gấp β với 3 mạch polipeptit, chúng liên kết với nhau bằng liên kết cầu hidro

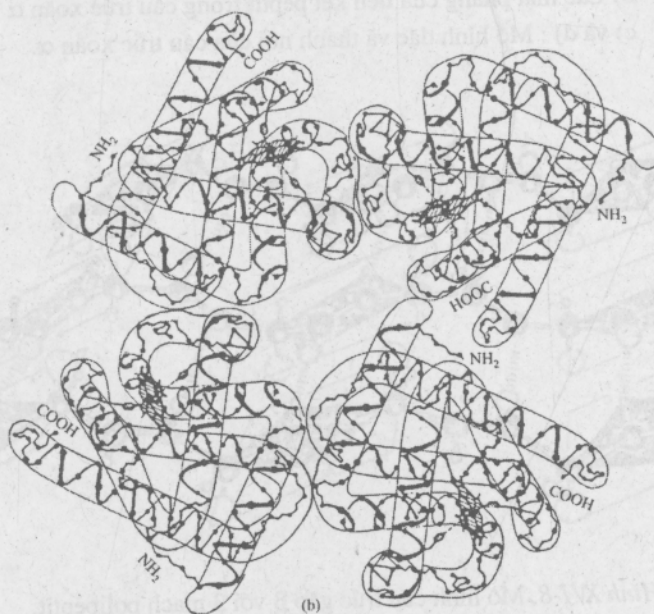
Ngoài hai loại cấu trúc trên, còn có loại cấu trúc kiểu xoắn collagen (có trong phân tử collagen). Cấu trúc này tương tự cấu trúc α , song vòng xoắn rộng hơn và cứ ba mạch polipeptit ở dạng xoắn lại cuộn vào nhau tạo thành một "dây cáp". Ba mạch polipeptit này gắn vào nhau nhờ liên kết hidro. Collagen là thành phần chính của gân và da, loại protein có cấu trúc kiểu trên làm cho các bộ phận này có tính đàn hồi. Khi đun nóng trong nước, collagen chuyển thành keo.

3. Cấu trúc bậc ba

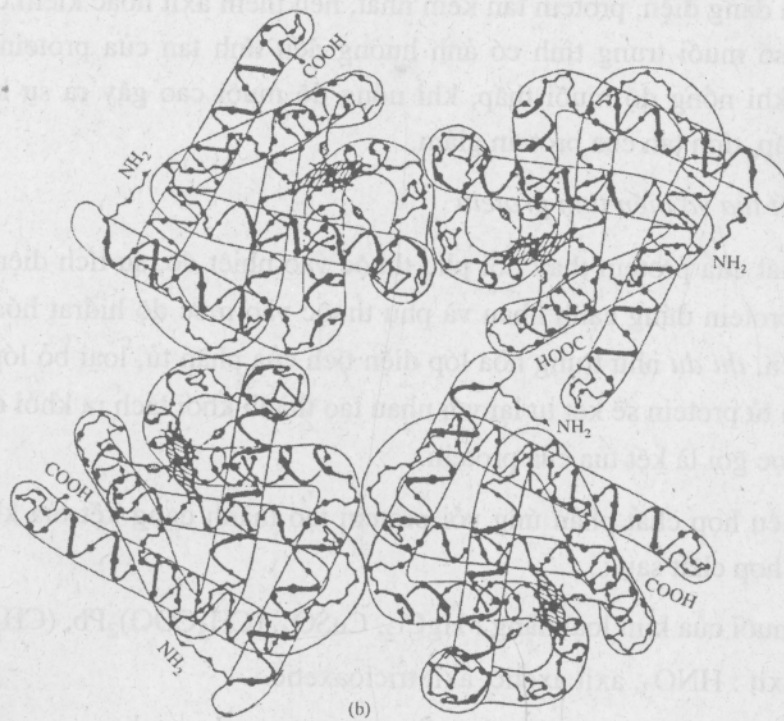
Cấu trúc bậc ba là hình dạng của mạch polipeptit cuộn lại trong không gian. Cấu trúc bậc ba được duy trì nhờ liên kết hidro giữa các gốc amino axit, lực hút Van De Van, lực tương tác tĩnh điện, liên kết disunfua $-S-S-$ và liên kết este $-C(=O)-O-C-$. Năm 1962, Kendriw (John C. Kendrew) và Perut (Max F. Perutz, người Anh) đã đưa ra hình ảnh qua việc chụp tia rơnghen của mioglobin (xem hình XVI-9 (a)) và họ đã được nhận giải thưởng Noben hóa học về cấu trúc phân tử.

4. Cấu trúc bậc bốn

Cấu trúc bậc bốn là một tổ hợp gồm hai hay nhiều đại phân tử protein kết hợp với nhau nhờ lực hút Van De Van và liên kết hidro giữa các nhóm nguyên tử phân bố trên bề mặt các đại phân tử (xem hình XVI-9 (b)).



Hình XVI.9. a) Cấu trúc bậc ba của protein



Hình XVI-9. b) Cấu trúc bậc bốn của protein

Tóm lại, để hiểu rõ bốn bậc cấu trúc của protein ta có thể hình dung như sau : chuỗi polipeptit (có cấu trúc bậc một) được xoắn lại thành ống trụ (cấu trúc bậc hai), ống trụ cuộn tròn lại thành cuộn (cấu trúc bậc ba), bốn cuộn như vậy kết hợp lại với nhau thành một tổ hợp các phân tử protein (cấu trúc bậc bốn).

III. TÍNH CHẤT CỦA PROTEIN

1. Tính chất vật lí

a) Tính tan

Tính tan của protein thay đổi phụ thuộc vào khối lượng phân tử, trật tự kết hợp giữa các phân tử, tương tác giữa chúng và còn phụ thuộc vào dung môi, môi trường, nhiệt độ v.v... Các protein hình sợi như keratin (của móng, tóc, sừng), fibroin của tơ tằm hoàn toàn không tan trong nước. Protein hình cầu của anbumin, globulin của sữa và của máu có thể tan trong nước tạo thành dung dịch keo vì trên bề mặt phân tử có nhiều nhóm nguyên tử phân cực tích điện, các phân tử lưỡng cực của nước bị hấp thụ bởi các nhóm nguyên tử nêu trên, tạo thành màng nước bao quanh phân tử protein gọi là lớp vỏ hydrat

hóa. Tại điểm đẳng điện, protein tan kém nhất, nếu thêm axit hoặc kiềm có thể làm tăng độ tan. Một số muối trung tính có ảnh hưởng đến tính tan của protein. Tính tan của protein tăng khi nồng độ muối thấp, khi nồng độ muối cao gây ra sự kết tủa protein. Ở nhiệt độ thấp, tính tan của protein giảm.

b) Sự kết tủa và biến tính protein

Tính chất của protein thay đổi phụ thuộc vào nhiệt độ, sự tích điện cùng dấu của các phân tử protein đứng cạnh nhau và phụ thuộc vào mức độ hydrat hóa. Khi thay đổi các yếu tố trên, *thí dụ* như trung hòa lớp điện tích của phân tử, loại bỏ lớp vỏ hydrat hóa v.v., các phân tử protein sẽ kết tụ lại với nhau tạo thành khối tách ra khỏi dung dịch, hiện tượng này được gọi là kết tủa của protein.

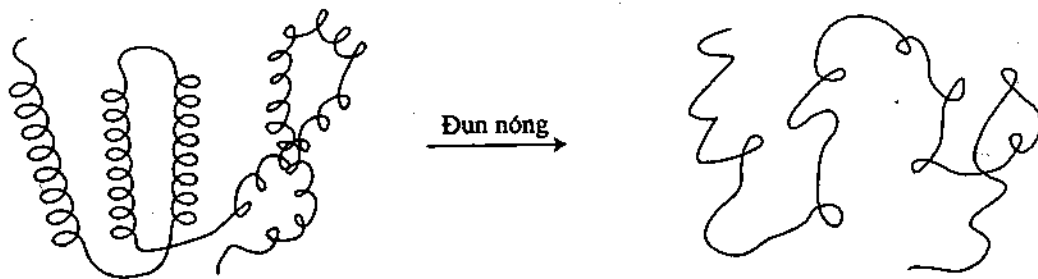
Rất nhiều hợp chất phản ứng với protein tạo thành dạng kết tủa không màu, bao gồm các loại hợp chất sau :

- Các muối của kim loại nặng : HgCl_2 , CuSO_4 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$.
- Các axit : HNO_3 , axit axetic, axit tricloaxetic.
- Các dung môi hữu cơ : ancol etylic, axeton, ancol metylic.

Có hai loại kết tủa : kết tủa thuận nghịch và kết tủa bất thuận nghịch.

Kết tủa thuận nghịch : sau khi protein kết tủa, nếu loại bỏ tác nhân gây ra kết tủa, protein lại tan trong nước tạo thành dung dịch keo như trước và vẫn giữ nguyên các tính chất của chúng. Kết tủa thuận nghịch không làm thay đổi tính chất của protein. *Thí dụ* : Cho dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vào dung dịch lòng trắng trứng sẽ xuất hiện kết tủa bông của globulin. Khi loại bỏ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, kết tủa globulin lại tan trở lại trong nước tạo thành dung dịch keo.

Kết tủa bất thuận nghịch : sau khi protein kết tủa, nếu loại bỏ tác nhân gây kết tủa, protein mất khả năng tạo thành dung dịch keo bền. Kết tủa bất thuận nghịch làm thay đổi tính chất của protein, chẳng hạn globulin tồn tại ở dạng hình cầu, khi đun nóng sẽ thay đổi thành dạng duỗi ra!



5221

Khi đun trứng hoặc sữa thì sau khi đun chúng không thể trở lại dạng đồng thể như ban đầu. Kết tủa bất thuận nghịch protein cũng xảy ra trong trường hợp có mặt muối của các kim loại nặng như Fe, Cu, Hg, Pb... Sự biến tính protein xảy ra trong trường hợp kết tủa bất thuận nghịch, protein bị mất đi nhiều tính chất như khả năng phản ứng, tính tan và hoạt tính sinh học.

Sở dĩ các muối kim loại nặng có thể làm kết tủa protein vì chúng trung hòa điện tích và bóc lớp vỏ hydrat hóa. Các dung môi hữu cơ thường hao nước nên có khả năng phá hủy lớp vỏ hydrat hóa rất mạnh.

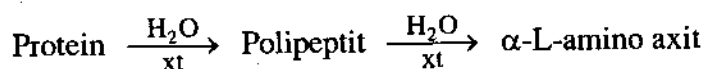
2. Tính chất hóa học

a) Tính chất lưỡng tính

Giống như amino axit và peptit, protein cũng có tính chất lưỡng tính và điểm đẳng điện, vì trong phân tử còn nhiều nhóm cacboxyl và nhóm amino tự do (không tham gia vào sự hình thành liên kết peptit). Điểm đẳng điện của protein nằm trong vùng 4,6 - 6,3.

b) Phản ứng thủy phân

Đun nóng protein trong dung dịch axit hay trong dung dịch kiềm, hoặc nhờ xúc tác enzym, phân tử protein bị phân cắt dần thành các chuỗi polipeptit, thủy phân tiếp tục tạo thành hỗn hợp các α -L-amino axit :



c) Phản ứng định tính và định lượng protein

* Phản ứng định tính :

- *Phản ứng biure* : Protein phản ứng với CuSO_4 trong môi trường kiềm cho dung dịch màu xanh tím. Phản ứng biure giúp nhận ra liên kết peptit.

- *Phản ứng Xantoproteic* : Protein phản ứng với HNO_3 đặc tạo ra kết tủa màu vàng. Thực chất đây là phản ứng nitro hóa nhân thơm có trong protein như phenylalanin, tyrosin, tryptophan.

- *Phản ứng ninhidrin* : Protein tác dụng với dung dịch ninhidrin trong nước cho dung dịch màu xanh. Phản ứng này đặc trưng cho α -amino axit có trong phân tử protein.

* Phản ứng định lượng

Bước đầu cho phản ứng biure, sau đó cho thêm thuốc thử Folin - Xiocanto (hỗn hợp axit photphomolipdic và axit photphovonfamic để tạo ra hợp chất phức màu xanh da trời có bước sóng hấp thụ cực đại ở 750 nm. Dựa vào cường độ màu của dung dịch để tính hàm lượng protein.

IV. MỘT SỐ PROTEIN ĐƠN GIẢN VÀ QUAN TRỌNG

1. Protamin và histon

Cả hai loại này đều là protein đơn giản nhất. Chúng khác các protein khác ở chỗ đều có tính chất kiềm yếu. Tính kiềm này là do trong phân tử của chúng có lysin, arginin và histidin chiếm khoảng 80% trong protamin.

Protamin có rất nhiều trong tinh trùng, trong trứng của cá... Tùy theo nguồn gốc, prolamin có những tên khác nhau, như salnin (từ cá hồi), scombrin (từ cá chày).

Các histon có tính bazơ kém hơn protamin, chúng chỉ chứa 20 - 30% các axit diaminomonocacboxylic. Ngoài arginin, histidin và lysin còn chứa một ít serin, valin... Trong bạch huyết cầu có nhiều histon.

2. Anbumin và globulin

Những protein được nghiên cứu kỹ nhất là anbumin và globulin. Chúng thường được gặp trong tất cả các mô động, thực vật. Muốn tách anbumin và globulin ra khỏi hỗn hợp thường dùng phương pháp kết tủa (dùng muối).

Chẳng hạn, ta thường dùng $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ có nồng độ khác nhau, sau khi thêm amoni sunfat đến bão hòa thì globulin kết tủa, lọc tách lấy globulin rồi thêm $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ đến bão hòa, anbumin sẽ kết tủa.

Globulin chứa 3,5% glyxin còn anbumin chứa glyxin ít hơn nhiều.

3. Glutelin và prolamin (protein thực vật)

Trong các protein có nguồn gốc thực vật, thì glutelin là quan trọng nhất, thường gặp trong các hạt ngũ cốc cùng với prolamin. Prolamin có trong hạt đậu xanh, là thành phần chính của gluten. Glutelin và prolamin tan được trong cồn 60 - 70°.

4. Các scleroprotein (protein của các mô chống đỡ)

Các protein của các mô chống đỡ : mô xương, sụn, gân, tóc, lông, mỡ... có tên chung là proteinoit, đó là các chất giống protein đơn giản song chúng có vai trò rất quan trọng. Đặc điểm rõ rệt nhất là chúng không tan trong nước, trong các dung dịch muối, trong các axit và bazơ loãng. Các proteinoit không bị phân hủy bởi các dịch tiêu hóa. Chất tiêu biểu quan trọng của các proteinoit là collagen, có trong thành phần của các mô liên kết, còn protein của gân có tên là elastin. Loại protein này chịu tác dụng của dịch dạ dày hơn là collagen. Các keratin đều là protein của tóc, sừng, móng tay, da ngoài và lông. Trong keratin có nhiều xystin. Fibroin là protein của tơ tằm, của tơ nhện...

§4. NUCLEOPROTEIT VÀ CROMOPROTEIT

Trong số các protein phức tạp có nucleoproteit và cromoproteit là những chất quan trọng trong cơ thể sinh vật.

I. NUCLEOPROTEIT VÀ CẤU TẠO HÓA HỌC CỦA CHÚNG

Nucleoproteit có một tầm quan trọng rất lớn, vì nó là thành phần căn bản của một phần rất quan trọng của tế bào là nhân. Chính vì thế, các nucleoproteit đều có thể chiết được từ các mô, các chất nhiều nhân, nhất là các mô tuyến : hung tuyến và tì tạng, từ tinh trùng và các hồng huyết cầu của chim...

Các nucleoproteit đều được cấu tạo bởi các protein đơn giản như prolamin, histon... và các nhóm phi protein là axit nucleic.

1. Axit nucleic

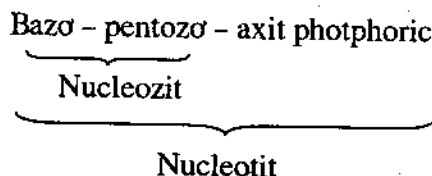
Axit nucleic là polime sinh học do nhiều đơn vị nucleotit kết hợp với nhau (còn gọi là polinucleotit) nhờ các liên kết photphodiester. Axit nucleic là thành phần quan trọng nhất của nhân tế bào. Tên axit nucleic có nguồn gốc từ tiếng La Tinh : "nucleus" có nghĩa là nhân. Các axit nucleic tồn tại dưới dạng kết hợp với protein và dạng kết hợp đó có tên là nucleoprotein hay nucleoproteit.

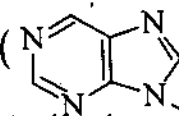
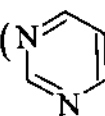
a) Thành phần cấu tạo

Axit nucleic chứa các nguyên tố C, H, O, N, P. Phân tử khối của axit nucleic rất lớn, khoảng 2.000.000 đến 10.000.000 đvC. Axit nucleic được cấu thành bởi các monome là nucleotit. Một nucleotit bao gồm ba thành phần chính :

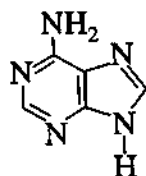
- Gốc bazơ nitơ (dẫn xuất của dị vòng purin hoặc dị vòng pirimidin).
- Gốc pentozơ (ribozơ hoặc đeoxyribozơ).
- Gốc axit photphoric.

Ba thành phần này kết hợp với nhau theo tỉ lệ 1 : 1 : 1

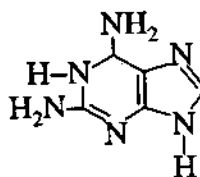


*Bazơ nitơ : gồm các dẫn xuất của purin () và pirimidin ().

Dẫn xuất dị vòng của purin là adenin và guanin có cấu trúc sau H

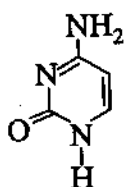


Adenin

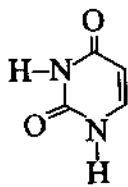


Guanin

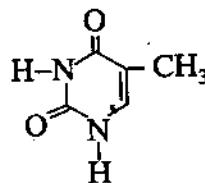
- Dẫn xuất của pirimidin : Ba dẫn xuất thường gặp là xitozin, uraxin và timin



Xitozin



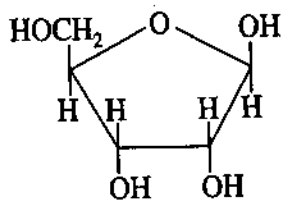
Uraxin



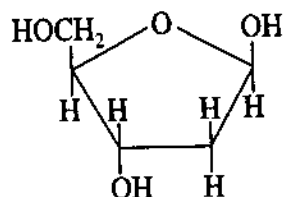
Timin

* Gốc pentozơ

Hai pentozơ có mặt trong thành phần cấu tạo của axit nucleic là β -D-ribofuranozơ và β -D-2-deoxyribofuranozơ



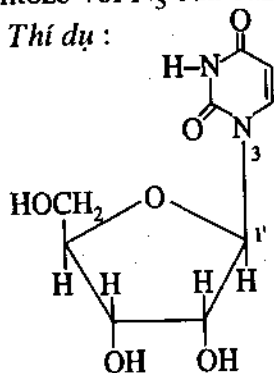
β -D-Ribofuranozơ



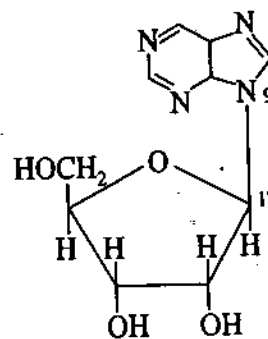
β -D-2-Deoxyribofuranozơ

* Nucleozit

Nucleozit được tạo thành từ gốc bazơ nitơ và gốc pentozơ nhờ liên kết N-glicozit giữa C_1' của pentozơ với N_3 của bazơ là dẫn xuất của pirimidin hoặc N_9 của bazơ là dẫn xuất của purin. *Thí dụ :*



Uridin

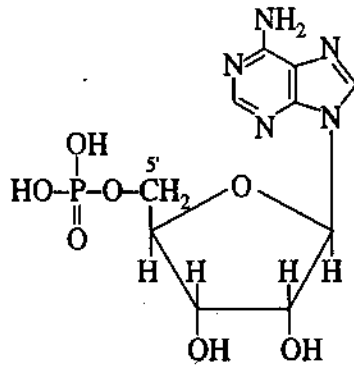


Adenozin

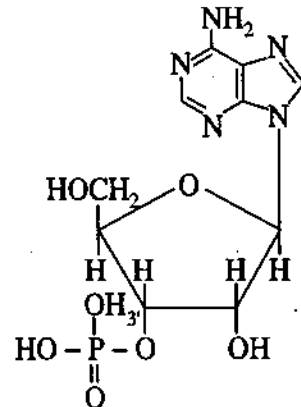
Tên của các nucleozit chứa bazơ là dẫn xuất của pirimidin đều có hậu tố "-idin", còn tên của nucleozit chứa bazơ là dẫn xuất của purin đều có hậu tố "-ozin".

*** Nucleotit**

Nucleotit còn được gọi là nucleozit monophotphat, chúng được cấu tạo bởi một gốc nucleozit và một gốc axit photphoric nhờ liên kết este tạo giữa H_3PO_4 với nhóm $-OH$ ở C_5' hoặc C_3' của pentozơ.

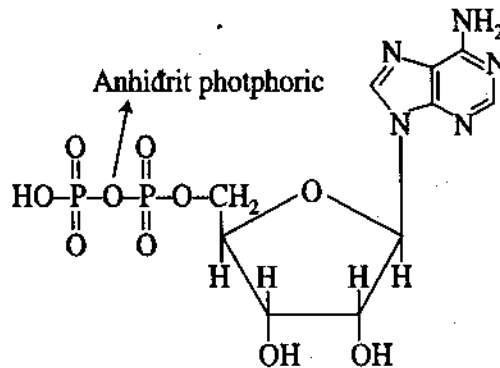


Adenosin-5'-monophotphat (AMP)
Viết tắt : Ando-5'-P (5' AMP)



Adenosin-3'-monophotphat
Viết tắt : Ando-3'-P (3'AMP)

Trong phân tử nucleozit monophotphat có thể gắn thêm một hoặc hai gốc axit photphoric để tạo thành nucleozit diphotphat (NDP) hoặc nucleozit triphotphat (NTP).

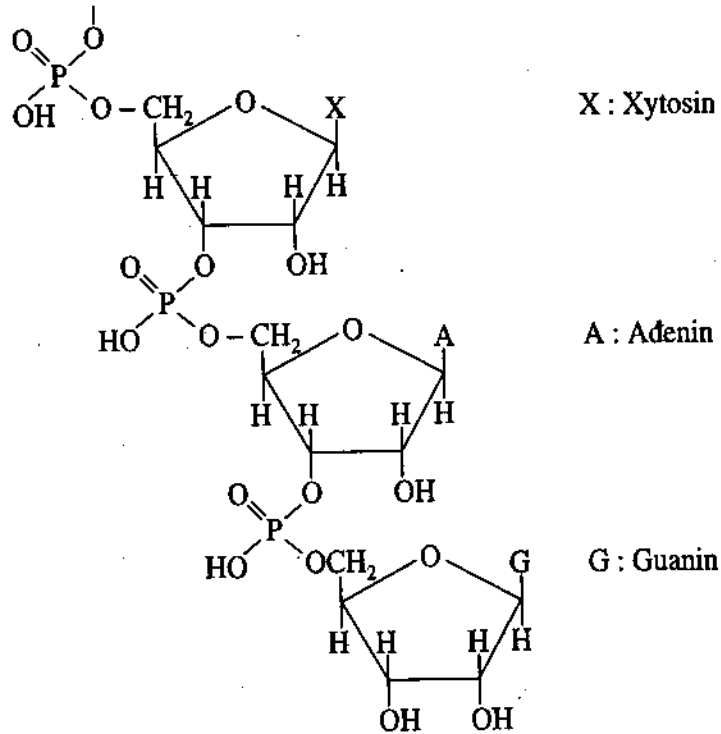


Adenosin-5'-diphotphat
(5' ADP)

b) Cấu trúc của axit nucleic

Nhiều đơn vị nucleotit kết hợp với nhau nhờ liên kết photphodieste tạo nên axit nucleic. Liên kết este được tạo thành từ nhóm $-OH$ của gốc photphat của một đơn vị

nucleotit với nhóm $-OH$ của gốc pentozơ của đơn vị nucleotit kế tiếp. Dưới đây là công thức cấu tạo của một đoạn mạch chuỗi polinucleotit



Ta có thể phân biệt hai loại axit nucleic :

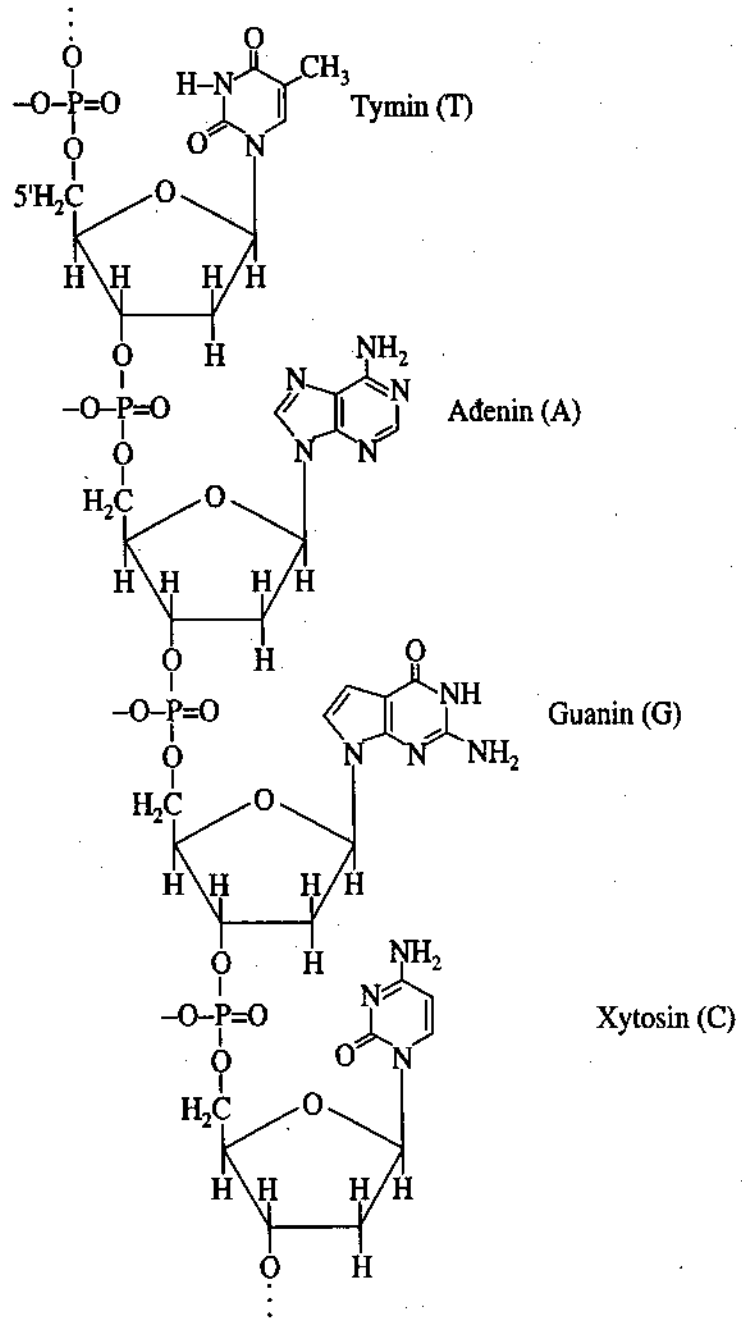
Axit deoxiribonucleic (ADN) và axit ribonucleic (ARN). Hai loại này khác nhau về thành phần pentozơ trong phân tử, ADN không có bazơ dị vòng uraxil còn ARN không có dị vòng timin.

*) Axit deoxiribonucleic (ADN) :

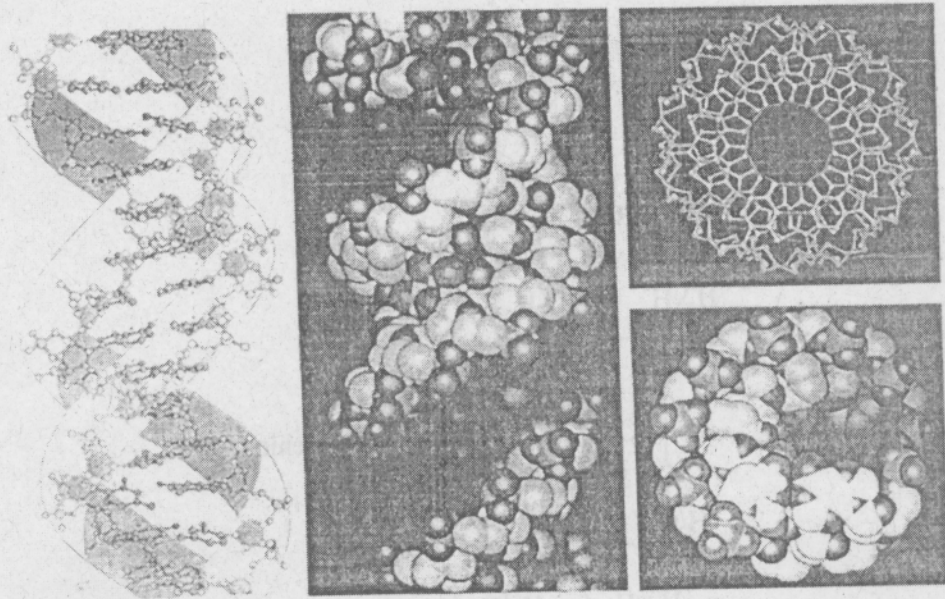
Axit deoxiribonucleic là polideoxiribonucleozit monophotphat, phân tử khối đạt tới hàng chục triệu đvC (xem hình XVI-10 và XVI-11). Phân tử ADN gồm hai chuỗi polinucleotit có cực trái ngược nhau xoắn song song xung quanh 1 trục chung (hình XVI-11). Các gốc bazơ nitơ quay vào phía trong của xoắn, các gốc deoxiribozơ và các gốc photphat quay ra phía ngoài, hai chuỗi polinucleotit đối diện nhau nhờ liên kết hidro giữa các cặp bazơ nitơ.

Đường kính của vòng xoắn khoảng 20Å, chiều cao của mỗi vòng xoắn là ≈ 34 Å, mỗi vòng xoắn của một chuỗi gồm 10 nucleotit.

ADN có vai trò quan trọng là chuyển giao các đặc tính di truyền giữa các thế hệ.



Hình XVI-10. Cấu trúc tetranucleotit của phân tử ADN (chuỗi đơn)



(a) Nhìn từ phía bên

(b) Nhìn từ trên xuống theo trục xoắn

Hình XVI-11 (a, b). Mô hình trong không gian (dạng quả cầu và thanh nối) của cấu trúc ADN

***) Axit ribonucleic (ARN)**

Axit ribonucleic là poliribonucleotit, thành phần cấu tạo bao gồm :

+ Pentozơ là ribozơ.

+ Các bazơ nitơ là adenin (A), xitozin (X), guanin (G) và uraxin (U), không có timin (T).

+ Phân tử ARN chỉ có một chuỗi (khác với ADN là hai chuỗi) nhưng cũng có các vùng có cấu trúc xoắn kép. Trong các vùng xoắn này, các bazơ nitơ cũng sắp xếp cặp đôi giữa A và U, G và X nhờ liên kết hiđro. Vai trò của ARN là truyền những thông tin chứa trong ADN đến tế bào chất.

ARN có ba loại :

+ ARN khuôn : có chức năng làm khuôn tổng hợp protein (kí hiệu là mARN)

+ ARN riboxom : giữ vai trò cấu trúc trong quá trình tổng hợp protein (kí hiệu là rARN).

+ ARN vận chuyển : có vai trò vận chuyển các amino axit đã được hoạt hóa đến riboxom để tổng hợp protein (kí hiệu là tARN).

II. CROMOPROTEIT

Các cromoproteit là những proteit phức tạp được tạo bởi những proteit đơn giản.

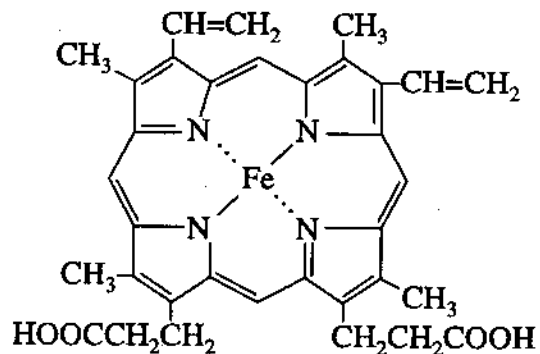
Nhóm cromoproteit quan trọng nhất là các proteit phức tạp có nhóm phụ là pyrol, thuộc loại này có các hợp chất của clorophin giữ vai trò quan trọng trong việc đồng hóa khí CO₂ của cây xanh, hemoglobin của người và động vật làm nhiệm vụ chuyển O₂ và CO₂ trong máu...

1. Cấu tạo hóa học của hemoglobin

Hemoglobin cấu tạo nên hồng huyết cầu nên giữ một vai trò quan trọng trong quá trình hô hấp : đó là quá trình chuyển khí từ phổi đến các mô và ngược lại.

Hemoglobin bao gồm nhóm protein là globin và nhóm phi protein là heme. Heme chính là một hợp chất mà trong phân tử có một nguyên tử sắt hóa trị II và 4 vòng pyrol nối với nhau bằng những nhóm metylen (-CH=). Các phân tử heme có phần cốt là porphin. Cấu tạo của phân tử heme được trình bày trên hình XVI-12.

Trong phân tử hemoglobin có 4 phân tử heme. Hemoglobin cũng như mioglobin đều có nhân là heme. Cả hai loại này đều có chức năng vận chuyển oxi, song mioglobin có trong bắp thịt, còn hemoglobin có trong máu. Heme là tiền tố của hemoglobin và mioglobin.



Hình XVI-12. Cấu trúc của phân tử hemin

§5. SƠ LƯỢC VỀ SỰ CHUYỂN HÓA PROTEIN TRONG CƠ THỂ

I. GIÁ TRỊ CỦA PROTEIN TRONG DINH DƯỠNG

Protein vào trong cơ thể người và động vật từ các nguồn thức ăn khác nhau, và thành phần protein trong các loại thức ăn cũng khác nhau (xem bảng XVI-6). Số liệu trên bảng XVI-6 cho thấy nhộng tằm có hàm lượng protein lớn (23%).

Bảng XVI-6. Thành phần protein trong một số thức ăn

| <i>Loại thức ăn</i> | <i>Thành phần protein (%)</i> | <i>Loại thức ăn</i> | <i>Thành phần protein (%)</i> |
|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| Thịt | 18 – 22 | Khoai tây | 1,5 – 2 |
| Cá | 17 – 20 | Củ cải | 1,1 – 1,6 |
| Trứng | 13 | Cà rốt | 1,6 |
| Tôm | 20 | Táo | 0,3 |
| Nhộng tằm | 23 | Lê | 1,1 |
| Gạo | 8 | Ngô đỏ | 8,5 |
| Đậu xanh | 35 | Bột khoai lang | 6,1 |
| Đậu nành | 38 | Bột sắn | 1,84 |

II. SỰ TIÊU HÓA PROTEIN

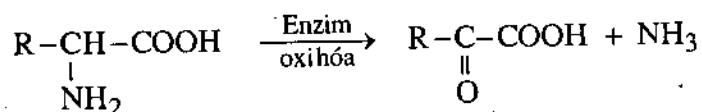
Ở dạ dày nhờ có môi trường axit HCl và enzym pepsin, protein của thức ăn bị thủy phân thành hỗn hợp polipeptit, pH thích hợp nhất cho pepsin là 1,5 – 2,5. Một số protein đơn giản dễ bị thủy phân bởi enzym pepsin như miozin, miogen, anbumin, globulin và một số protein của mô nâng đỡ. Một số khác không chịu tác dụng của enzym pepsin như keratin của tóc, lông.

Ở ruột, nhờ các enzym pepsin, chimotryps, cacboxipeptidaza, aminopeptidaza xúc tác cho quá trình thủy phân polipeptit thành hỗn hợp các α – amino axit. Các amino axit được hấp thụ qua thành ruột, theo máu về gan, đi tới các mô và tế bào. Một phần α -amino axit dùng để tái tổng hợp protein cho cơ thể, phần khác được phân giải để cung cấp năng lượng cho các hoạt động của cơ thể.

III. SỰ PHÂN HỦY VÀ TÁI TẠO AMINO AXIT

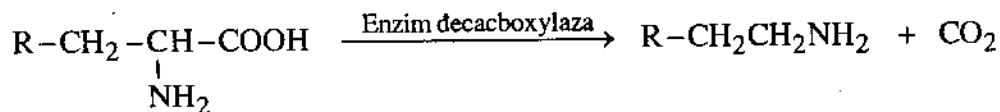
1. Phản ứng loại nhóm amino

Những amino axit không được sử dụng để tổng hợp lại protein sẽ bị biến thành những sản phẩm khác dưới tác dụng của enzym đặc biệt tạo thành α – xetoaxit và amoniac :

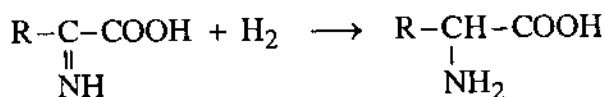


2. Phản ứng loại nhóm cacboxyl

Quá trình loại nhóm cacboxyl được tiến hành dưới tác dụng của men decacboxylaza :



Bên cạnh quá trình phân giải các amino axit còn có quá trình tổng hợp lại amino axit từ các chất khác. *Thí dụ*, sự tổng hợp amino axit từ xetoaxit và NH_3 tiến hành theo hai giai đoạn :



IV. NHỮNG SẢN PHẨM CUỐI CÙNG CỦA SỰ PHÂN HỦY AMINO AXIT

Những amino axit không tham gia quá trình tổng hợp protein sẽ bị phân hủy đến sản phẩm cuối cùng là amoniac, ure, khí CO_2 và hơi nước.

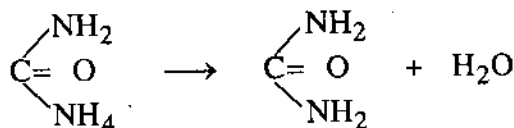
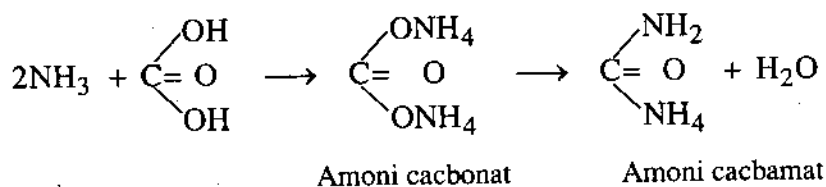
1. Sự tạo thành amoniac

Lượng NH_3 được tạo thành chủ yếu là do quá trình loại nhóm amino của amino axit. Quá trình đó luôn luôn diễn ra ở các mô, nhưng nồng độ NH_3 trong máu vẫn rất ít. Một phần nhỏ NH_3 dùng để trung hòa các axit, tạo thành dạng amoni.

2. Sự tạo thành ure

Ở đa số động vật có xương sống, lượng nitơ thải ra chủ yếu ở dạng ure.

Theo Nenski, ure được tổng hợp trong cơ thể động vật từ axit cacbonic và nước theo sơ đồ :

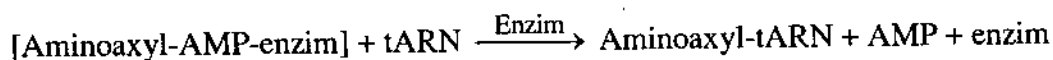


V. SINH TỔNG HỢP PROTEIN

Một phân amino axit mà cơ thể hấp thụ được dùng để tái tổng hợp protein. Quá trình này diễn ra chủ yếu trong ribosom qua 4 giai đoạn, nhưng chúng xảy ra rất nhanh chóng.

1. Hoạt hoá amino axit

Nhờ vai trò xúc tác của enzym, amino axit kết hợp với adenosin monophosphat (AMP) để tạo ra aminoaxyl - AMP-enzim, sau đó enzym mới tạo ra tương tác với tARN sẽ thu được aminoaxyl-tARN (tARN là ARN vận chuyển : vận chuyển các amino axit đã được hoạt hóa đến ribosom để tổng hợp protein) :



2. Giai đoạn khởi đầu tổng hợp polipeptit

Nhờ có ARN khuôn (mARN) bắt đầu xảy ra phản ứng tổng hợp phức hợp đầu tiên của polipeptit từ amino axit đã được hoạt hóa.

3. Giai đoạn kéo dài chuỗi polipeptit

Nhờ ARN khuôn và các yếu tố khác, phân tử amino axit thứ hai được hoạt hóa tiếp tục gắn vào “phức hợp” đầu tiên. Quá trình này được lặp đi lặp lại với phân tử amino axit tiếp theo.

4. Giai đoạn kết thúc tổng hợp protein

Giai đoạn phát triển mạch kết thúc, tiếp theo đó là chuỗi polipeptit vừa được tạo thành và cả tARN đều tách ra khỏi ribosom.

§6. ENZIM VÀ COENZIM

I. ENZIM

1. Khái niệm

Enzim tức là men có vai trò xúc tác quan trọng trong tất cả các quá trình trong cơ thể sống. Có thể nói rằng nếu thiếu enzym, sự sống của động, thực vật không thể tồn tại.

II. COENZIM

1. Khái niệm

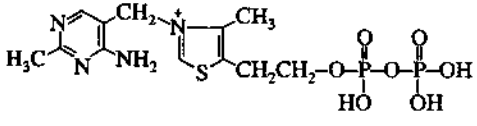
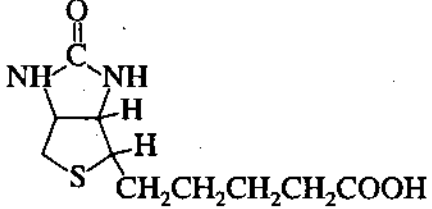
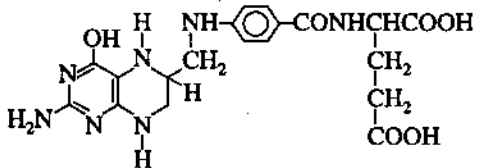
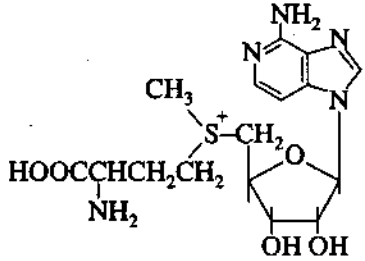
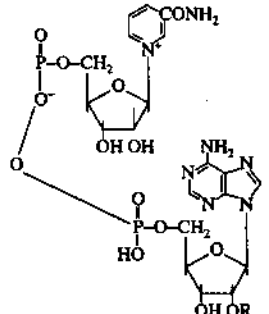
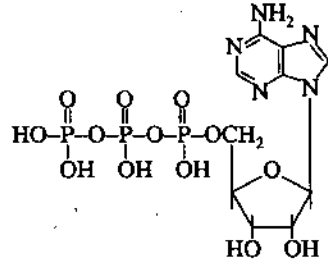
Coenzim là những hợp chất phi protein đóng vai trò phối hợp cần thiết (bắt buộc) với enzym để xúc tác cho các phản ứng sinh học. Khác với enzym (apoenzim), coenzim có phân tử khối tương đối thấp và chịu được nhiệt độ, chúng ít nhiều có thể dễ dàng tách khỏi apoenzim bằng nhiều cách khác nhau. Đôi khi dùng thuật ngữ coenzim người ta có ngụ ý chỉ tất cả những chất có phân tử khối thấp mà sự có mặt của chúng là cần thiết đối với hoạt động xúc tác của một enzym nào đó. Trong trường hợp này cần xếp cả những ion kim loại vào các coenzim, như Mg^{2+} và những ion khác.

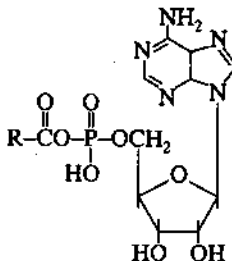
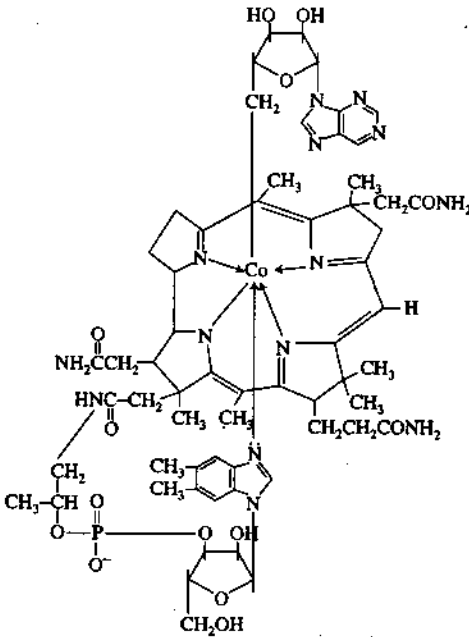
2. Cấu tạo của một số coenzim

Hiện nay, người ta đã biết hàng chục chất hữu cơ thực hiện những chức năng coenzim. Dưới đây là những coenzim điển hình (bảng XVI-7).

Bảng XVI-7. Cấu tạo của một số coenzim

| TT | Tên | Dạng cấu trúc | Loại biến đổi do coenzim xúc tác |
|----|---------------------------|---------------|---|
| 1 | D-Glucosơ-1,6-diphotphat | | Vận chuyển các nhóm photphat |
| 2 | D-Mannosơ-1,6-diphotphat | | Vận chuyển các nhóm photphat |
| 3 | Axit lipoic | | Oxi hóa - khử |
| 4 | Piridoxal photphat (PALF) | | Những biến đổi khác nhau của amino axit |

| TT | Tên | Dạng cấu trúc | Loại biến đổi do coenzim xúc tác |
|----|--|---|---|
| 5 | Thiaminopyro photphat (TPP) |  | Những phản ứng tổng hợp và phân li andol, những biến đổi của axit α -xetonic |
| 6 | Biotin |  | Các phản ứng cacboxyl hóa |
| 7 | Axit tetrahydro folic |  | Các phản ứng vận chuyển và oxi hóa - khử |
| 8 | S-adenozinmethionin |  | Vận chuyển nhóm methyl |
| 9 | Những coenzim nicotinamit (NAD và NADF) ở đây R = H R = PO ₃ H ₂ |  | Những biến đổi oxi hóa - khử |
| 10 | Adenozin triphotphat (ATP) |  | vận chuyển những gốc photphat, pyrophotphat và những gốc axit khác |

| TT | Tên | Dạng cấu trúc | Loại biến đổi do coenzim xúc tác |
|----|---|---|--|
| 11 | Axyladenilat R-CO- là gốc axyl của amino axit |  | Hoạt hóa và vận chuyển những gốc axyl |
| 12 | Những coenzim-cobamit |  | Những phản ứng đồng phân hóa và một số biến đổi khác |

Câu hỏi và ôn tập

1. Viết công thức cấu tạo của các amino axit (chỉ các amino axit có nhóm - NH₂ trong phân tử) có công thức phân tử C₄H₉O₂N. Trong số các amino axit trên, những amino axit nào đó đồng phân quang học? Viết công thức chiếu Fischer và gọi tên theo danh pháp R - S.
2. Viết phương trình phản ứng tổng hợp axit α - aminopropionic từ :
 - a) Axit propionic
 - b) Axetilen.

3. Làm thế nào để tách lysin ($pH_1 = 7,59$) ra khỏi glyxin ($pH_1 = 5,97$) bằng phương pháp điện di.
4. Có bao nhiêu tripeptit được tạo ra từ glyxin, alanin và phenylalanin? Viết công thức cấu tạo và gọi tên các tripeptit tạo ra.
5. Có 5 ống nghiệm mất nhãn, mỗi ống chứa một trong 5 dung dịch sau:
- a) Axeton
 - b) CH_3NH_2
 - c) Glucozơ
 - d) Lòng trắng trứng
 - e) Alanin
- Bằng phương pháp hóa học hãy nhận ra từng dung dịch.
6. Amino axit nào có thể tạo cầu nối disulfua giữa hai mạch peptit? Cho thí dụ minh họa.
7. Một octapeptit gồm Asp, Gly₂, Leu, phe, Pro₂, Val. Phân tích theo phương pháp Edman thấy glyxin là amino axit "đầu N" và dùng enzym cacboxipeptidaza phân cắt, thu được amino axit "đuôi C" là leuxin. Khi thủy phân từng phần thu được các peptit sau: Val – Pro – leu; Gly – Gly – Asp – Phe – Pro, Phe – Pro – Val, Gly – Gly – Asp và Pro – leu. Hãy đề nghị cấu trúc của octapeptit ban đầu.

Chương XVII

HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ (POLIME)

§1. NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ SỞ CỦA HOÁ HỌC CÁC HỢP CHẤT POLIME

I. MỘT SỐ KHÁI NIỆM MỞ ĐẦU

Khái niệm *hợp chất cao phân tử* có ý nghĩa rộng, bao gồm các loại chất tự nhiên và tổng hợp có khối lượng phân tử cao (từ 5000 đvC trở lên, có khi tới hàng triệu đvC), cấu tạo từ những đơn vị mắt xích cơ sở (phân tử nhỏ) lặp đi lặp lại nhiều lần. Còn khái niệm *polime* thường mang ý nghĩa chỉ những chất cao phân tử tổng hợp từ những đơn vị phân tử nhỏ (*monome*). Hiện danh từ polime cũng được chỉ chung cho các hợp chất có khối lượng phân tử cao.

Oligome là những chất đồng đẳng của polime nhưng có khối lượng phân tử thấp hơn polime.

Mỗi đơn vị mắt xích của polime có thể tương đương hoặc gần tương đương với monome. *Thí dụ*, chất polime poli(vinyl clorua) $-(CH_2-CHCl)_n-$, mỗi đơn vị mắt xích $-CH_2-CHCl-$ tương đương với monome vinyl clorua $CH_2=CHCl$.

Hệ số n trong công thức của polime xác định số lượng đơn vị mắt xích trong mỗi phân tử polime gọi là *hệ số polime hoá* hay *độ polime hoá*.

Tích số của khối lượng một đơn vị mắt xích trong phân tử polime với độ polime hoá là khối lượng phân tử của polime. Độ polime hoá càng lớn, polime có khối lượng phân tử càng cao.

Tuy nhiên, vì số lượng các monome trong phân tử polime thay đổi nên mỗi mẫu của một polime thường bao gồm hỗn hợp các phân tử đồng đẳng của polime có khối lượng phân tử khác nhau. Do đó, khối lượng phân tử của một hợp chất polime không phải là một hằng số xác định mà chỉ là một đại lượng thống kê trung bình.

$$\bar{M} = nm$$

Trong đó, \bar{M} là khối lượng phân tử trung bình của polime,
 n là độ polime hoá,
 m là khối lượng của mắt xích cơ sở.

Để xác định \bar{M} có nhiều phương pháp, một trong những phương pháp quan trọng là dựa trên sự nghiên cứu các dung dịch polime loãng bằng cách đo áp suất thẩm thấu và dựa trên sự áp dụng định luật Van Hop (J.H. Van t Hoff) :

$$P = \frac{RT}{\bar{M}}C$$

Trong đó, P là áp suất thẩm thấu

R : hằng số khí

T : nhiệt độ tuyệt đối

\bar{M} : khối lượng phân tử trung bình của polime hoà tan

C : nồng độ của polime hoà tan (tính bằng g/cm^3).

Phương pháp quan trọng khác xác định \bar{M} của polime là dùng phép đo độ nhớt, vì độ nhớt của dung dịch polime phụ thuộc vào khối lượng phân tử của polime hoà tan.

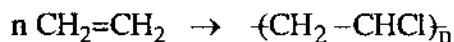
II. CÁCH PHÂN LOẠI VÀ GỌI TÊN CÁC HỢP CHẤT POLIME

1. Xuất phát từ nguồn gốc, có thể phân chia các hợp chất polime thành : Polime thiên nhiên, lấy từ các vật liệu có trong thiên nhiên như cao su thiên nhiên, tinh bột, xenlulozơ, protein... ; Polime tổng hợp, do con người tổng hợp từ các monome, *thí dụ* polietilen, polistiren... và polime bán tổng hợp (polime nhân tạo) được tổng hợp bằng cách biến tính hoá học các polime thiên nhiên như tơ visco, tơ xenlulozơ axetat ; ...

2. Xuất phát từ sự điều chế các polime, có thể chia các polime thành ba nhóm chính :

a) Loại polime được điều chế bằng phản ứng trùng hợp

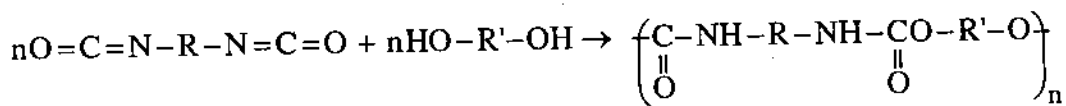
Thí dụ polietilen, được điều chế bằng phản ứng trùng hợp monome etilen :



Polime thuộc loại này có thành phần giống như monome.

b) Loại polime được điều chế bằng phản ứng trùng cộng hợp

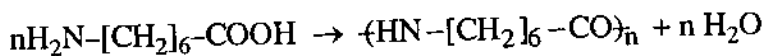
Thí dụ poliuretan, được điều chế bằng phản ứng trùng cộng hợp :



Polime thuộc loại này cũng có thành phần như các monome.

c) Loại polime được điều chế bằng phản ứng trùng ngưng

Thí dụ nylon-7, được điều chế bằng phản ứng trùng ngưng axit ω -aminoenantoic :



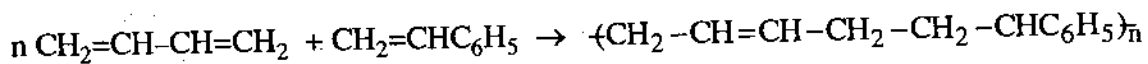
Polime thuộc loại này có thành phần khác với thành phần của monome, vì phản ứng trùng ngưng còn tạo thành những phân tử đơn giản như H_2O , ...

3. Xuất phát từ số loại monome tạo nên polime, có thể phân polime thành hai loại :

a) *Homopolime*, được tổng hợp chỉ từ một loại monome.

Như : polietilen $\{\text{CH}_2-\text{CHCl}\}_n$, polistiren $\{\text{CHC}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\}_n$, ...

b) *Copolime*, được tổng hợp từ hai hay nhiều loại monome. Như : cao su buna-S, là sản phẩm trùng hợp có xúc tác của buta-1,3-đien và stiren :



4. Dựa vào cấu trúc của mạch chính, các polime được chia thành ba loại :

a) *Polime đồng mạch*

Mạch chính chỉ gồm một loại nguyên tử, chẳng hạn chỉ từ nguyên tử C, ta có loại polime mạch cacbon

$$\begin{array}{c} | \quad | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\dots \\ | \quad | \quad | \end{array}$$

Các nguyên tử C của mạch chính có thể liên kết với H hoặc với các nguyên tử hay nhóm nguyên tử bất kì.

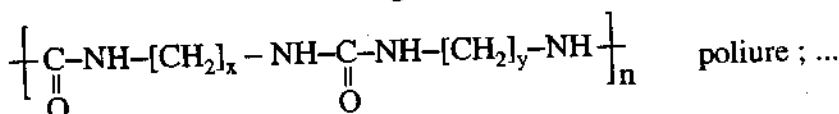
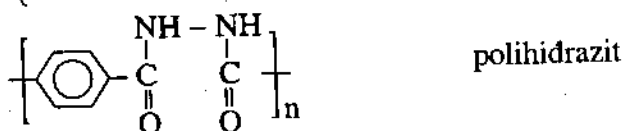
Tên gọi của polime mạch cacbon lấy từ tên gọi của monome ban đầu dùng để tổng hợp và trở thành mắt xích cơ sở trong phân tử polime, cộng thêm tiếp đầu ngữ poli-.
Thí dụ : polime từ etilen gọi là polietilen, từ stiren gọi là polistiren, ...

Nếu các mắt xích có nhóm thế hoặc có hai loại mắt xích khác nhau (copolime) thì tên các monome phải để trong ngoặc sau chữ poli. Thí dụ : poli(vinyl clorua).

b) Polime dị mạch

Là loại polime mà phân tử có mạch chính được cấu tạo bởi hai hay nhiều loại nguyên tử khác nhau, chẳng hạn cacbon và oxi, cacbon và nitơ, cacbon và lưu huỳnh, cacbon và oxi, nitơ,...

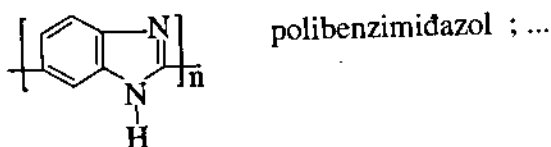
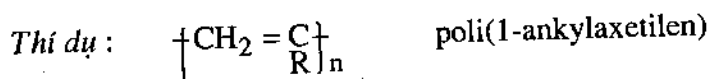
Tên của polime dị mạch thường được gọi theo tên thông dụng hay lấy tên của loại hợp chất mắt xích cơ sở, cộng thêm tiếp đầu ngữ poli-.



b) Polime có hệ thống liên kết liên hợp

Loại polime này chứa một hệ thống liên tục các liên kết liên hợp dọc theo toàn mạch phân tử, hoặc trên những đoạn khá lớn của mạch polime.

Tên gọi các polime có hệ thống liên kết liên hợp cũng bắt nguồn từ tên monome hoặc có tên riêng thông dụng.



Ngoài ra, dựa vào tính chất cơ lí hay công dụng của các polime, còn có thể chia chúng thành ba loại : chất dẻo nhựa, tơ sợi và chất đàn hồi.

III. CẤU TRÚC CỦA CÁC HỢP CHẤT POLIME

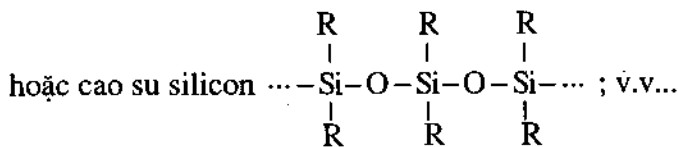
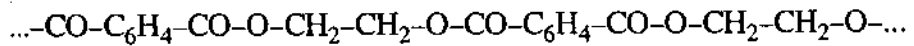
1. Cấu tạo hoá học của mạch phân tử polime

a) Dạng mạch không phân nhánh

Có nhiều polime thiên nhiên cũng như tổng hợp, phân tử của chúng là một chuỗi những mắt xích nối tiếp nhau tạo thành mạch dài không phân nhánh. Mạch chính có thể chỉ gồm một loại nguyên tử như cacbon, các nguyên tử C có thể liên kết với H hay các nguyên tử khác có trong thành phần của monome. Thuộc loại này có polietilen, poli(vinyl clorua), ...

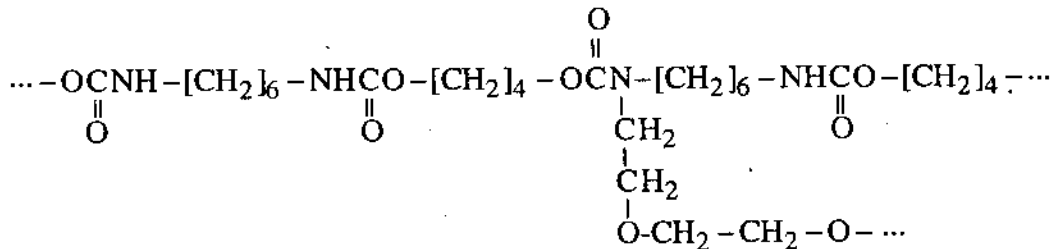
Mạch chính còn có thể có các nguyên tố khác như oxi, nitơ, ... được gọi là polime dị mạch, như :

Poli(etylenterephtalat) mạch thẳng có cấu tạo



b) Dạng mạch phân nhánh

Có nhiều loại polime cấu tạo phân nhánh. Phân tử polime loại này ngoài mạch chính là mạch thẳng dài còn có các mạch nhánh do các monome kết hợp với nhau tạo thành. Monome tạo mạch nhánh có thể cùng loại với monome tạo mạch chính như amilopectin trong tinh bột, glicogen trong gan động vật, ... nhưng cũng có thể khác loại như copolime ghép giữa poliuretan và etylen oxit :



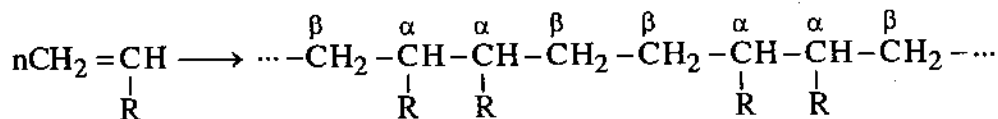
c) Dạng mạng lưới không gian

Nhiều mạch polime liên kết với nhau theo nhiều hướng trong không gian bởi nguyên tử, nhóm nguyên tử hay mạch nối (còn gọi là cầu nối hay mạch khâu) tạo thành polime mạng không gian, như cao su lưu hoá, nhựa bakelit, ...

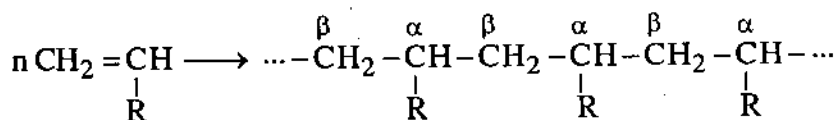
2. Cấu tạo hoá học điều hoà và không điều hoà của phân tử polime

Trong các polime của etilen một lần thế α , $\text{CH}_2=\text{CHR}$ với gốc thế R có thể phân bố khác nhau trên mạch phân tử. Sự khác nhau đó là do thứ tự kết hợp của các mắt xích monome trong phân tử polime. Các mắt xích monome có thể kết hợp với nhau theo các kiểu sau :

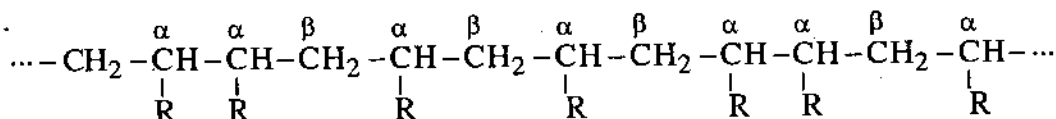
Kiểu α, α (đầu nối đầu) và β, β (đuôi nối đuôi) :



Hoặc kiểu α, β (đầu nối đuôi) :



Các polime được tạo ra do các cách kết hợp trên gọi là polime có cấu tạo điều hoà. Các mắt xích monome cũng có thể kết hợp kiểu α, α ; α, β ... (kết hợp tùy tiện) :

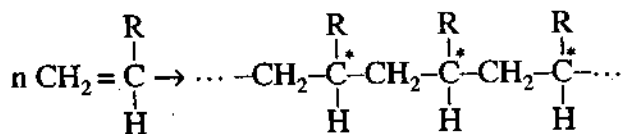


Polime được tạo ra do cách kết hợp này gọi là polime có cấu tạo không điều hoà.

3. Cấu trúc lập thể của polime có cấu tạo điều hoà

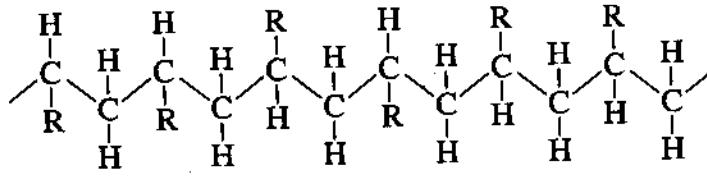
a) Cấu trúc không gian điều hoà và không điều hoà của các polime có các mắt xích có C^*

Khi trùng hợp các dẫn xuất thế α của etilen, các nguyên tử C bậc III của monome $=\text{CH}-$ sẽ trở thành những nguyên tử C bất đối xứng trong polime (cấu tạo chủ yếu theo kiểu kết hợp α, β).

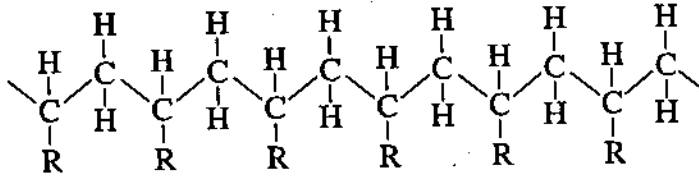


Vì vậy polime có thể có các cấu trúc sau :

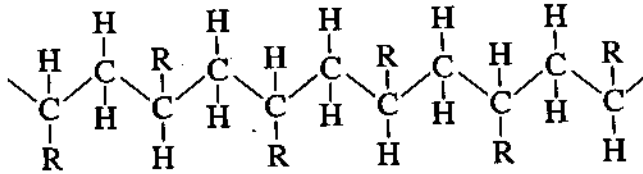
- Cấu trúc atactic : Nguyên tử C^* có cấu hình không theo một quy luật nào (tức là nhóm R nằm ở 2 phía mạch phân tử polime nhưng không luân phiên đều đặn). Cấu trúc loại polime này có thể biểu diễn trên một mặt phẳng như sau.



- Cấu trúc izotactic : Nguyên tử C^* trong mạch phân tử polime có cùng cấu hình (R nằm ở cùng một phía đối với mạch phân tử polime).



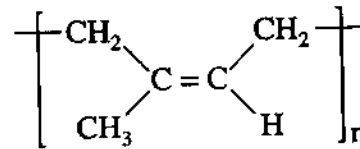
- Cấu trúc syndiotactic : Các nguyên tử C^* trong mạch phân tử polime có cấu hình luân phiên đều đặn (R luân phiên nằm đều ở hai phía của mạch polime).



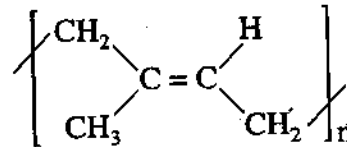
b) Cấu trúc không gian điều hoà và không điều hoà của các polime có các mắt xích có nối đôi

Polime có mạch C chứa các mắt xích có nối đôi sẽ xuất hiện các cấu hình *cis*, *trans*, hoặc *cis - trans*. Thí dụ :

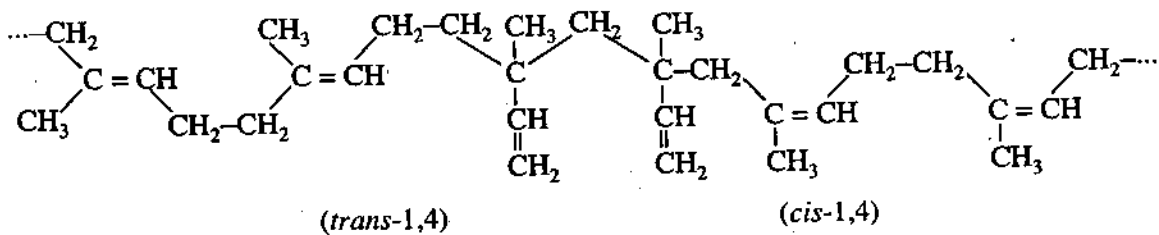
Cấu hình *cis* ở cao su thiên nhiên :



Cấu hình *trans* ở cao su Gutta - peccha :



Có cả cấu hình *cis* và *trans* ở cao su isopren, điều chế bằng phương pháp trùng hợp với chất khơi mào peroxit :



Polime trong đó tất cả các mắt xích chứa liên kết đôi C=C đều có cấu hình *cis* hoặc đều có cấu hình *trans* thuộc loại polime có cấu trúc không gian điều hoà (cao su thiên nhiên, cao su Gutta-peccha). Nếu có đồng thời cả cấu hình *cis* và *trans* nhưng không phân bố luân phiên đều đặn trên mạch sẽ thuộc loại polime có cấu trúc không điều hoà (cao su isopren trên).

4. Cấu trúc hình học khối polime

Các phân tử polime trong khối polime không tồn tại riêng biệt mà luôn luôn liên kết với nhau, cấu trúc nên những tập hợp phân tử với nhiều dạng hình học khác nhau.

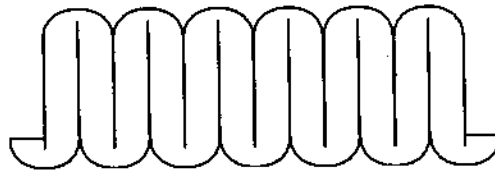
- Polime có cấu trúc dạng hạt cầu :

Đó là loại cấu trúc thường gặp trong các polime có nguồn gốc sinh vật hoặc các polime tổng hợp bằng phản ứng trùng ngưng. Cấu trúc dạng này có cả trong polime kết tinh và polime vô định hình, có thể do nhiều trường hợp các phân tử polime uyển chuyển bị cuộn lại (*thí dụ* do lực tương tác nội phân tử lớn hơn lực tương tác giữa các phân tử) sắp xếp hỗn loạn hay trật tự tạo nên. Thường mỗi cuộn này tạo thành hạt cầu chỉ gồm một phân tử polime. Cấu trúc dạng hạt cầu có thể là cơ sở cho các cấu trúc tạo dạng lớn hơn như các tinh thể, các băng.

- Cấu trúc cũng thường gặp trong các polime là cấu trúc tạo dạng bó : Các chuỗi phân tử polime (thường ở dạng sợi) không phải sắp xếp hỗn loạn mà nằm song song với nhau theo một thứ tự nào đó tạo nên dạng bó. Chiều dài của bó cũng như chiều dài phân tử polime tạo thành bó lớn hơn kích thước ngang của bó rất nhiều.



- Bó có thể gấp lại sao cho phần lớn bề mặt bên của nó nằm sát bên nhau tạo thành băng.



- Cấu trúc hạt cầu cũng có thể phát triển theo tất cả các hướng với vận tốc như nhau hình thành cấu trúc dạng tấm mỏng, đặc trưng cho các polime có tính chất đàn hồi,...

Các dạng hình học của phân tử polime và của các tập hợp phân tử trong polime có tầm quan trọng đặc biệt trong kĩ thuật sử dụng các vật liệu polime, vì tính chất của polime và đặc điểm kĩ thuật áp dụng các polime phụ thuộc chặt chẽ vào dạng cấu trúc polime.

Trong các polime kết tinh (đa số là các polime tổng hợp), đều có sự tồn tại của ít, nhiều dạng cấu trúc tập hợp phân tử kể trên. Tùy thuộc vào điều kiện kết tinh, người ta có thể khống chế để tạo ra được những polime có dạng cấu trúc mong muốn.

§2. TÍNH CHẤT CHUNG CỦA CÁC HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ

I. TÍNH CHẤT LÝ HỌC VÀ CƠ HỌC

Về mặt lí tính, các polime biểu hiện những đặc điểm chung sau đây :

Các polime đều ở dạng nhựa dẻo hay rắn, không bay hơi, không chưng cất được, không có điểm nóng chảy xác định mà nóng chảy trong một khoảng nhiệt độ khá rộng. Khi nóng chảy cho dạng chất lỏng có độ nhớt cao. Một số polime khi đun nóng dù ở nhiệt độ cao chỉ có thể bị phân huỷ chứ không nóng chảy.

Đa số các chất polime khó tan trong các dung môi, một số tan được trong một vài dung môi nhất định nhưng tan rất chậm và hạn chế, một số ít không tan trong bất kì dung môi nào. Các dung dịch polime có độ nhớt cao.

Các polime có dạng mạch khác nhau, có độ nóng chảy và độ hoà tan khác nhau : polime dạng mạch thẳng có độ nóng chảy cao hơn nhưng độ hoà tan lại thấp hơn polime dạng mạch nhánh tương ứng có cùng thành phần. Còn polime có dạng mạch không gian ba chiều thường không nóng chảy, không tan trong bất kì dung môi nào.

Các chất polime đều có tỉ khối lớn, nhiều chất có tính cách nhiệt, cách điện, cách âm tương đối tốt. Một số polime còn có tính bán dẫn điện hoặc từ tính. Phổ đồ của polime rất phức tạp và không có pic đặc thù.

Về cơ tính, đa số polime có độ bền cơ học cao, nhất là polime tổng hợp. Nhiều polime có tính đàn hồi, quánh dẻo. Ngoài ra, tùy theo từng loại, một số polime có tính mềm mại, óng ả, dai bền như ở một số loại tơ tổng hợp ; tính trong suốt như pha lê mà không giòn, không vỡ như poli(metyl metacrylat). Nhiều loại polime còn có tính cứng hơn thép nhưng lại nhẹ, như ở một số loại este.

Tất cả những tính chất cơ lí trên đều do cấu trúc của phân tử các chất polime tạo nên. Dựa trên cơ sở đó có thể giải thích một số tính chất cơ lí của các polime.

Tính không bay hơi, không chưng cất được là do khối lượng phân tử polime lớn, năng lượng của lực tương tác giữa các phân tử cũng lớn, khiến phân tử các polime không dễ dàng chuyển động, tách ra ở trạng thái riêng biệt. Cũng do các phân tử polime có khối lượng lớn mà chuyển động của chúng không linh hoạt nên độ nhớt của chúng thường cao ở cả trạng thái nóng chảy và trong dung dịch.

Điểm nóng chảy của các polime không xác định mà ở một khoảng nhiệt độ rộng là do khối lượng phân tử của polime chỉ là khối lượng phân tử trung bình.

Ngoài ra, tính bền cơ học của các polime nói chung cũng được giải thích, chủ yếu là do phân tử khối lớn, lực tương tác giữa các phân tử mạnh.

Từ quan hệ chặt chẽ giữa cấu trúc và tính chất của polime, có thể phân biệt được các loại polime khác nhau :

Các polime dạng mạch thẳng và dạng mạch nhánh đều có phân tử khối lớn, các phân tử hút nhau bằng lực tương tác tương đối lớn, song năng lượng tương tác này thường vẫn nhỏ hơn năng lượng của liên kết hoá học từ 10 đến 50 lần, nên chúng tương đối bền cơ học mà vẫn có thể tan trong dung môi thành dung dịch, nóng chảy khi bị đun nóng. Dung dịch polime và polime chảy lỏng có độ nhớt cao. Tuy nhiên, các tính chất đó có mức độ rất khác nhau giữa hai loại polime này. Polime dạng mạch thẳng có mạch dài, tính bất đối xứng cao (chiều ngang của chúng ở trạng thái duỗi thẳng bằng chiều ngang của phân tử monome, nhưng chiều dài thì gấp trăm ngàn lần chiều ngang), nên giữa các phân tử dễ sắp xếp được khít bên nhau, do đó lực tương tác giữa các phân tử lớn, làm cho chúng bền vững cơ học hơn, khó nóng chảy, khó tan hơn và độ nhớt lớn hơn polime dạng mạch nhánh có cùng thành phần.

Khác hẳn hai loại polime trên, polime dạng mạch mạng lưới không gian ba chiều do các phân tử polime nối với nhau bằng các liên kết hoá học ngang rất bền vững nên có tính siêu bền, chia nhỏ chúng thành những phần riêng biệt bất kì bằng cách nào cũng làm cho cấu trúc của polime bị phá huỷ. Do đó, các polime dạng mạch không gian chỉ có thể bị phân huỷ chứ không nóng chảy, không bị hoà tan trong mọi dung môi.

II. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Tính chất hoá học của polime phụ thuộc vào thành phần, cấu tạo của chúng. Nhiều polime thiên nhiên không bền vững về mặt hoá học, dễ bị tác dụng của các tác nhân axit, bazơ như tinh bột, xenlulozơ, protein,...

822. p. 30

Trái lại, đa số các polime tổng hợp, bán tổng hợp lại rất bền vững về mặt hoá học, chúng mang tính chất tương tự như hidrocarbon no. Đặc biệt, polime politetrafloetilen $(CF_2-CF_2)_n$ rất bền vững về mặt hoá học, không tác dụng với hầu hết các chất hoá học kể cả những tác nhân hoá học mạnh, chỉ trừ với kim loại kiềm nóng chảy.

Phản ứng hoá học của các hợp chất polime không khác gì phản ứng hoá học hữu cơ cổ điển, nhưng do phân tử polime có kích thước lớn và cấu trúc phức tạp nên sự chuyển hoá này có những nét đặc biệt.

Có thể phân ra thành ba loại phản ứng của các hợp chất polime như sau :

1. Phản ứng duy trì mạch cacbon

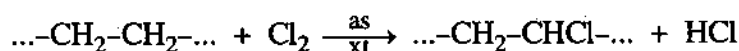
Đó là những phản ứng ở nhóm chức hay những nguyên tử của polime với hợp chất có phân tử nhỏ và những phản ứng chuyển đổi hoá học nội phân tử.

Đặc điểm của loại phản ứng duy trì mạch cacbon là làm thay đổi thành phần hoá học của polime nhưng không làm thay đổi thực chất độ trùng hợp.

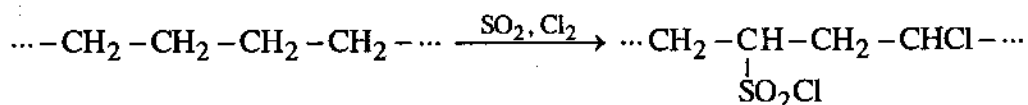
Chúng ta lần lượt xét một số thí dụ sau :

a) Đối với polime mạch hidrocarbon no

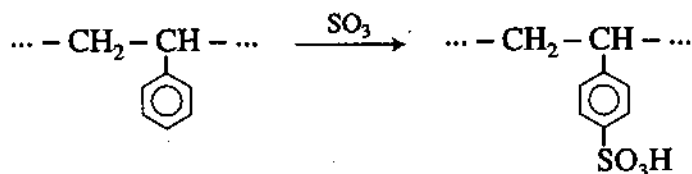
Polime có thể bị halogen hoá hoặc sunfo hoá. Khi clo hoá polietilen dưới tác dụng của ánh sáng và có mặt xúc tác (iodua hoặc clorua antimon) sẽ thu được polime khó hoà tan :



Clo sunfo hoá polietilen thu được polime sau :



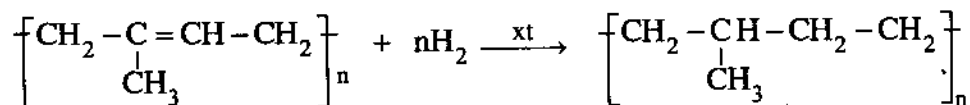
Hoặc dưới tác dụng của anhidrit sunfuric trong đioxan, polistiren cũng bị sunfo hoá thu được polime chứa từ 0,5 đến 1,7 nhóm sunfo trên một mắt xích cơ sở, dùng làm chất nhũ hoá để tẩy những vật liệu khác nhau :



b) Đối với polime mạch hidrocarbon không no

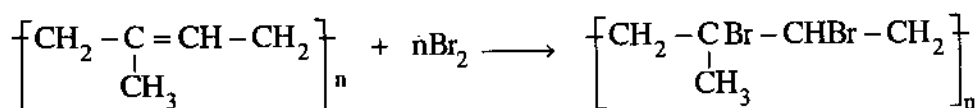
Tính chất hoá học của các polime mạch hidrocarbon không no giống của hidrocarbon không no.

Thí dụ : Khi hidro hoá cao su thiên nhiên có mặt xúc tác sẽ thu được polime no có tính chất cơ lí gần với polime ban đầu, nhưng tính chất hoá học lại tương đương với hidrocarbon no (còn gọi là cao su hidro).

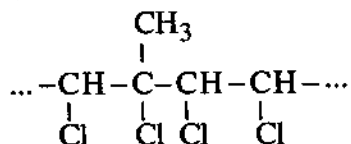


Cũng có thể xảy ra phản ứng cộng của polime mạch hidrocarbon không no với axit halogenhidric hay với halogen.

Thí dụ : Khi halogen hoá cao su sẽ xảy ra phản ứng cộng hợp. Phản ứng với brom ở nhiệt độ thấp thực hiện dễ dàng hơn cả (phương pháp phân tích định lượng xác định liên kết đôi của polime chưa no dựa trên phản ứng này) :

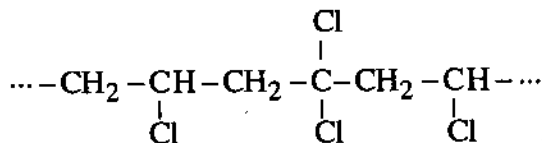


Việc clo hoá những polime không no xảy ra phức tạp hơn, trong đó đồng thời với phản ứng kết hợp còn có phản ứng tách hidro clorua. Sản phẩm cuối cùng của sự clo hoá cao su thiên nhiên là poli(tetracloisopren), còn gọi là cao su clo :



c) Với polime có mắt xích cơ sở là dẫn xuất halogen của hidrocarbon

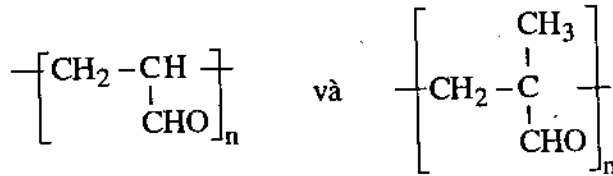
Thí dụ : Khi clo hoá PVC sẽ thu được sản phẩm có chứa 62 - 65% clo và mỗi nguyên tử clo bổ sung tương ứng với ba mắt xích cơ sở của PVC.



Khi cho bạc axetat tác dụng với PVC, clo sẽ bị thay thế bằng nhóm axetyl tạo thành poli(vinyl axetat) và nếu xà phòng hoá tiếp có thể chuyển thành poli(vinylancol).

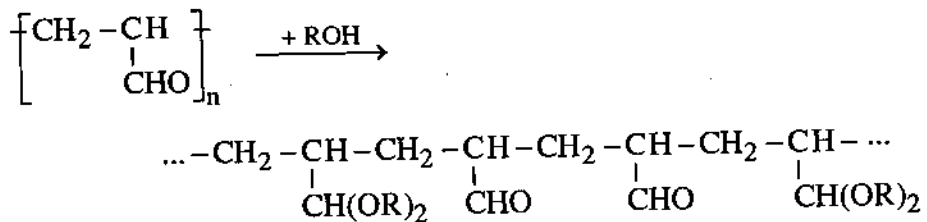
e) Với polime có mắt xích cơ sở chứa nhóm cacbonyl

Đáng chú ý hơn cả trong các polime loại này là poli(acrolein) và poli(α -metacrolein):

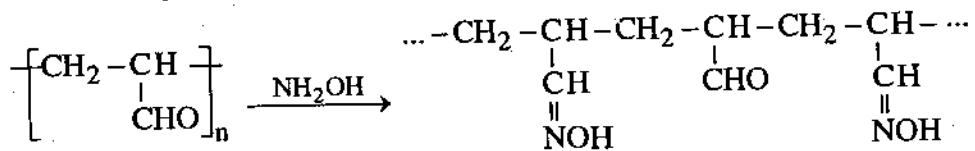


Poliacrolein tham gia tất cả những phản ứng đặc trưng của andehit, nhưng không đạt được mức độ chuyển hoá cao.

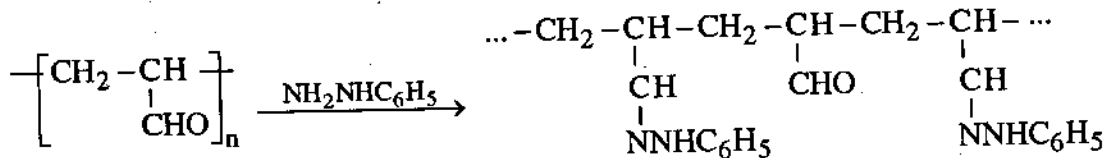
Dưới tác dụng của ancol, khoảng 30 - 35% nhóm andehit của poli(acrolein) tạo thành axetal :



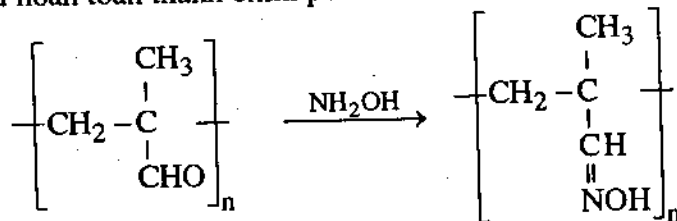
Tác dụng của hidroxiamin hoặc phenylhidrazin lên poli(acrolein) : khoảng 75% nhóm andehit tham gia phản ứng, tạo thành được những mắt xích oxim



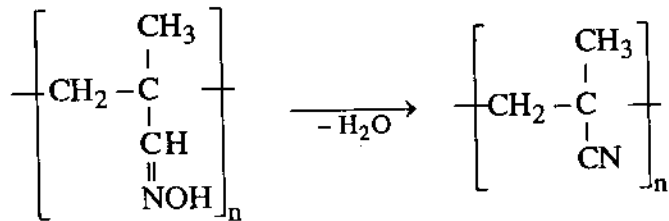
hoặc phenylhidrazon tương ứng ;



Khác với poli(acrolein), poli(α -metacrolein) tác dụng với hidroxiamin sẽ chuyển hoá hầu như hoàn toàn thành oxim polime.



Dehidrat hoá poli(metacrolein oxim) có thể thu được polimetacrilonitrin :

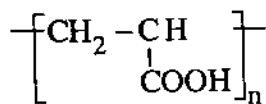


Khi hidro hoá poli(metacrolein oxim) trên xúc tác platin sẽ thu được poli(isobutylenamin).

Trong những chuyển hoá trên, độ trùng hợp của polime ban đầu thực tế không thay đổi.

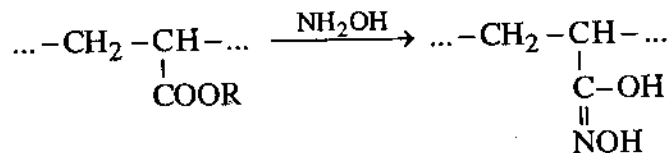
f) Với polime có mắt xích cơ sở là axit cacboxylic

Những chuyển hoá hoá học của polime của axit cacboxylic được nghiên cứu qua thí dụ về poliacylic axit.



Tính chất hoá học của poliacylic axit tương tự như tính chất của axit cacboxylic phân tử nhỏ nhiều nhóm chức. Khi poliacylic axit tương tác với bazơ sẽ tạo thành muối, còn với ancol tạo thành este,...

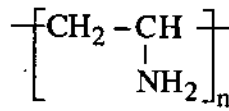
Khi hidroxiamin tác dụng lên poli(ankyl acrylat) sẽ thu được poli(acryl hidroxamic) axit tan trong nước.



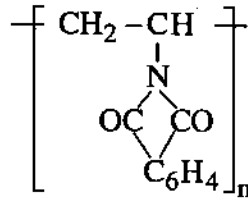
Đó là một chất đa điện li điển hình (chất đa điện li là loại polime mà trong thành phần của nó có những nhóm có khả năng phân li tạo thành những ion linh động và những ion polime khổng lồ nhiều điện tích. Chất đa điện li chứa những cation linh động gọi là cationit, chứa những anion linh động gọi là anionit, chúng thường có ứng dụng lớn trong thực tế để làm nhựa trao đổi ion).

g) Với polime có mắt xích cơ sở là amin

Thí dụ điển hình cho loại này là poli(vinylamin)

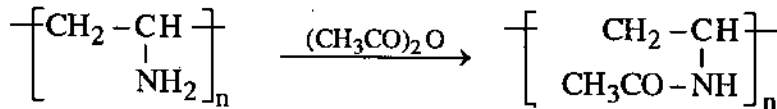


được tạo thành khi xà phòng hoá poli(vinyl fitalimit)

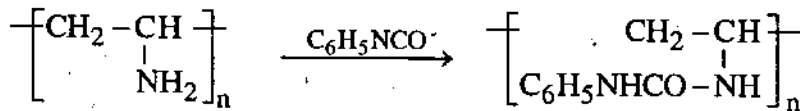


(Còn poli(vinyl fitalimit) thu được bằng cách trùng hợp gốc vinyl fitalimit).

Tất cả những phản ứng của amin bậc nhất đều đặc trưng cho poli(vinylamin). Chẳng hạn, có thể thu được sản phẩm N-axyl hoá poli(vinylamin) bằng anhidrit axetic.



Khi isoxianat tác dụng với poli(vinylamin) thu được polime có chứa gốc ure thế :

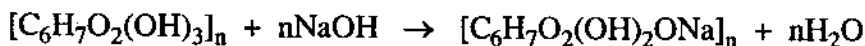


h) Với polime dị mạch

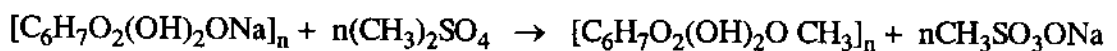
- Polime dị mạch chứa cacbon và oxi

Trong số polime loại này, phức tạp nhưng quan trọng hơn cả là những polisaccarit mà xenlulozơ là một điển hình.

Giống như những ancol đa chức, tính axit của nhóm hydroxyl trong xenlulozơ khá mạnh, nó phản ứng với bazơ tạo thành hợp chất có cấu trúc ancolat có tên chung là xenlulozơ kiềm.

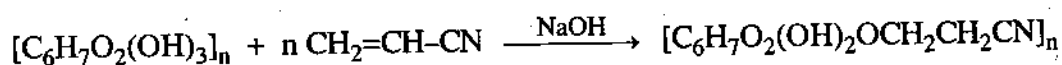


Tác dụng của ankyt sunfat hay ankyt halogenua vào xenlulozơ kiềm sẽ cho ete của xenlulozơ.



Các sản phẩm trên với R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅CH₂, ... được dùng để sản xuất sợi, vecni, ...

Khi acrilonitrin tác dụng lên xenlulozơ trong môi trường kiềm sẽ thu được xianetyl ete của xenlulozơ.

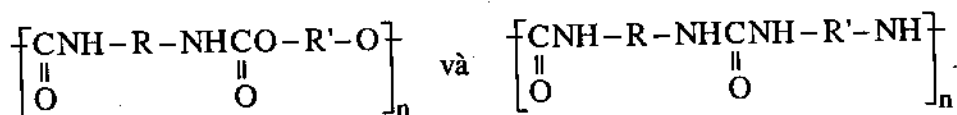


Việc đưa vào trong bông sợi một lượng nhỏ nhóm xianetyl đã làm tăng rõ rệt tính bền của bông chống ẩm, chống vi khuẩn gây thối rữa, tăng độ bền mài mòn và hoàn thiện những chỉ tiêu cơ lí khác.

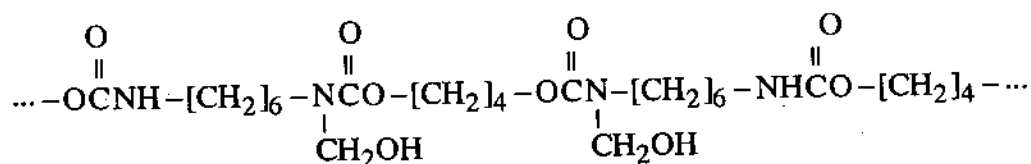
Ngoài ra, những este của xenlulozơ thu được khi cho xenlulozơ tác dụng với axit hoặc anhidrit có ý nghĩa rất lớn trong nhiều ngành kĩ thuật khác nhau.

- Polime dị mạch chứa cacbon và oxi, nitơ.

Chất hay được sử dụng để nghiên cứu loại polime này là poliuretan và poliure.

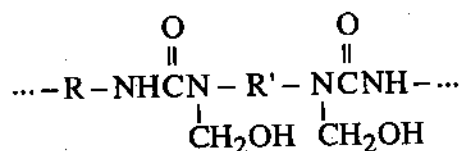


Poliuretan có khả năng tương tác với fomandehit ở 90⁰C. Trong điều kiện đó thì ~0,5 mol fomandehit kết hợp trên 1 mol mắt xích cơ sở tạo thành dẫn xuất N-metylol :



Sản phẩm có độ bền uốn cao so với polime ban đầu.

Với poliure, khi xử lí bằng fomandehit, một phần tạo dẫn xuất N-metylol.



Phần khác tạo thành cấu trúc không gian với cầu metilen và metylen oxit giữa các phân tử.

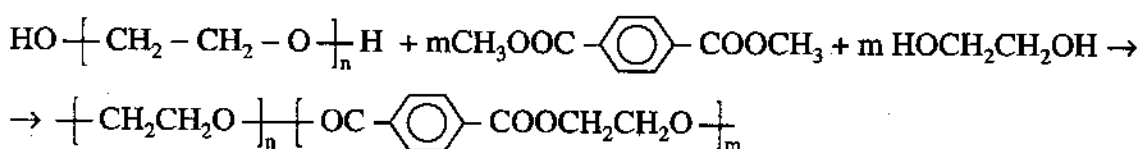
Các polime thu được trên đều có tính đàn hồi cao.

2. Phản ứng làm tăng mạch polime

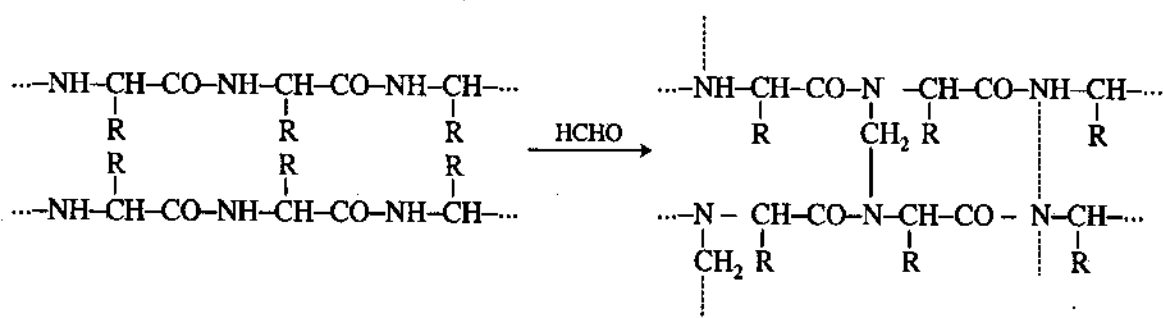
Các phản ứng loại này còn gọi là phản ứng khâu mạch polime. Đặc điểm của các phản ứng này là luôn luôn làm thay đổi độ trùng hợp và đôi khi làm thay đổi cả cấu trúc mạch cơ sở của polime. Đó là các phản ứng đồng trùng hợp khối, đồng trùng hợp ghép tạo nên các sản phẩm copolime khối, copolime ghép có cấu trúc không gian, làm tăng đáng kể khối lượng phân tử polime.

Dưới đây là một số *thí dụ* về các phản ứng của polime làm tăng mạch cacbon.

- Khi đun nóng oligo(etylen oxit), etylen glicol và dimetyl terephtalat thì phản ứng trùng hợp khối xảy ra, thu được copolime khối của poli(etylen oxit) và polietylen terephtalat.



- Bản chất của quá trình thuộc da là phản ứng tăng mạch polime của protein dưới tác dụng của fomandehit, tạo thành copolime có cấu trúc không gian rất bền và không hoà tan.



Các phản ứng lưu hoá cao su, phản ứng biến tính nhựa rezol của poliphenolfomandehit thành nhựa rezit, ... đều là phản ứng làm tăng mạch polime.

3. Phản ứng làm giảm mạch polime : phản ứng phân huỷ

Đó là những phản ứng làm đứt liên kết của mạch phân tử cơ sở và làm giảm khối lượng phân tử polime nhưng không làm thay đổi thành phần hoá học của nó.

Sự phân huỷ polime có thể thực hiện nhờ những tác nhân hoá học như nước, axit, ancol, amin, oxi,... hoặc dưới ảnh hưởng của những tác dụng vật lí như nhiệt, ánh sáng, bức xạ ion hoá, năng lượng cơ học, ...

a) Sự phân huỷ hoá học

Đó là phản ứng đặc trưng nhất đối với những polime dị mạch.

Quá trình này tiến triển có lựa chọn, thường làm đứt liên kết giữa cacbon với dị tố. Sản phẩm cuối cùng của sự phân huỷ hoá học là monome.

Liên kết cacbon-cacbon bền với những tác dụng hoá học, do đó những polime mạch cacbon no chỉ bị phân huỷ trong những điều kiện khó khăn hoặc là khi có mặt những nhóm (ở nhánh) làm giảm độ bền liên kết trong mạch chính.

Sự phân huỷ hoá học xảy ra dưới tác dụng của những chất phân cực như nước, axit, amin, ancol, ... hoặc oxi.

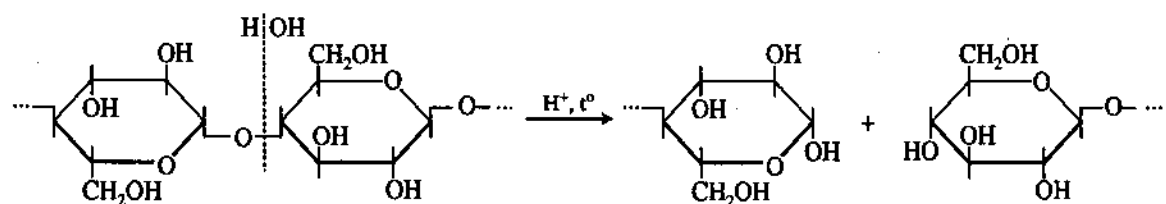
Phản ứng phân huỷ polime bao gồm một số phản ứng chính sau đây :

***) Thủy phân, ancol phân**

Phân huỷ hoá học polime phổ biến hơn cả là thủy phân. Đó là sự cắt đứt liên kết hoá học do kết hợp với phân tử nước. Xúc tác cho quá trình thủy phân là ion hidro hoặc hidroxy. Sự thủy phân một số polime được tăng nhanh khi có mặt xúc tác thiên nhiên là men, có tác dụng chọn lựa với một số liên kết. Trong những polime dị mạch, dễ thủy phân hơn cả là các poliaxetal, poli amit và poli este.

- Sự thủy phân những poliaxetal thiên nhiên : là sự thủy phân các polisaccarit. Phản ứng có ý nghĩa thực tế lớn.

Khi thủy phân hoàn toàn polisaccarit sẽ thu được monosaccarit tương ứng. *Thí dụ :* thủy phân hoàn toàn tinh bột và xenlulozơ sẽ thu được glucozơ. Phản ứng thủy phân làm đứt những liên kết bán axetal (glicozit) tạo thành nhóm ancol và andehit ở dạng bán axetal.

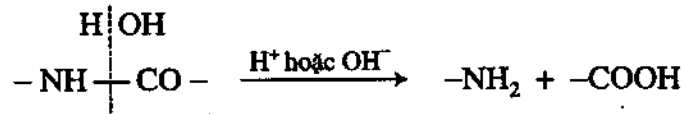


Xúc tác cho phản ứng thủy phân polisaccarit là H^+ còn OH^- không làm tăng tốc độ phản ứng này, do đó polisaccarit tương đối bền trong môi trường kiềm và không bền trong môi trường axit. Xúc tác cho phản ứng này còn là một số men, như α -glicozidaza đối với tinh bột và β -glicozidaza đối với xenlulozơ.

Do cấu tạo khác nhau nên tinh bột thủy phân dễ hơn xenlulozơ.

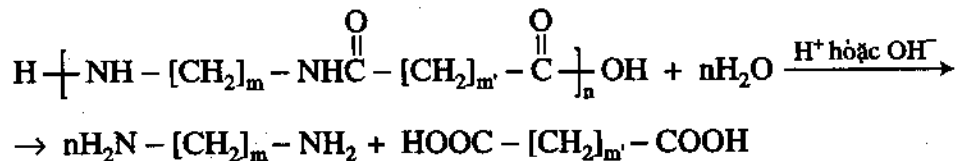
- Sự thủy phân poliamit :

Khi bị thủy phân, các nhóm amit tạo thành amin và cacboxyl.

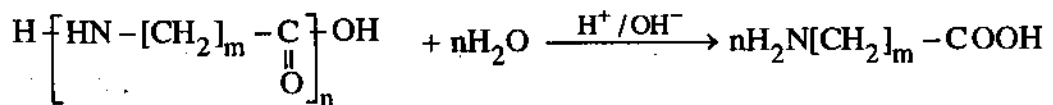


Sản phẩm cuối cùng của sự thủy phân protein là những α -amino axit khác nhau. Những poliamit tổng hợp bị thủy phân tạo thành axit đicacboxylic và diamin tương ứng hoặc là amino axit ban đầu.

Thí dụ :



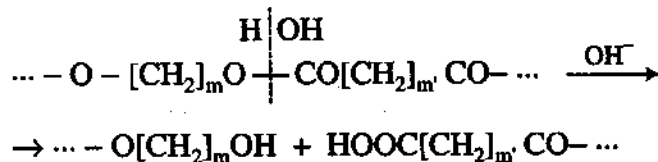
Hay :



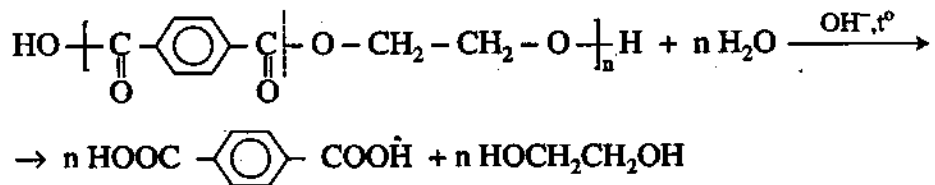
- Sự thủy phân polieste :

Polieste cũng bị thủy phân khi có mặt axit hoặc kiềm, trong đó kiềm là xúc tác hoạt động hơn.

Khi cắt mạch thủy phân liên kết este sẽ sinh ra nhóm chức tận cùng là ancol và axit.

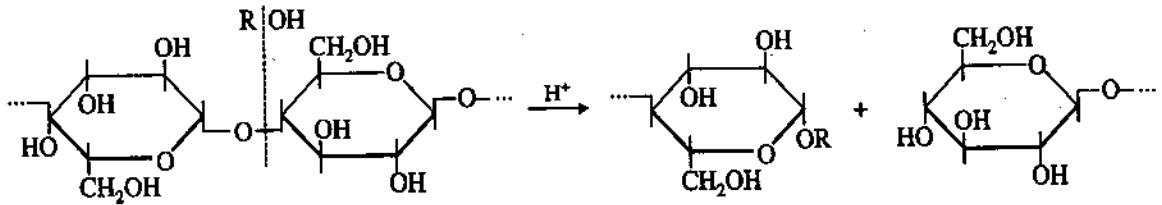


Thí dụ : polietylen terephtalat trong dung dịch kiềm rất dễ bị thủy phân :



Các polime cũng tham gia phản ứng phân hủy bởi ancol (ancol phân).

Thí dụ : khi có mặt axit, polisaccarit bị ancol phân làm đứt liên kết axetal tạo thành nhóm glicozit và hidroxy trong đầu cùng mạch.



Ngoài ra, các polime dị mạch còn có thể tham gia phản ứng phân huỷ dưới tác dụng của axit và amin khan,...

***) Phân huỷ oxi hoá**

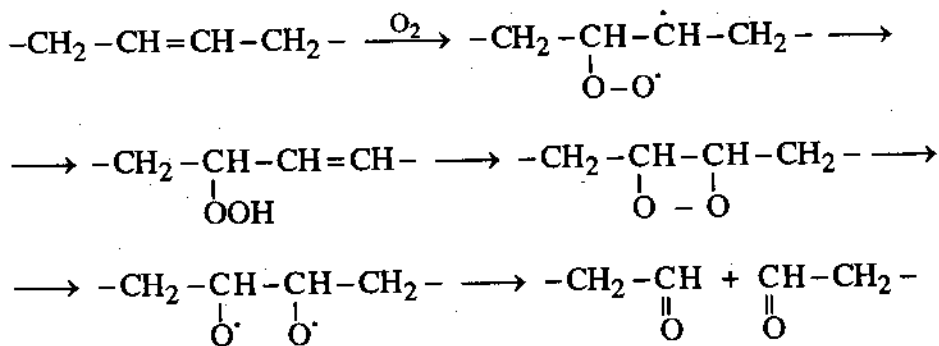
Sự phân huỷ oxi hoá các polime mặc dù có liên hệ với quá trình cắt mạch hoá học, nhưng nó xảy ra ít chọn lựa hơn so với các phản ứng phân huỷ hoá học trên. Sự phân huỷ oxi hoá không phải chỉ đặc trưng cho những polime dị mạch mà còn cả polime mạch cacbon. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng phản ứng oxi hoá không thể sử dụng để chuyển một polime có chứa oxi ở dạng này thành dạng khác (*thí dụ* poli(anlyiancol) thành poli(crotonic anđehit)), vì ngoài nhóm chức ra các liên kết trong phân tử polime cũng bị oxi hoá.

Những hợp chất polime mạch cacbon bị oxi không khí hoặc chất oxi hoá khác oxi hoá luôn kèm theo sự phân huỷ.

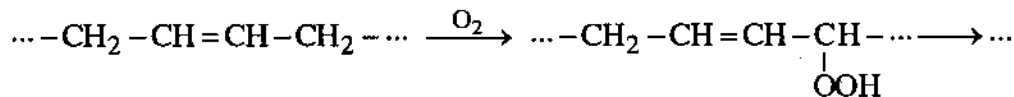
Sự oxi hoá các polime mạch hidrocarbon parafin làm đứt liên kết giữa những nguyên tử cacbon và tạo thành hợp chất có chứa oxi (axit, anhidrit, ancol, ...), hiện đang được ứng dụng trong công nghiệp để điều chế axit béo cao.

Khi oxi hoá các polime không no, oxi có thể kết hợp vào những liên kết đôi tạo thành hidro peroxit, tiếp theo sẽ làm đứt phân tử polime.

Thí dụ :



Tuy nhiên, quá trình trên thường trực tiếp tạo thành hidro peroxit của mạch hidrocarbon không no, trong đó oxi kết hợp vào nhóm metilen ở vị trí α so với liên kết đôi :

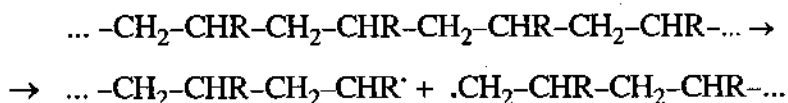


Cơ chế phân huỷ oxi hoá những polime dị mạch cũng đã được nghiên cứu. *Thí dụ* oxi hoá poliamic cũng tương tự oxi hoá amit phân tử nhỏ. Phản ứng cũng diễn ra theo cơ chế gốc, trong đó có đi qua giai đoạn tạo thành hidro peroxit, tiếp theo là phân huỷ polime,... nhưng phức tạp hơn.

b) Phân huỷ polime dưới ảnh hưởng của những tác động vật lí

Sự phân huỷ polime dưới ảnh hưởng của năng lượng ánh sáng, bức xạ ion hoá, năng lượng cơ học và nhiệt học xảy ra theo cơ chế dây chuyền qua ba giai đoạn : tạo gốc tự do, phát triển và ngắt mạch phản ứng.

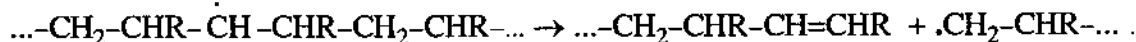
- Giai đoạn thứ nhất của quá trình dây chuyền xảy ra khi tác dụng một dạng năng lượng nào đó lên polime là phát sinh ra gốc tự do, vì đứt liên kết (C-C, C-H, C-O,...) :



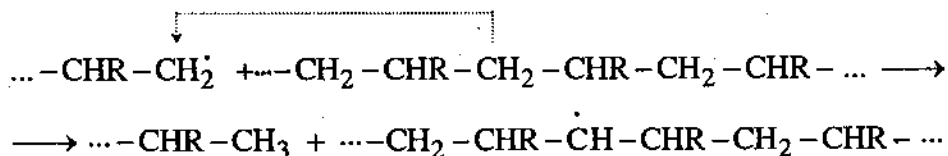
Hoặc là : $\dots -\text{CH}_2 - \text{CHR} - \text{CH}_2 - \text{CHR} - \dots \rightarrow \text{H} \cdot + \dots -\text{CH}_2 - \text{CHR} - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CHR} - \dots$, v.v...

Ở giai đoạn phát triển mạch phản ứng, quá trình xảy ra theo nhiều cách.

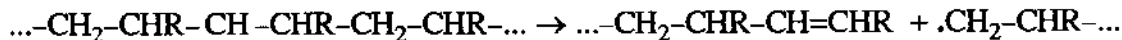
Sự chuyển phân tử polime thành gốc lớn có thể dẫn tới làm đứt liên kết C-C ngay bên cạnh tạo thành gốc tự do mới và polime có liên kết đôi ở cuối mạch.



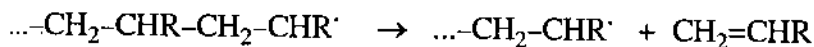
Gốc tự do tạo thành trên đây hoặc được tạo ra ở giai đoạn một có thể chuyển e độc thân cho phân tử polime tạo nên gốc tự do lớn :



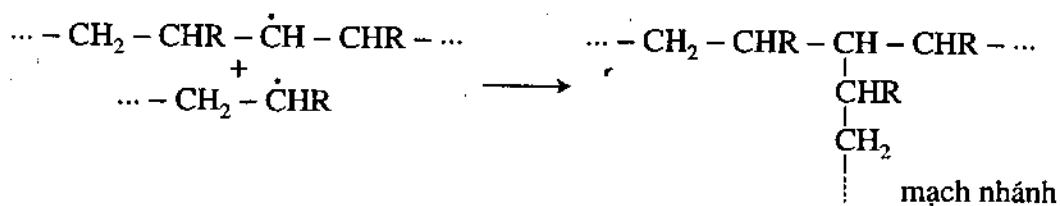
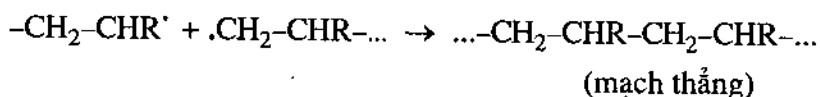
Trong gốc lớn như vậy cũng xảy ra sự đứt liên kết :



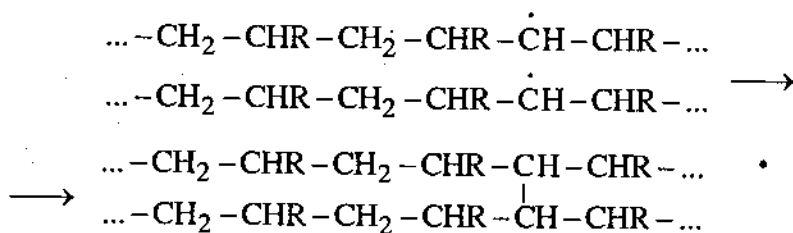
Sự chuyển điện tử độc thân có thể xảy ra ngay trong một gốc tự do và làm tách ra phân tử monome :



Ở giai đoạn ngắt mạch, phản ứng có thể kèm theo sự thay đổi cấu tạo polime. Khi đó sự tái hợp các gốc có thể tạo thành polime mạch thẳng hoặc nhánh mới.



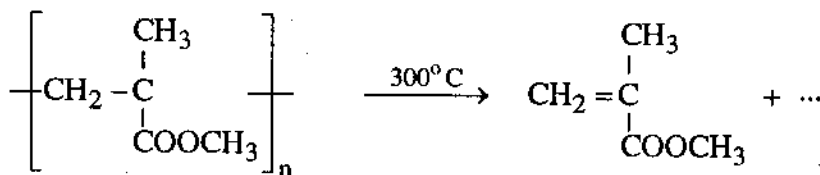
Và cũng có thể là mạng lưới không gian :



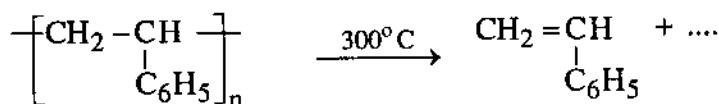
Như vậy, kết quả là polime bị phân huỷ, làm giảm khối lượng phân tử polime, làm thay đổi tính chất hoá lí và cơ lí của polime và làm tách ra các phân tử monome hay các phân tử nhỏ khác. Vì thế, không thể viết chính xác các phản ứng phân huỷ polime bằng những phương trình hoá học.

Thí dụ :

Dưới tác dụng của nhiệt độ cao, poli(metyl metacrylat) bị phân huỷ (đepolime hoá hay giải trùng hợp) tách ra chủ yếu là monome (90 - 95%) :



Cũng trong điều kiện đó, polistiren bị phân huỷ với hiệu suất tách monome là 60 - 65%, ngoài ra còn thu được các đime, trime, tetrame,...



Trái lại, khi đun nóng đến nhiệt độ trên 140°C , poli(vinyl clorua) bị phân huỷ, tách ra HCl, không thu được monome và cuối cùng polime bị biến tính dần dần, mất khả năng hoà tan do tạo thành sản phẩm có cấu trúc không gian.

Đối với polime dị mạch, dưới ảnh hưởng của những tác động vật lí (chẳng hạn đun nóng), thường xảy ra những quá trình rất phức tạp kèm theo sự giảm khối lượng phân tử và cũng tách ra nhiều sản phẩm phân huỷ khác. *Thí dụ* : ở 100°C phân tử lượng của poliamicít giảm nhanh và có nhiều loại phân tử nhỏ tách ra như propan, butan, butilen và cả xiclopentanon.

Một số polime dị mạch khi đun nóng bị phân huỷ, tách monome với hiệu suất khá cao, như poli(metylen oxit) $(\text{CH}_2 - \text{O})_n$ khi đun nóng bị phân huỷ gần như hoàn toàn thành fomandehit,...

Sự phân huỷ oxi hoá polime bằng oxi không khí trong quá trình sử dụng dưới ảnh hưởng của ánh sáng, bức xạ ion (tia γ , tia ronghen, dòng điện tử gia tốc,...), nhiệt, cơ,... vừa trình bày đã gây nên sự thay đổi tính chất hoá lí và cơ lí của polime, làm giảm khả năng sử dụng các polime. Đó chính là sự lão hoá polime.

Các quá trình lão hoá polime đều xảy ra qua giai đoạn tạo gốc tự do. Vì thế, để làm giảm sự lão hoá, tăng độ bền cho các vật dụng bằng polime, trong chế hoá người ta thường thêm vào thành phần polime các chất ức chế phân huỷ oxi hoá (chất chống oxi hoá) có khả năng tương tác với các gốc polime để ngắt mạch phân huỷ polime, hoặc để tạo ra gốc mới ít hoạt động hơn. Các chất chống oxi hoá thường dùng là các phenol như 2,6-ditert-octyl-4-metylphenol ; 2,6-ditert-butylcrezylmetan,... ; các amin thơm như diphenylamin, naphtalen diamin,... ; các sunfua như didexyl sunfua ; các mecaptan,...

Để chống lại những ảnh hưởng của bức xạ ion hoá, người ta thêm vào polime một lượng vừa đủ dẫn xuất naphtalen. Để ổn định polime, hạn chế những ảnh hưởng của quang hoá, người ta cũng cho thêm vào các chất như benzophenon và những dẫn xuất của nó như di và trihidroxibenzophenon, hidroximetoxibenzophenon. Đôi khi đối với từng loại polime và với một tác động vật lí cụ thể, người ta còn chọn những chất ổn định polime thích hợp, như để ổn định có hiệu quả cho poli(vinyl clorua) khỏi tác động của ánh sáng, người ta còn cho thêm vào polime hợp chất cơ - thiếc như $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$,...

4. Phản ứng của các nhóm chức tận cùng mạch polime

Ngoài những nhóm chức có trong thành phần mắt xích cơ sở thì những đầu tận cùng của mỗi phân tử polime (chủ yếu là polime dị mạch) còn chứa nhóm chức có khả năng tham gia vào những phản ứng khác nhau. *Thí dụ* : tận cùng phân tử poliamic có chứa nhóm amin và cacboxyl, ở phân tử polieste có nhóm cacboxyl và hidroxy, ở phân tử polisaccarit có nhóm hidroxy và andehit,...

Phản ứng của nhóm tận cùng giữ một vai trò lớn trong tổng hợp polime, vì tất cả những phản ứng tổng hợp đều thực hiện bằng tương tác của nhóm tận cùng của mạch đang phát triển với phân tử monome hoặc với nhau. Những phương pháp tổng hợp polime khối cũng dựa trên tương tác của những nhóm tận cùng.

Khi khối lượng phân tử polime đủ lớn, chuyển hoá của những nhóm tận cùng thực tế không ảnh hưởng gì đến thành phần hoá học và tính chất của polime, vì số nhóm chức tận cùng rất nhỏ. Ở xenlulozơ, khối lượng phân tử ~50000 đvC thì mỗi nhóm andehit gắn với khoảng 300 gốc glucozơ, còn ở policaproamit với khối lượng phân tử như thế thì một nhóm cacboxyl gắn với khoảng 440 mắt xích cơ sở.

Trong phản ứng, toàn bộ phân tử polime tham gia vào phản ứng như một hợp chất đơn, đa chức có phần gốc lớn và phức tạp, trong đó khả năng của nhóm chức không phụ thuộc vào độ lớn của gốc.

Nếu tận cùng của mỗi phân tử polime chỉ chứa một nhóm chức thì lượng nhóm chức tỉ lệ nghịch với khối lượng phân tử polime. Dựa trên cơ sở này, người ta xác định khối lượng phân tử trung bình của polime bằng phương pháp hoá học.

Người ta đã sử dụng những phương pháp hoá học để xác định khối lượng phân tử của polime mạch thẳng có nhóm chức tận cùng bằng phương pháp phân tích.

§3. CÁC PHẢN ỨNG TỔNG HỢP POLIME

Từ các nguyên liệu cơ bản như than đá, dầu mỏ, khí thiên nhiên và các sản phẩm nông lâm nghiệp khác, người ta phải tách và tinh chế những hợp chất hữu cơ đơn giản như etilen, propilen, phenol, fomandehit, ure, anilin,... để từ đó trực tiếp hoặc gián tiếp tổng hợp thành các loại polime.

Hiện nay đã biết ba loại phản ứng cơ bản để tổng hợp polime, đó là :

- Phản ứng trùng hợp ;
- Phản ứng trùng cộng hợp ;
- Phản ứng trùng ngưng.

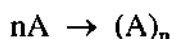
I. PHẢN ỨNG TRÙNG HỢP (POLIMERISATION)

1. Định nghĩa phản ứng trùng hợp

Trùng hợp là phản ứng kết hợp một số lớn phân tử nhỏ (monome) thành phân tử lớn (polime) có khối lượng phân tử cao.

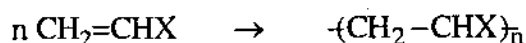
Trong phản ứng trùng hợp, toàn bộ các phân tử monome nằm hẳn trong phân tử polime, không có sự biến đổi nào về thành phần nguyên tố của chất tham gia phản ứng.

Dạng tổng quát của phản ứng trùng hợp có thể biểu diễn bằng phương trình :



2. Điều kiện về cấu tạo của monome tham gia phản ứng trùng hợp

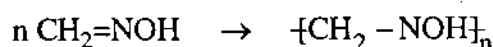
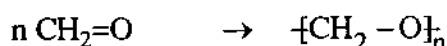
Các hợp chất có khả năng trùng hợp là các hợp chất mà phân tử có liên kết bội. Số lượng và tính chất của những liên kết đó trong các phân tử monome thường khác nhau. *Thí dụ* đơn giản nhất của phản ứng loại này là quá trình trùng hợp olefin và các dẫn xuất của chúng, xảy ra do sự mở liên kết đôi.



X có thể là CH_3 , C_6H_5 , Cl, CH_3COO , ...

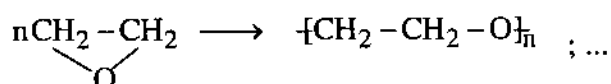
Các polien chứa trong phân tử hai hoặc nhiều liên kết đôi, axetilen và dẫn xuất của nó, các hợp chất chứa đồng thời liên kết đôi và liên kết ba đều có thể trùng hợp.

Không những các hợp chất có liên kết bội giữa các nguyên tử C mà cả các hợp chất có liên kết bội giữa C và các nguyên tử khác (O, N, S,...), chẳng hạn fomandehit hoặc fomanoxim, cũng có thể trùng hợp được :

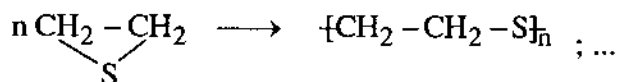


Cũng có thể trùng hợp được các hợp chất no có cấu tạo vòng kém bền có dị tố trong vòng. Trong trường hợp này xảy ra sự mở vòng khi trùng hợp và tạo ra polime thẳng dị mạch.

Thí dụ cho phản ứng loại này là trùng hợp etylen oxit :



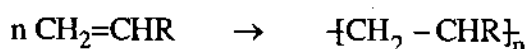
Hay trùng hợp etylen sunfua :



3. Các loại phản ứng trùng hợp

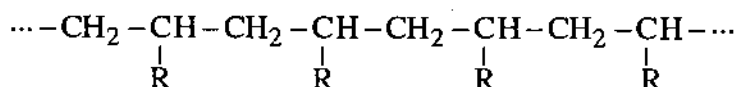
a) Trùng hợp thường

Các chất polime thu được bằng phản ứng trùng hợp do một loại monome tạo nên. Sản phẩm của phản ứng gọi là homopolime. *Thí dụ :*

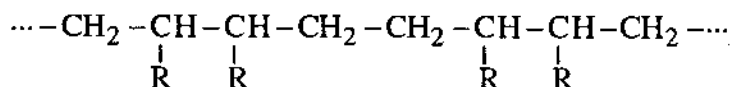


Các đơn vị mắt xích trong phân tử polime có thể sắp xếp trật tự theo các kiểu khác nhau của phản ứng trùng hợp.

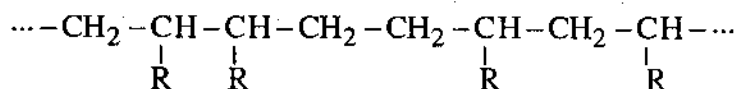
- Kết hợp đầu - đuôi :



- Kết hợp đầu - đầu, đuôi - đuôi :



- Kết hợp hỗn độn :

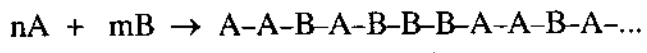


Kiểu sắp xếp nào chiếm ưu thế là do đặc điểm cấu tạo của monome và điều kiện tiến hành phản ứng quyết định. Kết quả nghiên cứu cấu tạo của các polime poli(vinyl axetat), poli(vinylancol), polistiren đã chứng tỏ rằng các polime này có sự sắp xếp các đơn vị mắt xích cơ sở của monome theo kiểu đầu - đuôi. Tuy nhiên, cấu tạo của polime gồm hàng trăm, hàng nghìn gốc monome kết hợp với nhau thường không thể hoàn toàn có một kiểu sắp xếp duy nhất, mà sẽ có một kiểu nào đó chiếm ưu thế.

b) Đồng trùng hợp

Đồng trùng hợp là quá trình trùng hợp phối hợp của hai hoặc nhiều loại monome khác nhau. Hợp chất polime nhận được khi đồng trùng hợp gọi là copolime (chất đồng trùng hợp). Thành phần của mạch phân tử copolime gồm các mắt xích khác nhau tương ứng với số monome ban đầu.

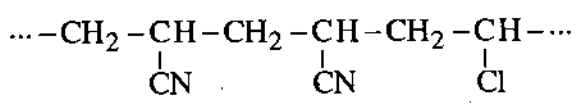
Khi đồng trùng hợp hai monome, quá trình tổng quát có thể biểu diễn bằng phương trình :



Bằng cách dùng các cấu tử ban đầu khác nhau và thay đổi tỉ lệ giữa chúng có thể thay đổi thành phần và tính chất của copolime. Đa số copolime có cấu tạo không điều hoà, trong mạch phân tử của chúng các mắt xích cơ sở khác nhau sắp xếp một cách hỗn độn và không thể tách ra các đoạn mạch lặp đi lặp lại một cách tuần hoàn.

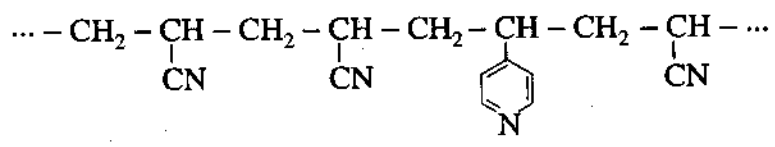
Đồng trùng hợp có ứng dụng lớn trong thực tế vì nó cho phép làm thay đổi tính chất của các hợp chất polime trong một giới hạn rộng.

Thí dụ : copolime của acrilonitrin và vinyl clorua



tan tốt trong axeton, trong khi đó cả poliacrilonitrin và poli(vinyl clorua) chỉ tan trong các dung môi có điểm sôi cao hơn và khó kiếm.

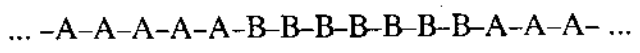
Sợi kéo từ poliacrilonitrin có một số tính chất giống như len, nhưng rất khó nhuộm màu. Khi đồng trùng hợp acrilonitrin với các amin, chẳng hạn như với vinylpiridin, sẽ cho copolime.



Sản phẩm này có ái lực tương đối cao với thuốc nhuộm.

c) Đồng trùng hợp khối và đồng trùng hợp ghép

Đồng trùng hợp khối và đồng trùng hợp ghép cũng đều tạo nên copolime (copolime khối và copolime ghép) từ những monome. Với những copolime thông thường, các đơn vị monome riêng biệt luân phiên nhau và sắp xếp không theo một trật tự nhất định trong mạch. Trong khi đó, thành phần phân tử của copolime khối gồm các đoạn mạch (khối) xây dựng nên từ những mắt xích monome A và những đoạn mạch từ những mắt xích monome B.



Đồng trùng hợp khối còn tạo nên cả copolime khối có cấu tạo không gian :

Trong trùng hợp mạch, các hợp chất không no có cấu trúc electron của các liên kết hoá học thay đổi : liên kết π bị đứt, liên kết σ được tạo ra và giải phóng năng lượng.

Trong trùng ngưng, hai nhóm chức tác dụng với nhau và tách ra phân tử chất đơn giản. Trường hợp đó sẽ tạo nên một liên kết mới, về bản chất khác với liên kết trong các nhóm chức của monome.

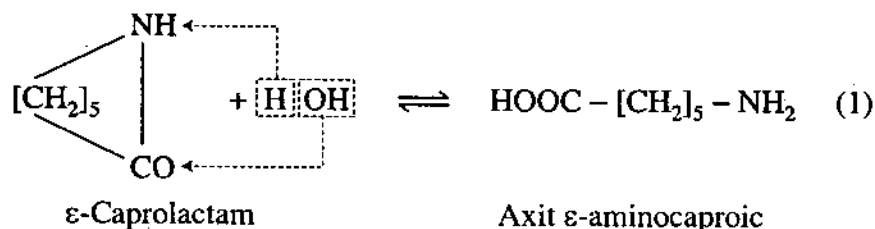
Trùng hợp vòng chỉ làm thay đổi thứ tự sắp xếp liên kết, còn bản chất liên kết trong phân tử mạch thẳng tạo thành vẫn được giữ nguyên như trong các hợp chất vòng ban đầu. Phản ứng trùng hợp vòng cũng là phản ứng thuận nghịch. Về cơ chế, phản ứng trùng hợp vòng hoàn toàn khác với những cơ chế đã nghiên cứu ở trên.

*Thí dụ về phản ứng loại này đã được nghiên cứu đầy đủ nhất là ϵ -caprolactam, một loại hợp chất dị vòng**

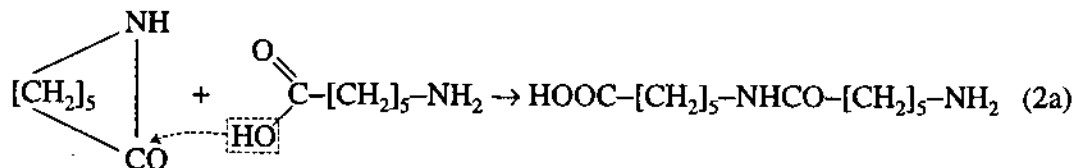
Dị vòng được trùng hợp nhờ các chất hoạt hoá. Các chất hoạt hoá thường dùng để trùng hợp vòng là H_2O , kiềm, axit,... Chúng có tác dụng chọn lọc lên liên kết cacbon - dị tố.

Quá trình phản ứng gồm các giai đoạn sau :

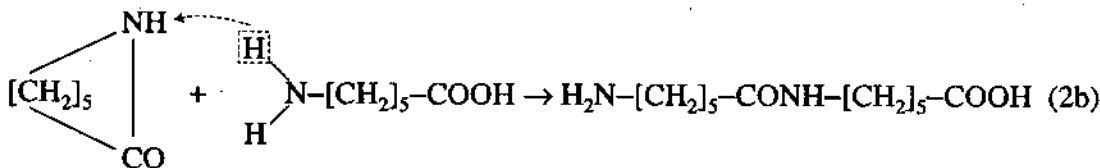
- Phá vỡ thuận nghịch monome vòng ban đầu nhờ chất hoạt hoá ;



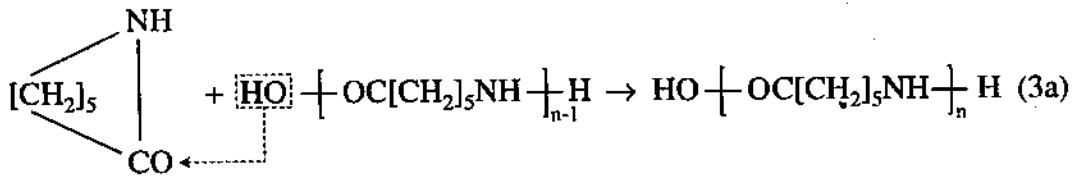
- Tiếp theo là tác dụng tương hỗ của vòng monome với sản phẩm phá vòng và sau đó với dime, trime, n-me cho đến khi đạt được cân bằng.



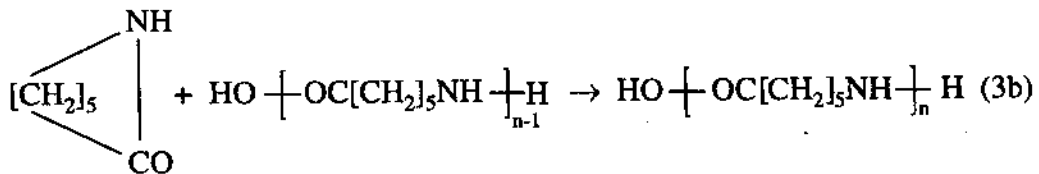
Hoặc là :



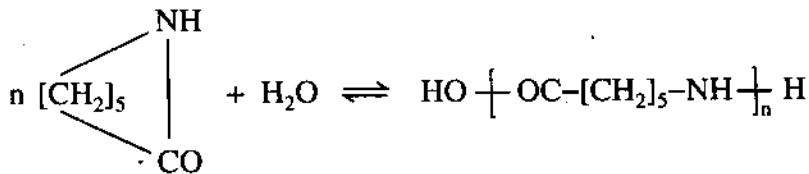
* Trùng hợp của các xiclan hiện chưa được nghiên cứu nhiều.



Hoặc :



Tổng quát, quá trình trùng hợp của ϵ -caprolactam có thể biểu diễn bằng phương trình :



Sự chuyển dịch cân bằng của hệ trên phụ thuộc vào nhiệt độ (nếu thực hiện ở nhiệt độ từ 220 - 300°C thì thành phần polime luôn trên 90%).

Ngoài ra nếu pha loãng, hệ cân bằng sẽ chuyển dịch mạnh về phía tạo vòng. Đối với các hệ khác, nói chung cân bằng phụ thuộc vào cấu tạo của các vòng monome.

Phản ứng chuyển hoá vòng thành polime mạch thẳng hiện được sử dụng nhiều trong công nghiệp để tổng hợp poli(ϵ -caprolamit), poli(etylen oxit), poli(propylen oxit), polietylenimin, polipropilenimin, polisiloxan và nhiều polime khác.

4. Cơ chế của phản ứng trùng hợp

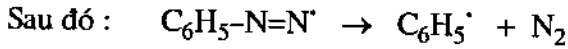
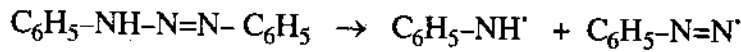
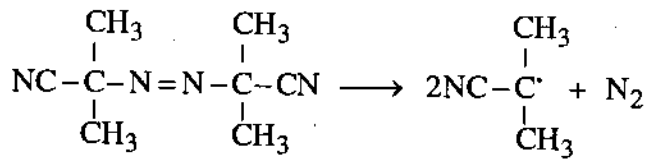
Phản ứng trùng hợp xảy ra theo cơ chế dây chuyền. Căn cứ vào bản chất của xúc tác được sử dụng, có thể phân biệt ba dạng cơ chế trùng hợp : trùng hợp gốc, trùng hợp cation và trùng hợp anion.

a) Cơ chế trùng hợp gốc

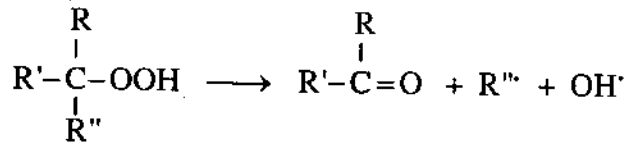
Dạng cơ chế này đặc trưng bởi một chuỗi các phản ứng dây chuyền ba giai đoạn :

*) Giai đoạn khơi mào (tạo gốc tự do)

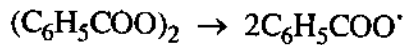
Có thể dùng các tác nhân kích thích monome tạo gốc tự do như nhiệt, quang hoá, bức xạ ion hoá. Dưới tác dụng của các tác nhân này, sự tạo gốc tự do có thể xem như là quá trình mở liên kết đôi.



Khi trùng hợp trong tương ngưng tụ hoặc trong dung dịch (có mặt dung môi hữu cơ), người ta sử dụng chủ yếu các peroxit hữu cơ. Hợp chất quan trọng trong loại này là hidro peroxit bậc ba, dùng làm chất khơi mào, bị phân rã tạo gốc theo sơ đồ :



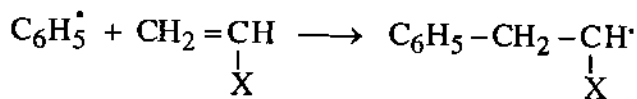
Quan trọng nhất, hay dùng nhất là benzoyl peroxit. Ở giai đoạn khơi mào, nó tạo gốc tự do theo phương trình sau :



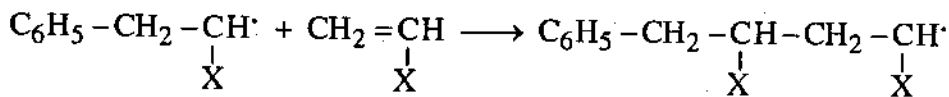
*) Giai đoạn phát triển mạch

Giai đoạn này bao gồm hàng loạt các phản ứng cơ sở kế tiếp nhau do gốc tự do tương tác với các phân tử polime. Ngoài ra, bản thân mạch phát triển cũng là gốc tự do có khối lượng phân tử tăng dần trong quá trình phản ứng.

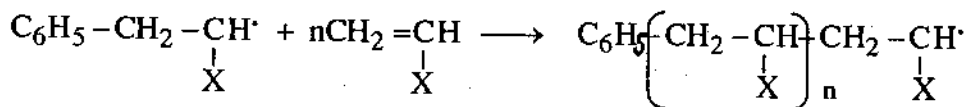
Do phản ứng phát triển mạch, liên kết π biến đổi thành liên kết σ . Phản ứng luôn kèm theo sự phát nhiệt do hiệu số năng lượng của liên kết π và σ . *Thí dụ :*



(X có thể là H, CH₃, C₆H₅, Cl, CH₃COO,...)



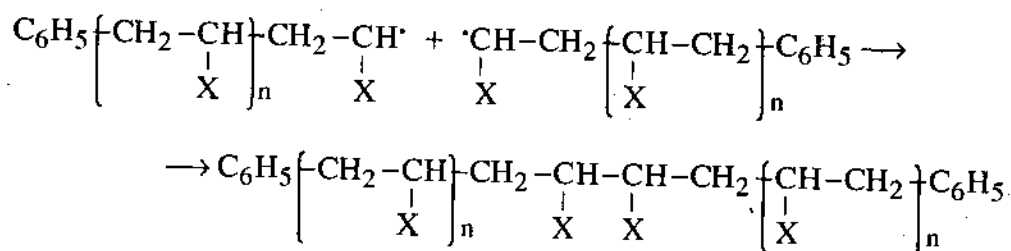
.....



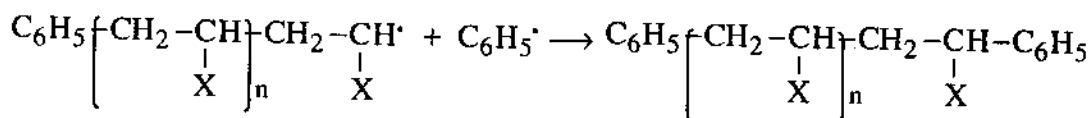
***) Giai đoạn tắt mạch**

Sự tắt mạch phản ứng gắn liền với sự bão hoà electron không cặp đôi, nên thông thường tắt mạch là kết quả của sự tương tác giữa hai gốc.

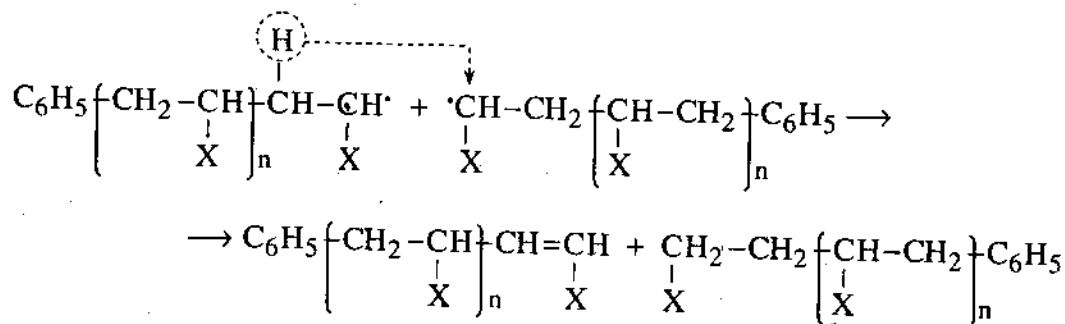
Có thể là hai gốc tự do lớn kết hợp với nhau :



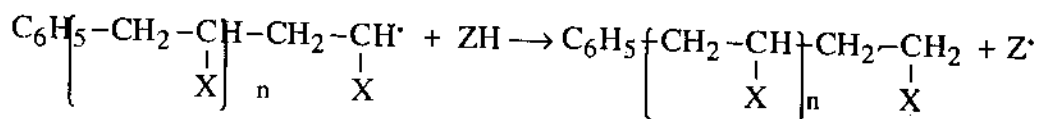
Hoặc gốc tự do lớn kết hợp với gốc tự do sinh ra từ chất khơi mào.



Cũng có thể là hai gốc tự do lớn chuyển H⁺ cho nhau, tạo thành polime no và không no.



Hay gốc tự do tương tác với chất lạ ZH trong hỗn hợp phản ứng.



b) Cơ chế trùng hợp cation (thí dụ trường hợp các olefin)

Nhiều loại hợp chất không no có dạng CH₂=CHR hoặc CH₂=CR₂, trong đó R có thể là anky, phenyl, ankoxi,... Những nhóm R này có tác dụng đẩy e, làm phân cực hoá liên kết đôi, do đó chúng có thể tương tác với các chất xúc tác có khả năng nhận hoặc nhường e để trở thành cacbocation hoặc cacbanion tham gia phản ứng trùng hợp. Các phản ứng trùng hợp loại này gọi là phản ứng trùng hợp ion. Đặc điểm của trùng hợp ion là tốc độ phản ứng rất cao, vì ở nhiệt độ rất thấp quá trình tạo thành trung tâm hoạt động

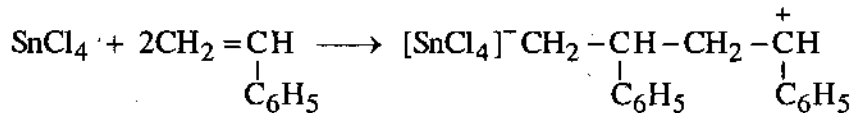
có năng lượng hoạt hoá thấp. Trùng hợp ion trong dung dịch ở một số trường hợp được tiến hành trong khoảng nhiệt độ từ -130°C đến -50°C .

Tuỳ theo tính chất của xúc tác và điện tích của ion tạo thành mà người ta phân biệt thành trùng hợp cation và trùng hợp anion. Trùng hợp cation xảy ra khi có mặt xúc tác là các axit có khả năng cho proton như HCl, H_2SO_4 , ... hoặc là các xúc tác Friden - Craft như AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4 , SnCl_4 ,... hoặc hỗn hợp xúc tác Friden - Craft. Cơ chế trùng hợp cation xảy ra qua ba giai đoạn.

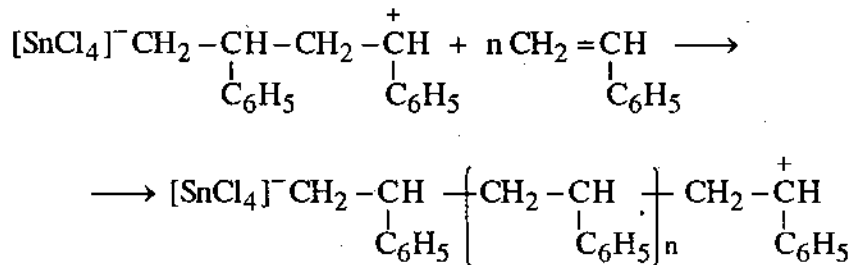
Thí dụ 1 : Trùng hợp stiren với SnCl_4 làm xúc tác.

***) Giai đoạn khơi mào**

Stiren tương tác với SnCl_4 tạo thành phức rồi sau đó phức này tương tác với một phân tử stiren để tạo thành trung tâm hoạt động - cacbocation :

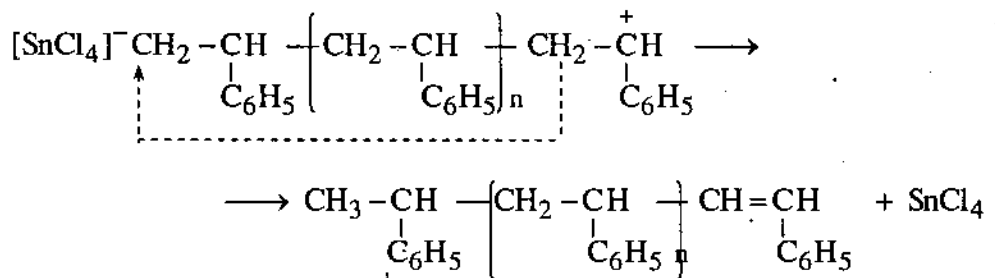


***) Giai đoạn phát triển mạch**



***) Giai đoạn tắt mạch**

Sự tắt mạch xảy ra là do kết quả của sự va chạm giữa các đầu ngược dấu của ion đang phát triển, kèm theo sự tách ra các chất xúc tác và xuất hiện liên kết đôi ở một trong những mắt xích cuối cùng của phân tử polime :



Thí dụ 2 : Trong một vài trường hợp, khi đưa xúc tác Friden - Craft vào vẫn chưa đủ để bắt đầu quá trình trùng hợp. Chẳng hạn, isobutilen không trùng hợp ở nhiệt độ thấp dưới ảnh hưởng của $TiCl_4$ nếu không có vết ẩm, nhưng nếu hệ tiếp xúc với không khí ẩm, quá trình trùng hợp sẽ xảy ra nhanh. Nước trong phản ứng này đóng vai trò chất đồng xúc tác. Các axit cũng là các chất đồng xúc tác cho trùng hợp cation.

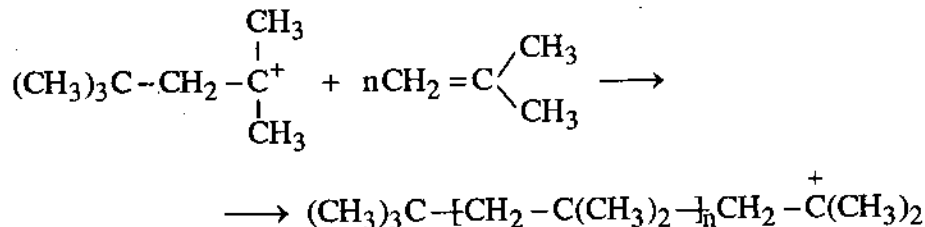
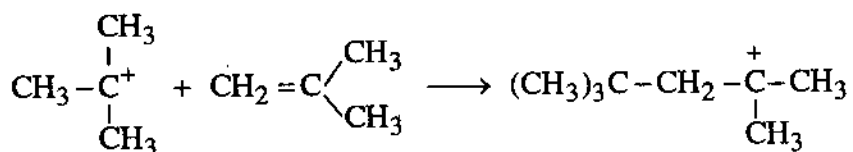
***) Giai đoạn khơi mào**

Khi chất đồng xúc tác phản ứng với chất xúc tác, proton sẽ tách ra :



Proton này tương tác với phân tử monome để tạo thành trung tâm hoạt động là cacbocation :

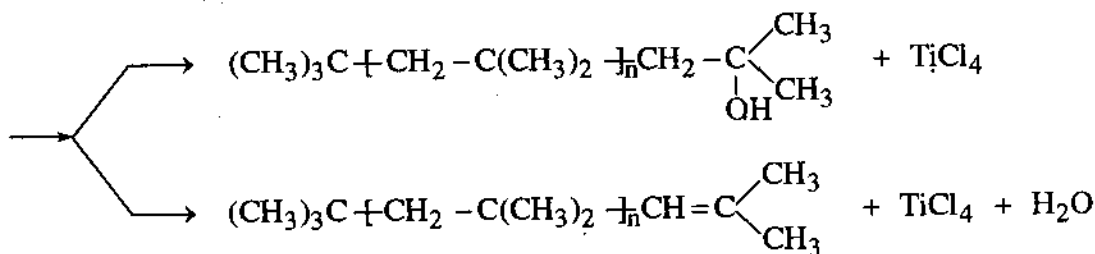
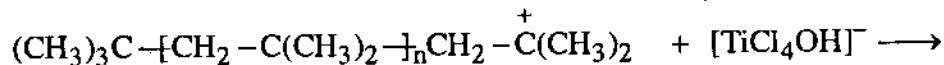
***) Giai đoạn phát triển mạch**



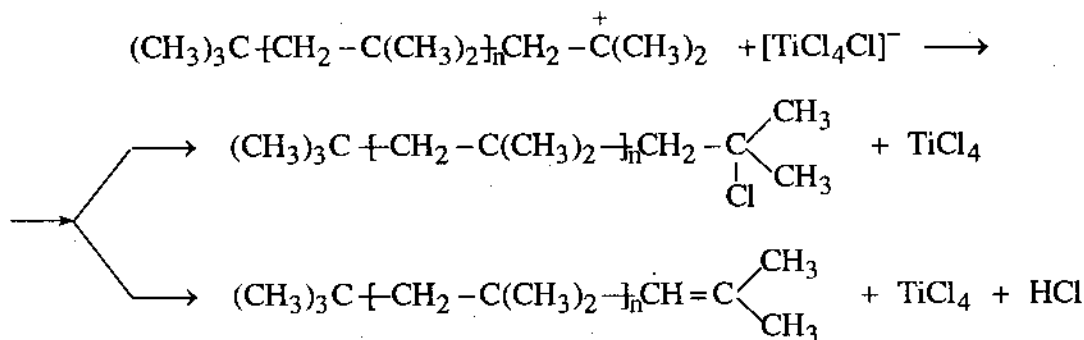
***) Giai đoạn tắt mạch**

Trong trường hợp này, sự tắt mạch xảy ra do va chạm mạch ion carboni đang phát triển với anion.

Xúc tác được tái sinh theo một trong những sơ đồ sau :



Hoặc trong trường hợp dùng HCl làm chất đồng xúc tác :



Tốc độ chung của trùng hợp cation tỉ lệ thuận với nồng độ xúc tác. Kết luận này hoàn toàn phù hợp với các dữ kiện thực nghiệm và xác nhận cơ chế đơn phân tử của phản ứng ngắt mạch.

Từ cơ chế trùng hợp cation trên cho thấy tốc độ trùng hợp cation còn phụ thuộc vào độ phân cực của môi trường. Khi tăng độ phân cực của môi trường, tốc độ trùng hợp và khối lượng phân tử của polime tăng lên. Điều này được xác nhận qua các dữ kiện trình bày sau :

Trùng hợp cation *p*-methylstiren, nếu dùng dung môi xiclohexan thì tốc độ trùng hợp là 1,25 mol/phút và phân tử khối của polime thu được là 2040 ; nếu dung môi là nitrobenzen thì tốc độ trùng hợp là 150 mol/phút và phân tử khối của polime là 8300.

c) Cơ chế trùng hợp anion

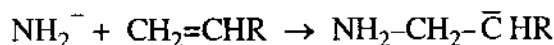
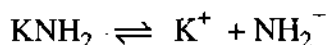
Các nhóm thế hút electron như NO₂, CN, ... khi đính vào cacbon mang nối đôi trong các olefin cũng làm phân cực hoá liên kết đôi nên các hợp chất này có thể tương tác với các chất xúc tác có khả năng cho electron, tạo nên trung tâm hoạt động là cacbanion để tham gia phản ứng trùng hợp, thường gọi là trùng hợp anion.

Xúc tác có thể dùng khơi mào tạo cacbanion là các amida kim loại kiềm như KNH₂, NaNH₂,... hoặc hợp chất cơ - kim như C₂H₅Na, C₄H₉Li, C₄H₉Na, (C₆H₅)₃CK, hoặc kim loại kiềm như Li, Na, K,...

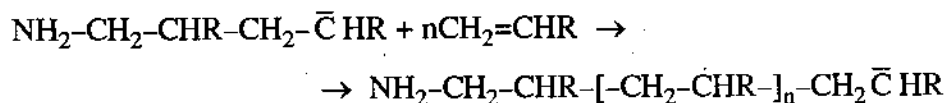
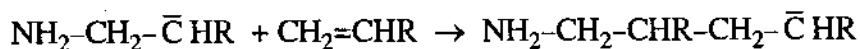
Cơ chế trùng hợp anion cũng xảy ra qua ba giai đoạn :

Thí dụ : Trùng hợp CH₂=CHR (với R : NO₂, CN, C₆H₅,...) dùng KNH₂ làm xúc tác, trong môi trường NH₃ lỏng.

*) Giai đoạn khơi mào

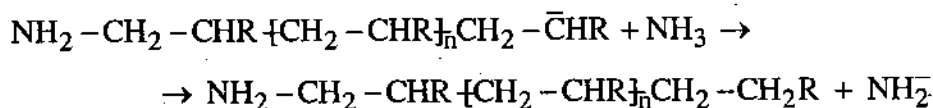


***) Giai đoạn phát triển mạch**

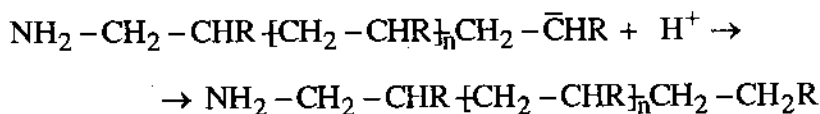


***) Giai đoạn tắt mạch**

Sự tắt mạch xảy ra khi cacbanion kết hợp với proton của amoniac và tái sinh NH_2^- , hoặc kết hợp với proton của nước hay của các chất lạ khác có trong hỗn hợp phản ứng :



Hay :



5. Một số yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng trùng hợp và quan hệ giữa cấu tạo monome với khả năng trùng hợp của nó

a) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nghiên cứu động học của quá trình trùng hợp gốc đã chỉ ra rằng : khi tăng nhiệt độ sẽ làm tăng tốc độ của tất cả các phản ứng hoá học kể cả tốc độ của các phản ứng cơ sở trong cả ba giai đoạn trùng hợp.

Việc tăng tốc độ hình thành trung tâm hoạt động (giai đoạn khơi mào) và tốc độ phát triển mạch làm tăng tốc độ chung của quá trình chuyển hoá monome thành polime, nhưng đồng thời cũng làm tăng tốc độ tắt mạch, có tác dụng làm chậm quá trình chuyển hoá này, rút ngắn mạch phản ứng và do đó làm giảm hệ số trùng hợp, tức làm giảm phân tử khối trung bình của polime tạo thành.

b) Ảnh hưởng của nồng độ và bản chất của chất khơi mào

Nếu tăng nồng độ chất khơi mào, số gốc tự do tạo thành khi phân huỷ tăng lên, dẫn tới làm tăng số trung tâm hoạt động và vì vậy tốc độ trùng hợp chung cũng tăng. Phân tử khối của polime tạo thành giảm tương tự như khi tăng nhiệt độ.

Tốc độ của phản ứng trùng hợp cũng phụ thuộc vào bản chất của chất khơi mào. *Thí dụ* : stiren hay acrilonitrin khi trùng hợp với benzoyl peroxit khơi mào thì tốc độ phản ứng trùng hợp tăng, còn khi dùng chất khơi mào diazoaminobenzen trong cùng điều kiện thì tốc độ phản ứng lại giảm.

c) Ảnh hưởng của nồng độ monome

Khi tiến hành trùng hợp trong dung môi, tốc độ trùng hợp chung và phân tử khối của polime tạo thành tăng theo nồng độ monome.

d) Ảnh hưởng của áp suất

Áp suất vào khoảng vài atm và ngay cả hàng chục atm thực tế không ảnh hưởng đến quá trình trùng hợp. Áp suất cao và siêu cao (3000 - 7000atm hoặc hơn nữa) làm tăng khá nhiều tốc độ của phản ứng trùng hợp. *Thí dụ* : Quá trình trùng hợp metyl metacrylat khi có mặt oxi của không khí ở 100°C và áp suất khí quyển kéo dài tới 6 giờ, nhưng dưới áp suất 3000atm chỉ cần 1 giờ.

e) Ảnh hưởng của cấu tạo monome tới khả năng trùng hợp của nó

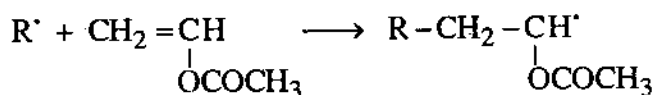
Động học trùng hợp của các monome khác nhau phụ thuộc vào cấu tạo của chúng. Tốc độ trùng hợp của olefin hoặc diolefin phụ thuộc chủ yếu vào độ phân cực của phân tử monome. Khi tăng độ phân cực của monome sẽ làm tăng khả năng phản ứng của nó và do đó làm tăng tốc độ khơi mào trùng hợp (etilen, buta-1,3-dien đều có momen lưỡng cực bằng 0 nên khó trùng hợp ; thực tế chúng trùng hợp được là do bị phân cực nhờ ảnh hưởng của dung môi, chất khơi mào).

Dẫn xuất thế của các hidrocacbon chưa no có nhóm hút hay đẩy electron đều làm tăng độ phân cực phân tử nên nói chung đều dễ trùng hợp theo cả cơ chế gốc và cơ chế ion.

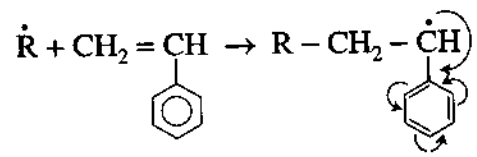
Dẫn xuất thế càng đối xứng, trùng hợp càng khó, và ngược lại dẫn xuất thế càng bất đối xứng càng dễ trùng hợp.

Ngoài ra, các gốc tự do tạo thành từ monome phân cực do liên hợp lại luôn luôn kém hoạt động. Điều này được giải thích là hoạt tính của gốc tự do gây nên do sự có mặt của e độc thân khi e không cặp đôi này liên hợp với các liên kết khác, đám mây e giảm đi và hoạt tính của gốc bị giảm. Vì vậy, các gốc tự do hoạt động nhất được tạo thành từ monome không bị hoạt hoá bởi hiệu ứng liên hợp.

Hiệu ứng liên hợp trong monome càng nhỏ, khả năng phản ứng của gốc tạo thành từ monome càng cao. Chẳng hạn, monome vinyl axetat ít hoạt động, hiệu ứng liên hợp của nó gần bằng 0, sẽ cho gốc tự do rất hoạt động.

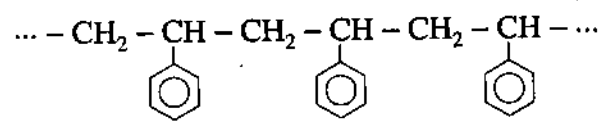


Trái lại, monome stiren hoạt động lại cho gốc không hoạt động, vì :

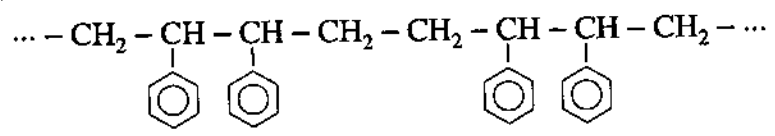


Hơn nữa, cấu tạo của monome không những ảnh hưởng đến khả năng trùng hợp của chúng và do đó đến tốc độ phản ứng mà còn ảnh hưởng đến cấu tạo mạch phân tử polime.

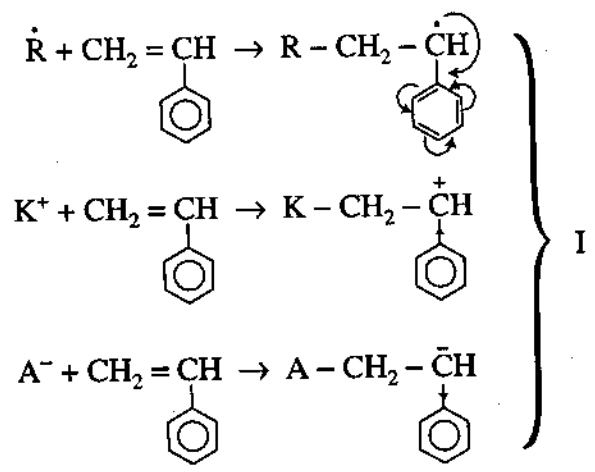
Thí dụ : khi trùng hợp stiren, các phân tử của nó có thể kết hợp với nhau ở vị trí α , β (đầu nối với đuôi) :



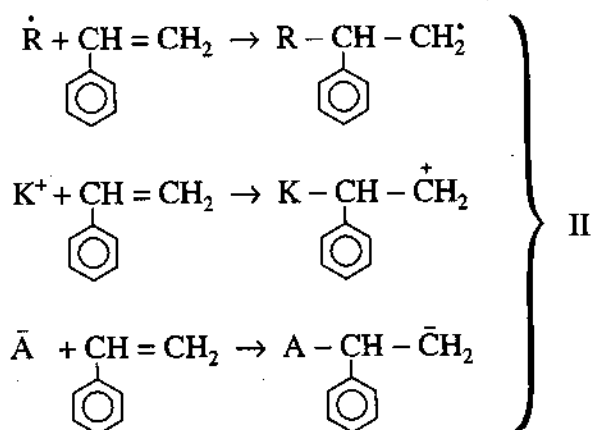
Hoặc α, α (đầu nối với đầu) :



Nếu theo kiểu kết hợp α, β thì phân tử hoạt động ban đầu (ion hoặc gốc) phải dính vào C_β :



Để thu được polime α, α cần có sự kết hợp của gốc hoặc ion vào C_α :



So sánh cấu tạo của các gốc và ion tạo thành (I và II), ta thấy rằng nếu kết hợp vào C_β có lợi hơn về mặt năng lượng vì ở đây các gốc và ion ít hoạt động được tạo thành do sự liên hợp với vòng benzen (trường hợp I). Trong những gốc và ion nhận được bằng cách kết hợp vào C_α , không có sự liên hợp với e độc thân của gốc tự do cũng như với cacbocation hoặc cacbanion (trường hợp II). Vì vậy, phản ứng phát triển mạch trong trùng hợp gốc, trùng hợp cation và anion để tạo thành polime α , β sẽ chiếm ưu thế.

Một số dẫn xuất của anken chứa những nguyên tử hoặc nhóm thế có thể tích lớn, ngoài yếu tố nhiệt động còn chủ yếu là yếu tố án ngữ không gian làm giảm khả năng tham gia phản ứng trùng hợp, thậm chí có chất không thể trùng hợp được, như 1,1-diphenyletilen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}_2$, tri và tetraphenyletilen, vinyliden bromua $\text{CH}_2=\text{CBr}_2$, vinyliden iodia $\text{CH}_2=\text{Cl}_2$, ngoại trừ $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ tham gia trùng hợp được vì nguyên tử flo có thể tích nhỏ gần giống của nguyên tử hidro.

6. Các phương pháp tiến hành trùng hợp

Cho tới nay, người ta đã biết được một số phương pháp trùng hợp cơ bản sau :

a) Phương pháp trùng hợp khối

Đó là phương pháp tiến hành trùng hợp polime ở tương ngưng tụ, không dùng dung môi. Kết quả của phản ứng trùng hợp bằng phương pháp này là một khối polime rắn, đồng nhất, có hình dạng của bình tiến hành phản ứng. Người ta thường tiến hành trùng hợp khối có các chất khơi mào là các peroxit hữu cơ và có thể tiến hành trùng hợp nhiệt hoặc quang.

Việc đưa polime ra khỏi bình phản ứng và chế biến thành sản phẩm gặp nhiều khó khăn. Vì vậy, sử dụng phương pháp trùng hợp khối chỉ có lợi trong trường hợp polime thu được có thể đem sử dụng ngay mà không cần chế biến thêm nữa. Với stiren, metyl metacrylat, ... có thể sử dụng phương pháp này.

b) Phương pháp trùng hợp dung dịch

Trùng hợp dung dịch có thể được tiến hành theo hai phương pháp. Phương pháp thứ nhất gọi là phương pháp “vecni”, trong đó môi trường phản ứng là dung môi hoà tan được cả monome lẫn polime. Dung dịch polime thu được gọi là “vecni” và cứ thế mà dùng hoặc có thể tách polime ra bằng cách làm kết tủa hoặc làm bay hơi dung môi.

Theo phương pháp thứ hai, người ta tiến hành trùng hợp trong một chất lỏng chỉ hoà tan monome mà không hoà tan polime. Polime tạo thành ở dạng rắn sẽ lắng dần xuống và có thể tách ra bằng cách lọc.

Trùng hợp xúc tác chủ yếu được tiến hành trong dung dịch.

c) Phương pháp trùng hợp nhũ tương

Trùng hợp nhũ tương là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất trong công nghiệp để sản xuất các loại polime tổng hợp. Trùng hợp nhũ tương xảy ra với tốc độ lớn ở nhiệt độ tương đối thấp, điều đó cho phép thu được polime có phân tử khối trung bình khá cao. Khi trùng hợp, người ta dùng nước làm môi trường phân tán để tạo nhũ tương chứa khoảng 30 – 60% monome.

Người ta thường trùng hợp nhũ tương với các chất khơi mào tan trong nước như pesunfat, peborat, hidro peroxit. Ngoài ra còn sử dụng khá rộng rãi hệ khơi mào oxi hoá – khử trong trùng hợp nhũ tương, vì những hệ này có hiệu lực đặc biệt trong môi trường nước.

Bằng phương pháp trùng hợp trong điều kiện nói trên, nhũ tương monome sẽ chuyển hoá thành hệ rất phân tán của polime (latex). Latex này được sử dụng trực tiếp để gia công hoặc từ đó tách polime ra khỏi hệ.

d) Phương pháp trùng hợp trong tương rắn

Trong tương rắn ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của monome, nhiều hợp chất có thể trùng hợp (trong số đó có cả những hợp chất không trùng được trong tương lỏng).

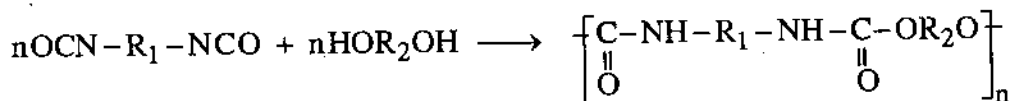
Tuy nhiên, các phương pháp khơi mào trùng hợp trong tương rắn bị hạn chế hơn nhiều so với trùng hợp trong tương lỏng, vì đa số các monome kết tinh ở nhiệt độ thấp và do đó không có khả năng hoạt hoá bằng nhiệt. Sự phân bố đều chất khơi mào hoặc chất xúc tác trong tương rắn cũng gặp khó khăn. Bởi vậy, phương pháp phổ biến nhất để khơi mào trùng hợp trong tương rắn là bức xạ hoá học. Trong một vài trường hợp, người ta sử dụng khơi mào quang hoá.

Trong trường hợp ở tương rắn có mặt chất khơi mào, người ta cũng dùng phương pháp đồng ngưng tụ hơi monome và chất khơi mào trên bề mặt quá lạnh.

II. PHẢN ỨNG TRÙNG CỘNG HỢP (POLIADDITON, ПОЛИПРИСОЕДИРЕНИЯ)

1. Định nghĩa

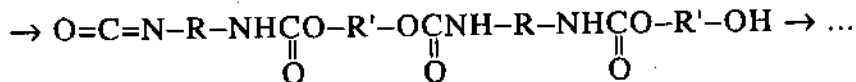
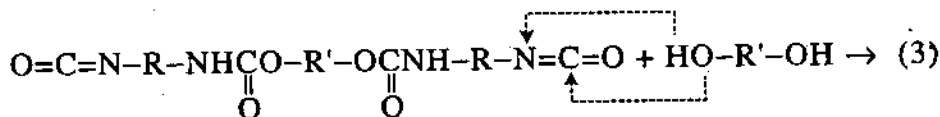
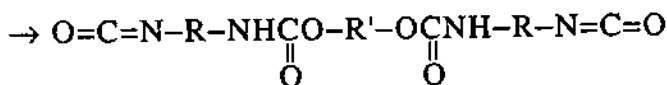
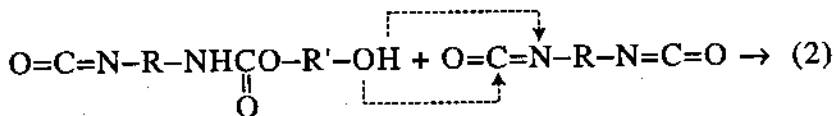
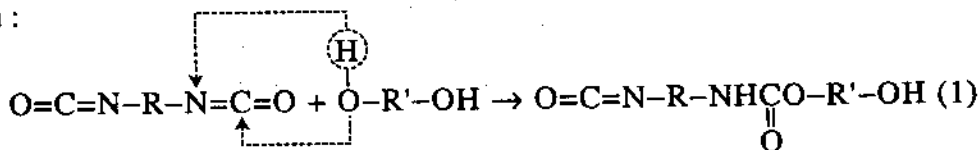
Phản ứng trùng cộng hợp hay còn gọi là phản ứng trùng hợp bậc (hay phản ứng trùng hợp dời chuyển) là phản ứng cộng hợp liên tiếp nhiều phân tử nhỏ (monome) thành phân tử lớn (polime). *Thí dụ* : trùng cộng hợp diisoxianat với diancol được poliuretán :



Ở phản ứng trên, OH của ancol đã cộng vào liên kết đôi C=N của isoxianat, hay nói khác đi là nguyên tử H của ancol đã dời chuyển đến gắn vào nguyên tử C của liên kết đôi C=N của isoxianat, nên phản ứng còn có tên là trùng hợp dời chuyển. Phản ứng này còn có tên là trùng hợp bậc vì phản ứng diễn ra nhanh theo từng bước cộng hợp.

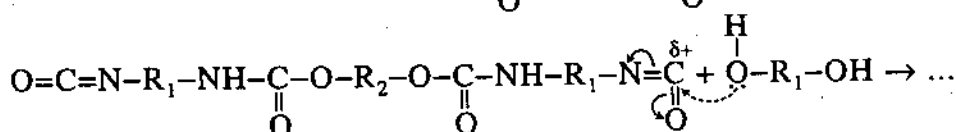
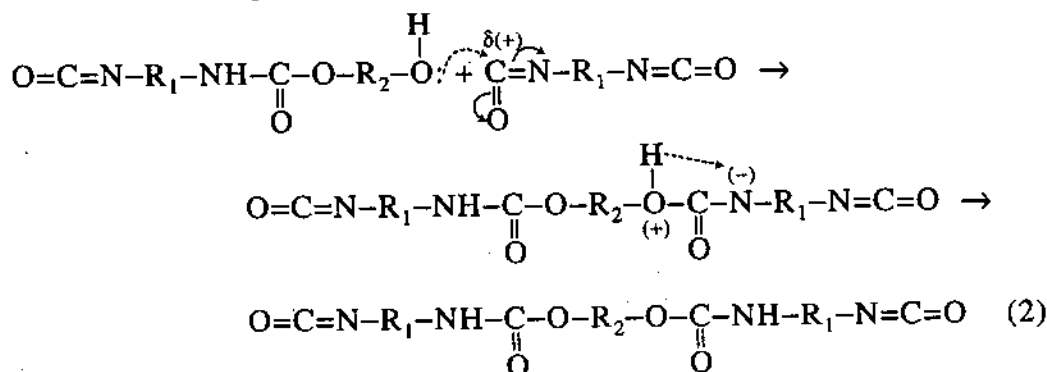
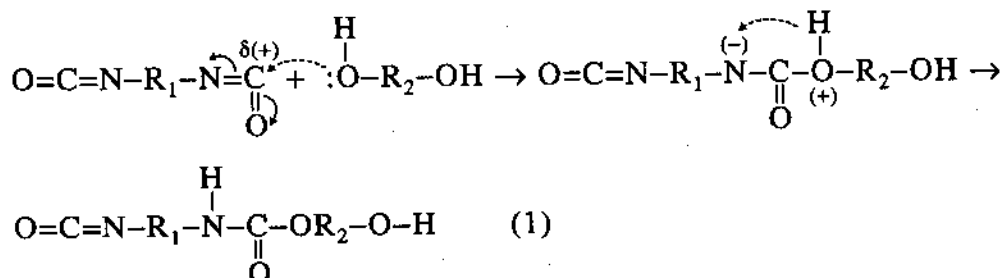
2. Sơ đồ phản ứng

Phản ứng trùng cộng hợp diisoxianat với diancol thành poliuretán diễn ra theo sơ đồ sau :



3. Cơ chế phản ứng

Tùy theo cấu tạo của các monome và điều kiện tiến hành, phản ứng có thể diễn ra theo cơ chế cộng nucleophin, cộng gốc hay cộng electrophin. *Thí dụ*, phản ứng điều chế poliuretan diễn ra theo cơ chế cộng nucleophin liên tiếp nhau :



4. Điều kiện monome

Các monome tham gia phản ứng trùng cộng hợp phải có hai nhóm chức có khả năng cộng hợp với nhau. Nói khác đi, nếu một loại monome có hai nhóm chức có nguyên tử H linh động (như HO-R-OH, H₂N-R-NH₂) thì monome kia phải có hai nhóm chức không bão hoà có khả năng tiếp nhận nguyên tử H (như OCN-R-NCO, CH₂=CH-R-CH=CH₂, CH≡C-R-C≡CH, CH₂-CH-R-CH-CH₂). Nếu chỉ có một

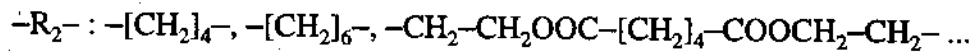
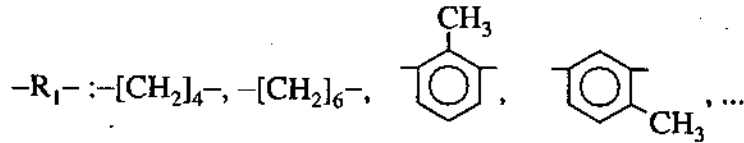
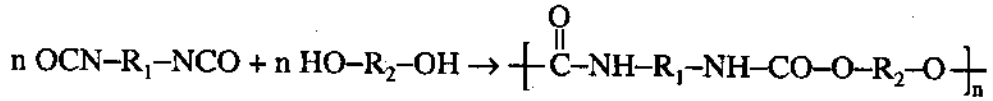
loại monome thì monome ấy phải có đồng thời nhóm chức có nguyên tử H linh động (như HO-R-NCO, CH₂=CH-R-OH,...).

Nếu monome có ba nhóm chức hoạt động sẽ tạo ra polime phân nhánh hoặc polime mạng lưới (như CH₂OH-CHOH-CH₂OH, OCN-R-NCO, ...)

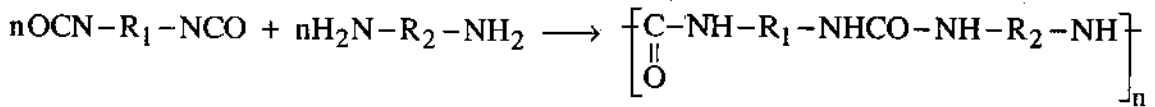


5. Một số polime trùng cộng hợp

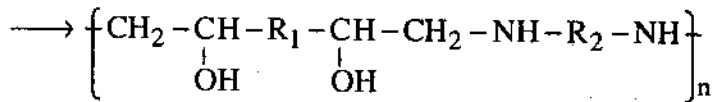
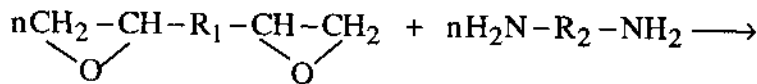
a) Poliuretatan



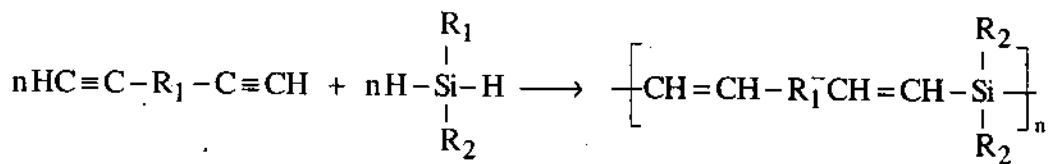
b) Poliure hay policacbamit



c) Poli(điepoxit / diamin)



d) Poli(ankadiin / diankylsilan)



III. PHẢN ỨNG TRÙNG NGUNG

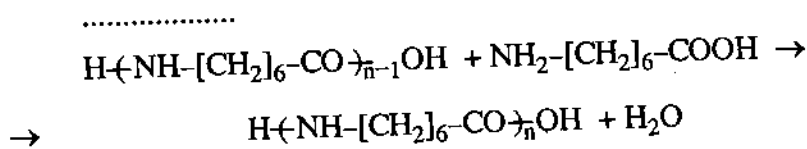
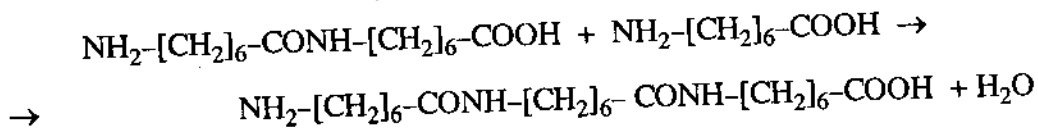
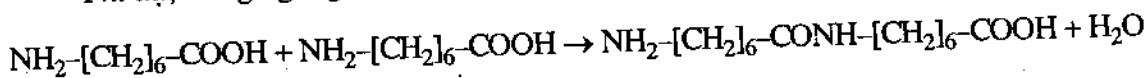
1. Định nghĩa

Trùng ngưng là phản ứng kết hợp của nhiều phân tử nhỏ (monome) thành phân tử lớn (polime) kèm theo sự tách ra các chất đơn giản (như nước, amoniac, hidro clorua,...).

Khác với sản phẩm trùng hợp, sản phẩm trùng ngưng có thành phần nguyên tố không trùng với thành phần nguyên tố của các chất ban đầu. Phản ứng trùng ngưng đặc trưng cho các hợp chất trong thành phần có chứa các nhóm chức. Khi các nhóm chức

này phản ứng với nhau sẽ tách ra phân tử các chất đơn giản và tạo thành nhóm chức mới, liên kết những phần còn lại của phân tử chất phản ứng.

Thí dụ, trùng ngưng axit ω -aminoenantoic để điều chế polienantoamit (enan) :



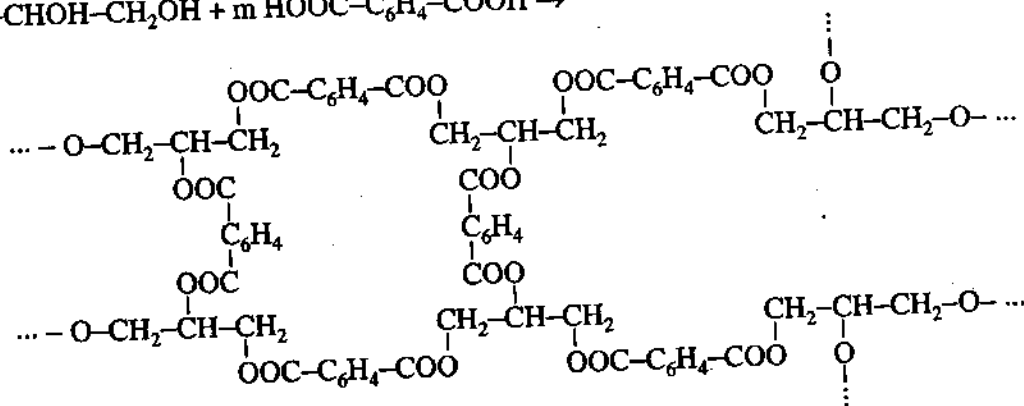
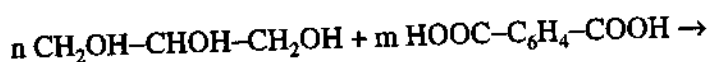
Qua *thí dụ* trên cho thấy, sau mỗi phản ứng ngưng tụ cơ sở một hợp chất mới hoàn toàn bền và có số nhóm chức như của chất ban đầu được tạo thành. Quá trình phát triển mạch có thể xảy ra bằng tương tác của các phân tử monome với đoạn mạch polime hoặc tương tác giữa các đoạn mạch polime với nhau.

2. Điều kiện cấu tạo của monome tham gia phản ứng trùng ngưng

Các monome muốn tham gia phản ứng trùng ngưng thì trong phân tử phải có từ hai nhóm chức có khả năng phản ứng trở lên. Hai nhóm chức đó có thể khác nhau, hoặc giống nhau như $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-COOH}$, $\text{HO-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$, $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$, $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH}_2$, $\text{HO-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}$,...

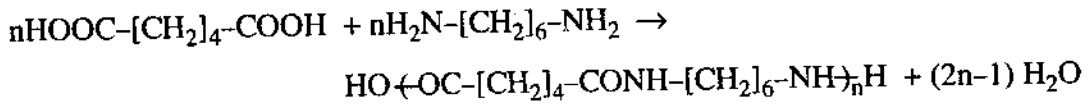
Những monome có hai nhóm chức sẽ tạo ra những polime có cấu tạo mạch thẳng dài như ở *thí dụ* trên. Nếu một trong các monome có ba nhóm chức trở lên thì polime tạo thành có cấu tạo mạng lưới không gian ba chiều.

Thí dụ, sản phẩm trùng ngưng glyxerol với axit phtalic :

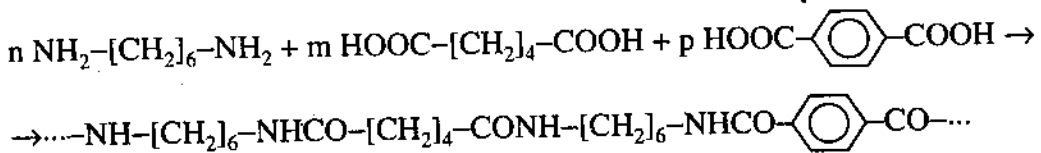


3. Các loại phản ứng trùng ngưng

Phản ứng trùng ngưng trong đó chỉ có các phân tử cùng loại tham gia gọi là phản ứng trùng ngưng đồng loại. *Thí dụ*, trùng ngưng axit ω -aminoenantoic (đã trình bày ở trên). Còn phản ứng trùng ngưng trong đó các phân tử khác loại tham gia được gọi là phản ứng trùng ngưng khác loại. *Thí dụ*, trùng ngưng axit adipic và hexametylendiamin tạo thành poli(hexametylendipamit) :



Hoặc phản ứng đồng trùng ngưng hexametylendiamin, axit adipic và axit terephthalic :

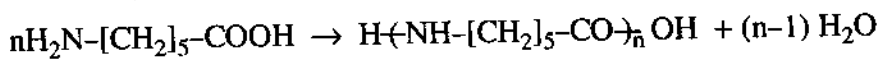


4. Đặc điểm của phản ứng trùng ngưng

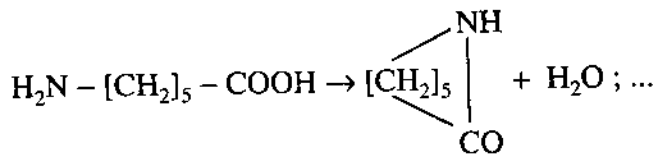
a) Chiều hướng của phản ứng thường phức tạp

Trong phản ứng trùng ngưng, do phân tử monome có hai (hoặc hơn hai) nhóm chức có khả năng phản ứng nên có thể xảy ra theo các chiều hướng khác nhau.

Thí dụ, khi đun nóng axit ϵ -aminocaproic trong tương ngưng tụ, phản ứng trùng ngưng xảy ra tạo sản phẩm polime :



Đồng thời cũng xảy ra phản ứng nội phân tạo thành vòng :



b) Quá trình phản ứng luôn thuận nghịch

Nếu một monome không có khả năng tạo vòng thì chỉ có phản ứng trùng ngưng. Sự phát triển mạch phân tử khi trùng ngưng được thực hiện do sự có mặt các nhóm chức. Kết quả của mỗi phản ứng ngưng tụ cơ sở là tạo thành các hợp chất bền, có thể tách ra khỏi môi trường phản ứng. Các hợp chất mới này lại chứa các nhóm chức có khả năng phản ứng và do đó tiếp tục tham gia vào quá trình ngưng tụ sau. Sự tương tác của các

phân tử như vậy dẫn tới tạo thành một mạch dài hơn mà số nhóm chức của phân tử mới không khác với số nhóm chức của phân tử ban đầu (xem *thí dụ* trùng ngưng axit ω -aminoenantic).

Như vậy, có thể cho rằng phân tử khối của polime khi trùng ngưng sẽ lớn vô cùng, và cuối cùng tất cả các phân tử monome sẽ biến thành một phân tử khổng lồ. Nhưng trong thực tế, trái lại chỉ thu được polime có phân tử khối hạn chế. Điều này được giải thích là các phản ứng trùng ngưng, cũng như các phản ứng ngưng tụ đều là những phản ứng thuận nghịch.

c) Phản ứng phân huỷ khi trùng ngưng

Phân tử khối của sản phẩm trùng ngưng do trạng thái cân bằng của hệ xác định. Trước khi đạt tới cân bằng, thành phần của hỗn hợp đồng đẳng polime liên tục thay đổi do các phản ứng phân bố lại mạch. Trong số các phản ứng đó, bên cạnh phản ứng trùng ngưng còn có các phản ứng phân huỷ dưới ảnh hưởng của chất tách ra (H_2O , HCl ,...) và chủ yếu là do sự tham gia của các cấu tử ban đầu. Chẳng hạn, người ta đã xác lập được là khi tổng hợp polieste, cùng với phản ứng thủy phân còn có thể xảy ra các phản ứng trao đổi este và khi tổng hợp poliamic, còn có phản ứng trao đổi các amit,...

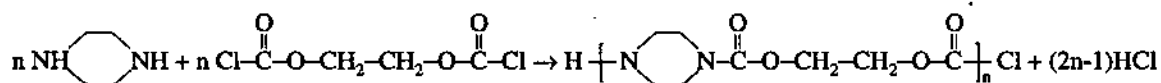
5. Các phương pháp tiến hành phản ứng trùng ngưng

a) Trùng ngưng trong khối nóng chảy

Nếu các cấu tử ban đầu và polime bền ở nhiệt độ nóng chảy, quá trình trùng ngưng có thể tiến hành trong khối nóng chảy, thường ở nhiệt độ $200 - 280^\circ C$. Điều rất quan trọng là phải bảo đảm gia nhiệt đều hỗn hợp phản ứng. Để giảm khả năng xảy ra các phản ứng phụ (oxi hoá, phân huỷ, decacboxyl hoá,...), người ta tiến hành phản ứng trùng ngưng trong môi trường khí trơ và thường kết thúc trong chân không để có thể loại hoàn toàn các đơn chất tách ra trong quá trình phản ứng.

b) Trùng ngưng trên bề mặt phân chia của hai tướng lỏng không hoà trộn trong nhau (đáng chú ý)

Người ta đã tổng hợp polieste, poliamic, poliure và nhiều polime khác theo phương pháp này. *Thí dụ*, để tổng hợp poliuret người ta dùng piperazin và etylen clofomat :



Điamin tan trong nước, etylen clofomat tan trong benzen hoặc clorofoc. Phản ứng trùng ngưng xảy ra trong tướng hữu cơ, các phân tử diamin sẽ khuếch tán vào trong đó,

HCl tách ra nhanh chóng đi vào tương nước vì có hệ số phân bố lớn. Polime tạo thành ở dạng màng trên bề mặt phân chia hai tương lỏng và liên tục được kéo ra khỏi môi trường phản ứng.

c) Trùng ngưng trong dung dịch

Ưu điểm của phương pháp này là có thể tiến hành phản ứng ở nhiệt độ tương đối thấp. Phương pháp trùng ngưng trong dung dịch được sử dụng trong công tác nghiên cứu, nhất là khi các cấu tử ban đầu và polime không bền ở nhiệt độ nóng chảy.

d) Trùng ngưng trong tương rắn

Trùng ngưng trong tương rắn cũng như trùng hợp, xảy ra với tốc độ cao ở gần nhiệt độ nóng chảy của monome.

Những công trình nghiên cứu động học của phản ứng trùng ngưng ω -amino axit trong tương rắn đã chỉ ra rằng phản ứng có tính tự xúc tác, nghĩa là tốc độ phản ứng tăng lên theo tiến trình phản ứng.

Phản ứng trùng ngưng trong tương rắn có ý nghĩa lớn đối với việc tổng hợp polime từ những monome dễ bị phân huỷ ở nhiệt độ nóng chảy.

Gần đây người ta đã chứng minh rằng, phản ứng trùng ngưng trên bề mặt phân chia hai tương có thể tiến hành ngay cả khi dùng một trong hai tương ở dạng kết tinh.

IV. SO SÁNH PHẢN ỨNG TRÙNG HỢP, TRÙNG CỘNG HỢP VÀ TRÙNG NGƯNG

Phản ứng trùng hợp, trùng cộng hợp và trùng ngưng có một số điểm giống nhau và khác nhau cơ bản như sau :

Bảng so sánh

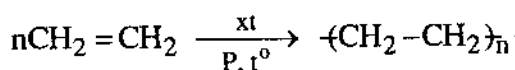
| Mục so sánh | Phản ứng trùng hợp | Phản ứng trùng ngưng | Phản ứng trùng cộng hợp |
|--|--------------------|---|---|
| 1) Bước phản ứng | Kết hợp | Ngưng tụ | Cộng hợp |
| 2) Monome | Không bão hoà | Có ít nhất 2 nhóm chức có khả năng ngưng tụ với nhau. | Có ít nhất 2 nhóm chức có khả năng cộng hợp với nhau. |
| 3) Sản phẩm | Polime | Polime + chất bị loại (H_2O , HCl , H_2 ...) | Polime |
| 4) Thành phần nguyên tố của polime (so với monome) | Giống nhau | Khác nhau | Giống nhau |

§4. GIỚI THIỆU MỘT SỐ POLIME TIÊU BIỂU

I. CÁC POLIME TRÙNG HỢP

1. Polietilen (PE)

Polietilen được điều chế bằng phương pháp trùng hợp gốc dưới tác dụng của áp suất cao hoặc bằng phương pháp trùng hợp ion ở áp suất thường hay áp suất vừa.



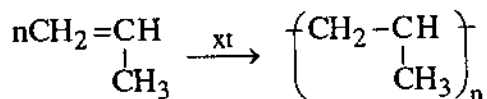
Polietilen được trùng hợp dưới áp suất 1.000 atm, nhiệt độ 100 – 300°C, dùng chất khơi mào là O₂ (nồng độ 0,05 – 0,1%). Nghiên cứu về cấu trúc cho thấy rằng phân tử polietilen được tạo thành dưới áp suất cao không hoàn toàn là mạch thẳng mà có một số ít là mạch nhánh.

Theo phương pháp trùng hợp ở áp suất vừa, người ta tiến hành trùng hợp etilen ở áp suất khí quyển và nhiệt độ thường với sự có mặt của nhôm trietyl Al(C₂H₅)₃ và titan tricloerua TiCl₃. Phản ứng xảy ra trong dung môi không phân cực (dầu hỏa), hoàn toàn không có oxi và độ ẩm.

Ở nhiệt độ phòng, polietilen là chất rắn trắng, không hoà tan trong bất kì dung môi nào. Ở nhiệt độ cao hơn 70°C, nó bị trương và hoà tan trong cacbon tetracloerua, tricloetilen, toluen, xilen,... khi làm lạnh nó lại tách khỏi dung dịch. Polietilen có độ bền hoá học và độ bền với nước lớn, có các chỉ số cơ lí và cách điện cao.

2. Polipropilen (PP)

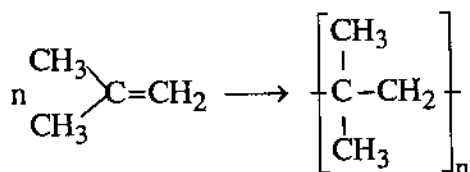
Khi trùng hợp propilen bằng phương pháp trùng hợp gốc sẽ tạo thành sản phẩm lỏng, khối lượng phân tử thấp. Polipropilen cao phân tử điều hoà lập thể được điều chế bằng cách trùng hợp propilen có mặt xúc tác đặc biệt (hỗn hợp Al(C₂H₅)₃ và TiCl₃) :



Polipropilen điều hoà lập thể là chất rắn tinh thể, có các chỉ số cơ lí và cách điện cao, khối lượng phân tử 60.000 đvC, nhiệt độ nóng chảy 164 – 170°C, tỉ khối 0,92 g/cm³. Nó bền với axit, kiềm, dầu ngay cả ở nhiệt độ cao. Ở nhiệt độ thường nó không tan trong dung môi nào. Chỉ ở nhiệt độ cao hơn 80°C nó tan trong hidrocarbon thơm và parafin clo hoá.

3. Poliisobutilen

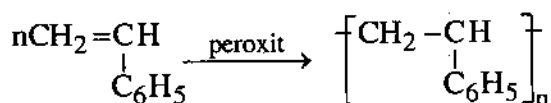
Poliisobutilen được điều chế bằng phương pháp trùng hợp ion isobutilen trong dung môi hexan ở nhiệt độ khoảng -80°C với xúc tác BF_3 , AlCl_3 hoặc halogenua của kim loại nhiều hoá trị khác :



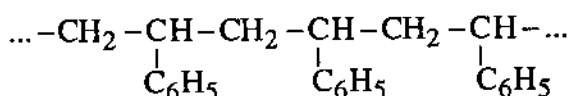
Polime thu được có khối lượng phân tử khoảng 20.000 – 400.000 đvC, tỉ trọng 0,91 – 0,93 g/cm^3 , tan trong các hidrocarbon và các dẫn xuất halogen của chúng ; nó có tính chất giống cao su, bền với ẩm, axit và bazơ yếu ; có chỉ số cách điện cao, chịu được nhiệt độ từ -50°C đến 100°C .

4. Polistiren (PS)

Polistiren được điều chế bằng cách trùng hợp gốc stiren theo phương pháp khối hoặc nhũ tương, với chất khơi mào peoxit :



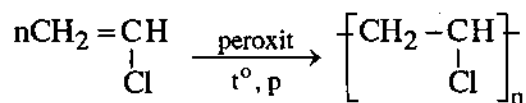
Dữ kiện thực nghiệm cho biết các nhóm phenyl trong phân tử polistiren nằm ở các vị trí 1, 3 :



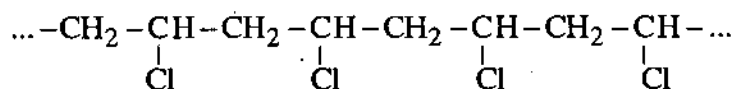
Polistiren kĩ thuật có khối lượng phân tử 70.000 – 200.000 đvC, là chất rắn trong suốt, tỉ khối 1,05 – 1,07 g/cm^3 ; nó tan trong các hidrocarbon thơm, bền với rượu, nước, axit và kiềm. Là chất cách điện rất tốt, nhưng độ bền cơ học và độ bền nhiệt tương đối kém (đun nóng trong không khí đến 150°C đã bắt đầu phân huỷ ; nếu không có oxi, bền vững đến 250°C).

5. Poli(vinyl clorua)

Poli(vinyl clorua) được điều chế bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương vinyl clorua nhờ chất nhũ hoá gelatin và chất khơi mào peroxit ở nhiệt độ khoảng 50°C , áp suất 6 atm :



Theo các dữ kiện nghiên cứu cấu trúc hoá học, các nguyên tử clo trong phân tử poli(vinyl clorua) cũng nằm ở các vị trí 1, 3 :

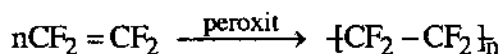


Polime có cấu tạo phân tử mạch thẳng, rất ít nhánh.

Poli(vinyl clorua) kĩ thuật có khối lượng phân tử từ 18.000 – 30.000 đvC, tỉ khối 1,3 – 1,46 g/cm³, không kết tinh được, phân huỷ ở 130 – 150°C, tan trong xeton, hidrocarbon clo hoá và este, dễ tan nhất là trong các hỗn hợp dung môi phân cực và không phân cực như axeton, cacbon sunfua hay benzen ; bền với axit và kiềm ở 20°C.

6. Politetrafloetilen

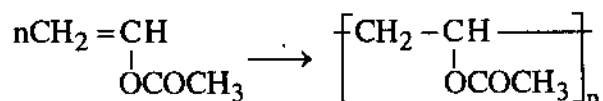
Politetrafloetilen điều chế bằng cách trùng hợp như tương tetrafloetilen với xúc tác peroxit :



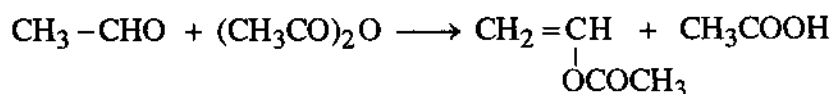
Polime thu được nóng chảy ở 320 – 327°C, có tỉ khối 2,1 – 2,3 g/cm³. Tính chất của nó không thay đổi trong khoảng nhiệt độ từ -100°C đến 250°C. Nó không tan trong một dung môi nào ; có độ bền hoá học rất cao, ngay cả với các axit mạnh như axit sunfuric, nitric, clohidric hay kiềm,... Độ cách điện của polime này cũng rất cao.

7. Poli(vinyl axetat)

Poli(vinyl axetat) được điều chế bằng cách trùng hợp gốc vinyl axetat với tất cả các phương pháp trùng hợp đã biết :



Monome ngoài cách điều chế từ axetilen với tác dụng của axit axetic, có thể điều chế bằng axetanđehit trên anhidrit axetic với sự có mặt của axit sunfuric :

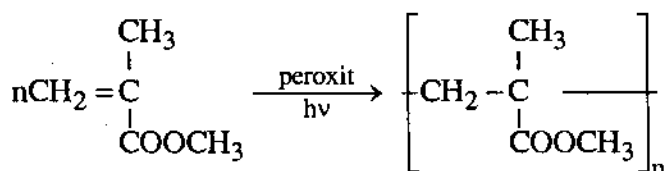


Poli(vinyl axetat) có tỉ khối 1,19 g/cm³, khối lượng phân tử 35.000 – 50.000 đvC. Ở nhiệt độ 150°C, nó bị phân huỷ giải phóng ra axit axetic. Nó dễ dàng hoà tan trong các dung môi như rượu, este, hidrocarbon thơm,...

8. Poli(metyl metacrylat)

Polime tổng hợp từ este của axit metacrylic có tầm quan trọng lớn trong kĩ thuật. Trong số đó, quan trọng nhất là poli(metyl este) rồi đến polime etyl este, propyl este, butyl este.

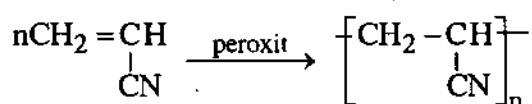
Poli(metyl metacrylat) được điều chế bằng phương pháp trùng hợp gốc nhũ tương metyl metacrylat ở nóng với chất khơi mào là peoxit hữu cơ và có ánh sáng tử ngoại :



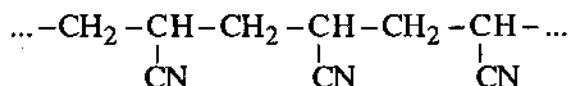
Sản phẩm polime có khối lượng phân tử 50.000 – 200.000 đvC. Nó là chất rắn trong suốt như thuỷ tinh, tan trong xeton, este, hidrocarbon thơm, hidrocarbon clo hoá ; chịu nhiệt và có độ bền cơ học cao.

9. Poliacrilonitrin

Poliacrilonitrin được điều chế bằng cách trùng hợp gốc nhũ tương acrilonitrin khi có chất khơi mào peroxit hoặc các hợp chất azo :



Những sự chuyển hoá hoá học của polime chứng tỏ rằng các nhóm xianua nằm ở các vị trí 1, 3 :



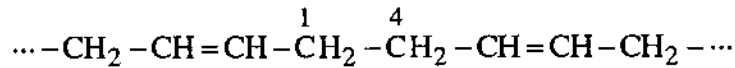
Poliacrilonitrin là chất rắn vô định hình, màu trắng, khối lượng phân tử 40.000 – 150.000 đvC ; phân huỷ ở 225°C ; tan trong các dung môi như nitrinhidracrylic, nitrinolic, nitrinmalonic, đimetyl fomamit, ...

Poliacrilonitrin có độ bền nhiệt cao và các chỉ số cơ lí tốt. Đặc biệt độ bền với ánh sáng của nó hơn hẳn hầu hết các polime đã biết.

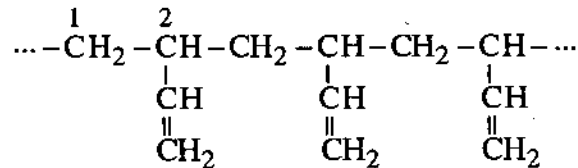
10. Polibutadien

Trước đây, người ta điều chế polibutadien bằng phương pháp trùng hợp khối buta-1,3-dien với Na làm xúc tác. Sản phẩm có tính đàn hồi và được gọi là cao su buna. Hiện nay, người ta điều chế polibutadien bằng trùng hợp gốc như tương với các chất khơi mào peroxit hay diazo.

Khi trùng hợp gốc, các phân tử butadien có thể kết hợp với nhau ở các vị trí 1, 4 tạo thành polime mạch thẳng có liên kết đôi ở mạch chính :

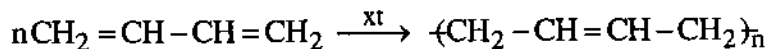


hoặc có thể kết hợp tại các vị trí 1, 2 tạo thành polime có mạch nhánh chứa liên kết đôi :



Người ta đã xác định được sự sắp xếp tương hỗ giữa các mắt xích trong phân tử cao su butadien bằng cách ozonit hóa rồi thủy phân sản phẩm, cho thấy trong phân tử polime có cả hai loại cấu trúc 1,4 và 1,2.

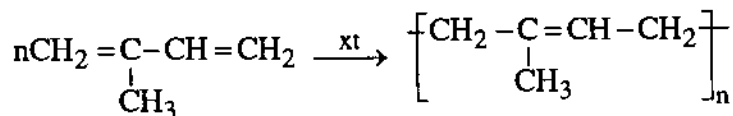
Tỉ lệ hai loại cấu trúc này thay đổi tùy theo điều kiện tổng hợp polime. Muốn thu được polime có cấu trúc chủ yếu 1,4 người ta dùng hỗn hợp xúc tác $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ và TiCl_4 trong trùng hợp buta-1,3-dien :



Khối lượng phân tử của polibutadien kĩ thuật khoảng 45.000 - 80.000 đvC. Nó tan trong benzen, các dẫn xuất halogen của hidrocarbon thơm và béo.

11. Poliisopren

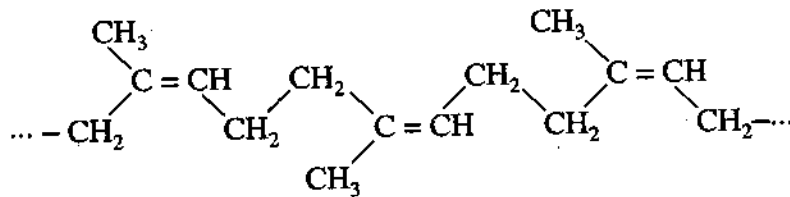
Poliisopren là thành phần chủ yếu của cao su tự nhiên. Poliisopren được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp như tương isopren với sự có mặt của peroxit hoặc hợp chất diazo hay xúc tác là hỗn hợp TiCl_4 và $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$:



Polime thu được có khối lượng phân tử trung bình vào khoảng 200.000 đvC.

Nếu điều chế theo phương pháp dùng chất khơi mào peroxit, sản phẩm thu được có tính chất thua kém cao su tự nhiên do polime có cấu tạo không điều hoà, các mắt xích cơ sở kết hợp với nhau theo kiểu *trans*-1,4 ; *cis*-1,4 (xem mục §1.3. Cấu trúc lập thể của polime).

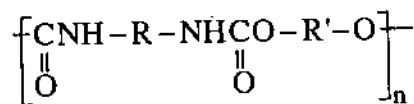
Nếu điều chế theo phương pháp dùng hỗn hợp xúc tác $Al(C_2H_5)_3$ và $TiCl_4$ sẽ thu được polime có cấu trúc điều hoà theo kiểu chủ yếu là *cis*-1,4 giống cao su thiên nhiên nên cũng có tính chất gần giống cao su này :



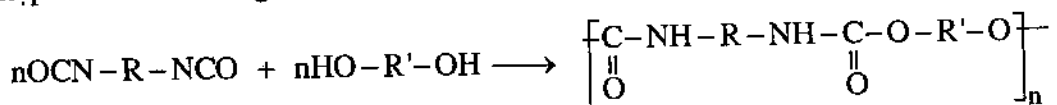
II. CÁC POLIME TRÙNG CỘNG HỢP

1. Poliuretan

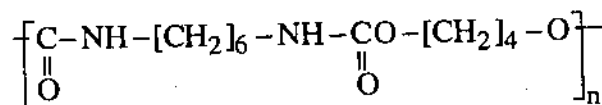
Poliuretan là este của axit điacbamic $R(NHCOOH)_2$ và glicol, có cấu tạo



Có nhiều phương pháp điều chế poliuretan, phổ biến nhất là phương pháp trùng cộng hợp diisoxianat với glicol.



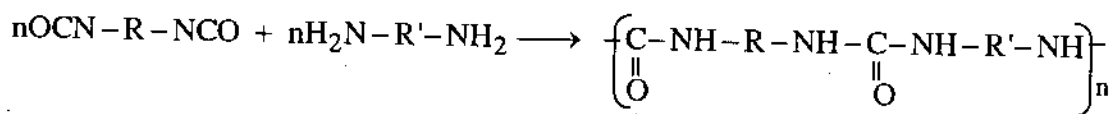
Khi nguyên liệu ban đầu là chất có số nhóm chức lớn hơn hai, poliuretan điều chế được sẽ có cấu trúc không gian. Poliuretan mạch thẳng tan trong các axit vô cơ đậm đặc, bền với ánh sáng và oxi. Peclon-U được sử dụng nhiều nhất trong kĩ thuật, nó là poliuretan điều chế từ hexametylen diisoxianat và buta-1,4-diol :



Khối lượng phân tử của peclon-U 13.000 - 18.000 đvC, tỉ khối 1,21 g/cm^3 , mềm ở 173°C và chảy ở 184°C .

2. Poliure

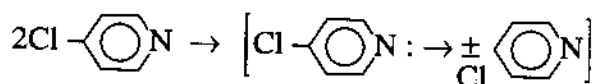
Poliure là poliamit của axit cacbonic. Chúng được điều chế bằng cách trùng cộng hợp diisoxianat với điamin :



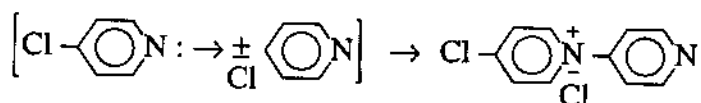
Về độ bền nhiệt, poliure thua kém poliuretan.

3. Polipiridiniclorua

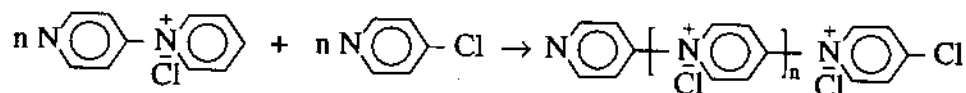
Polipiridiniclorua được điều chế bằng cách trùng cộng hợp 4-clopiridin qua giai đoạn tạo thành phức ion hóa mang điện tích :



rồi hình thành dime :

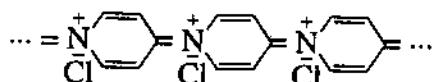


Do tính ái điện cao của nitơ tích điện dương mà clo có tính linh động cao và nhờ sự dịch chuyển của halogen tận cùng đến nitơ của 4-clopiridin mà mạch cứ tiếp tục phát triển :



Polipiridiniclorua là oligome có khối lượng phân tử khoảng 5.000 đvC. Nó có tính thuận từ, bán dẫn, trao đổi anion và trao đổi điện tử, không bền khi đun nóng.

Có thể giải thích tính bán dẫn của polipiridiniclorua bằng sự có mặt của cấu trúc quinoit :



III. CÁC POLIME TRÙNG NGUNG

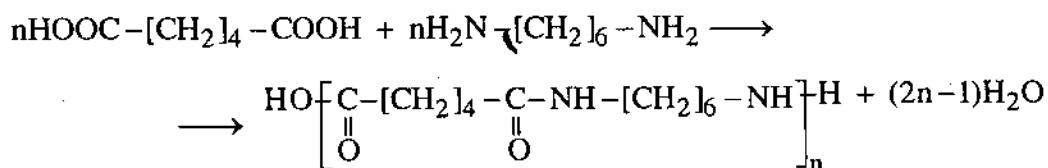
1. Poliamit

Poliamit là những polime trong phân tử có chứa các nhóm amit $-\text{CO}-\text{NH}-$.

Chúng được điều chế bằng cách trùng ngưng một điaxit với một điamin, hay clorua của một điaxit thơm với một điamin thơm hoặc béo ; hoặc trùng ngưng ω -amino axit. Sau đây là một số poliamit thông dụng :

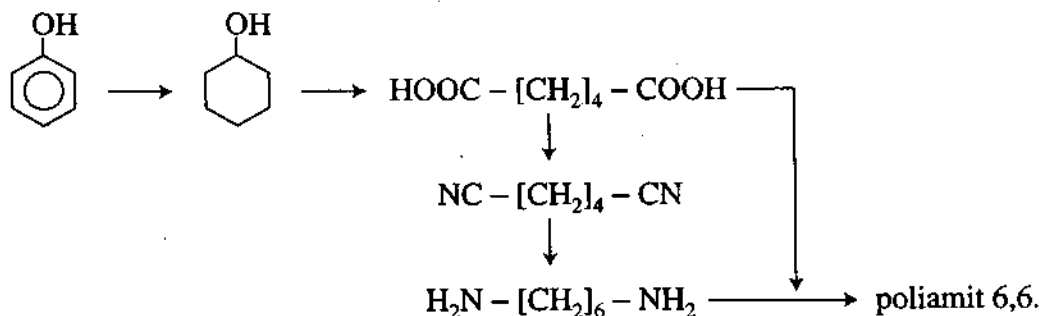
a) *Polihexametylenadipamit (poliamit-6,6 ; hay nilon-6,6)*

Poliamit-6,6 được tổng hợp bằng phản ứng trùng ngưng của axit adipic với hexametylendiamin ở áp suất thường, nhiệt độ 280°C trong khí quyển nitơ (để tránh sản phẩm bị vàng do bị oxi hoá).



Các monome có thể được điều chế từ xiclohexan, axetilen hay phenol.

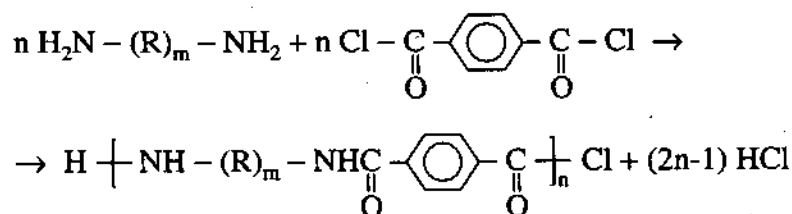
Quá trình tổng hợp poliamit-6,6 từ phenol có thể tóm tắt theo sơ đồ sau :



Poliamit-6,6 là chất rắn trong mờ, hơi vàng, tỉ khối 1,14 ; nhiệt độ nóng chảy 265°C, khối lượng phân tử 15.000 - 25.000 đvC, được dùng để sản xuất sợi công nghiệp.

b) *Poli[(m)metylen terephthalamit] (m = di, tetra...)*

Các polime này được điều chế bằng phản ứng trùng ngưng giữa các tương của điamin béo hoặc thơm và đicloanhidrit của axit terephthalic :



Các polime sản phẩm đều tan trong axit sunfuric và trifloaxetic. Chúng đều có khả năng tạo sợi bền.

c) *Poli ω -undekanamit (poliamit-11)*

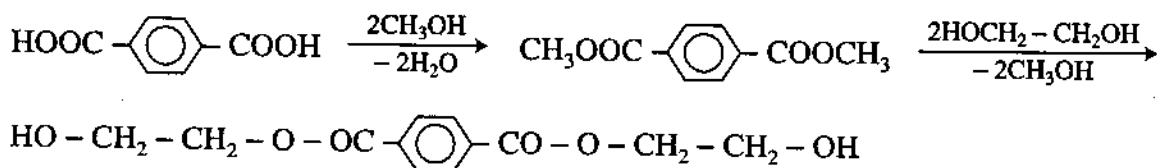
Poliamit-11 được điều chế bằng cách trùng ngưng axit ω -aminoundecanoic :



Polime có nhiệt độ nóng chảy 189°C , tỉ khối 1,04 ; không tan trong axit, đồng thời lại rất bền với kiềm. Poliamit-11 được dùng để sản xuất sợi.

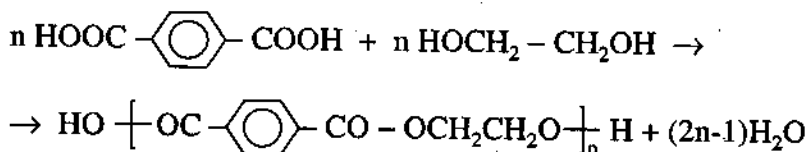
2. Polieste

Polieste là polime do phản ứng trùng ngưng của các axit đa chức và các ancol đa chức tạo nên. Nếu đi từ các monome lưỡng chức sẽ thu được polieste có cấu tạo mạch thẳng. Trong số các polieste mạch thẳng thì poli(etylanterephtalat) là quan trọng hơn cả, được sản xuất trên quy mô công nghiệp bằng phản ứng trùng ngưng của axit terephtalic và etylen glicol. Phản ứng qua hai giai đoạn : trước hết hình thành đi-(β -hidroxietyl) terephtalat từ dimetyl terephtalat vì axit terephtalic rất khó tinh chế.

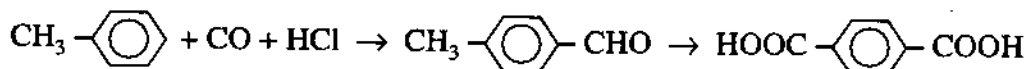


Giai đoạn sau, dưới tác dụng của nhiệt trong chân không, sản phẩm trên loại bỏ phân tử etylen glicol... cuối cùng cho polieste.

Phản ứng tổng quát :



Axit terephtalic có thể điều chế bằng phản ứng Gattecman từ toluen, cacbon oxit và axit clohidric với sự có mặt của nhôm clorua và đồng clorua, tạo ra andehit paratoluic, sau đó oxi hoá sẽ tạo thành sản phẩm :



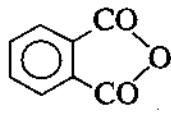
Axit terephtalic cũng có thể được thay thế bằng dimetyl terephtalat.

Poli(etylen terephtalat) là chất rắn, nóng chảy ở 264°C, tan trong hidrocarbon clo hoá ; bền với ánh sáng và ẩm, có độ bền nhiệt cao. Tuy liên kết este nhạy cảm với tác dụng hoá học, nhưng các sản phẩm đi từ poli(etylen terephtalat) lại bền với tác dụng của kiềm, axit và chất oxi hoá. Điều này có thể do cấu trúc vật lí gây khó khăn cho sự phân tán các hoá chất vào polime.

Poli(etylen terephtalat) chủ yếu dùng để sản xuất sợi tơ tổng hợp (tơ lapsan) và chất dẻo. Polieste đi từ etylen glicol và axit *o*- và *m*-phtalic dùng để sản xuất sơn vecni.

Nếu đi từ triancol và một điaxit hoặc anhidrit axit, polieste sinh ra sẽ có cấu trúc không gian.

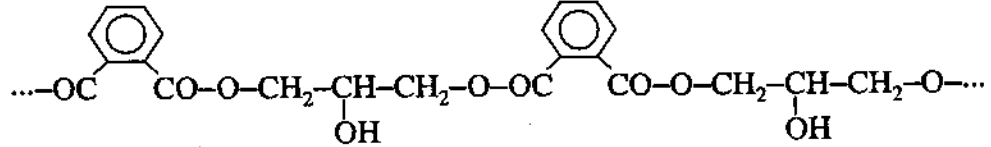
Trong số các polieste có cấu trúc không gian thì polime gliptan có nhiều giá trị trong kĩ thuật hơn cả. Nó được tổng hợp bằng phương pháp trùng ngưng anhidrit phtalic



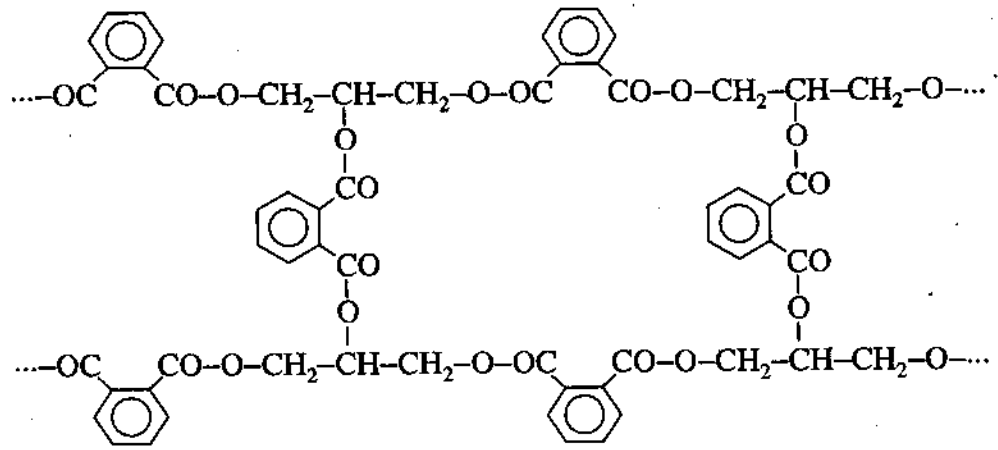
(được điều chế từ naphtalen, bằng sự oxi hoá nó bởi không khí ở 450°C,

với sự có mặt của xúc tác V₂O₅) với etylen glicol. Phản ứng cũng tiến hành theo nhiều giai đoạn :

Trước tiên, nhóm hidroxyyl bậc nhất của glixerol (có khả năng phản ứng lớn hơn) đi vào phản ứng với anhidrit phtalic, tạo thành polime mạch thẳng :



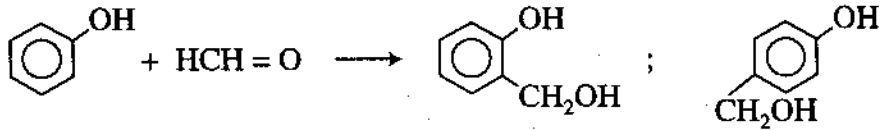
Sau đó, đun nóng tiếp với anhidrit phtalic dư, polieste có tên gliptan có cấu trúc không gian được tạo thành :



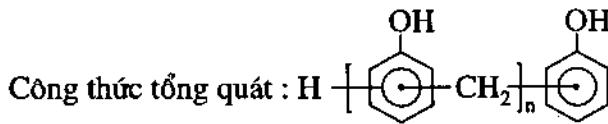
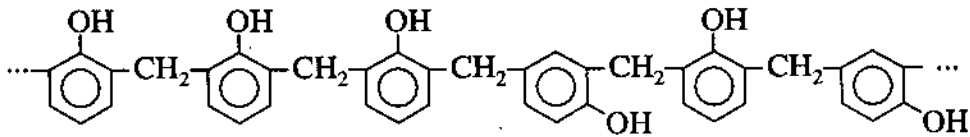
Polime gliptan thường dùng để làm vecni các loại và nhựa ebonit.

3. Poliphenolfomandehit

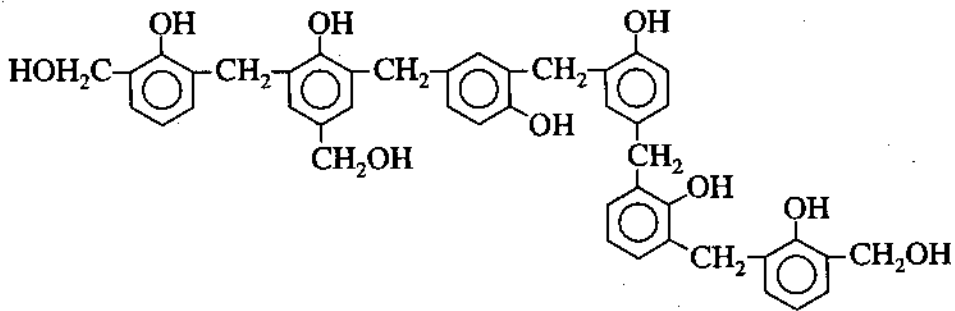
Poliphenolfomandehit được điều chế bằng cách ngưng tụ phenol với fomandehit. Trước tiên, khi có mặt xúc tác (axit hoặc bazơ) fomandehit kết hợp với phenol tạo thành các dẫn xuất metylol :



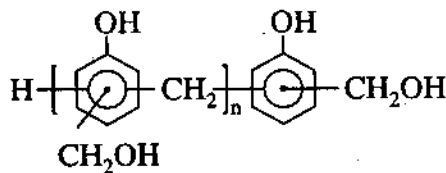
Khi tỉ lệ giữa phenol và fomandehit là 7 : 6 và dùng xúc tác axit (HCl), polime mạch thẳng sẽ được tạo thành, gọi là nhựa novolac :



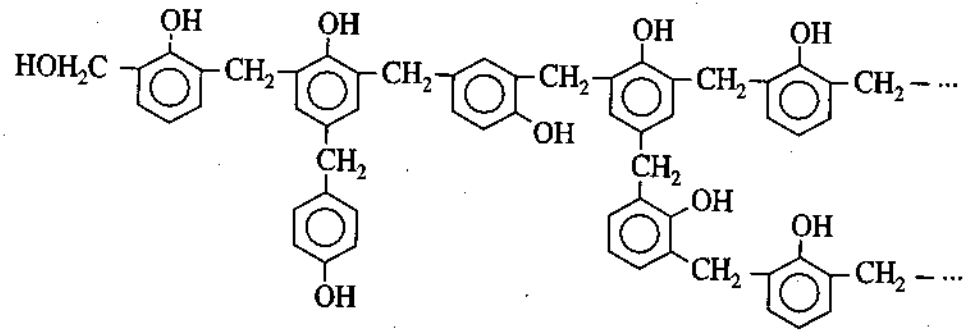
Khi ngưng tụ phenol với một lượng dư fomandehit và dùng xúc tác bazơ (amoniac hay NaOH), sẽ thu được polime tương tự như novolac, nhưng đã xuất hiện những nhóm metylol ở vòng benzen hoặc ở cuối mạch, gọi là rezol :



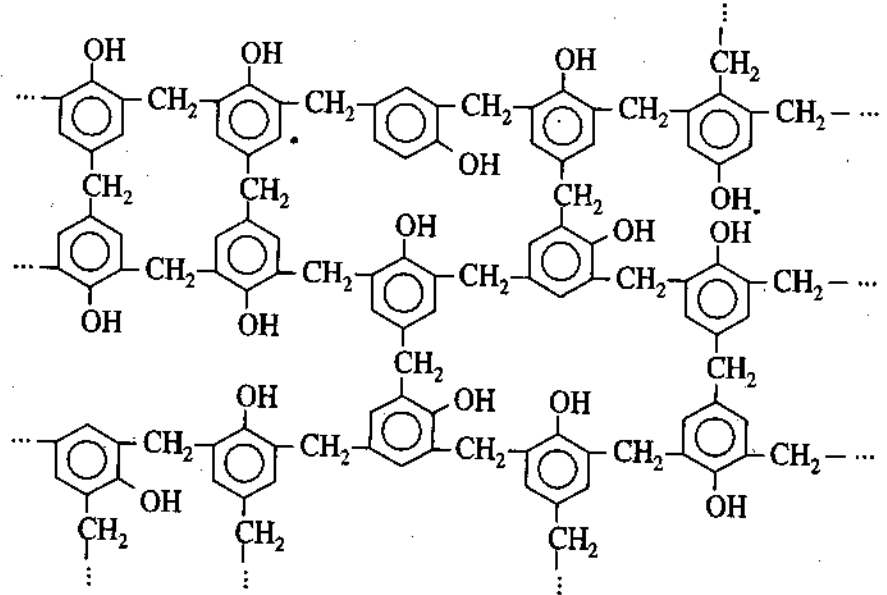
Công thức tổng quát :



Phản ứng ngưng tụ tiếp tục, tạo polime có cả mạch nhánh :



hoặc tạo polime không gian gọi là rezit :



Trong quá trình bảo quản (hoặc khi đun nóng), rezol cũng dễ dàng chuyển hóa thành rezit và tính chất polime cũng thay đổi một cách tương ứng.

Novolac và rezol đều là nhựa tan trong các dung môi như ancol, xeton, este, dung dịch kiềm, ... dễ nóng chảy.

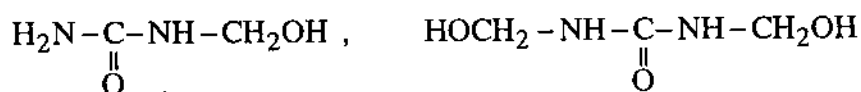
Trái lại, nhựa rezit không nóng chảy và không tan trong bất kì dung môi nào.

Nhựa novolac thường dùng để sản xuất vecni, sơn, bột ép. Nhựa rezol được dùng để sản xuất các vật dụng điện, các bộ phận máy móc và các vật phẩm khác. Nhựa rezit cũng được sử dụng trong kĩ thuật điện, chế tạo máy và nhiều lĩnh vực kĩ thuật khác.

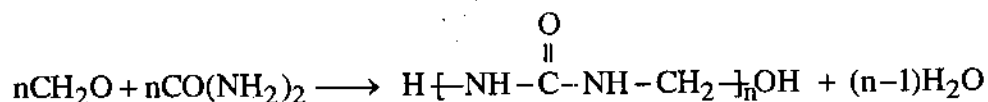
4. Poliurefomandehit hay poli(metylen ure)

Poliurefomandehit được hình thành theo sơ đồ phản ứng tương tự như sự tạo thành poli phenolfomandehit.

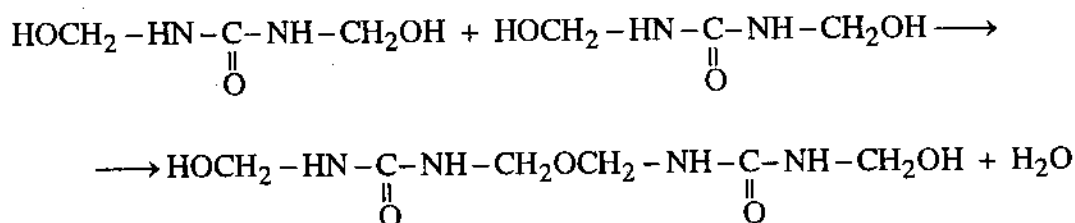
Trước hết, ure tác dụng với fomandehit tạo thành dẫn xuất mono hoặc dimetylolure :



Chúng ngưng tụ tiếp tục với ure trong môi trường axit, tạo thành poliurefomandehit theo sơ đồ tổng quát :



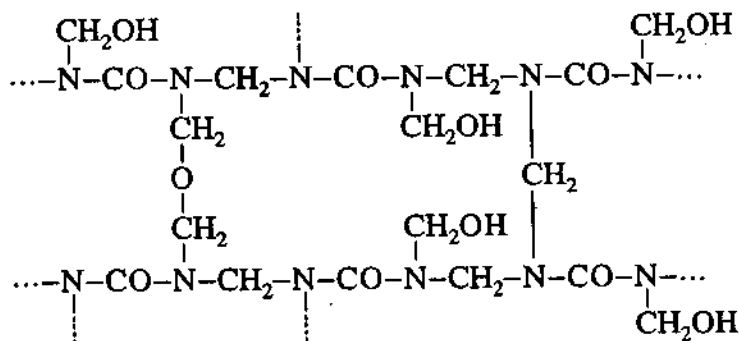
Sơ đồ trên đã được đơn giản hoá. Thực ra, polime không những chứa các cầu metylen mà còn cả các cầu ete, nó được tạo thành do sự tách nước ở các nhóm metylol của hai phân tử metylolure :



Ngoài ra, các nhóm metylol cũng có thể thế các nguyên tử hydro của nhóm imit. Thành phần của polime phụ thuộc vào điều kiện tiến hành phản ứng và tỉ lệ ure/fomandehit.

Tiếp tục đun nóng polime với fomandehit (hoặc cho thêm chất đóng rắn như axit oxalic, axit lactic) sẽ tạo thành polime có cấu trúc không gian:

Thí dụ dùng dư fomandehit :

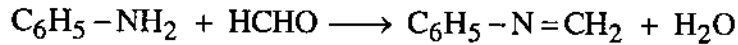


Poli(metylen ure) được sử dụng trong kĩ thuật làm keo dán, sơn, vecni,...

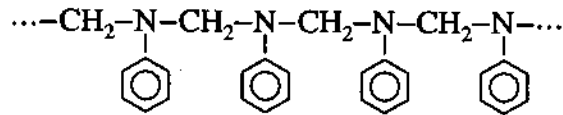
5. Nhựa anilin-fomandehit

Ngưng tụ anilin với fomandehit sẽ tạo thành polime mạch thẳng hoặc không gian tùy thuộc vào tỉ lệ các chất phản ứng và điều kiện phản ứng.

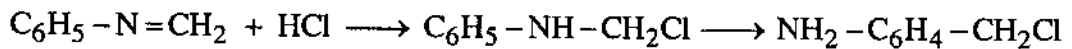
Trước hết, phản ứng tạo nên một metylen imin :



Tiếp theo, nếu môi trường là trung tính hay axit yếu, imin này sẽ tự polime hoá tạo nên các phân tử polime có cấu tạo mạch thẳng, chất rắn dễ tan và dễ nóng chảy :



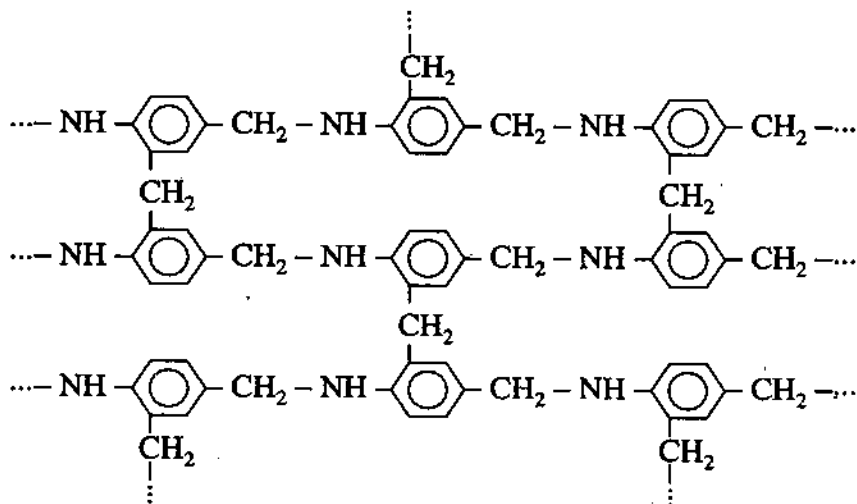
Nếu ở môi trường axit mạnh (HCl chẳng hạn) và dư fomandehit, từ imin sẽ tạo nên N-clometylanilin rồi chuyển hóa tiếp thành *p*-aminobenzyl clorua.



Sản phẩm này tự trùng ngưng cho polime có cấu tạo mạch thẳng :

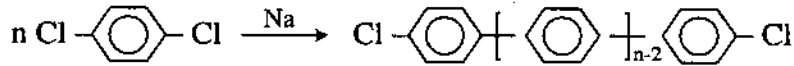


Các phân tử polime này, nhờ fomandehit dư gắn các mạch lại, tạo thành polime có cấu tạo mạng lưới không gian. Đó là chất rắn màu hồng, bền với tia tử ngoại, kiềm và các dung môi thông thường :

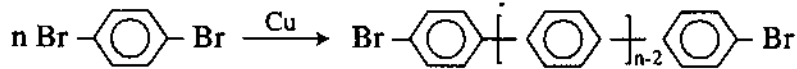


6. Poliphenylen

Đây là một polime có mạch liên hợp. Nó được điều chế bằng cách trùng ngưng paradiclobenzen với sự có mặt của natri kim loại ở 95°C trong toluen.



Nó cũng có thể điều chế bằng sự tác dụng của bột đồng hoạt tính lên *p*-dibrombenzen ở 250°C :



Sản phẩm polime có khối lượng phân tử khoảng 4.000 đvC, chất rắn tan được trong hidrocarbon thơm, có khả năng chịu nhiệt tới 500°C ; có tính thuận từ ở nhiệt độ phòng và tính bán dẫn ở nhiệt độ cao.

§5. VẬT LIỆU POLIME VÀ ỨNG DỤNG CỦA VẬT LIỆU POLIME

Các hợp chất polime là những hợp phân cơ bản của rất nhiều loại vật liệu, được sử dụng rất rộng rãi trong nhiều ngành kĩ thuật hiện nay. Dưới đây giới thiệu bốn loại vật liệu chủ yếu và ứng dụng của chúng.

I. CHẤT DẸO

1. Khái niệm

Chất dẻo là những chất có tính dẻo nổi bật. Tính dẻo là khả năng của chất dưới ảnh hưởng của tác dụng bên ngoài (lực cơ học, nhiệt, áp suất...), có thể tạo thành một vật có hình dạng xác định và nó có thể duy trì được hình dạng đó sau khi thôi tác dụng.

Đối với các chất polime dùng làm chất dẻo, tính dẻo chỉ xuất hiện trong những điều kiện xác định như nhiệt độ, áp suất, ...

Các polime này có thể có cấu tạo thẳng, nhánh cũng như mạng lưới không gian.

2. Thành phần của chất dẻo

a) Polime

Một số chất dẻo có thể dùng trực tiếp các polime nguyên chất như poli(metyl metacrylat), polistiren, polietilen,... Nhưng trong đa số chất dẻo, ngoài thành phần căn bản là các polime còn có thêm nhiều thành phần khác.

Các polime dùng để tạo thành phần căn bản của chất dẻo có thể là polime thiên nhiên như protein, casein của sữa trong chất dẻo galatit ; xenlulozơ trong nhựa xenluloit,... Nhưng thường dùng là các polime tổng hợp như polietilen, polipropilen, poli(vinyl clorua), poli(metyl metacrylat), poliphenolfomandehit, poli(etylen terephthalat),...

b) Chất gây tính dẻo (chất hóa dẻo)

Các chất gây tính dẻo làm tăng tính dẻo cho polime, do đó làm dễ dàng cho việc chế biến polime, đồng thời làm giảm tính giòn, dễ gãy của đồ vật chế tạo ra. *Thí dụ*, nhựa poli(vinyl clorua), trước khi có chất gây tính dẻo rất cứng rắn, giòn, nhưng sau khi thêm dibutyl phtalat hoặc một chất gây tính dẻo khác sẽ trở thành mềm mại, dẻo, dễ chế biến và bền vững hơn. Đôi khi người ta có thể làm chất dẻo hóa polime bằng cách thay đổi cấu trúc của polime. *Thí dụ* : đồng trùng hợp vinyl clorua hay vinyl axetat, đó là sự dẻo hóa nội phân tử.

Những chất gây tính dẻo được sử dụng rộng rãi là các este (phtalat, photphat, glicolat, adipat,...). *Thí dụ*, hiện nay đối với các nhựa vinylic người ta thường dùng các chất hoá dẻo như dioctyl phtalat, trioctyl photphat, dioctyl adipat... Người ta còn dùng chất xeton, amit, nitrin... và đôi khi cả các oligome làm chất gây tính dẻo. Thành phần của chất gây tính dẻo trong chất dẻo rất khác nhau. Tuy nhiên, thông thường nó chiếm khoảng 30% khối lượng chất dẻo.

c) Các chất độn hay chất phụ

Có rất nhiều chất, khi cho thêm vào polime làm cho chất dẻo có thêm nhiều tính chất mới như cứng, rắn, bền vững. Hơn nữa, vì các chất độn này thường là chất rất phổ biến, rẻ tiền nên làm cho chất dẻo có giá thành hạ xuống rất nhiều và tiết kiệm được nhiều nguyên liệu polime. Các chất độn thường dùng như hạt cưa, bông, vải vụn, amiăng, graphit, mica, tơ thuỷ tinh,... Thường người ta thêm các chất này vào chất dẻo, làm tăng cường tính bền vững của chất dẻo đối với sự va chạm, tăng tính điện môi, bền với nhiệt, bền vững hoá học.

d) Các thành phần khác

Ngoài các thành phần nói trên, trước khi chế biến thành phẩm, tùy theo công dụng khác nhau, người ta còn thêm vào polime những chất khác nữa như các chất khơi mào

cho các quá trình nối mạch polime thành cấu tạo mạng lưới không gian, các chất kìm hãm hoặc chất xúc tiến các quá trình nói trên, các chất phản oxi hoá, các chất làm mềm, các dung môi, các chất hoạt động bề mặt, các chất màu, chất gây mùi thơm, chất diệt trùng,...

3. Tính chất và ứng dụng

Các chất dẻo đều có tính chất chung là nhẹ ($d = 1,05 \div 1,5 \text{ g/cm}^3$). Có loại xốp, rất nhẹ ($d \approx 0,01 \text{ g/cm}^3$).

Phần lớn chất dẻo bền về mặt cơ học, có thể thay thế được kim loại ; nhiều chất bền cả về mặt hoá học ; cách nhiệt, cách điện, cách âm tốt. Một số chất dẻo có độ cứng cao lại trong suốt như thuỷ tinh poli(metyl metacrylat),...

Do chất dẻo có rất nhiều tính chất quý báu nên được ứng dụng rộng rãi trong kĩ thuật và đời sống, như làm vật liệu điện, xây dựng, đồ dùng trong gia đình, đồ dùng học đường, bao bì,...

II. TƠ SỢI

1. Khái niệm

Tơ là loại hợp chất thiên nhiên hoặc tổng hợp dạng sợi dài, nhỏ với độ bền nhất định.

Một số polime có thể dùng để chế tơ, đồng thời có thể dùng làm chất dẻo như poliamic, xenlulozơ axetat,...

Điều kiện để các polime có thể dùng để chế tơ là phân tử có mạch không phân nhánh, sắp xếp song song với nhau, có khả năng kéo thành sợi.

Ngoài ra về mặt cơ lí, polime phải bền với nhiệt, dai chắc, dễ uốn.

Về mặt hoá học, polime phải chịu được tác dụng của axit, bazơ, dung môi thông thường, tia sáng mặt trời và có khả năng nhuộm màu.

Về mặt sinh lí, các polime dùng để chế tạo tơ phải không độc, không tác dụng vào da, bền vững đối với tác dụng của các vi khuẩn.

2. Phân loại

Tơ bao gồm hai loại chính : tơ thiên nhiên và tơ hoá học.

Tơ hoá học lại chia thành hai nhóm : tơ tổng hợp và tơ bán tổng hợp (hay tơ nhân tạo).

a) Tơ thiên nhiên

Tơ thiên nhiên là những vật liệu polime lấy từ nguồn động vật, thực vật hoặc khoáng vật, có thể sử dụng trực tiếp làm tơ không cần phải chế biến thêm bằng phương pháp hoá học. Trong số hơn 125 dạng tơ, nằm trong sự phân loại của dạng tơ thiên nhiên thì chỉ có 5 dạng có khả năng kéo thành sợi là bông, len, tơ tằm, gai và amiăng.

Quan trọng nhất là bông, len, tơ tằm.

- Bông : lấy từ quả bông, có thành phần chủ yếu là xenlulozơ (95 - 98%), thường có lẫn những lượng nhỏ protein, pectin, sáp... Nó bền vững với tác dụng của kiềm, có tính dẫn nhiệt, chịu được nhiệt độ cao, dễ nhuộm. Với những ưu điểm trên nên sợi bông vẫn giữ được vai trò trong kĩ nghệ dệt.

- Len : là một polipeptit hoặc poliamit phức tạp, trong phân tử chứa khoảng 20 α -amino axit, chủ yếu là glyxin, loxin, isoloxin, protein, xystin, arginin, axit glutamic, thường được chế từ lông động vật như cừu, thỏ,... Len có tính cách nhiệt tốt, đàn hồi, dễ nhuộm màu, bền đối với tác dụng của nhiều dung môi, ít bền với nhiệt và ánh sáng mặt trời. Tuy nhiên, ưu điểm của len vẫn vượt xa nhiều loại tơ khác nên len vẫn được sử dụng rộng rãi để may quần áo, chăn, mũ, thảm, đệm,...

- Tơ tằm : Thành phần chính của tơ tằm là polipeptit, chủ yếu do các amino axit glyxin, alanin, serin và tyrosin tạo nên, trong đó glyxin và alanin chiếm tới 75% khối lượng tơ và tỉ lệ của hai amino axit này là 2 : 1.

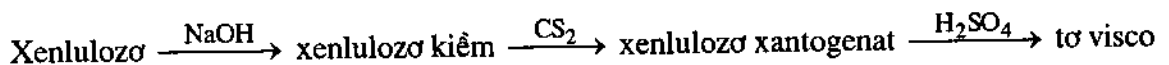
Tơ tằm có độ bền cao, dẫn nhiệt kém, mềm mại, óng ả, bền vững với nhiệt nên hiện nay vẫn đóng vai trò quan trọng trong kĩ nghệ dệt.

b) Tơ nhân tạo (tơ bán tổng hợp)

Tơ nhân tạo là tơ có nguồn gốc polime thiên nhiên được đem chế hoá bằng phương pháp hoá học làm thay đổi cấu tạo của polime thiên nhiên, đồng thời làm xuất hiện những tính chất mới mà polime thiên nhiên không có.

Các loại tơ nhân tạo chủ yếu xuất phát từ xenlulozơ, mang tên tùy theo phương pháp chế hoá :

- Tơ visco : Được điều chế từ xenlulozơ theo sơ đồ



- Tơ axetat : Hoà tan xenlulozơ axetat vào axeton, nén cho dung dịch chảy qua lỗ nhỏ, vào gặp không khí nóng, axeton bay hơi, thu được sợi tơ xenlulozơ axetat.

- Tơ đồng - amoniac : Hoà tan xenlulozơ vào dung dịch Svaygiơ (dung dịch $\text{Cu}(\text{OH})_2$ trong NH_3 đậm đặc), rồi cho dung dịch chảy qua lỗ nhỏ vào dung dịch axit loãng sẽ tạo thành sợi tơ đồng - amoniac.

c) Tơ tổng hợp

Là loại tơ được sản xuất từ polime tổng hợp.

Tuỳ theo phương pháp điều chế, người ta chia tơ tổng hợp thành hai nhóm chính :
tơ từ các polime trùng ngưng và tơ từ các polime trùng hợp.

- Tơ từ các polime trùng ngưng : Tơ do các polime trùng ngưng tạo nên xuất phát từ các poliamit, polieste,...

Tơ poliamit :

Được điều chế từ các polime loại poliamit, trong phân tử có chứa các nhóm chức amit $-\text{CO}-\text{NH}-$. Đó là các loại tơ :

Nilon-6,6 có công thức polime $-(\text{CO}-[\text{CH}_2]_4-\text{CO}-\text{NH}-[\text{CH}_2]_6-\text{NH})_n$;

Nilon-6 (hay capron, peclon) $-(\text{NH}-[\text{CH}_2]_5-\text{CO})_n$;

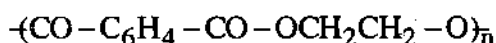
Enan (hay nilon-7) $-(\text{NH}-[\text{CH}_2]_6-\text{CO})_n$;

Tơ rinsan (poliamit-11) $-(\text{NH}-[\text{CH}_2]_{10}-\text{CO})_n$;

Tơ politerephtalamit như kepla (aramit) $-(\text{CO}-p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH})_n$; ...

Tơ polieste :

Polieste được dùng để chế tạo tơ polieste. Tiêu biểu cho loại tơ này là đacron hay lapsan, là sản phẩm trùng ngưng giữa etylen glicol với axit terephtalic :



- Tơ từ các polime trùng hợp : Đó là các tơ vinylic được chế tạo từ các polime sinh ra khi trùng hợp các dẫn xuất vinyl, như tơ clorin là sản phẩm khi clo hoá một phần poli(vinyl clorua) làm cho polime mới có hàm lượng clo tới 62 - 65%. Đó cũng là tơ nitron (hay tơ olon) đi từ poliacrilonitrin $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN}))_n$, hay tơ sợi đi từ polipropilen $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_n$.

Ngoài các loại kể trên, còn nhiều loại tơ tổng hợp khác cũng được chế tạo từ một số polime như tơ polieste ; tơ vinilon (đi từ poli(vinylancol)),...

3. Ưu điểm và ứng dụng của tơ sợi hoá học

Tơ hoá học, nói chung, so với tơ thiên nhiên có nhiều ưu điểm hơn. Trước hết, tơ tổng hợp hoá học dai, bền hơn (tơ capron, nilon-6,6 không thua dây thép ; tơ xenlulozơ axetat còn bền hơn cả sợi dây thép). Có tơ còn có tính chất vô cùng quý giá là không cháy như tơ clorin. Nhiều tơ sợi hoá học còn bền vững về mặt hoá học, ngay cả với axit, kiềm, chất oxi hoá như tơ lapsan, tơ clorin. Tơ sợi hoá học đẹp đẽ, óng mượt, mềm mại hơn cả tơ thiên nhiên. Nhiều tơ hoá học bền với nước, không bị nước và các vi khuẩn làm mục nát như tơ thiên nhiên nên có thể thường xuyên sử dụng trong nước mà không sợ hư hỏng (lưới đánh cá chẳng hạn). Một ưu điểm đặc biệt nữa của tơ sợi hoá học là : nguyên liệu rẻ và phong phú (khí thiên nhiên, dầu mỏ, than đá, đá vôi, muối biển,...) làm cho giá thành sản phẩm hạ, không lệ thuộc vào khí hậu hay các nguồn cung cấp từ động vật như tơ tằm, lông cừu,...

Ưu điểm này làm cho khả năng phát triển tơ sợi hóa học ở khắp các nước trên thế giới, trong đó có Việt Nam, ngày càng tăng với tốc độ nhảy vọt : năm 1954 sản lượng tơ tổng hợp hóa học trên thế giới là 0,23 triệu tấn, năm 1984 là 15 triệu tấn, năm 1994 là 30 triệu tấn và dự tính năm 2004 là 70 triệu tấn.

Tơ sợi hoá học được ứng dụng rất rộng rãi trong mọi lĩnh vực hoạt động và đời sống con người : dệt vải may mặc các loại, lưới đánh cá, chỉ may, chỉ khâu trong y khoa, dây thừng chịu lực cho tàu, thuyền, người leo núi,...

III. CAO SU

Cao su là những vật liệu cao phân tử có tính đàn hồi, có ứng dụng rất rộng rãi trong đời sống và kĩ thuật.

Theo nguồn gốc, người ta phân ra hai loại cao su : cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp.

1. Cao su thiên nhiên

a) Cây cao su và nhựa cao su

Cao su thiên nhiên được lấy từ nhựa của một số loài cây, nhưng chủ yếu là cây *hevea brasiliensis* có nguồn gốc ở Braxin, được trồng nhiều ở Nam Mỹ, châu Phi, Đông Nam Á, trong đó có Việt Nam.

Để khai thác, người ta khía vỏ cây cao su thành rãnh xung quanh thân cây theo đường xoắn cho nhựa chảy ra rồi hứng lấy nhựa (còn gọi là mủ cao su hay latex). Trong

nhựa cao su có khoảng 40% là chất rắn, trong đó có tới 90% là hợp chất cao phân tử của hidrocarbon không no, 10% là các thành phần khác như protein, lipid, gluxit, muối vô cơ,...

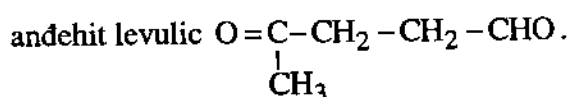
Để sơ chế, làm đông tụ nhựa cao su, người ta cho axit axetic hay axit fomic vào, nhựa cao su đông tụ thành tảng, lấy ra hun sấy, thu được cao su thô hay cao su sống, gọi là crêp.

Trong thiên nhiên còn một loại cây khác, là balata hay gutta-peccha, cũng lấy được từ vỏ cây chất có tính đàn hồi tương tự cao su gọi là gutta-peccha, nhưng khối lượng phân tử và cấu hình khác với phân tử cao su thiên nhiên.

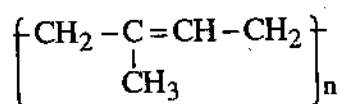
b) Cấu trúc của cao su thiên nhiên

Cao su thiên nhiên có công thức nguyên là $(C_5H_8)_n$.

Khi đun nóng cao su ở nhiệt độ khoảng $300^\circ C$, người ta thu được isopren. Ozon hoá cao su tạo thành ozonit rồi thuỷ phân cho một sản phẩm với hiệu suất tới 90% là

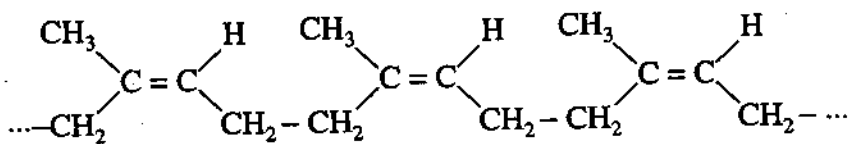


Từ các dữ liệu trên có thể suy ra rằng cao su thiên nhiên là polime của isopren

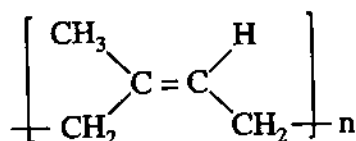


với $n \approx 20.000$.

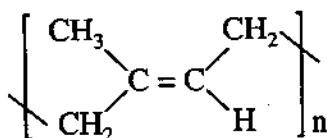
Trong mạch cao phân tử của cao su có cấu tạo lập thể điều hòa dạng *cis*, có thể biểu diễn như sau :



Tổng quát có thể viết :



Còn gutta-peccha, có thành phần phân tử và hoá tính gần như đồng nhất với cao su nhưng hệ số trùng hợp $n \approx 600 - 700$ và các mắt xích đều có cấu hình *trans* :



c) Tính chất

Cao su có tính chất đặc biệt là tính đàn hồi, tức là tính có thể biến dạng khi có lực cơ học bên ngoài tác dụng vào (kéo, nén,...) và trở lại dạng ban đầu khi lực thôi tác dụng.

Tính đàn hồi của cao su do cấu tạo của nó gây nên : trong phân tử polime của cao su còn có nhiều nối đôi, có cấu trúc mạch hình sợi với cấu hình *cis* ở các mắt xích. Bình thường các chuỗi polime xoắn lại hoặc cuộn lại. Khi kéo căng, các chuỗi đó duỗi ra làm sợi cao su dãn ra ; khi ngừng kéo các chuỗi đó lại cuộn lại nên sợi cao su có xu hướng co về hình dạng ban đầu.

Ngoài ra, cao su còn có một số tính chất lí, hoá học khác, như : Cao su không dẫn nhiệt và điện, không thấm khí và nước ; Cao su tan được trong một số hidrocarbon như benzen, xăng, dầu thông và trong một số dẫn xuất halogen như clorofom, nhưng không tan trong các dung môi phân cực như ancol, axeton, nước,...

Phân tử polime của cao su còn nhiều nối đôi nên cao su hay bị lão hoá khi để lâu ngoài không khí, nhất là được xúc tiến khi đun nóng hay chiếu sáng... làm thay đổi tính chất cơ lí của cao su, làm giảm độ bền, vẻ đẹp.

Cũng do có các liên kết đôi trong phân tử nên cao su còn có thể tham gia phản ứng cộng với clo, HCl,... tạo nên các dẫn xuất của cao su có nhiều ứng dụng trong thực tế. Chẳng hạn như :

- Cao su clo hoá :

Là cao su thiên nhiên đã cho tác dụng với clo. Trong quá trình tương tác đã xảy ra phản ứng cộng clo vào liên kết đôi và cả phản ứng thế. Thành phần và cấu tạo của cao su clo hoá không cố định mà tùy thuộc vào điều kiện phản ứng. Tùy theo thành phần clo trong phân tử, tính chất của cao su clo hoá sẽ khác nhau : cao su có 40% clo thì mềm, còn cao su chứa 65% clo lại rắn và bền hóa học. Cao su clo hoá được dùng trong việc chế sơn, vecni, thuốc vẽ. Sơn cao su rất bền, dùng để sơn vạch đường, sơn bể, thùng chứa H_2O_2 , làm giấy bọc chống ẩm,...

- Cao su hidro clorua :

Là cao su thu được do tác dụng của hidro clorua với cao su tự nhiên. Phản ứng cộng xảy ra cũng tuân theo quy tắc Maccopnhicop. Cao su hidro clorua cũng có nhiều ứng dụng, thường dùng để chế sơn, tạo màng chống ẩm.

Ngoài ra, cao su còn tham gia phản ứng với hidro tạo ra cao su hidro và tác dụng được với lưu huỳnh.

d) Sự lưu hoá cao su

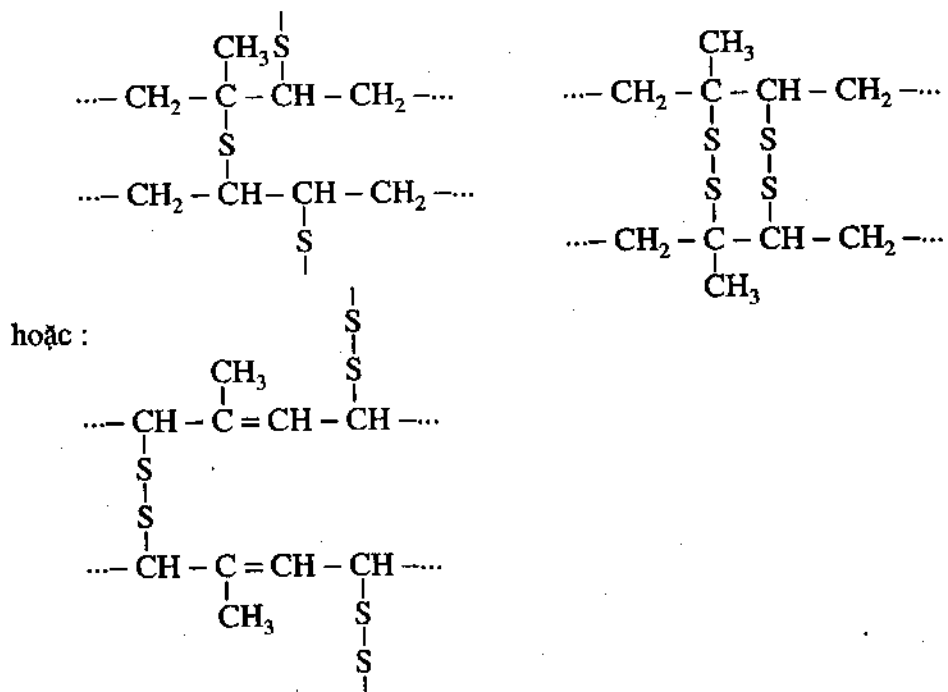
Là sự chế hoá cao su với lưu huỳnh để khắc phục hạn chế của cao su là dính ở nhiệt độ cao, giòn ở nhiệt độ thấp.

Có hai phương pháp lưu hoá cao su :

Lưu hoá nóng : đun nóng cao su với lưu huỳnh ở nhiệt độ khoảng 130 - 145°C.

Lưu hoá lạnh : chế hoá cao su với dung dịch lưu huỳnh trong CS₂. Ở nhiệt độ thường và có thể thay lưu huỳnh bằng S₂Cl₂.

Khi lưu hoá, một số liên kết π mở ra, hoặc sự thế ở hidro đính với cacbon bên cạnh nối đôi, tạo thành những cầu nối giữa các mạch polime nhờ các nguyên tố lưu huỳnh, do đó những phân tử rất lớn có cấu trúc mạng lưới không gian được tạo ra :



1822

Các phân tử polime cao su trên nhờ có cấu trúc mạng lưới không gian nên tính chất cơ lí hơn hẳn cao su thô : đàn hồi hơn, bền đối với nhiệt, lâu mòn, khó tan trong các dung môi hữu cơ, có khả năng chống thấm khí, chống ẩm tốt hơn.

Thông thường, khối lượng lưu huỳnh trong cao su lưu hoá chiếm khoảng 3 - 4% khối lượng cao su thô. Nếu thành phần lưu huỳnh cao hơn (25 - 40%), sản phẩm tạo thành rất cứng gọi là ebonit dùng làm vật liệu cách điện.

Trong thực tế sản xuất, quá trình lưu hoá cao su thường thực hiện đồng thời với quá trình gia công cao su thành vật phẩm. Trong quá trình này, ngoài chất lưu hoá người ta còn thêm vào một số chất khác như :

- Chất xúc tác cho quá trình lưu hoá : MgO, PbO, mecaptobenzotiazol $C_7H_6NS_2$, dibenzothiazil disulfua $C_{14}H_8N_2S_4$,...

- Chất chống lão hoá cao su làm cho cao su bền hơn, không giòn, không nứt, không chảy dính, như N-phenyl-2-naphtylamin.

- Chất độn làm tăng khối lượng sản phẩm, do đó hạ giá thành ; đồng thời cũng làm tăng một số tính năng của cao su. Chất độn thường dùng là bột $CaCO_3$, $BaSO_4$, bột than,...

- Chất tạo màu, như Fe_2O_3 cho màu đỏ, bồ hóng cho màu đen,...

Ngoài ra, người ta còn cho thêm các chất như vazolin, parafin để làm mềm cao su ; chất tạo bọt như $NaHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3 ,... để chế tạo cao su xốp, nhẹ.

2. Cao su tổng hợp

Cao su thiên nhiên là những vật liệu polime vô cùng quan trọng trong kĩ thuật và đời sống. Tuy nhiên, cao su thiên nhiên không đáp ứng đủ nhu cầu ngày càng cao của đời sống. Hơn nữa, cao su thiên nhiên cũng còn những nhược điểm như khả năng chống dầu, chịu nhiệt kém. Vì vậy, các nhà khoa học đã tìm con đường tổng hợp cao su từ các chất hữu cơ đơn giản bằng phản ứng trùng hợp hay trùng ngưng.

Có nhiều loại cao su tổng hợp, sau đây giới thiệu một số loại thông dụng.

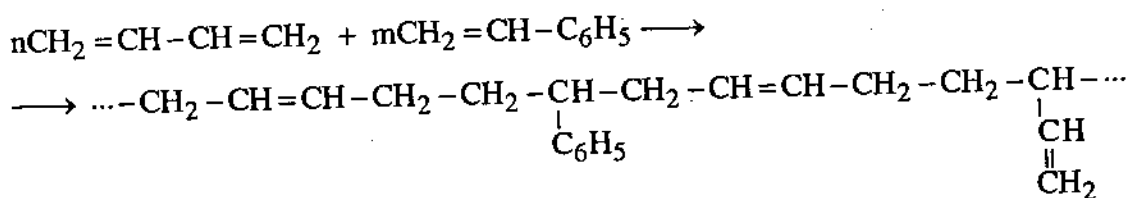
a) Cao su butadien

Từ đầu thế kỉ XX, người ta đã sản xuất loại cao su này bằng phản ứng trùng hợp buta-1,3-đien có Na làm xúc tác, nên gọi cao su đó là cao su buna. Cao su buna kém cao su thiên nhiên về tính đàn hồi, vì sự trùng hợp buta-1,3-đien xảy ra không chỉ theo kiểu 1,4 mà còn theo kiểu 1,2 với cấu trúc không điều hoà. Hiện nay, để thu được cao su do

sự trùng hợp chỉ xảy ra theo kiểu 1,4, khắc phục nhược điểm của cao su buna, người ta dùng xúc tác là hỗn hợp $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ và TiCl_4 .

b) Cao su buna-S

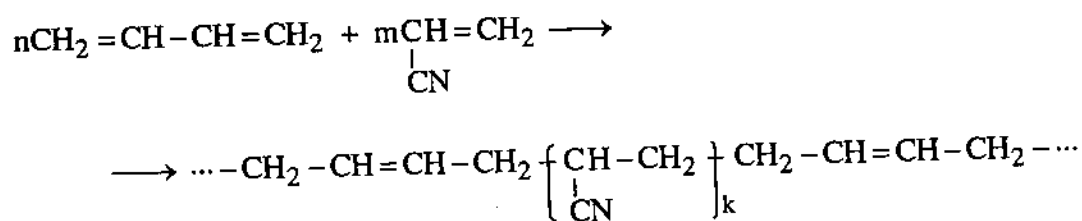
Cao su buna-S được điều chế bằng phản ứng đồng trùng hợp của butadien và stiren :



Khối lượng phân tử trung bình của copolime vào khoảng 150.000 - 300.000 đvC. Thay đổi tỉ lệ $n : m$ sẽ thu được những loại cao su khác nhau có tính chất khác nhau. *Thí dụ*, cao su buna-S điều chế bằng phương pháp đồng trùng hợp như tương từ hỗn hợp 70% buta-1,3-đien và 30% stiren với chất nhũ hoá là dibutyl naphtalensunfonat và chất khơi mào là kali pesunfat sẽ có độ bền và tính đàn hồi cao, chịu cọ sát.

c) Cao su buna-N

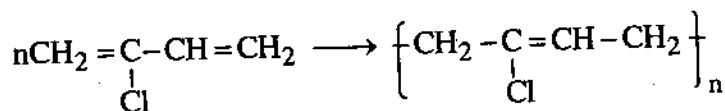
Cao su buna-N là sản phẩm đồng trùng hợp của butadien và acrilonitrin. Phản ứng diễn ra theo sơ đồ :



Cao su buna-N thu được có tính chất cơ lí cũng phụ thuộc vào tỉ lệ $n : m$. Copolime chứa acrilonitrin càng cao, cao su buna-N thu được càng bền đối với dầu mỡ và các dung môi không phân cực, vì $-\text{C}\equiv\text{N}$ là những nhóm có cực.

d) Cao su cloropren

Cao su cloropren là sản phẩm trùng hợp của cloropren :

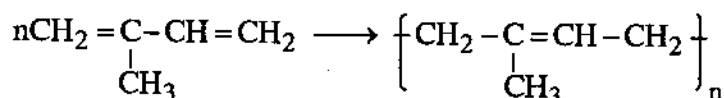


Cao su cloropren có nhiều tính chất quý báu như đàn hồi, không cháy, rất bền cơ học, bền với dầu và cả ozon. Đáng chú ý là khi lưu hoá cao su cloropren không cần vai

trò của lưu huỳnh, chỉ dưới tác dụng của nhiệt cũng tạo thành cấu tạo mạng lưới không gian giữa các phân tử polime.

d) Cao su isopren

Cao su isopren là sản phẩm trùng hợp của isopren với xúc tác $Al(C_2H_5)_3$ và $TiCl_4$:

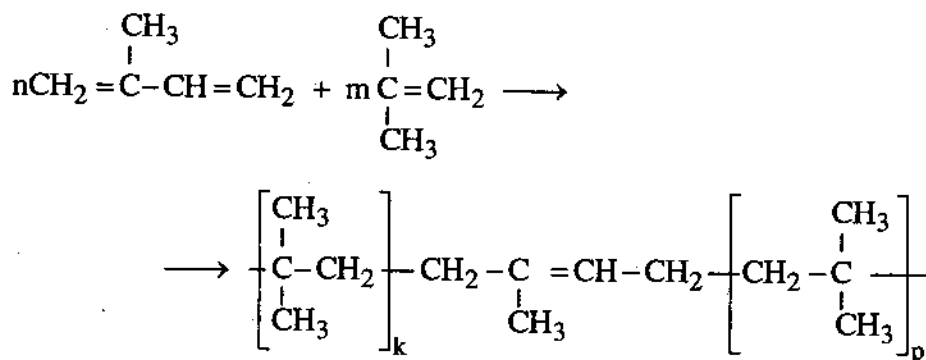


Giá trị trung bình của n là khoảng 3.000, có cấu tạo không gian điều hoà dạng *cis* giống như cao su thiên nhiên nên có tính chất gần giống cao su thiên nhiên.

e) Cao su butyl

Cao su butyl là sản phẩm đồng trùng hợp giữa một lượng nhỏ là isopren (khoảng từ 1 đến 5%) với một lượng lớn của isobutilen (95 - 99%), chất xúc tác là $AlCl_3$ hay BF_3 .

Chuỗi mạch copolime có cấu trúc luân phiên không đều :

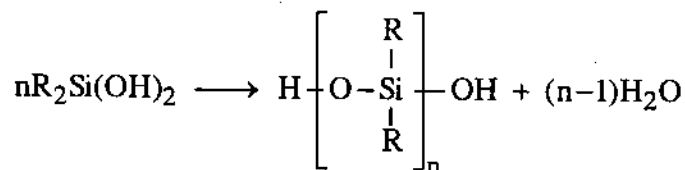


Khối lượng phân tử của copolime dao động trong khoảng 35.000 - 80.000 đvC.

Cao su butyl bền về mặt hoá học, được dùng để chế tạo đồ dùng bằng cao su có độ bền cơ học cao.

g) Cao su silicon (hay polisiloxan)

Cao su silicon là loại cao su tổng hợp, được điều chế bằng phản ứng trùng ngưng diankyl silandioli :



(R : CH_3, C_2H_5, \dots)

Các cao su silicon có đặc tính rất bền với tác dụng của nước, oxi, ozon, tia tử ngoại, cũng như axit, rượu, dầu,... Điểm nổi bật nữa là giới hạn nhiệt độ sử dụng rất rộng (-80° đến 250°C), trong khoảng nhiệt độ đó nó duy trì tính đàn hồi, tính cách điện rất tốt, thường dùng để sản xuất cao su chịu nhiệt.

3. Cao su blend

Cao su thiên nhiên cũng như cao su tổng hợp có tính chất cơ học tốt và độ đàn hồi cao. Song chúng đều có nhược điểm : độ bền với xăng, dầu và đặc biệt là độ bền oxi hóa, nhiệt rất kém. Trái lại, một số polime như poli(vinyl clorua), poliuretan,... chịu mài mòn tốt, có độ bền oxi hoá, bền nhiệt tốt và rất bền với xăng dầu, nhưng khả năng đàn hồi lại rất hạn chế.

Vì thế, kết hợp được các tính chất tốt của cao su tự nhiên hoặc cao su tổng hợp với một polime tương hợp trong một tổ hợp các chất này là một vấn đề có ý nghĩa khoa học.

Trong vài chục năm gần đây, người ta đã sử dụng một số phương pháp xử lí, phối trộn các tổ hợp gồm cao su thiên nhiên hay cao su tổng hợp với một polime tương hợp, hoặc một loại cao su với một loại cao su khác, hoặc cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp với một loại polime, có thể có thêm các chất gia cường... để tạo nên loại cao su mới, có tính ưu việt hơn cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp. Loại cao su mới này được gọi là cao su blend (cao su hỗn hợp). *Thí dụ*, khi xử lí bằng phương pháp trộn cán trong máy cán ở nhiệt độ và thời gian thích hợp, có thêm chất gia cường, từ cao su buna-N với poli(vinyl clorua) đã tạo ra một loại cao su blend có nhiều tính chất ưu việt hơn các chất thành phần, như độ bền đứt, độ đàn dài, độ bền nén, độ bền với xăng dầu và độ bền oxi hóa nhiệt đều rất tốt. (Ở nước ta, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Viện Khoa học Công nghệ Quốc gia đã sản xuất được cao su blend này dùng làm đệm ray cho ngành đường sắt.)

Cũng bằng phương pháp xử lí tương tự, người ta cũng đã sản xuất được cao su blend từ các chất thành phần là cao su thiên nhiên với poliuretan ; hoặc cao su blend từ cao su thiên nhiên với cao su buna-N hay với cao su buna-S,... dùng cho các ngành kĩ thuật cao cấp (Công ty Cao su Sao vàng đã sản xuất được hai loại cao su blend trên phục vụ công nghệ chế tạo lớp máy bay cho ngành Hàng không Việt Nam).

IV. KEO DÁN

1. Khái niệm

Keo dán là những chất hay hỗn hợp chất, dùng để gắn kết bề mặt của các vật thể rần lại với nhau nhờ các hiện tượng bám kết và hiện tượng cố kết.

Bám kết là sự hút lẫn nhau giữa các phân tử khác nhau của những chất khác nhau.
Cố kết là sự hút lẫn nhau giữa các phân tử giống nhau của cùng một chất.

Bám kết và cố kết càng mạnh thì mối nối càng bền.

Keo dán được điều chế từ những oligome hoặc polime tự nhiên hay tổng hợp.

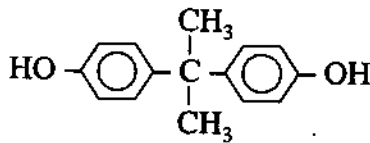
2. Một số loại keo dán thông dụng

a) Keo epoxit (có tên gọi này vì có nhóm epoxit (oxiran) trong phân tử)

Keo epoxit được chế tạo từ oligome epoxit.

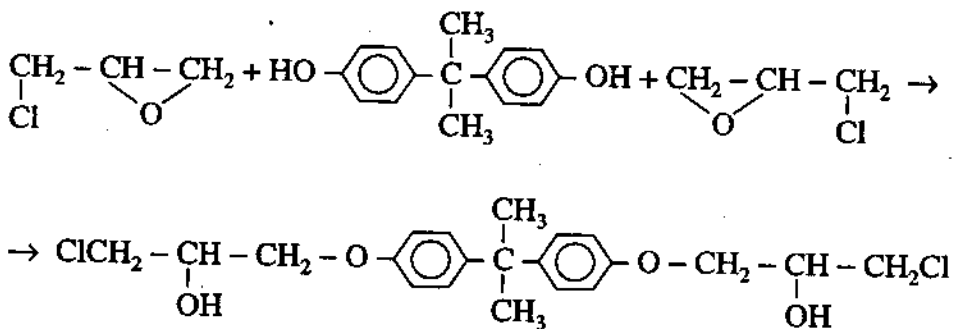
Oligome epoxit được điều chế từ hai chất : epiclohidrin $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$

và phenol hai chức như bisphenol A (có tên khoa học là 2-bis(4-hydroxyphenylpropan))



Epiclohidrin là chất lỏng trong suốt, không màu, tan được trong các dung môi hữu cơ. Bisphenol A là chất rắn tinh thể. Oligome epoxit được tạo thành bằng phản ứng đồng trùng ngưng hai monome trên. Quá trình phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn, trong môi trường kiềm :

Giai đoạn 1 :



Giai đoạn 2 :

Trong môi trường kiềm, nhóm epi ($\text{CH}_2-\text{CH}-$) lại được tạo thành :

Khi dán keo, muốn polime chuyển thành cấu trúc không gian, cần đun nóng tiếp với fomandehit dư, hoặc cho thêm chất đóng rắn là axit oxalic hay axit lactic:

Keo urefomandehit được dùng để gắn các vật liệu gỗ, tre, nứa, kim loại, chất dẻo, thủy tinh, sành sứ,...

c) Keo poliuretan

Keo poliuretan được điều chế từ diisoxianat và ancol đa chức bằng phản ứng trùng hợp bậc. Poliuretan thu được có cấu tạo mạch không phân nhánh, ở trạng thái lỏng nhớt (xem phản ứng ở phần các polime trùng cộng hợp).

Khi dán, muốn chuyển keo thành cấu trúc mạng không gian, có thể dùng dư diisoxianat hoặc dùng các chất ban đầu có số nhóm chức lớn hơn 2.

Keo poliuretan cũng dùng để dán các vật liệu như gỗ, kim loại, thủy tinh,...

Ngoài ra, trong thực tế đời sống, người ta còn dùng trực tiếp một số polime không phải dùng chất đóng rắn để dán các vật dụng sinh hoạt, làm chất bao phủ chống oxi hoá, chống ẩm, chống thấm khí,.... như keo phenolfomandehit, keo poli(vinyl axetat), keo dẫn xuất cao su (nhựa vá săm),.... (Các phản ứng điều chế các keo này đã được giới thiệu ở phần các chất polime và vật liệu polime điển hình, thông dụng).

Đối với keo dán được chế tạo từ các polime tự nhiên, từ rất lâu người ta đã sử dụng keo da trâu từ da súc vật, keo casein từ sữa, hồ tinh bột từ tinh bột,.... để dán gỗ, vải, giấy,.... Tuy nhiên, keo dán từ nguồn nguyên liệu tự nhiên có nhược điểm là mối nối kém bền.

V. VẬT LIỆU COMPOZIT

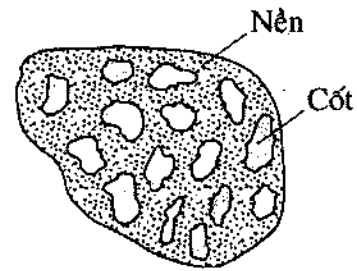
1. Khái niệm

Vật liệu composit có lịch sử phát triển rất sớm, ngay từ khi hình thành nền văn minh nhân loại.

Mặc dù hình thành sớm như vậy, song việc tạo nên các vật liệu composit mới thực sự được chú ý trong 40 năm trở lại đây. Ngay từ đầu, mục đích tạo vật liệu composit thể hiện ở chỗ làm sao phối hợp được các tính chất mà mỗi vật liệu ban đầu không thể có được. Như vậy, có thể chế tạo vật liệu composit từ những cấu tử mà bản thân chúng không thể đáp ứng được các yêu cầu đối với vật liệu kết cấu.

Vật liệu composit là vật liệu được chế tạo nên từ hai hay nhiều thành phần khác nhau phân tán vào nhau mà không hoà tan, không phản ứng với nhau. Mỗi thành phần lại có những đặc trưng cơ, lí, hoá riêng biệt, khi tổng hợp chúng lại, sẽ cho một vật liệu

hoàn toàn mới, khác so với những vật liệu ban đầu. Vật liệu mới đó được gọi là vật liệu compozit (từ composite tiếng Anh nghĩa là hỗn hợp, tổng hợp, phức hợp,...). Nói cách khác, vật liệu compozit gồm một hay nhiều pha gián đoạn được phân bố trong một pha liên tục. Pha gián đoạn thường có cơ tính trội hơn pha liên tục.



Pha liên tục được gọi là nền.

Pha gián đoạn được gọi là cốt (hình bên).

Cơ tính của vật liệu compozit phụ thuộc vào cơ tính của vật liệu thành phần ; sự phân bố hình học của vật liệu cốt và tác dụng tương hỗ giữa các vật liệu thành phần.

2. Phân loại vật liệu compozit

Tùy thuộc vào bản chất của vật liệu nền, vật liệu compozit được chia thành các nhóm sau :

Compozit nền hữu cơ (nhựa polime), thường cùng với vật liệu cốt là sợi polime, sợi thủy tinh hay sợi bo, nhôm,...

Compozit nền kim loại (hợp kim titan, nhôm) với vật liệu cốt dạng sợi bo, SiC,...

Compozit nền khoáng (gốm) với vật liệu cốt dạng sợi bo, chất gốm kim,...

3. Thành phần của vật liệu compozit

Vật liệu compozit thường bao gồm thành phần cốt (thường dưới dạng sợi), thành phần nền (thường dưới dạng nhựa polime) và thành phần phụ gia.

Thành phần cốt giúp cho vật liệu compozit có khả năng chịu lực cao, thường dùng là các sợi polime như sợi aramit, polietilen,...

Thành phần nền đóng vai trò liên kết vật liệu cốt với nhau và truyền lực cơ học tới chúng cũng như bảo vệ vật liệu cốt chống chọi với môi trường xung quanh, thường dùng là một số polime nhiệt rắn (nhựa phenolfomandehit, polieste, nhựa epoxit,...) và một số polime nhiệt dẻo (poliphenylensunfit, polieste nhiệt dẻo,...) và cũng có thể là cacbon, kim loại,...

Thành phần phụ gia thường đóng vai trò bôi trơn, tạo màu, tác nhân chống co ngót, tác nhân chống tia cực tím,...

Tùy theo những đòi hỏi về độ bền, độ cứng, nhiệt độ cân chịu đựng và những điều kiện khai thác, sử dụng khác của vật liệu mà người ta lựa chọn những vật liệu thành phần, kết cấu tỉ lệ và công nghệ sản xuất phù hợp.

4. Ứng dụng của các vật liệu composit

Các vật liệu composit do có nhiều tính chất ưu việt như rất bền, nhẹ, tuổi thọ cao, bền với cả môi trường nước biển, không nhiễm từ, cách điện, độ dẫn nhiệt thấp hơn so với kim loại và đơn giản khi sử dụng, sửa chữa nên được ứng dụng hết sức phong phú trong đời sống và kĩ thuật, từ những sản phẩm đơn giản như bồn tắm, thùng chứa nước,... cho đến những chi tiết kết cấu phức tạp đáp ứng được những yêu cầu đặc biệt của ô tô, tàu thủy, máy bay, tên lửa, tàu vũ trụ. Rất nhiều nhà khoa học cho rằng thế kỉ XXI là thế kỉ của công nghệ cao và vật liệu composit.

Câu hỏi ôn tập

1. a) Phân biệt hợp chất polime, homopolime, copolime, oligome và monome. Cho thí dụ.
b) Độ polime hoá là gì? Có thể xác định chính xác độ polime hoá được không?
c) Các chất polime có thể phân loại theo những cách nào? Cho thí dụ và gọi tên chúng.
2. Cho biết các dạng cấu tạo hóa học và cấu trúc của phân tử polime. Cho thí dụ.
3. a) Hãy giải thích vì sao các chất polime không bay hơi, không có nhiệt độ nóng chảy nhất định, có độ nhớt cao.
b) So sánh, giải thích tính bền cơ học, tính tan và khả năng nóng chảy của các polime mạch thẳng, mạch nhánh và mạng lưới không gian.
4. Hãy nêu và cho thí dụ minh họa về tính chất hoá học cơ bản của các hợp chất polime.
5. a) Phản ứng trùng hợp là gì? Đặc điểm cấu tạo của monome tham gia phản ứng trùng hợp? Các loại phản ứng trùng hợp.
b) Cho biết các loại cơ chế của phản ứng trùng hợp; những yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng trùng hợp và các phương pháp tiến hành trùng hợp.
6. Phản ứng trùng cộng hợp là gì? So sánh cơ chế của phản ứng trùng cộng hợp với phản ứng trùng hợp.
7. a) Phản ứng trùng ngưng là gì? Đặc điểm cấu tạo của monome tham gia phản ứng trùng ngưng.
b) Cho biết các loại và đặc điểm của phản ứng trùng ngưng. Các phương pháp tiến hành trùng ngưng.
8. Hãy nêu các hợp chất polime tiêu biểu, thường dùng để chế tạo chất dẻo, tơ sợi, cao su và keo dán. Điều chế và ứng dụng của chúng.
9. Phân biệt vật liệu polime với vật liệu composit, cao su và cao su blend.

MỤC LỤC

Chương XIII. HỢP CHẤT CHỨA NITƠ

| | |
|---|----|
| §1. Amin | |
| I - Danh pháp | 3 |
| II - Phương pháp điều chế | 5 |
| III - Tính chất vật lí | 15 |
| IV - Tính chất hoá học | 19 |
| V - Giới thiệu riêng | 35 |
| §2. Muối tetraankylamoni và tetraankylamoni hiđroxit | |
| I - Muối tetraankylamoni | 36 |
| II - Bazơ amoni bậc bốn | 37 |
| §3. Muối diazoni | |
| I - Phương pháp điều chế | 38 |
| II - Tính chất vật lí | 39 |
| III - Tính chất hoá học | 40 |
| §4. Diamin | |
| I - Phương pháp tổng hợp | 48 |
| II - Tính chất hoá học | 48 |
| III - Ứng dụng và nguồn tự nhiên | 50 |
| §5. Chất màu azo và phẩm nhuộm azo | |
| I - Chất màu azo | 51 |
| II - Khái niệm về màu sắc, quan hệ giữa cấu trúc và màu sắc | 52 |
| III - Một số loại phẩm nhuộm quan trọng | 56 |
| §6. Sơ lược về hợp chất nitro | |
| I - Sơ lược về các hợp chất nitro | 63 |
| II - Một số hợp chất nitro quan trọng | 66 |
| Câu hỏi ôn tập | 68 |

Chương XIV. CÁC HỢP CHẤT DỊ VÒNG

| | |
|---|----|
| §1. Một số khái niệm chung | |
| I - Định nghĩa | 70 |
| II - Phân loại | 71 |
| III - Cách gọi tên và đánh số | 72 |
| §2. Hợp chất dị vòng không thơm | |
| I - Phương pháp tổng hợp | 77 |
| II - Tính chất hoá học | 79 |
| III - Sơ lược về các dị vòng 6 cạnh chứa oxi không thơm | 80 |
| §3. Hợp chất dị vòng thơm 5 cạnh 1 dị tố | |
| I - Phương pháp tổng hợp | 85 |
| II - Tính chất vật lí | 87 |

| | |
|---|-----|
| III - Cấu trúc phân tử | 88 |
| IV - Tính chất hoá học | 90 |
| V - Giới thiệu một số hợp chất thiên nhiên phức tạp chứa vòng pirole | 99 |
| §4. Hợp chất dị vòng thơm 5 cạnh 1 dị tố ngưng tụ | |
| I - Cấu trúc phân tử | 101 |
| II - Tính chất | 103 |
| III - Một số hợp chất thiên nhiên chứa dị vòng indol | 105 |
| §5. Hợp chất dị vòng thơm 5 cạnh chứa 2 hay nhiều dị tố (các azole) | |
| I - Cấu trúc phân tử của 1,3 và 1,2-azole | 106 |
| II - Tính chất vật lí của 1,3 và 1,2-azole | 108 |
| III - Tính chất hoá học của 1,3 và 1,2-azole | 108 |
| IV - Giới thiệu một số dẫn xuất của các azole dùng làm thuốc | 111 |
| §6. Hợp chất dị vòng thơm 6 cạnh chứa 1 dị tố : piridin | |
| I - Phương pháp tổng hợp | 113 |
| II - Tính chất vật lí | 114 |
| III - Cấu trúc phân tử | 114 |
| IV - Tính chất hoá học | 115 |
| V - Một số hợp chất thiên nhiên và dược phẩm chứa vòng piridin | 122 |
| §7. Hợp chất dị vòng thơm 6 cạnh ngưng tụ chứa 1 dị tố nitơ | |
| I - Phương pháp tổng hợp | 123 |
| II - Tính chất vật lí | 126 |
| III - Cấu trúc phân tử | 127 |
| IV - Tính chất hoá học | 127 |
| V - Một số hợp chất có hoạt tính sinh học chứa vòng quinolin và isoquinolin | 129 |
| §8. Hợp chất dị vòng thơm 6 cạnh chứa 2 dị tố nitơ | |
| I - Phương pháp tổng hợp | 130 |
| II - Tính chất vật lí | 131 |
| III - Cấu trúc phân tử | 132 |
| IV - Tính chất hoá học | 133 |
| V - Một số hợp chất diazin có hoạt tính sinh học | 136 |
| VI - Giới thiệu các benzodiazin, triazin, tetrazin và piurin | 137 |
| §9. Ancaloit | |
| I - Sự hình thành và chức năng của ancaloit | 141 |
| II - Phân lập và tính chất của ancaloit | 141 |
| III - Phân loại ancaloit và cách đánh số | 142 |
| IV - Một số ancaloit tiêu biểu | 144 |
| §10. Kháng sinh | |
| I - Khái niệm | 148 |
| II - Một số loại kháng sinh thông dụng | 149 |
| Câu hỏi ôn tập | 151 |

| | |
|--|-----|
| Chương XV. HIDROXICARBONYL VÀ GLUXIT | |
| §1. Hidroxicarbonyl | |
| I - Danh pháp | 152 |
| II - Phương pháp điều chế | 153 |
| III - Tính chất hoá học | 156 |
| §2. Gluxit | |
| I - Monosaccarit | 162 |
| II - Oligosaccarit | 202 |
| III - Polisaccarit | 210 |
| IV - Quá trình chuyển hoá sinh học của các gluxit | 220 |
| Câu hỏi ôn tập | 227 |
| Chương XVI. AMINO AXIT - PROTEIN | |
| §1. Amino axit | |
| I - Danh pháp | 228 |
| II - Phương pháp điều chế | 230 |
| III - Tính chất vật lí | 235 |
| IV - Tính chất hoá học | 239 |
| §2. Peptit | |
| I - Danh pháp và đồng phân | 252 |
| II - Phương pháp điều chế | 252 |
| III - Cấu trúc phân tử và tính chất vật lí | 255 |
| IV - Tính chất hoá học | 257 |
| V - Xác định cấu trúc của peptit | 259 |
| §3. Protein | |
| I - Phân loại và cấu trúc của protein | 264 |
| II - Thuyết về cấu trúc của protein | 267 |
| III - Tính chất của protein | 271 |
| IV - Một số protein đơn giản và quan trọng | 274 |
| §4. Nucleoprotein và cromoprotein | |
| I - Nucleoprotein và cấu tạo hoá học của chúng | 275 |
| II - Cromoprotein | 281 |
| §5. Sơ lược về sự chuyển hoá protein trong cơ thể | |
| I - Giá trị của protein trong dinh dưỡng | 281 |
| II - Sự tiêu hoá protein | 282 |
| III - Sự phân huỷ và tái tạo amino axit | 282 |
| IV - Những sản phẩm cuối cùng của sự phân huỷ amino axit | 283 |
| V - Sinh tổng hợp protein | 285 |
| §6. Enzim và coenzim | |
| I - Enzim | 285 |
| II - Coenzim | 287 |
| Câu hỏi ôn tập | 289 |

Chương XVII. HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ (POLIME)

| | |
|---|-----|
| §1. Những khái niệm cơ sở của hoá học các hợp chất polime | |
| I - Một số khái niệm mở đầu..... | 291 |
| II - Cách phân loại và gọi tên các hợp chất polime..... | 292 |
| III - Cấu trúc của các hợp chất polime..... | 295 |
| §2. Tính chất chung của các hợp chất cao phân tử | |
| I - tính chất lí học và cơ học..... | 299 |
| II - Tính chất hoá học..... | 300 |
| §3. Các phản ứng tổng hợp polime | |
| I - Phản ứng trùng hợp..... | 316 |
| II - Phản ứng trùng cộng hợp..... | 333 |
| III - Phản ứng trùng ngưng..... | 335 |
| IV - So sánh phản ứng trùng hợp, trùng cộng hợp và trùng ngưng..... | 339 |
| §4. Giới thiệu một số polime tiêu biểu | |
| I - Các polime trùng hợp..... | 340 |
| II - Các polime trùng cộng hợp..... | 345 |
| III - Các polime trùng ngưng..... | 346 |
| §5. Vật liệu polime và ứng dụng của vật liệu polime | |
| I - Chất dẻo..... | 354 |
| II - Tơ sợi..... | 356 |
| III - Cao su..... | 359 |
| IV - Keo dán..... | 366 |
| V - Vật liệu composit..... | 369 |
| Câu hỏi ôn tập..... | 371 |
| Mục lục..... | 372 |

Chịu trách nhiệm xuất bản :
Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Biên tập nội dung :
NGUYỄN BÍCH LAN

Trình bày bìa :
TẠ THANH TÙNG

Biên tập mỹ thuật, vẽ hình :
PHAN HƯƠNG

Sửa bản in :
BAN HOÁ HỌC (NXB GIÁO DỤC)

Chế bản :
PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

HÓA HỌC HỮU CƠ 3

Mã số: 7K549T6 - DAI

In 1500 bản, khổ 19 x 27 cm, tại Xí nghiệp in Hà Tây.

Số in: 07/DH; Số XB: 04-2006/CXB/185-1860/GD. In xong và nộp lưu chiểu quý I năm 2006



CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC - DẠY NGHỀ
HEVOBCO

Địa chỉ : 25 HànThuyên, Hà Nội

TÌM ĐỌC SÁCH ĐẠI HỌC VÀ CAO ĐẲNG - BỘ MÔN HOÁ HỌC của Nhà xuất bản Giáo dục

| | |
|---|---|
| 1. Hoá học Vô cơ - Tập 1,2,3 | HOÀNG NHAM |
| 2. Hoá học Đại cương - Tập 1,2,3 | RENE DIDIER (Vu Đăng Độ ... dịch từ bản tiếng Pháp) |
| 3. Cơ sở lí thuyết Hoá học - Phần I : Cấu tạo chất - Phần II : Nhiệt động hoá học | NGUYỄN ĐÌNH CHU NGUYỄN HẠNH |
| 4. Cơ sở lí thuyết các quá trình Hoá học | VU ĐĂNG ĐỘ |
| 5. Bài tập Cơ sở lí thuyết các quá trình Hoá học | VU ĐĂNG ĐỘ (Chủ biên) |
| 6. Hoá học các hợp chất dị vòng | NGUYỄN MINH THẢO |
| 7. Hoá lí - Tập 1,2,3 - Tập 4 | TRẦN VĂN NHAN (Chủ biên) NGUYỄN VĂN TỰE |
| 8. Hoá học Đại cương (khối Nông - Lâm - Ngư) - Tập 1 | NGUYỄN VĂN TẤU (Chủ biên) |
| 9. Bài tập Hoá học Đại cương (khối Nông - Lâm - Ngư) | DƯƠNG VĂN ĐÀM |
| 10. Ăn mòn và bảo vệ kim loại | NGUYỄN VĂN TUÊ |
| 11. Phản ứng điện hoá và ứng dụng | TRẦN HIỆP HẢI |
| 12. Hoá học phân tích - Phần I : Phản ứng của ion trong dung dịch nước - Phần II : Các phương pháp định lượng hoá học | NGUYỄN TINH DUNG |
| 13. Giáo trình Hoá lí - Tập 1,2 | NGUYỄN ĐÌNH HUYE |
| 14. Hoá học - Năm thứ nhất, năm thứ hai (Giáo trình đào tạo kĩ sư chất lượng cao) | ANDRÉ DURUPHY, ... (Dao Quý Chiêu, Tư Ngọc Anh dịch từ bản tiếng Pháp) |
| 15. Hoá học Hữu cơ - Tập 1 | NGUYỄN HỮU ĐÌNH (Chủ biên) |
| 16. Hoá học Hữu cơ - Tập 2,3 | ĐỖ ĐÌNH RANG (Chủ biên) |
| 17. Bài tập Hoá học Hữu cơ | NGUYỄN VĂN TÔNG |
| 18. Thuyết lượng tử về nguyên tử và phân tử - Tập 1,2 | NGUYỄN ĐÌNH HUỆ, NGUYỄN ĐỨC CHUY |
| 19. Động học và xúc tác | NGUYỄN ĐÌNH HUỆ |
| 20. Bài tập Hoá lí | TRẦN HIỆP HẢI |
| 21. Hoá học Đại cương (CĐSP) - Tập 1,2 | TRẦN THANH HUỆ |
| 22. Thực hành Hoá học Đại cương (CĐSP) | HÀ THỊ NGỌC LOAN |
| 23. Hoá học Vô cơ (CĐSP) - Tập 1,2 | NGUYỄN THIỆ NGON, TRẦN THỊ ĐÀ |
| 24. Hoá học Phân tích (CĐSP) | NGUYỄN TINH DUNG |
| 25. Cơ sở Hoá học Hữu cơ (CĐSP) - Tập 1,2,3 | TRẦN QUỐC SON, NGUYỄN VĂN TÔNG ĐẶNG VĂN LIỄU |
| 26. Phương pháp dạy học Hoá học (CĐSP) - Tập 1,2,3 | NGUYỄN CƯƠNG, NGUYỄN MẠNH DUNG NGUYỄN THỊ SỨC |
| 27. Hoá học Công nghệ và Môi trường (CĐSP) | PHÙNG TIẾN ĐẠT (Chủ biên) |
| 28. Hoá học dành cho người yêu thích | DƯƠNG VĂN ĐÀM |
| 29. Từ điển Hoá học phổ thông | NGUYỄN THẠC CÁT (Chủ biên) |
| 30. Cơ sở lí thuyết các phản ứng hoá học | TRẦN THỊ ĐÀ, ĐẶNG TRẦN PHIACH |

Bạn đọc có thể tìm mua tại các Công ty Sách và Thiết bị trường học ở địa phương hoặc các Cửa hàng giới thiệu sách của Nhà xuất bản Giáo dục :

187B Giảng Võ, 25 Hàn Thuyên - Hà Nội

15 Nguyễn Chí Thanh - TP Đà Nẵng

104 Mai Thị Lựu (Quận 1) - Thành phố Hồ Chí Minh.



8 934980 685709



Giá: 49.700đ