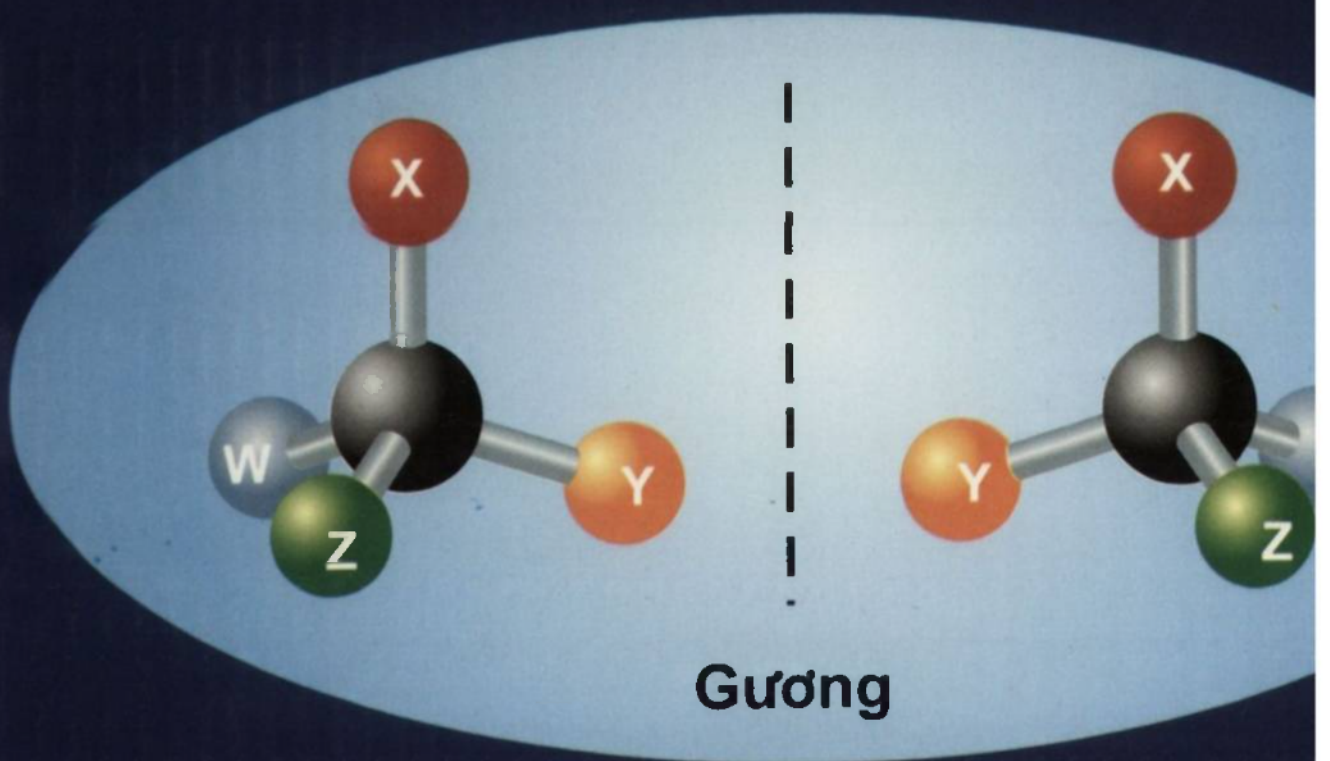


CƠ SỞ HÓA HỌC LẬP T



ĐẶNG NHƯ TÀI

CƠ SỞ HÓA HỌC LẬP THỂ

(Tái bản lần thứ nhất có sửa chữa và bổ sung)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

MỤC LỤC

Lời nói đầu	1
Chương I. ĐỒNG PHÂN QUANG HỌC	3
1.1 Ánh sáng phân cực và tính chất của nó.....	3
1.2 Những chất quang hoạt	4
1.3 Phân cực kế và máy quang phổ phân cực	4
1.4 Giả thuyết Van Hôp về nguyên tử cacbon tứ diện và những kết luận rút ra từ giả thuyết này ...	8
1.5 Công thức chiếu.....	12
1.6 Những hợp chất có hai hoặc nhiều nguyên tử cacbon bất đối trong phân tử	14
1.7 Những hợp chất có hai hoặc nhiều nguyên tử cacbon bất đối giống nhau	19
1.8 Tính bất đối xứng và tính không trùng vật - ảnh	22
1.8.1 Trung tâm không trùng vật - ảnh.....	23
1.8.2 Tính quang hoạt do có trục không trùng vật - ảnh.....	23
1.8.3 Tính quang hoạt do có mặt phẳng không trùng vật - ảnh	24
1.9 Tính đặc thù lập thể của các quá trình hoá sinh	24
Chương II. BIẾN THỂ RAXEMIC	27
2.1 Bản chất của biến thể raxemic	27
2.2 Sự tạo thành biến thể raxemic	27
2.2.1 Phương pháp trộn lẫn	27
2.2.2 Phương pháp tổng hợp	27
2.2.3 Phương pháp raxemic hoá	28
2.3 Tính chất của các biến thể raxemic	28
2.3.1 Các hỗn hợp raxemic	29
2.3.2 Các hợp chất raxemic	29
2.3.3 Các dung dịch raxemic rắn	30
2.4 Sự tách riêng biến thể raxemic thành các đối quang	31
2.4.1 Phương pháp nhai riêng các tinh thể bất đối xứng và “kết tinh tự phát”	32
2.4.2 Phương pháp hoá học dựa trên sự tạo thành các đồng phân lập thể không đối quang	33
2.4.3 Tách riêng qua giai đoạn tạo phức phân tử	40
2.4.4 Tách riêng bằng phương pháp sắc kí	42
2.4.5 Tách riêng bằng con đường hoá sinh	43

2.5	Tổng hợp bất đối xứng	44
2.5.1	Phân huỷ bất đối xứng	44
2.5.2	Tổng hợp bất đối không hoàn toàn	45
2.5.3	Cơ chế của sự tổng hợp bất đối	47
2.5.4	Tổng hợp bất đối tuyệt đối	50
Chương III. ĐỒNG PHÂN QUANG HỌC DO BẤT ĐỐI XỨNG PHÂN TỬ		53
3.1	Đồng phân inozit	53
3.2	Đồng phân allen	54
3.3	Đồng phân spiran	55
3.4	Đồng phân atrop	57
3.5	Tính quang hoạt do biến dạng phân tử	60
3.6	Những hợp chất quang hoạt "ansa"	60
3.7	Tính quang hoạt của tri- <i>o</i> -timotit	61
Chương IV. ĐỒNG PHÂN HÌNH HỌC CỦA CÁC HỢP CHẤT CÓ NỐI ĐÔI TRONG PHÂN TỬ (HAY ĐỒNG PHÂN LẬP THỂ π-ĐI-A)		62
4.1	Bản chất của đồng phân hình học	62
4.2	Tính chất vật lí của đồng phân hình học	67
4.2.1	Momen lưỡng cực	67
4.2.2	Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, tỉ khối và chiết suất	68
4.2.3	Độ phân li của axit	70
4.2.4	Phổ tử ngoại	70
4.2.5	Phổ hồng ngoại và phổ tán xạ tổ hợp	74
4.2.6	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân	75
4.3	Độ bền tương đối và sự chuyển hoá tương hỗ của các đồng phân hình học	76
4.3.1	Độ bền tương đối của các đồng phân <i>cis-trans</i>	76
4.3.2	Sự chuyển hoá tương hỗ của các đồng phân hình học	78
Chương V. CẤU HÌNH KHÔNG GIAN		80
5.1	Kí hiệu cấu hình	80
5.2	Phương pháp xác định cấu hình không gian	85
5.2.1	Xác định cấu hình các đồng phân lập thể π -đi-a	86
5.2.2	Xác định cấu hình các đồng phân lập thể σ -đi-a	88
5.2.3	Xác định cấu hình của các đối quang.....	93
Chương VI. CẤU DẠNG CỦA CÁC HỢP CHẤT KHÔNG VÒNG		105
6.1	Khái niệm về cấu dạng	105

6.2	Tính bền tương đối của các đồng phân cấu dạng	111
6.2.1	Các phân tử bão hoà	111
6.2.2	Các phân tử không bão hoà	115
6.3	Cân bằng cấu dạng trong các hệ không vòng	117
Chương VII. HOÁ HỌC LẬP THỂ CỦA CÁC HỢP CHẤT VÒNG		121
7.1	Đồng phân lập thể của các vòng	121
7.2	Độ bền của vòng	123
7.2.1	Thuyết sức căng Bayơ (A. Baeyer, 1885)	123
7.2.2	Quan niệm của Xacơ và Mo	126
7.3	Cấu dạng của xiclobutan	127
7.4	Cấu dạng của xiclopentan	128
7.5	Cấu dạng của xiclohexan	130
7.5.1	Dạng ghế và dạng thuyền	130
7.5.2	Liên kết axial và liên kết equatorial	130
7.5.3	Dẫn xuất một lần thế của xiclohexan	135
7.5.4	Dẫn xuất hai lần thế của xiclohexan	136
7.6	Cấu dạng của các xicloanken	143
7.7	Cấu dạng của hệ vòng trung bình và lớn	144
7.7.1	Các hợp chất có vòng trung bình	144
7.7.2	Các hợp chất có vòng lớn	146
7.8	Đồng phân cấu dạng ở các hệ bi- và polixiclic	148
7.8.1	Hệ bixiclic-decalin	148
7.8.2	Hệ polixiclic	150
7.9	Hệ các vòng có cầu nối	153
Chương VIII. HOÁ HỌC LẬP THỂ CỦA HỢP CHẤT CÓ CHỨA NITƠ, PHOTPHO VÀ LƯU HUỖNH		158
8.1	Những hợp chất hữu cơ có nitơ	158
8.1.1	Đồng phân quang học của những hợp chất có nitơ hoá trị ba và hoá trị bốn	158
8.1.2	Đồng phân hình học của những hợp chất có nitơ	163
8.2	Những hợp chất hữu cơ có photpho	166
8.3	Các hợp chất hữu cơ có lưu huỳnh	168
Chương IX. HOÁ HỌC LẬP THỂ ĐỘNG		170
9.1	Sự racemic hoá	170
9.2	Sự epime hoá	174

9.3	Sự đối quay	175
9.3.1	Các cấu trúc vòng của monosacarit	175
9.3.2	Anome của monosacarit. Sự đối quay	178
9.4	Sự quay cấu hình	181
9.5	Tốc độ phản ứng và án ngữ không gian	185
9.6	Hoá lập thể của phản ứng tách	189
9.6.1	Hoá lập thể của phản ứng tách lưỡng phân tử	189
9.6.2	Hoá lập thể của phản ứng tách ion đơn phân tử	194
9.7	Hoá lập thể của phản ứng cộng	195
9.7.1	Hoá lập thể của phản ứng cộng <i>trans</i> (cộng hợp electrophin)	195
9.7.2	Phản ứng cộng hợp <i>cis</i>	199
9.8	Hiệu ứng của nhóm kề trong các phản ứng thế	200
 Chương X. HIỆN TƯỢNG QUAY CỰC VÀ MỐI LIÊN HỆ		
	GIỮA HIỆN TƯỢNG NÀY VỚI CẤU TẠO VẬT CHẤT	204
10.1	Ánh sáng phân cực. Mặt phẳng phân cực và sự quay của mặt phẳng phân cực	204
10.2	Lí thuyết của hiện tượng phân cực quay	208
 Bảng đối chiếu tên riêng		
		212
Một số thuật ngữ thông dụng trong hoá học lập thể		213
 Tài liệu tham khảo		218
 Mục lục tra cứu		219

LỜI NÓI ĐẦU

Cuốn sách “Cơ sở hoá học lập thể” đề cập đến một trong những lĩnh vực khoa học quan trọng, phát triển nhanh của lý thuyết Hoá hữu cơ. Hoá học lập thể là khoa học nghiên cứu về cấu trúc không gian của phân tử và ảnh hưởng của nó đến các tính chất của chất. Đối tượng của khoa học này là các phân tử trong hoá hữu cơ, hoá vô cơ và hoá sinh.

Các nghiên cứu về hoá học lập thể mới đầu chỉ giới hạn trong hoá học lập thể cấu hình, nhưng trong thời gian hơn ba thập kỷ vừa qua, các vấn đề của hoá học lập thể ngày càng phức tạp, đặc biệt do sự phát triển của học thuyết về cấu dạng và phân tích cấu dạng, về hoá học lập thể của phản ứng, về sự tổng hợp định hướng lập thể và chọn lọc lập thể. Tuy nhiên, cũng trong thời gian này, nhờ sự xuất hiện các phương pháp vật lý mới như phổ hồng ngoại, phổ phân cực, phổ cộng hưởng từ hạt nhân, nhiễu xạ tia X..., các nghiên cứu về hoá học lập thể đã cho ta nhiều hiểu biết mới về sự phụ thuộc của các tính chất và những đặc tính tinh vi về sự phân bố không gian của các nguyên tử trong phân tử, trong việc giải thích cơ chế của nhiều phản ứng.

Cách đây không lâu, hoá học lập thể còn là một môn học lý thuyết thuần tuý, nhưng hiện nay nó có ý nghĩa thực tiễn to lớn, đặc biệt trong lĩnh vực các hợp chất thiên nhiên, trong tổng hợp các hợp chất quang hoạt với cấu hình định sẵn, cần cho sinh học và y học, nhất là những nhóm hợp chất có hoạt tính cao như prostaglandin, pheromon. Tính chất của các chất polyme tổng hợp phụ thuộc rất nhiều vào cấu tạo không gian của chúng. Hiện nay, việc điều chế các polyme có dạng lập thể xác định là một trong những phương pháp quan trọng nhất để tăng phẩm chất của các vật liệu nhân tạo.

Sự tiến bộ nhanh chóng của hoá học lập thể trong những năm gần đây đã làm cho dư luận khoa học trên thế giới chú ý. Nhiều công trình nghiên cứu về hoá học lập thể đã được giải thưởng Noben: Về tổng hợp định hướng lập thể (Utoot, 1965), về cấu dạng và phân tích cấu dạng (Bacton và Haxen, 1969), về hoá học lập thể của các quá trình phản ứng (Preloc, 1975), về quy tắc bảo toàn tính đối xứng của obitan (Hopman, 1981).

Nội dung cuốn sách đề cập đến những vấn đề cơ bản và quan trọng nhất về hoá học lập thể của các loại hợp chất hữu cơ chủ yếu như hợp chất không vòng, hợp chất vòng, hợp chất không no. Có những chương dành riêng cho hoá học lập thể của các hợp chất có chứa nitơ, photpho và lưu huỳnh.

Cuốn sách này viết cho nhiều đối tượng khác nhau, đặc biệt cho sinh viên của các trường đại học có học chuyên về hoá học, cho học viên cao học và nghiên cứu sinh. Nó cũng được dùng làm tài liệu cho cán bộ giảng dạy đại học, cán bộ nghiên cứu, giáo viên các trường phổ thông, học sinh chuyên hoá và những ai quan tâm đến hoá học hữu cơ.

Chắc chắn rằng cuốn sách cũng còn có thiếu sót, tác giả rất mong nhận được những ý kiến phê bình, xây dựng của bạn đọc.

Tác giả