

PGS. TS. NGUYỄN HỮU ĐÌNH (Chủ biên)
PGS. TS. ĐỖ ĐÌNH RĂNG

Hoá học Hữu cơ



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

PGS. TS. NGUYỄN HỮU ĐÌNH (Chủ biên)

PGS. TS. ĐỖ ĐÌNH RĂNG

HOÁ HỌC HỮU CƠ

1

(Tái bản lần thứ tám)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

Lời nói đầu

Để nâng cao chất lượng học tập, giảng dạy và nghiên cứu Hoá học Hữu cơ nhất thiết phải có những bộ giáo trình Hoá học Hữu cơ với nội dung vừa cơ bản vừa hiện đại về mặt lí thuyết và phương pháp thực nghiệm vừa phong phú và cập nhật về mặt thực tế, đồng thời phải chặt chẽ, logic về mặt bố cục, chuẩn xác về mặt khoa học lại sáng sủa và dễ hiểu.

Nhằm đáp ứng nhu cầu trên, Bộ môn Hoá học Hữu cơ Trường Đại học Sư phạm Hà Nội có kế hoạch xuất bản bộ Giáo trình Hoá học Hữu cơ gồm 3 cuốn :

Hoá học Hữu cơ 1 gồm 7 chương. Các chương I, II, III, IV và V do PGS.TS Nguyễn Hữu Đình biên soạn. Các chương VI và VII do PGS.TS Đỗ Đình Răng biên soạn.

Các chương I và II đề cập những vấn đề về cấu trúc phân tử hữu cơ, bản chất, đặc điểm và sự biến đổi liên kết trong hợp chất hữu cơ ở trạng thái tĩnh cũng như khi tham gia phản ứng hoá học. Hai chương này nhằm cung cấp cơ sở lí thuyết và dữ liệu về cấu trúc, về nhiệt động học để việc nghiên cứu các loại hợp chất hữu cơ ở các chương sau được thuận lợi và sâu sắc.

Chương III giới thiệu 4 phương pháp phổ thông dùng trong Hoá học Hữu cơ là phổ tử ngoại - khả kiến, phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân và phổ khối lượng, đây là những công cụ không thể thiếu đối với Hoá học Hữu cơ. Ở các chương này, phần cơ sở lí thuyết được trình bày ngắn gọn, các dữ liệu được sắp xếp ở dạng bảng tiện lợi cho việc sử dụng, đặc biệt có đưa nhiều thí dụ minh họa nhằm giúp người đọc không những nắm được lí thuyết mà còn biết cách vận dụng chúng.

Các chương IV, V và VI trình bày cấu trúc, đồng phân, danh pháp, tính chất, phương pháp điều chế và ứng dụng của ankan, xicloankan,

anken, ankin, dien, sơ lược về tecpen và aren. Chương VII giới thiệu các nguồn hidrocarbon trong thiên nhiên (dầu mỏ, khí thiên nhiên và than mỏ) cùng các phương pháp chế hoá chúng thành thương phẩm.

Ở các chương này, những vấn đề lí thuyết tiên tiến, những phương pháp tổng hợp mới lạ trong phòng thí nghiệm và nhất là trong công nghiệp đã được chú trọng đưa vào thay thế cho những gì đã lạc hậu.

Hoá học Hữu cơ 2 và Hoá học Hữu cơ 3 gồm từ chương VIII đến chương XVII, lần lượt trình bày các dẫn xuất chủ yếu của hidrocarbon : Dẫn xuất halogen ; Hợp chất cơ nguyên tố ; Ancol, phenol, ete ; Hợp chất cacbonyl ; Axit cacboxylic và dẫn xuất ; Amin và các hợp chất chứa nitơ khác ; Hợp chất dị vòng ; Cacbohidrat ; Aminoaxit - protein và Hợp chất cao phân tử .

Biên soạn theo chương trình học phần I môn Hoá học Hữu cơ do Bộ Giáo dục và Đào tạo ban hành năm 2001, cuốn Hoá học Hữu cơ 1 có thể được dùng làm giáo trình cho sinh viên các chuyên ngành Hoá sư phạm, Hoá tổng hợp, Hoá dược, Hoá sinh, Hoá dầu, Hoá thực phẩm, ... Ngoài ra sách còn là tài liệu tham khảo tốt đối với học viên cao học, nghiên cứu sinh ngành Hoá và kĩ sư ngành Hoá cũng như những người quan tâm tới Hoá học Hữu cơ.

Đặc biệt, cuốn Hoá học Hữu cơ 1 còn là một tài liệu tham khảo không thể thiếu đối với giáo viên Hoá học THPT khi giảng dạy môn Hoá học theo Chương trình và Sách giáo khoa do Bộ Giáo dục và Đào tạo mới ban hành.

Cuốn sách được biên soạn trên cơ sở kinh nghiệm nhiều năm giảng dạy môn Hoá học Hữu cơ ở bậc đại học của các tác giả đồng thời tham khảo các giáo trình Hoá học Hữu cơ trong nước và quốc tế. Tuy nhiên, cuốn sách không tránh khỏi còn có những thiếu sót.

Tác giả xin chân thành cảm ơn các đồng nghiệp đã đóng góp nhiều ý kiến quý báu cho bản thảo và mong muốn nhận được những ý kiến phê bình xây dựng cho cuốn sách được hoàn chỉnh hơn.

Hà Nội, tháng 5 năm 2003

PGS.TS Nguyễn Hữu Đình, PGS.TS Đỗ Đình Răng

Chương I

HOÁ HỌC HỮU CƠ VÀ HỢP CHẤT HỮU CƠ

§1. HOÁ HỌC HỮU CƠ

I - ĐỐI TƯỢNG VÀ VAI TRÒ CỦA HOÁ HỌC HỮU CƠ

Hóa học hữu cơ là ngành Hoá học chuyên nghiên cứu các hợp chất của cacbon. Vì sao lại có cả một ngành khoa học lớn chuyên nghiên cứu các hợp chất chỉ của cacbon ? Bởi vì cacbon là một nguyên tố đặc biệt, có một không hai : nguyên tử cacbon không chỉ liên kết được với các nguyên tử của các nguyên tố khác mà còn liên kết được với nhau bằng các liên kết tương đối bền tạo ra các dạng mạch hở, mạch vòng, từ đơn giản đến cực kì phức tạp và đa dạng. Chính vì thế số lượng các hợp chất của cacbon đã lên tới con số hàng chục triệu, gấp hơn mười lần số lượng các hợp chất không chứa cacbon của tất cả các nguyên tố khác, và tỉ số này sẽ ngày càng tăng thêm.

Trong tổng số các hợp chất chứa cacbon, chỉ có một số rất ít là hợp chất vô cơ. Đó là các oxit cacbon, muối cacbonat, xianua và cacbua kim loại,... còn tuyệt đại đa số là các hợp chất hữu cơ. Đó là các hidrocarbon (hợp chất hữu cơ đơn giản nhất chỉ cấu tạo bởi cacbon và hiđro) và các hợp chất phức tạp hơn mà trong phân tử ngoài C, H còn có các nguyên tố khác như O, N, S, P, halogen,... Trong đó đa số có thể được coi là dẫn xuất của hidrocarbon.

Tầm quan trọng của các hợp chất hữu cơ không chỉ bởi số lượng áp đảo của chúng mà còn bởi vai trò cực kì to lớn của chúng trong đời sống Nhân loại. Các hợp chất hữu cơ tạo ra thức ăn, đồ mặc, thuốc chữa bệnh, và nhiều vật dụng thiết yếu khác. Các hợp chất hữu cơ có mặt ở tất cả các ngành kinh tế và các lĩnh vực khoa học, kĩ thuật. Chẳng hạn, trong Nông nghiệp, các hợp chất hữu cơ giúp bảo vệ và tăng năng suất cây trồng và vật nuôi ; trong Công nghệ thông tin, các màn hình tinh thể lỏng từ các hợp chất hữu cơ đang dần thay thế các màn hình truyền thống, computer sử dụng các phân tử ADN đang

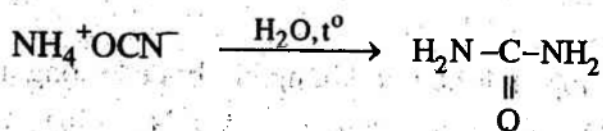
ở trong giai đoạn nghiên cứu,... Hơn thế nữa, hợp chất hữu cơ còn là những hợp chất trung tâm của sự sống trên hành tinh của chúng ta. Thực vậy, các hợp chất hữu cơ tạo ra cơ thể mọi sinh vật, tạo ra protein của máu, thịt, da,... tạo ra các enzym xúc tác cho các phản ứng xảy ra trong cơ thể, và cùng với oxi của quá trình hô hấp, các hợp chất hữu cơ cung cấp năng lượng cho mọi hoạt động của cơ thể sống. Cũng chính từ các hợp chất hữu cơ đã hình thành nên các phân tử axit deoxiribonucleic (ADN) là những phân tử khổng lồ chứa đựng thông tin di truyền của mọi sinh vật.

Nhiệm vụ cơ bản của Hoá học Hữu cơ là : Nghiên cứu tổng hợp các hợp chất hữu cơ và tách biệt các hợp chất hữu cơ từ các sản phẩm thiên nhiên ; Nghiên cứu, xác định cấu trúc các hợp chất hữu cơ ; Nghiên cứu tính chất và cơ chế phản ứng của các hợp chất hữu cơ. Tất cả nhằm đưa đến những ứng dụng thực tiễn để nâng cao chất lượng cuộc sống của con người. Những thành tựu của Hoá học Hữu cơ còn là cơ sở để nghiên cứu hoá học của sự sống và cả quá trình tư duy của con người.

II - SƠ LƯỢC LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN CỦA HOÁ HỌC HỮU CƠ

Trải qua nhiều thế kỉ khai thác, sử dụng và nghiên cứu các sản phẩm của thiên nhiên, đến thế kỉ XVIII, con người đã biết được khá nhiều nguyên tố hoá học và các hợp chất của chúng, trong số đó có những hợp chất do các cơ thể sống tạo ra (như đường kính từ mía, axit axetic từ giấm, ethanol từ rượu nho, ure từ nước tiểu,...). Vào khoảng cuối thế kỉ XVIII, đầu thế kỉ XIX, khi bắt đầu hệ thống hoá các kiến thức về hoá học, các nhà khoa học (như J. Berzelius, 1779 – 1848,...) đã dùng thuật ngữ *hợp chất hữu cơ* để chỉ các chất được tạo ra từ các cơ thể sống, tức là từ sinh vật, để phân biệt với các hợp chất vô cơ được tạo ra từ các khoáng vật. Thời đó người ta cho rằng, các hợp chất hữu cơ chỉ được tạo thành dưới tác dụng của "lực sống" trong cơ thể sinh vật, vì thế mặc nhiên người ta không nghĩ đến việc tổng hợp chúng trong phòng thí nghiệm.

Năm 1828, F. Wöhler (F. Wohler) tổng hợp được ure bằng cách đun nóng amoni xianat, mà như ông nói : "không cần đến con mèo, con chó hay con lạc đà nào cả".



Sau đó vào năm 1845, H. Kolbe tổng hợp được axit axetic, vào khoảng năm 1856 – 1863, Berthelot tổng hợp được axetilen và metan... Tất cả đều không cần đến "lực sống". Những thành công đó đã làm thay đổi quan niệm về hợp chất hữu cơ và mở ra một thời kì nghiên cứu tổng hợp các hợp chất hữu cơ trong phòng thí nghiệm. Vì vậy, số lượng cùng với sự hiểu biết về các hợp chất hữu cơ tăng lên một cách đột biến. Đến thời

kì đó, người ta đã nhận thấy rằng tất cả các hợp chất hữu cơ đều chứa cacbon và cacbon thường chiếm hàm lượng lớn nhất, đồng thời các hợp chất hữu cơ cũng có những đặc điểm chung khác với các hợp chất vô cơ. Chính vì vậy, ngay trong cuốn sách xuất bản từ năm 1861, Kekule đã cho Hoá học hữu cơ một định nghĩa hiện đại "*Hoá học Hữu cơ là sự nghiên cứu các hợp chất của cacbon*".

Những luận điểm về *cacbon hoá trị 4* và *mạch cacbon* đã được Kekule và S. Couper đưa ra từ năm 1858, nhưng chỉ đến năm 1861 *Thuyết cấu tạo hoá học* mới được A.M. Butlerov đề xuất. Năm 1860, L. Pasteur phát hiện ra hiện tượng đồng phân quang học. Năm 1874, Loben (Le Bel) và Van Hốp (Van't Hoff) đề ra *Thuyết cấu tạo tứ diện của cacbon*.

Thuyết Cấu tạo hoá học và thuyết Cacbon tứ diện đã làm sáng tỏ hiện tượng đồng đẳng, đồng phân cấu tạo và đồng phân lập thể trong Hoá học Hữu cơ, hơn thế chúng còn đặt cơ sở cho một trong những lí thuyết cơ bản nhất của Hoá học : *Lí thuyết cấu trúc*.

Sau phát minh ra electron (J. Thomson, 1898), các thuyết electron về liên kết hoá học lần lượt ra đời : Thuyết về liên kết ion của Kosen (W. Kossel) vào năm 1916, thuyết về liên kết cộng hoá trị của Liuyt (G.N. Lewis) và I. Langmuir vào năm 1916 – 1919. Sự xuất hiện của Cơ học lượng tử vào năm 1926 (bởi E. Schödinger, W. Heisenberg và Paul Dirac) đã mở đầu cho thời kì phát triển lí thuyết obitan về cấu trúc nguyên tử và phân tử. Đi đầu trong lĩnh vực này là Helơ (Heitler), London và Huckel. Sự thâm nhập của Cơ học lượng tử vào Hoá học Hữu cơ ngày càng sâu rộng, từ phạm vi các liên kết hoá học ở nửa đầu thế kỉ XX đã chuyển sang phạm vi các tính chất quang phổ và cơ chế của các phản ứng hoá học vào nửa cuối thế kỉ XX.

Ở thế kỉ XX, Hoá học Hữu cơ đã đóng góp cho nhân loại những phát minh có ý nghĩa thực tiễn quan trọng. Chẳng hạn, những thành tựu nghiên cứu trong lĩnh vực polime đã sinh ra ngành công nghiệp Chất dẻo, Cao su nhân tạo và Tơ sợi hoá học ; Những nghiên cứu về phản ứng cracking và reforming đã đặt nền tảng cho Công nghiệp Hoá dầu –xương sống của các ngành công nghiệp nhiên liệu và hoá chất ; việc tổng hợp ra các loại thuốc đã làm nảy sinh ra ngành Công nghiệp Hoá dược...

Sau chưa đầy hai thế kỉ kể từ khi ra đời, Hoá học Hữu cơ đã phát triển một cách mạnh mẽ, có nhiều lĩnh vực được tách ra thành các ngành Hoá học mới, hay được chuyên biệt hoá như : *Hoá Sinh học*, nghiên cứu thành phần, cấu tạo và các quá trình chuyển hoá các chất (chủ yếu là chất hữu cơ) trong cơ thể sống ; *Hoá học các hợp chất cao phân tử*, nghiên cứu các polime tổng hợp và polime thiên nhiên ; *Hoá học các hợp chất thiên nhiên*, nghiên cứu các hợp chất hữu cơ có nguồn gốc thực vật và động vật ; *Hoá học các hợp chất cơ kim*, nghiên cứu các hợp chất hữu cơ chứa liên kết kim loại – cacbon, nhất là các hệ cơ kim có tính chất xúc tác ;... Các nhà nghiên cứu Hoá học hữu

cơ có thể chuyên môn hoá ở lĩnh vực này hay lĩnh vực khác, tuy vậy đều thực hiện những nghiên cứu đặc trưng của Hoá học Hữu cơ – tựu trung như sau :

Tổng hợp hữu cơ Tìm tòi các phương pháp để đi từ các phân tử đơn giản xây dựng nên các phân tử phức tạp hơn với những tính chất mong đợi. Đặc biệt là bán tổng hợp và tổng hợp toàn phần các hợp chất thiên nhiên có hoạt tính, kể cả peptit và protein. Việc tách biệt các hợp chất thiên nhiên, kể cả bằng phương pháp sắc kí, cũng là những công đoạn quen thuộc của tổng hợp hữu cơ.

Hoá lí hữu cơ Nghiên cứu những nguyên lí cơ bản về cấu trúc và phản ứng của các hợp chất hữu cơ. Đặc biệt là nghiên cứu *cơ chế phản ứng*, tức là những thay đổi chi tiết về cấu trúc và năng lượng của các chất phản ứng trong quá trình biến đổi thành sản phẩm. Chính những nghiên cứu đó đã góp phần làm cho Hoá học Hữu cơ ngày nay trở thành một ngành Hoá học có cơ sở lí thuyết vững chắc. Những thành tựu của Hoá học Hữu cơ lí thuyết không những làm phong phú cho lí thuyết hoá học nói chung mà còn soi sáng cho việc nghiên cứu hoá học sự sống, bởi vì chính những nguyên lí chi phối Hoá học Hữu cơ trong bình phản ứng cũng chi phối các phân tử trong các cơ thể sống.

Phân tích hữu cơ nhằm xác định cấu trúc phân tử chất hữu cơ. Trước đây, phân tích hữu cơ chủ yếu dựa vào các loại phản ứng hoá học khác nhau (phương pháp hoá học). Đó là phương pháp tiêu tốn nhiều hoá chất, thời gian và công sức. Ngày nay, nhờ những thay đổi có tính chất cách mạng trong lĩnh vực các phương pháp phổ do tin học mang lại từ hai thập kỉ cuối của thế kỉ 20, các phương pháp vật lí như phổ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis), phổ hồng ngoại (IR), phổ Raman, phổ huỳnh quang, phương pháp nhiễu xạ tia X,... đặc biệt là phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) và phổ khối lượng (MS) không những đã thay thế hầu như hoàn toàn các phương pháp hoá học mà còn tạo ra những thay đổi thật diệu kì. Chẳng hạn, morphin (dùng trong y, dược) tách được dưới dạng tinh khiết từ năm 1803 (công thức phân tử $C_{17}H_{19}NO_3$) nhưng cấu trúc thực sự đúng của nó thì mãi tới năm 1925 mới thiết lập xong. Thuốc chống khối u vinbrastin (công thức phân tử $C_{46}H_{58}N_4O_9$) tách được từ thực vật năm 1958 nhưng cấu trúc của nó tới năm 1965 mới được hoàn toàn xác định. Ngày nay, những hợp chất thiên nhiên kiểu phức tạp như vậy có thể được xác định cấu trúc trong vài tuần.

Sang thế kỉ 21, Hoá học Hữu cơ sẽ càng phát triển mạnh mẽ hơn : Các chiến lược mới trong tổng hợp hữu cơ sẽ được áp dụng ; Các vấn đề lí thuyết sẽ được hoàn thiện. Tin học và phương pháp vật lí hiện đại sẽ được ứng dụng vào mọi lĩnh vực, từ việc mô hình hoá các tính chất của phân tử, chọn điều kiện cho tổng hợp hữu cơ,... đến nghiên cứu cơ chế phản ứng, nghiên cứu và xác định cấu trúc phân tử hữu cơ... Hoá học Hữu cơ sẽ mang lại cho con người những lợi ích vật chất to lớn và những hiểu biết sâu sắc hơn về sự sống và về chính tư duy của mình.