

CHƯƠNG 11

HỢP CHẤT DỊ VÒNG VÀ ANKALOIT

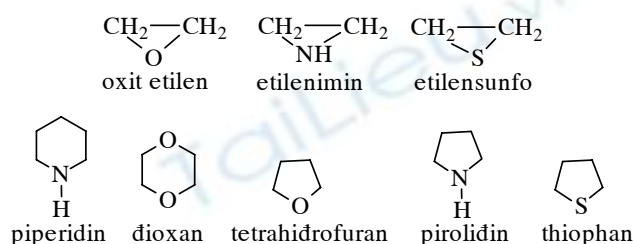
A. HỢP CHẤT DỊ VÒNG:

11.1-Khái niệm và phân loại:

♦-Khái niệm: Hợp chất dị vòng là loại hợp chất hữu cơ có vòng, trong vòng đó ngoài cacbon ra còn chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác không phải là cacbon và gọi là dị tử hay dị tố. Các dị tố thường gặp là O, S, N.

♦-Phân loại: 2 loại: no và không no

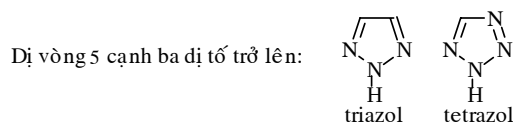
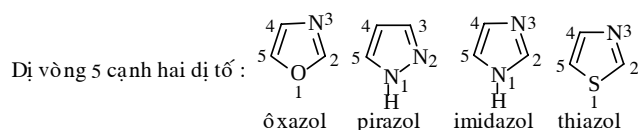
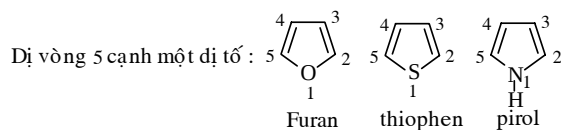
* Dị vòng no, vòng bé ít quan trọng:



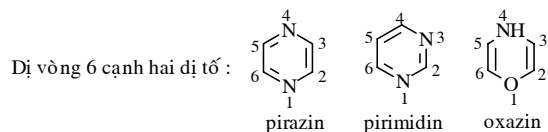
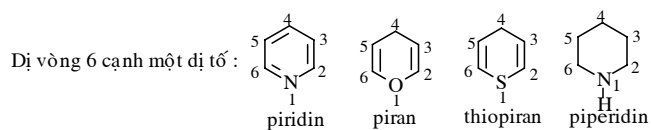
Nói chung tính chất của dị vòng no không khác gì những tính chất của các hợp chất thẳng no tương ứng.

* Các hợp chất dị vòng chứa no: có 3 loại: Dị vòng 5 cạnh ; Dị vòng 6 cạnh ; Dị vòng ngưng tụ.

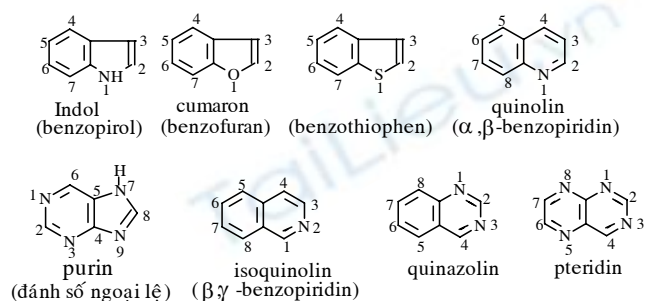
* Dị vòng 5 cạnh:



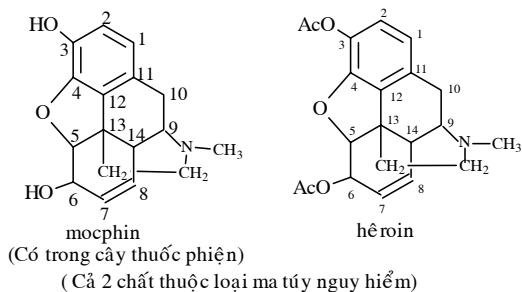
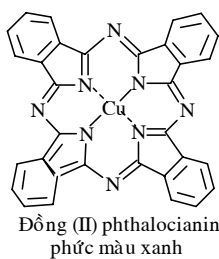
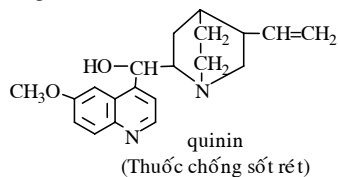
* Dị vòng 6 cạnh:

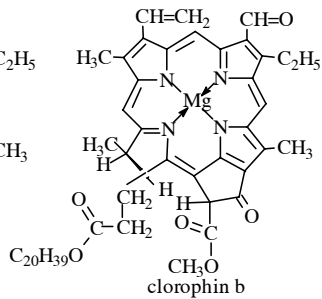
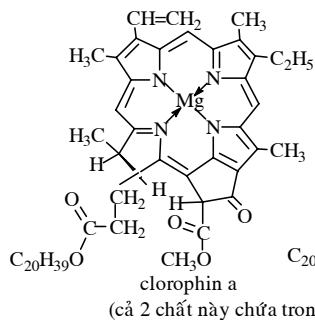
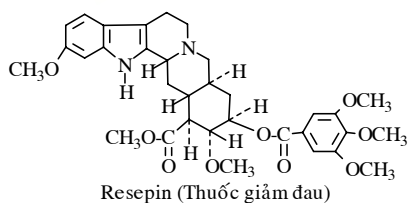
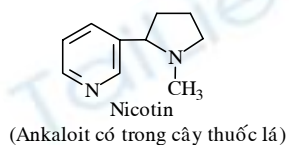
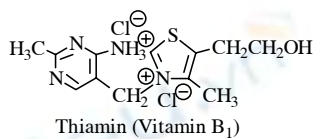
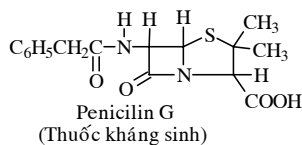
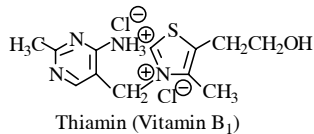
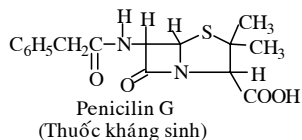
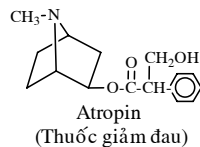
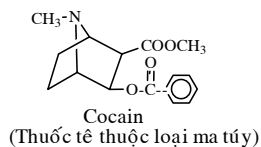


* Dị vòng ngưng tụ:

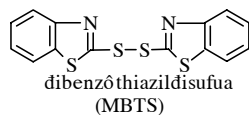
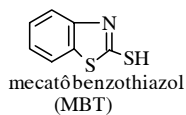


Một số chất quan trọng chứa các dị vòng:





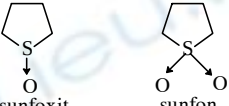
-Chất xúc tiến có tác dụng làm cho quá trình lưu hóa trở nên nhanh hơn, hạ nhiệt độ trong quá trình lưu hóa. Các chất xúc tiến hữu cơ :



11.2-Tính chất thơm của dị vòng chứa no:

♦-Biểu hiện tính thơm:

Các dị vòng chứa no có tính thơm thể hiện ở chỗ: bền với tác nhân oxi hóa, dễ tham gia phản ứng thế, khó tham gia phản ứng cộng:

 thiophen	 thiophan
-Không bị oxi hóa bởi KMnO_4 , không tạo được các sunfoxit và sunfon .	-Dễ bị oxi hóa bởi KMnO_4 , tạo thành các sunfoxit và sunfon :  sunfoxit sunfon
-Phản ứng thế dễ dàng hơn benzen (p/ư nitro hóa, p/ư sunfonic hóa, p/ư halogen hóa).	-Nguyên tử S có khả năng cộng thêm 2 nguyên tử Br để tạo thành dibromthiofon:  dibromthiofon

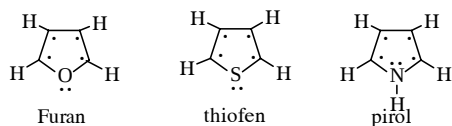
♦-Giải thích:

-Điều kiện là một hợp chất thơm:

Phải là hệ liên hợp vòng kín, phẳng và thỏa mãn với công thức của Hucken (Huychken) $= (4n + 2)$ electron π (trong đó $n = 0, 1, 2, \dots$) .

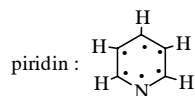
-Đối với benzen: Sự tạo thành $6e\pi$ liên hợp vòng kín - gọi là lục tử thơm.

-Đối với dị vòng cũng giải thích như vậy: cũng tạo thành lục tử thơm: trong đó $4e\pi$ là của C, còn $2e\pi$ là 2e tự do của dị tố (đối với vòng 5 cạnh 1 dị tố):



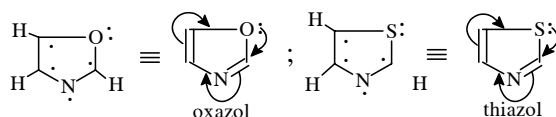
$$(2e \text{ tự do} + 4e\pi = 6e)$$

-Đối với vòng 6 cạnh:

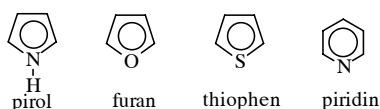


$$(5e\pi \text{ của C} + 1e\pi \text{ của N} = 6e\pi)$$

-Đối với dị vòng 2 dị tố cũng vậy:



⇒ Biểu diễn công thức giống benzen :



Những dữ kiện vật lý mới:

-Năng lượng liên kết: Năng lượng liên hợp:

chất	benzen	furan	pirol	thiophen	piridin
năng lượng (kcal/mol)	36	22	24	28	37

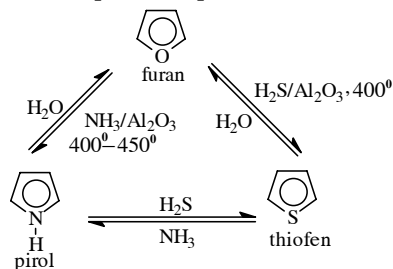
-Độ dài liên kết:

- . Độ dài liên kết C-C trong các dị vòng = 1,39 Å^o đến 1,4 Å^o
- . Độ dài liên kết C-C trong ankan = 1,54 Å^o
- . Độ dài liên kết C-C trong benzen = 1,40 Å^o
- . Độ dài liên kết C=C trong anken = 1,34 Å^o
- . Độ dài liên kết C-N trong pirol = 1,42 Å^o
- . Độ dài liên kết C-N trong amin = 1,47 Å^o
- . Độ dài liên kết C-C trong thiophen = 1,74 Å^o
- . Độ dài liên kết C-C trong thioete = 1,82 Å^o

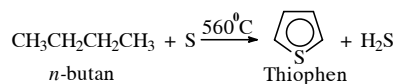
11.3-Các phương pháp điều chế:

Mỗi một loại dị vòng có một phương pháp điều chế riêng, không có phương pháp chung áp dụng cho để điều chế cho tất cả các dị vòng. Sau đây chỉ giới thiệu một số phương pháp điều chế riêng.

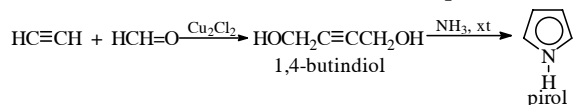
11.3.1-Điều chế các dị vòng 5 cạnh furan, pirol, thiophen:



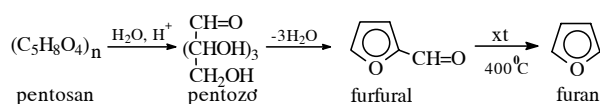
♦ -Từ n-butan điều chế thiophen:



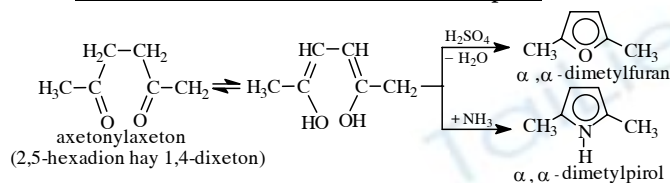
♦-Từ axetilen và andehit fomic điều chế pirol:



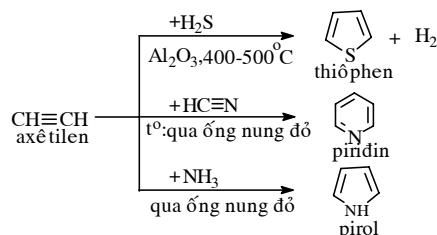
♦-Từ pentosan điều chế furan:



11.3.2-Đi từ 1,4-dixeton để điều chế furan và pirol:



11.3.3-Đi từ axetilen:



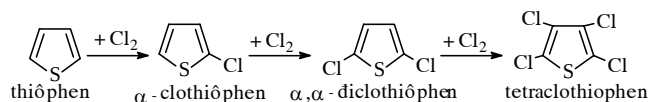
11.3.4-Chưng cất nhựa than đá:

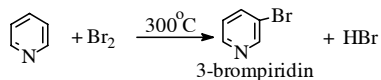
Than đá qua lò cốc nung ở nhiệt độ 1000°C tạo thành than cốc và nhựa than đá, đem chưng cất nhựa than đá được thiophen, piridin và các hợp chất hữu cơ khác.

11.4-Tính chất hóa học:

11.4.1-Phản ứng thế:

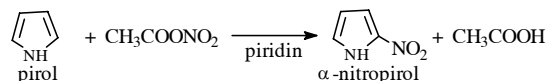
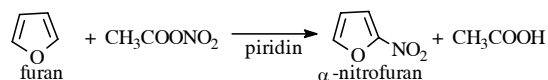
♦-Phản ứng halogen hóa:



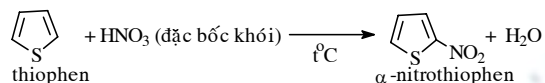


♦-Phản ứng nitro hóa:

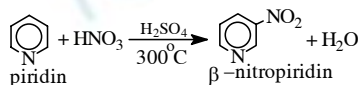
-Furan và pirol không thể nitro hóa trực tiếp bằng HNO_3 hoặc hỗn hợp $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$ vì chúng kị axit, khi gặp axit chúng hóa nhựa, mà dùng axetylnitrat $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ trong piridin:



-Thiophen bị nitro hóa một cách khó khăn:

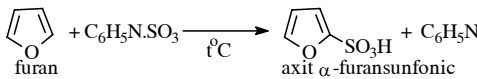


-Piridin cũng tham gia phản ứng nitro hóa một khó khăn:

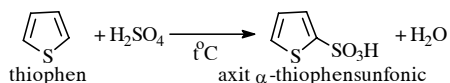


♦-Phản ứng sunfo hóa:

-furan và pirol không thể sunfo hóa trực tiếp bằng H_2SO_4 đặc được mà dùng sản phẩm cộng của anhidritsunfuric với piridin:

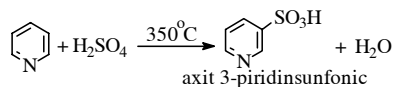


-thiophen có thể sunfo hóa dễ dàng, còn dễ hơn cả khi sunfo hóa benzen:

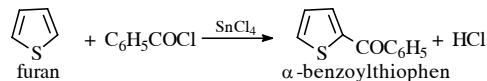
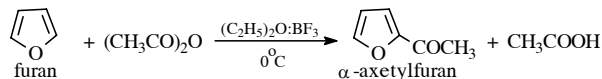


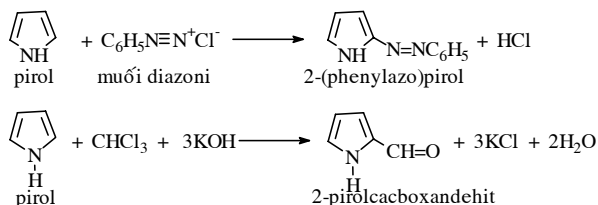
Lợi dụng tính chất này để tách benzen ra khỏi hỗn hợp với thiophen: Hỗn hợp thiophen + benzen tác dụng với axit sunfuric đặc $\rightarrow$ thiophen sẽ sunfo hóa trước tạo thành axit α -thiophensunfonic, trong khi đó benzen không phản ứng tạo lớp màng ở phía trên.

-Phản ứng sunfo hóa piridin:

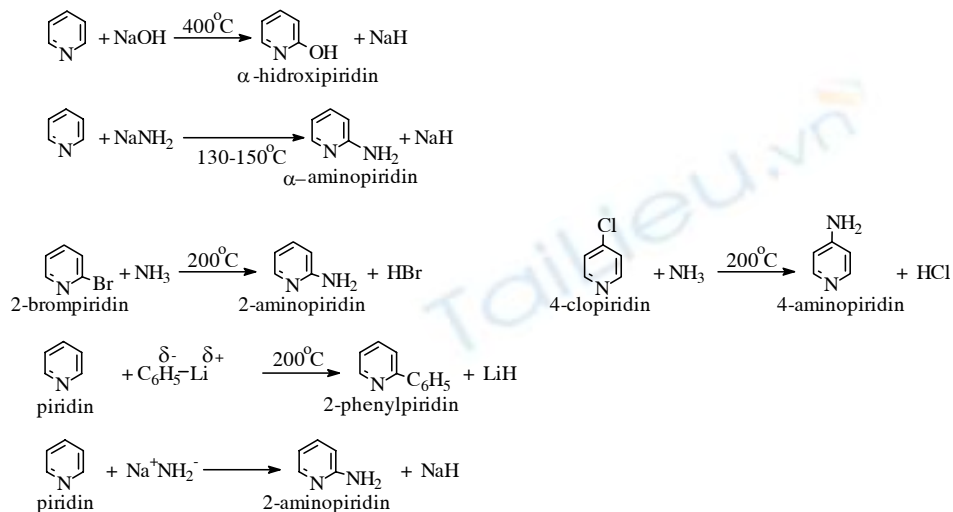


♦-Phản ứng axyl hóa, diazo hóa và phản ứng fomyl hóa:



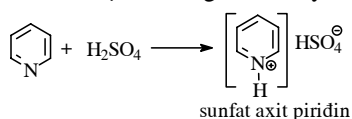


♦ -Phản ứng thế nucleophin đối với piridin:



11.4.2-Tính bazơ của pirol và piridin:

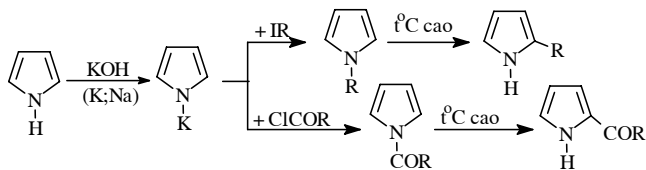
-Piridin và pirol có tính bazơ rất yếu, hằng số phân li bazơ $(k_b)_{\text{piridin}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$, trong khi đó $(k_b)_{\text{anilin}} = 6,27 \cdot 10^{-10}$, còn $(k_b)_{\text{trimetylamin}} = 5,5 \cdot 10^{-5}$, do đó tính bazơ của piridin còn yếu hơn tính bazơ của anilin. Người ta giải thích tính bazơ của piridin là do nhóm N trong vòng có trạng thái lai hóa sp^2 chứ không phải có đôi e tự do. Piridin có thể tạo muối với axit mạnh nhưng muối này rất dễ bị thủy phân:



-Đối với pirol tính bazơ rất yếu vì cặp e tự do của N tham gia liên hợp trong hệ liên hợp, do đó cặp e tự do này không được tự do như trong amin béo no, nên làm giảm khả năng kết hợp với proton, do đó tính bazơ giảm.

11.4.3-Tính axit của pirol:

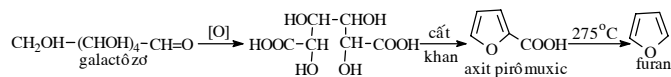
-Pirol vừa có tính bazơ yếu vừa thể hiện tính axit yếu, liên kết N-H trong nhân pirol phân cực mạnh, nên H linh động có thể thay thế bằng kim loại khi tác dụng với K, Na, hoặc KOH:



11.5-Những hợp chất dị vòng tiêu biểu:

11.5.1-furan:

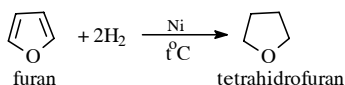
♦-Sơ đồ điều chế:



♦-Tính chất:

Lí tính: Furan là chất lỏng không màu $D_4^{20} = 32^\circ\text{C}$, có mùi giống clorofom, không tan trong nước, có tính chất trung tính.

Hóa tính: furan thể hiện tính thơm phần nào tương tự benzen. Trong phản ứng với brom nó không cho phản ứng cộng vào nối đôi mà cho phản ứng thế. Tuy nhiên furan không bền với tác dụng của axit. Furan cũng có thể cho phản ứng cộng với 4 nguyên tử hydro tạo thành tetrahydrofuran:



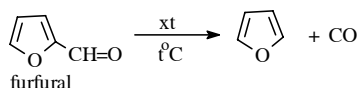
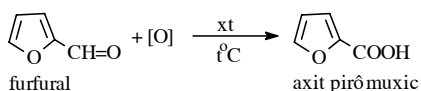
11.5.2-Furfural (α -fomil furan):

♦-**Điều chế:** Furfural được điều chế bằng cách đun caramel hoặc trấu với H_2SO_4 loãng, rồi cất lôi cuốn hơi nước.

♦-Tính chất:

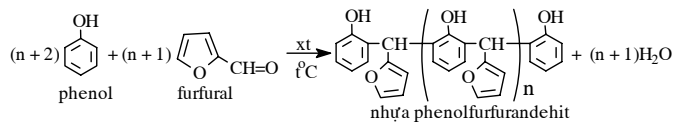
Lí tính: là một chất như dầu, không màu, $D_4^{20} = 162^\circ\text{C}$, có mùi giống mùi bánh mì khi có lượng nhỏ, nhưng lượng lớn có mùi khó chịu kích thích màng nhầy, để ngoài không khí nó bị nâu lại nhanh chóng.

Hóa tính: Furfural rất giống các andêhit thơm như benzandêhit:



Furfural dùng trong công nghiệp nhựa cao phân tử thay thế cho HCHO sản xuất các chất dẻo tương tự loại phenolfomandêhit; nó còn được sử dụng làm dung môi trong tổng hợp hữu cơ .v.v..

Phản ứng trùng ngưng giữa furfural và phenol:



11.5.3-Benzôfuran (hay cumaron):



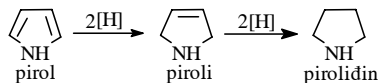
Cumaron thuộc nhóm dị vòng ngưng tụ có chứa trong nhựa than đá, là chất lỏng như dầu, không màu, $D_4^{20} = 174^\circ\text{C}$, có thể cộng một phân tử Cl_2 hay Br_2 vào nối đôi, bền vững với kiềm và NH_3 , nhưng dễ bị oxi hóa bởi KMnO_4 , dưới tác dụng của H_2SO_4 nó trùng hợp thành nhựa paracumaron và tính chất này được ứng dụng trong công nghiệp chất dẻo.

11.5.4-Pirol:

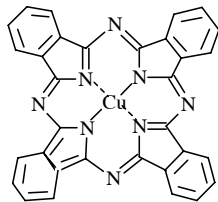
Pirol có trong nhựa than đá và trong chất dầu thu được khi cất khan xương đã loại hết mỡ.

Pirol là chất dầu, không màu, có mùi giống mùi clorofom, $D_4^{20} = 131^\circ\text{C}$, hóa nâu khi để lâu ngoài không khí do bị oxi hóa, ít tan trong nước, dễ tan trong rượu và trong ete.

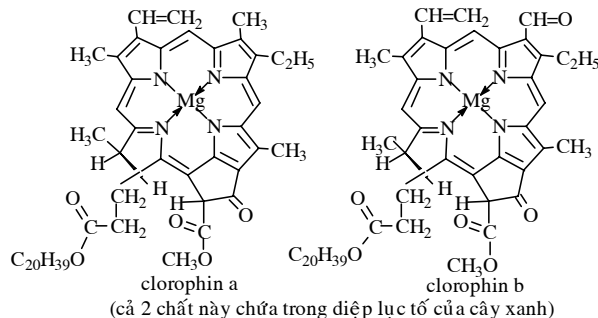
Pirol thể hiện tính thơm đặc trưng, ngoài ra tham gia phản ứng cộng H_2 :



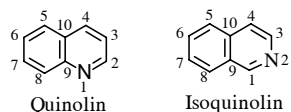
Pirolidin có chứa trong phân tử chất nicotin (là alcalôit có chứa trong cây thuốc lá), chứa trong hemogloblin (hồng huyết cầu), có trong clorôphin (sắc tố trong cây xanh)....



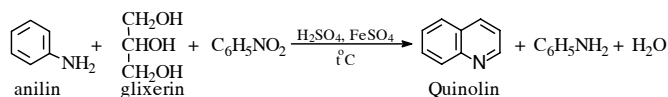
Đồng (II) phthalocianin
phức màu xanh



11.5.5-Quinolin và isoquinolin:

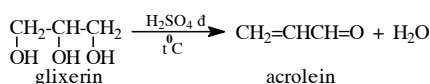


Điều chế quinolin:

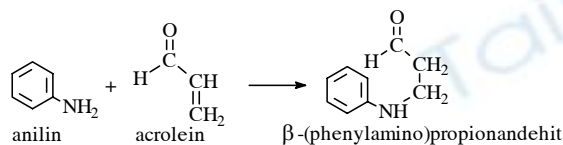


Quá trình phản ứng xảy ra gồm các bước như sau:

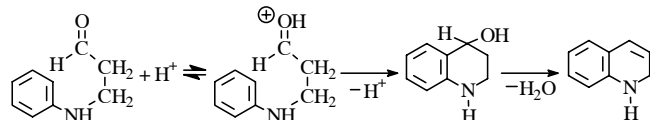
B₁: glixerin tách nước tạo thành acrolein:



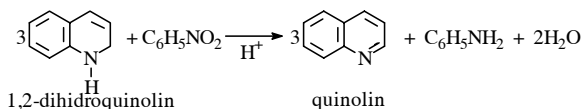
B₂: Phản ứng thế nucleophin của nhóm amin:



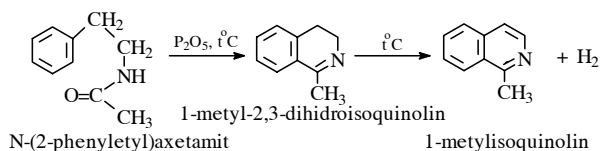
B₃: Phản ứng thế electrophin (nội phân tử) vào nhân benzen của nhóm cacbonyl:



B₄: Phản ứng oxi hóa bởi nitrobenzen:

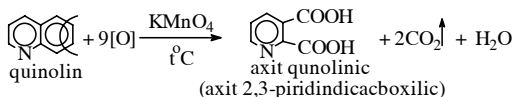


Điều chế dẫn xuất của isoquinolin:

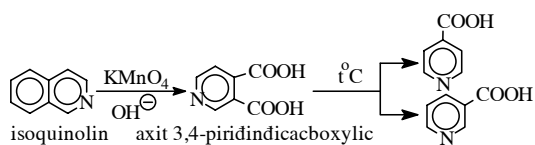
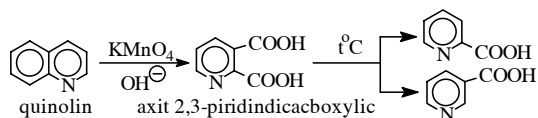
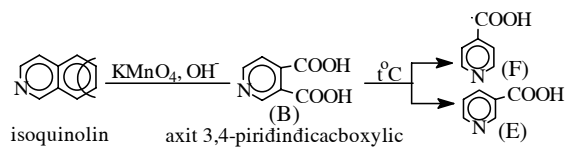


Phản ứng oxi hóa quinolin, isoquinolin và các dẫn xuất của chúng:

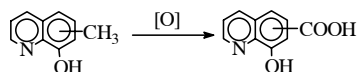
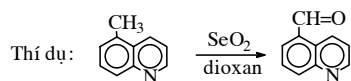
Quinolin bị oxi hóa bởi dung dịch KMnO₄ tạo axit quinolinic. Trong phân tử quinlin, vòng benzen bị phá vỡ, nhân piridin được bảo toàn, điều này chứng minh rằng nhân piridin bền hơn nhân benzen:



Isoquinolin bị oxi hóa bởi dung dịch KMnO₄ tạo ra hỗn hợp axit phtalic (phụ) và axit 3,4 piridindicboxilic (chính):



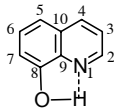
Các dẫn xuất của quinolin và isoquinolin bị oxi hóa bởi selen oxit:



11.5.6-Dẫn xuất 8-hiroxiquinôlin:

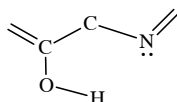
Tính chất hóa học quan trọng nhất của 8-hidroxiquinolin là có khả năng tạo phức với các kim loại, do đó được sử dụng rộng rãi trong hóa học phân tích.

Trong phân tử 8-hidroxiquinolin có sự tạo thành liên kết hidro nội phân tử giữa nguyên tử hidro của nhóm OH với cặp electron tự do của nguyên tử nitơ:

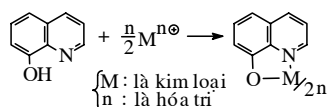


Liên kết hidro nội phân tử của 8-hidroxiquinolin.

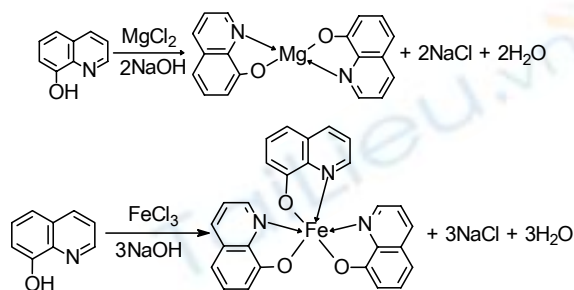
Ta biết rằng nhiều dẫn xuất của quinolin trong đó có 8-hidroxiquinolin có khả năng tạo phức với một số kim loại, A.K.Bapko cho rằng những thuốc thử hữu cơ có khả năng tạo phức selat trong cấu trúc phân tử phải có tổ hợp của nhóm OH-phenol hay xêton và nguyên tử N. 8-hidroxiquinolin và dẫn xuất của chúng có hệ liên hợp trung tâm tạo phức:



Hệ này là cơ sở tạo ra hợp chất nội phức với nhiều kim loại khác nhau. 8-hidroxiquinolin tạo phức với nhiều ion của các kim loại:



Thí dụ : tác dụng với MgCl_2 và FeCl_3 :



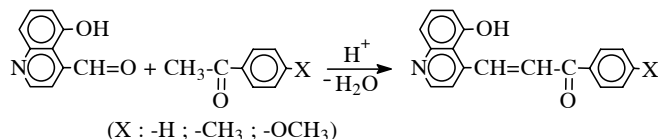
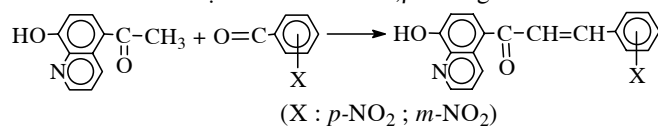
Dung dịch 8-hidroxiquinolin trong rượu etilic-nước tác dụng với dung dịch sắt III clorua (FeCl_3) cho màu xanh.

Khi cho thêm muối nhôm clorua trong amoniac có chứa muối của axit tartaric và dung dịch 8-hidroxiquinolin trong rượu etilic, sẽ tạo thành các hạt kết tủa màu vàng tươi.

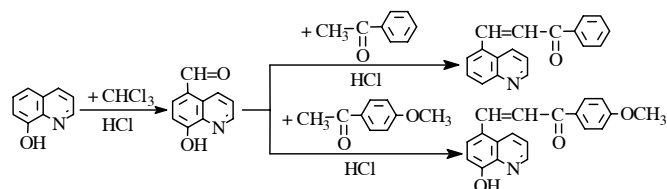
Ứng dụng của 8-hidroxiquinolin tác dụng với một số nguyên tố (với mỗi nguyên tố có pH xác định) tạo thành những muối nội phức khó tan. Các muối nội phức này được ứng dụng rộng rãi trong thực tế để tách, phân tích trọng lượng, phân tích thể tích (theo phương pháp brom hóa gián tiếp bằng bromua, bromat) các nguyên tố.

Trong dung dịch axit axetic-axetat và với các điều kiện khác nhau người ta dùng 8-hidroxiquinolin để xác định Cu, Zn, Cd, Al, In, Ti, Zr, Nb, Bi, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, v.v...

Phản ứng ngưng tụ andol-croton hóa tạo ra các xêton α,β -không no:



Sơ đồ chuyển hóa của 8-hidroxiquinôlin tạo ra các xêton α,β -không no :



Từ 8-hidroxiquinolin, fomyl hóa theo phương pháp Raimơ -Timan (Reimer-Teimann) bởi clorofom trong KOH ở nhiệt độ 100°C thời gian 12 giờ thu được 5-fomyl-8-hidroquinolin.

Cho 5-fomyl-8-hidroxiquinolin cho ngưng tụ andol hóa croton hóa với axetophenon và *p*-metoxi axetophenon trong môi trường axit HCl thu được các sản phẩm tương ứng là 3-(8-hidroxi-5-quinolyl)-1-phenyl-prop-2-en-1-on và 1-(4-metoxi-1-phenyl)-3-(8-hidroxi-5-quinolyl)-prop-2-en-1-on.

Sau đây là qui trình tổng hợp 3-(8-hidroxi-5-quinolyl)-1-phenyl-prop-2-en-1-on từ 8-hidroxiquinolin và axetophenon :

TỔNG HỢP CHẤT : 5-FOMYL-8-HIDROXIQUINOLIN.

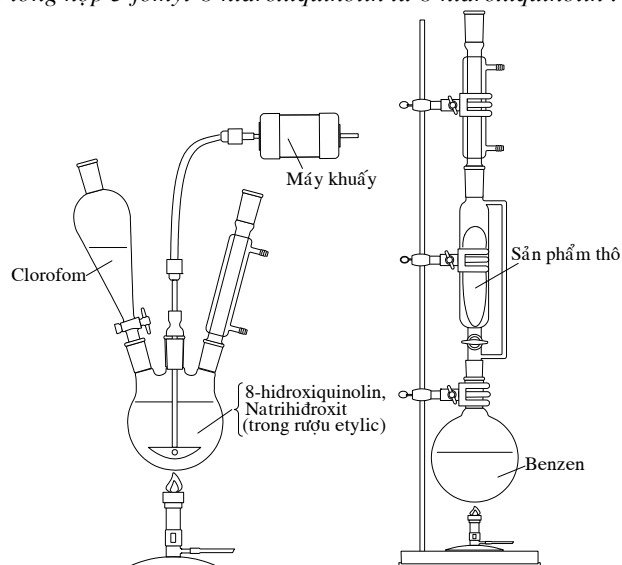
✓ Hóa chất :
8-hidroxi quinolin.
Clorofom.
Rượu etylic 99°5.
KOH rắn.

✓ Dụng cụ :
Bình cầu 3 cổ 1000 ml.
Máy khuấy.
Ống sinh hàn.
Phễu nhỏ giọt.
Bếp điện.

Nước cất.
Dung dịch HCl 18%.
Benzen tuyệt đối.

Nồi đun cách thủy.
Bộ Soxhlet.
Máy lọc áp suất thấp.
Máy sấy, nhiệt kế.
Cốc, ống đong, ống hút

Bộ dụng cụ để tổng hợp 5-fomyl-8-hidroxiquinolin từ 8-hidroxiquinolin :



✓ Tiến hành phản ứng:

Cho vào bình cầu 3 cổ 1000 ml 40g 8-hidroxiquinolin (bột), cho thêm 160 ml rượu etylic 99^o5 để hòa tan 8-hidroxi quinolin, lúc này dung dịch có màu vàng chanh và tỏa nhiệt mạnh. Hòa tan 80 g KOH rắn bằng 100 ml nước cất rồi cho từ từ vào bình phản ứng, lúc này màu dung dịch sậm dần. Lúc này ta lắp vào 3 cổ của bình cầu: 1 cổ gắn với máy khuấy, một cổ gắn với phễu nhỏ giọt chứa clorofom, cổ còn lại gắn với ống sinh hàn. Mở ống sinh hàn, mở máy khuấy để hòa tan hoàn toàn các chất, đun cách thủy dung dịch nhận được đến 80°C trong khoảng 1 giờ nhằm tạo hệ đồng thể và xúc tiến quá trình tạo ion 8-quinolinolat. Sau đó nhỏ từng giọt 80 ml clorofom vào bình qua phễu nhỏ giọt, lúc này ta ngừng đun, giữ nhiệt độ hỗn hợp khoảng từ 40°C – 45°C để giữ cho clorofom ít bay hơi, phải điều chỉnh tốc độ nhỏ giọt sao cho hỗn hợp luôn sôi, thời gian nhỏ clorofom khoảng 2 giờ. Phản ứng bắt đầu ngay khi rót vào vài ml clorofom, có thể xác định sự bắt đầu phản ứng theo sự xuất hiện màu lựu đỏ không bền, nhanh chóng mất đi và biến thành màu nâu. Sau khi cho hết clorofom, ta tiếp tục khuấy và đun sôi hỗn hợp phản ứng trên nồi cách thủy ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 12 giờ. Chú ý sau giờ thứ 6, mỗi giờ cần phải cho thêm vào hỗn hợp phản ứng 5 ml clorofom và 5 ml rượu 99^o5 để bù lại lượng đã bay hơi. Nếu không cho thêm rượu và clorofom thì hỗn hợp phản ứng sẽ bị đóng rắn và có thể không đủ điều kiện tạo tác nhân thân điện tử là cacben. Đến giờ thứ 10 phản ứng coi như kết thúc, ta ngừng cho thêm CHCl₃ nhưng vẫn duy trì nhiệt độ ở 80°C và khuấy thêm 2 giờ nữa để đảm bảo phản ứng kết thúc hoàn toàn. Sau đó ngừng khuấy và đun, lắp lại ống sinh hàn xuôi để cất đuổi clorofom và rượu ta thu được một khối rắn sệt màu đen, sản phẩm của ta lúc này ở dạng muối.

Muốn thu được andehit ở dạng tự do, ta hòa tan chất rắn trên vào 1200 ml nước cất lọc dưới áp suất thấp thu được dung dịch lọc có màu đỏ, axit hóa dung dịch thu được bằng dung dịch axit HCl 18%, trong dung dịch sẽ xuất hiện kết tủa màu cam, chú ý không nên cho dư axit vì sản phẩm sinh ra sẽ tác dụng với axit tan trở lại trong nước. Lọc dưới áp suất thấp sẽ được chất rắn màu đỏ sậm. Sấy khô ở 60°C rồi gói vào giấy lọc đem socklet bằng dung môi benzen cho đến khi benzen đi lên máy socklet –ban đầu màu cam –trở nên không màu. Benzen ở bình dưới có màu vàng cam, cất đuổi benzen trong dung dịch thu được trên bếp cách thủy, thu hồi benzen bằng ống sinh hàn. Khi khô cạn, ta sẽ được một chất rắn màu cam

đậm. Để tinh chế, hòa tan chất rắn đó vào hỗn hợp rượu – nước, vừa đun nóng nhẹ vừa lọc, để nguội, sản phẩm sẽ kết tinh với tinh thể hình kim màu vàng rơm, lọc lấy sản phẩm dưới áp suất thường, sấy nhẹ sản phẩm ta được những tinh thể màu vàng nhạt.

NHIỆT ĐỘ NÓNG CHẢY : 172°C - 173°C

HIỆU SUẤT : 7,2%

TỔNG HỢP CHẤT :

3-(8-HIDROXI-5-QUINOLYL)-1-PHENYLPROP-2-EN -1-ON.

✓ Hóa chất :

5-focmyl-8-hidroxiquinolin:	Rượu etylic 99°5: 15 ml.
0,4 g	Dung dịch natriaxetat bão hòa.
axetophenon: 0,3 ml.	
Axit clohidric 36%: 10 ml	

✓ Dụng cụ :

Bình tam giác.	Cốc, ống đong.
----------------	----------------

Phễu, giấy lọc.

✓ Tiến hành phản ứng:

Hòa tan 0,4 g 5-focmyl-8-hidroxiquinolin vào 15 ml rượu etylic 99°5, axit hóa bằng 10 ml HCl 36%, rồi nhỏ từng giọt 0,3 ml axetophenon, lắc trong vòng 1 giờ, đồng thời đun hỗn hợp phản ứng trong nồi cách thủy ở nhiệt độ khoảng 40°C đến 50°C. Sau đó cất đuổi dung môi ta thu được chất rắn màu vàng, rửa chất rắn thu được bằng ete để hòa tan axetophenon và chất 5-focmyl-8-hidroxiquinolin còn dư. Lấy chất rắn tác dụng với natriaxetat bão hòa để thu xeton - α,β không no dưới dạng tự do.

Kết tinh lại sản phẩm bằng dung môi rượu etylic 96°, thu được sản phẩm kết tinh màu vàng tươi.

NHIỆT ĐỘ NÓNG CHẢY : 169°C - 170°C

HIỆU SUẤT : 56%

B. ANKALOIT:

I-Định nghĩa: Ancaloit là những hợp chất hữu cơ có chứa dị vòng nitơ, có tính bazơ, thường gặp ở trong nhiều loài thực vật và đôi khi còn tìm thấy trong một vài động vật.

Đặc biệt của ancaloit là có tác dụng hoạt tính sinh lý cao đối với cơ thể người và động vật, nhất là đối với hệ thần kinh. Với một lượng nhỏ, có ancaloit là chất độc gây chết người, nhưng nó có khi lại là thần dược trị bệnh đặc hiệu.

II-Thành phần nguyên tố và cấu tạo của ancaloit :

Comment [H1]:

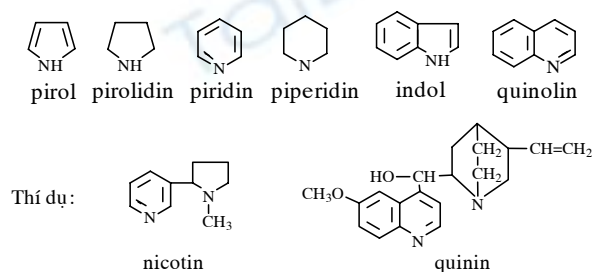
1-Thành phần nguyên tố của ancaloit :

Có 3 loại ancaloit :

- + Loại chứa 3 nguyên tố : C, H, N.
- + Loại chứa 4 nguyên tố : C, H, N, O hoặc C, H, N, S
- + Loại chứa 5 nguyên tố : C, H, N, O, S loại này có độc tính rất cao trong các loài nấm độc.

2-Cấu tạo của ancaloit :

+ Các ancaloit thường có cấu tạo khác nhau, nhưng nói chung đều có chứa nhân dị vòng có nitơ như :



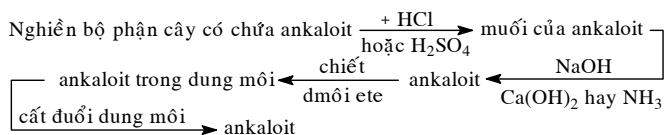
+ Các ancaloit trong cùng một cây hoặc trong cùng một họ thực vật thường có công thức cấu tạo gần giống nhau.

+ Các ancaloit trong cây thường kết hợp với các axit như axit oxalic (HOOC-COOH), axit taticric (HOOCCHOHCHOHCOOH), axit lactic ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$), axit malic ($\text{HOOCCH}_2\text{CHOHCOOH}$)... để tạo thành dạng muối.

+ Thành phần của các ancaloit trong cây phụ thuộc nhiều vào từng vùng, khí hậu, địa lí, các mùa và các năm. Ancaloit thường chứa trong một số bộ phận như : lá, hạt, rễ, vỏ ...

III-Phương pháp tách biệt ancaloit từ thực vật và động vật :

Nghiền bộ phận cây có chứa ancaloit cho tác dụng với HCl (hoặc H_2SO_4), tạo thành muối của ancaloit, tách dung dịch muối ra rồi cho tác dụng với NaOH (hoặc Ca(OH)_2 hay NH_3), ancaloit được tách ra dưới dạng tự do tan trong nước, sau đó dùng dung môi thích hợp để chiết ancaloit, sau cùng là cất đuổi dung môi thu được ancaloit :



-Trong một số trường hợp : nghiền bộ phận của cây rồi chế hóa trực tiếp với kiềm, rồi chiết lấy ancaloit tự do.

-Trong một số trường hợp khác có thể tách ancaloit bằng các phản ứng tạo kết tủa hoặc muối đơn giản không tan ...

Trong các trường hợp tách trên thường được hỗn hợp các ancaloit, việc tách riêng các ancaloit khỏi hỗn hợp của chúng là việc khó khăn, hiện nay phương pháp sắc kí được coi là phương pháp tốt nhất.

IV-Tính chất chung của ancaloit :

1-Về trạng thái :

Ancaloit tồn tại 2 dạng : lỏng và rắn.

Ancaloit chứa oxi thường ở trạng thái rắn; ancaloit không chứa oxi thường ở trạng thái lỏng.

2-Tính tan :

Các ancaloit không tan trong nước (trừ nicotin & cônin), hầu hết tan trong dung môi hữu cơ : như benzen, ete, clorofom ...

3-Tính bazơ mạnh :

-Các ancaloit thường có tính bazơ mạnh có thể làm xanh quì tím.

-Các ancaloit có thể tạo muối với các axit.

-Một số ancaloit làm kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ trong dung dịch.

-Một số ancaloit có tính bazơ mạnh đẩy được các bazơ trung bình ra khỏi muối của chúng.

4-Tác dụng của ánh sáng :

Một số ancaloit thường không bền ở ngoài ánh sáng mặt trời, tia tử ngoại; có một số bị thoái hóa khi chiếu tia ánh sáng có bước sóng nhất định.

5-Hoạt tính sinh lí cao :

Các ancaloit có tác dụng vào hệ thần kinh rất mạnh và có tác dụng lí hóa đối với cơ thể người và động vật. Con người đã sử dụng các ancaloit với liều lượng nhỏ để chữa bệnh hay giải khát như cacao, cà phê,.... Nhiều ancaloit là chất gây nghiện cực kỳ nguy hiểm đối với con người như thuốc phiện, heroin....chúng là những chất ma túy cực kỳ nguy hiểm, cần phải xa lánh chúng.

Các ancaloit có chứa S thường có độc tính rất mạnh, người ta thấy các ancaloit này trong các loại nấm độc

V-Thuốc thử của ancaloit : Có 2 loại thuốc thử : có loại 2 loại thuốc thử : loại tạo kết tủa, loại tạo phức màu.

1-L loại tạo kết tủa ít tan hoặc không tan : rất nhạy, có thể phát hiện vết :

- HgCl_2 1/20 trong H_2O hoặc trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

-Tamin trong rượu - nước.

- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ - KI

- BiI_3 , SbI_3 / ete-rượu.

-Axit phosphomolipdic, Axit silicotungstic.

- AuCl_3 10%, PtCl_3 10%; dung dịch đậm axit picric

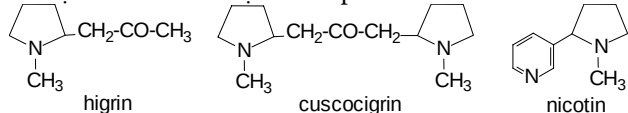
-Triphamic (trinitrorezoxinol).

Các dung dịch này có thể kết tủa được ancaloit có nồng độ 10^{-3} đến 10^{-1} (một phần ngàn 10^{-3} đến một phần trăm 1%).

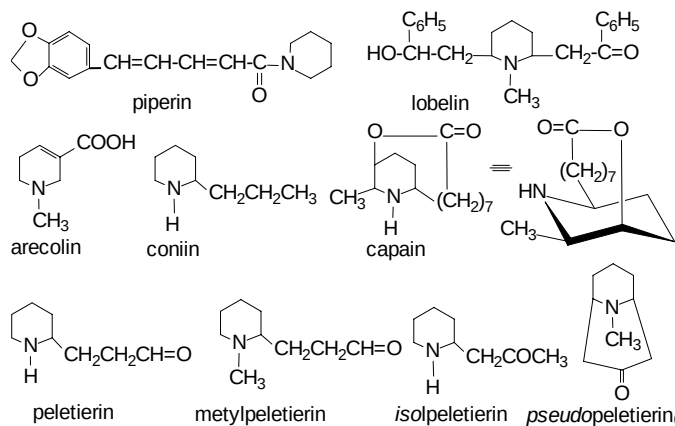
2-Các chất tạo phức màu :

Các loại sunfomolidic, sunfovanadat, sunfoselenơ, sunfotitanic, sunfopara-metyl-benzaldehyt.

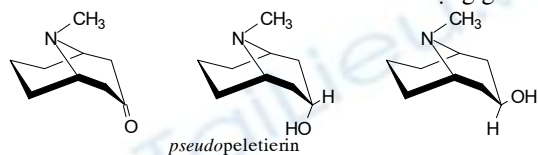
♦ Một số ancaloit thuộc nhóm pirolidin :



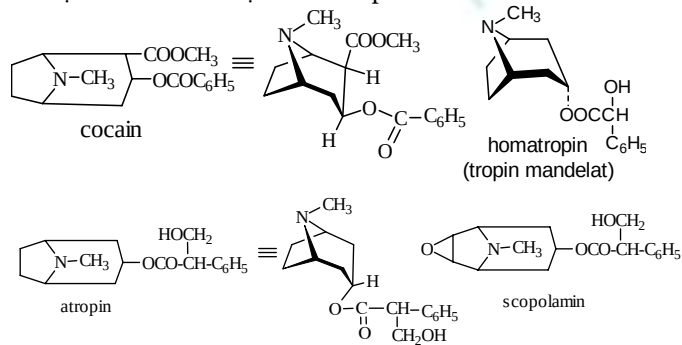
♦ Một số ancaloit thuộc nhóm piperidin :



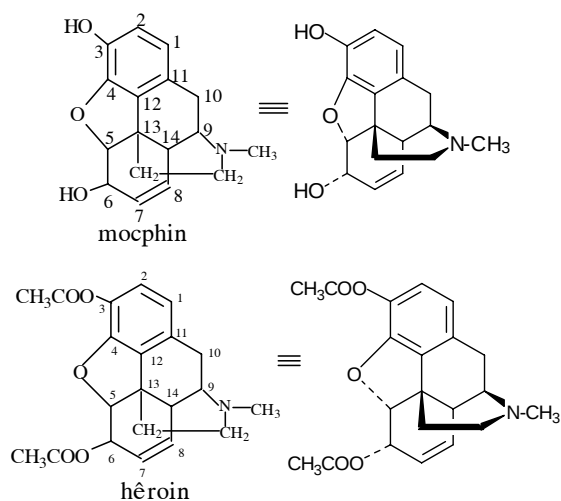
Cấu dạng ghế của *pseudopeletierin* :

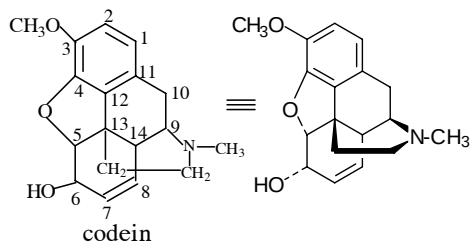


♦ Một số ancaloit thuộc nhóm tropan :

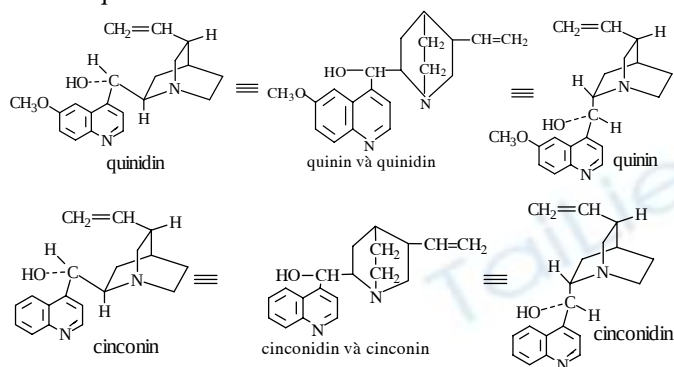


♦ Một số ancaloit thuộc nhóm isoquinoloin :





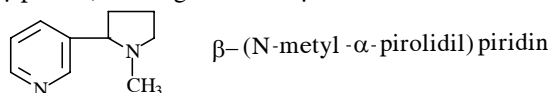
♦ Nhóm quinolin :



VI-Một số ancaloit quan trọng :

1-*Nicotin* : Công thức phân tử : $C_{10}H_{14}N_2$

Nicotin thuộc ancaloit họ piridin, có công thức cấu tạo :



Trong cấu tạo gồm 1 nhân piridin kết hợp với nhân N-metyl-pirolidin.

-Nicotin ở trong cây thuốc lá dưới dạng muối kết hợp với axit limonic , lượng nicotin trong thuốc lá là 3%.

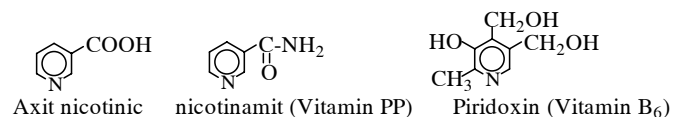
-Nicotin là chất lỏng như dầu, không màu, sôi $247^\circ C$, nó sôi lại nhanh chóng trong không khí do bị oxi hóa, nó dễ bay hơi có mùi thuốc lá, dễ tan trong nước, dung dịch có tính bazơ mạnh.

-Nicotin là một ancaloit rất độc, chỉ có vài mg nhưc đầu, ói mửa, với lượng lớn hơn nó kìm hãm hoạt động của hệ thần kinh, làm ngưng hô hấp, làm tê liệt hoạt động của tim, do đó *không nên hút thuốc lá*.

Một số kết quả điều tra cho thấy những người nghiện thuốc lá đều bị nám phổi, một số đáng kể bị ung thư phổi và dẫn đến tử vong.

-Nicotin cũng rất độc với côn trùng, làm thuốc trừ sâu trong nông nghiệp - không gây ô nhiễm môi trường.

Một số dẫn xuất quan trọng chứa nhân piridin:



Axit nicotinic, nicotinamit là amit của axitnicotinic chính là vitamin PP có tác dụng chống sùi da, Piridoxin (Vitamin B₆).