

**BỘ LAO ĐỘNG – THƯƠNG BINH VÀ XÃ HỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT VĨNH LONG**



GIÁO TRÌNH

HÓA HỌC HỮU CƠ

**BIÊN SOẠN: TRẦN THANH THẢO
LÊ TRÍ ÂN**

VĨNH LONG, 2015

**BỘ LAO ĐỘNG – THƯƠNG BINH VÀ XÃ HỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT VĨNH LONG**



GIÁO TRÌNH

HÓA HỌC HỮU CƠ

MÃ HỌC PHẦN: CB1119

**BIÊN SOẠN: TRẦN THANH THẢO
LÊ TRÍ ÂN**

VĨNH LONG, 2015

LỜI NÓI ĐẦU

Hóa hữu cơ là ngành học chuyên nghiên cứu các hợp chất của carbon. Các nguyên tử carbon có thể hình thành liên kết với các nguyên tử của các nguyên tố khác và đặc biệt còn có khả năng liên kết được với nhau, hình thành hàng triệu hợp chất hữu cơ khác nhau có cấu trúc từ đơn giản đến phức tạp. Các hợp chất hữu cơ đóng vai trò đặc biệt quan trọng trong các lĩnh vực khoa học kỹ thuật và trong đời sống nhân loại. Việc nghiên cứu tìm ra các phương pháp xây dựng nên phân tử phức tạp với tính chất mong muốn từ những phân tử đơn giản là hết sức cần thiết

Giáo trình HÓA HỮU CƠ được các cán bộ giảng dạy của Khoa Công nghệ Thực phẩm biên soạn dựa trên đề cương môn học Hóa hữu cơ của Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Vĩnh Long. Đây là giáo trình Hóa hữu cơ dành riêng cho sinh viên ngành Công nghệ thực phẩm được chia thành 12 chương trong đó:

Chương 1 cung cấp những kiến thức cơ bản về cơ sở lý thuyết Hóa hữu cơ, ảnh hưởng của thành phần và cấu tạo đến sự phân bố mật độ điện tử của các nguyên tử trong phân tử, đến cơ chế cũng như khả năng phản ứng và tính chất lý hóa của hợp chất hữu cơ.

Chương 2, 3, 4, 5, 6, 7 cung cấp những kiến thức cơ bản về hóa học của các nhóm định chức chính trong Hóa hữu cơ, các phương pháp tổng hợp chủ yếu được sử dụng và tính chất lý hóa quan trọng của các hợp chất hữu cơ. Trong đó, chương 6 và chương 7 cung cấp cho sinh viên chuyên ngành Công nghệ Thực phẩm những tính chất vật lý cũng như những biến đổi hóa học ảnh hưởng đến chất lượng của thực phẩm trong quá trình chế biến và bảo quản.

Ngoài ra chương 8, 9, 10, 11, 12, 13 giúp sinh viên vận dụng lý thuyết vào thực hành để rèn luyện kỹ năng phân tích định tính các nhóm định chức chính và thực hiện điều chế được một số hợp chất trong Hóa hữu cơ. Qua đó, sinh viên kiểm chứng được những tính chất hóa học điển hình nhất của các hợp chất hữu cơ. Đồng thời rèn luyện được tác phong làm việc khoa học, thận trọng, chính xác, trung thực trong hoạt động nghề nghiệp khi ra trường.

Thêm vào đó, trong mỗi chương không những có nhiều ví dụ có lời giải rõ ràng để minh họa lý thuyết mà còn có những câu hỏi ôn tập minh họa kiến thức cơ bản và mang tính vận dụng.

Vì thời gian có hạn và là lần đầu tiên biên soạn nên giáo trình không thể tránh khỏi những thiếu sót. Rất mong nhận được ý kiến đóng góp, phê bình và xây dựng của đồng nghiệp và các bạn sinh viên.

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn!

Vĩnh Long, tháng 9 năm 2015

Nhóm tác giả

HÓA HỌC HỮU CƠ - HỢP CHẤT HỮU CƠ

1.1 HÓA HỌC HỮU CƠ

1.1.1 Đối tượng của Hóa học hữu cơ

Hóa học hữu cơ là ngành Hóa học chuyên nghiên cứu các hợp chất của carbon. Các nguyên tử carbon không chỉ liên kết được với các nguyên tử của nguyên tố khác mà còn liên kết được với nhau bằng liên kết tương đối bền tạo ra các dạng mạch hở, mạch vòng, từ đơn giản đến cực kỳ phức tạp và đa dạng. Do đó số lượng các hợp chất của carbon gấp hơn mười lần số lượng các hợp chất không chứa carbon của các nguyên tố khác và tỷ số này sẽ ngày càng tăng lên.

Trong tổng số các hợp chất chứa carbon chỉ có một số rất ít là hợp chất vô cơ. Đó là các oxide carbon, muối carbonat, cyanua và carbua kim loại,...đại đa số còn lại là hợp chất hữu cơ. Đó là các hydrocarbon (hợp chất hữu cơ đơn giản nhất chỉ cấu tạo bởi carbon và hydro) và các hợp chất phức tạp hơn tức là trong phân tử ngoài C, H còn có các nguyên tố khác như O, N, S, P, halogen,...được gọi là dẫn xuất của hydrocarbon.

1.1.2 Vai trò của Hóa học hữu cơ

Tầm quan trọng của hợp chất hữu cơ không chỉ bởi số lượng của chúng mà còn bởi vai trò to lớn của chúng trong đời sống nhân loại. Các hợp chất hữu cơ tạo ra thức ăn, quần áo, 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, kỹ 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,...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 enzyme xúc tác cho các phản ứng xảy ra trong cơ thể. Trong 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 acid deoxiribonucleic (AND) là những phân tử khổng lồ chứa đựng thông tin di truyền của mọi sinh vật.

Nhiệm vụ cơ bản của Hóa học hữu cơ là: Nghiên cứu tổng hợp các hợp chất hữu cơ và tách chiết các hợp chất hữu cơ từ các sản phẩm thiên nhiên; nghiên cứu, xác định 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 Hóa học hữu cơ còn là cơ sở để nghiên cứu hóa học của sự sống và cả quá trình tư duy của con người.

1.2 HỢP CHẤT HỮU CƠ

1.2.1 Đặc điểm và phân loại hợp chất hữu cơ

1.2.1.1 Đặc điểm chung của các hợp chất hữu cơ

Tuy không có điểm khác biệt rõ rệt giữa hợp chất vô cơ và hữu cơ nhưng các hợp chất hữu cơ có những đặc điểm sau:

Về cấu tạo

Các hợp chất hữu cơ ngoài nguyên tử carbon, còn có các H, O, N, halogen, S, P và các nguyên tử khác. Liên kết hóa học trong hợp chất hữu cơ thường là liên kết cộng hóa trị.

Nguyên tử carbon không chỉ liên kết với nguyên tử của nguyên tố khác mà còn liên kết với nhau bằng các liên kết tương đối bền tạo ra các dạng mạch hở, mạch vòng rất đa dạng.

Về tính chất vật lý:

Các hợp chất hữu cơ mẫn cảm với nhiệt hơn hợp chất vô cơ, không bền ở nhiệt độ cao dễ nóng chảy và dễ bay hơi, thường không tan hoặc ít tan trong nước nhưng tan trong các dung môi hữu cơ.

Về tính chất hóa học:

Phản ứng của các hợp chất hữu cơ thường diễn ra chậm, không hoàn toàn và không theo một hướng nhất định nên thường sinh ra nhiều sản phẩm phụ.

1.2.1.2 Phân loại các hợp chất hữu cơ

Các hợp chất hữu cơ được phân loại theo mạch carbon hoặc theo nhóm chức.

Theo mạch carbon:

Các hợp chất hữu cơ được phân thành hợp chất mạch hở và hợp chất mạch vòng.

Hợp chất mạch hở được chia thành hợp chất no (bão hòa) nếu mạch carbon chỉ chứa các liên kết đơn và hợp chất không no (không bão hòa) nếu mạch carbon có chứa liên kết bội carbon – carbon.

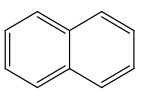
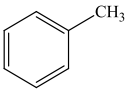
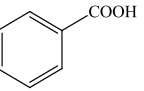
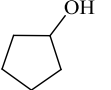
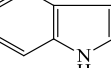
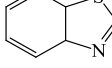
Hợp chất mạch vòng gồm có hợp chất đồng vòng (mạch vòng chỉ gồm các nguyên tử carbon) và hợp chất dị vòng (ở mạch vòng ngoài nguyên tố carbon ra còn có các dị tố như O, S, N,...). Hợp chất đồng vòng lại được phân thành hợp chất vòng thơm và hợp chất vòng béo (no hoặc không no). Hợp chất dị vòng cũng được phân thành dị vòng thơm và dị vòng không thơm (no hoặc không no). Phân loại theo mạch carbon được tóm tắt như **bảng 1.1**

Theo nhóm chức:

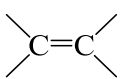
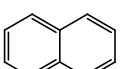
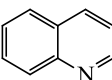
Nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử quyết định đặc tính hóa học của hợp chất hữu cơ được gọi là nhóm chức. Vì vậy các hợp chất còn có thể được phân loại theo các nhóm chức, được trình bày ở **bảng 1.2**.

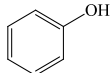
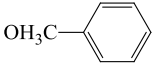
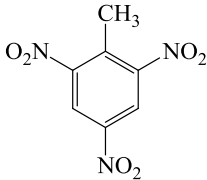
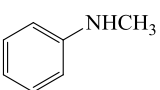
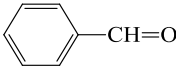
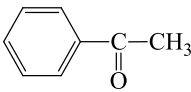
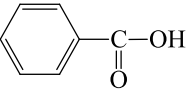
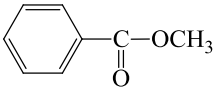
Ngoài các loại hợp chất với các nhóm chức như ghi ở **bảng 1.2**, còn có nhiều loại hợp chất chứa các nhóm chức khác. Chẳng hạn, các hợp chất cơ kim (chứa liên kết carbon – kim loại), hợp chất cơ photpho (chứa liên kết carbon - phospho), hợp chất azo (chứa nhóm $-N=N-$), dẫn xuất của acid carbonic, polime,... Có nhiều hợp chất chứa đồng thời các nhóm chức khác nhau, như aminoacid (chứa nhóm $-NH_2$ và $-COOH$), hydroxyaldehyde (chứa nhóm $-OH$ và $-CH=O$),... chúng được gọi là hợp chất tạp chức.

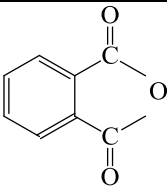
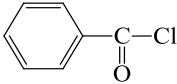
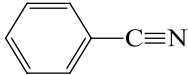
Bảng 1.1 Phân loại hợp chất hữu cơ theo mạch carbon

PHÂN LOẠI	THÍ DỤ
HỢP CHẤT HỮU CƠ ↓ Hợp chất vòng Hợp chất không vòng → no → không no	CH_3CH_3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{CONH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{CH}=\text{CH}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$
Hợp chất vòng → Hợp chất đồng vòng → Hợp chất dị vòng → thơm → không thơm → thơm → không thơm	                 

Bảng 1.2 Phân loại hợp chất hữu cơ theo nhóm chức

PHÂN LOẠI	NHÓM CHỨC	CÔNG THỨC CHUNG	THÍ DỤ
Alkane, cycloalkane	C-C C-H no	R-H	CH_3-CH_3 
Alkene, cycloalkene, polien		$\begin{matrix} \text{R}^1 & & \text{R}^3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R}^2 & & \text{R}^4 \end{matrix}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Alkine, cycloalkine, poliin	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 
Aren	Đồng vòng thơm	Ar-H	  
Hetaren	Dị vòng thơm	Hr-H	 

PHÂN LOẠI	NHÓM CHỨC	CÔNG THỨC CHUNG	THÍ DỤ
Dẫn xuất halogen	$-F -Cl -Br -I$	$R-X \quad Ar-X$	$C_2H_5Cl \quad CHCl_3$ 
Alcol, phenol	$-OH$	$R-OH \quad Ar-OH$	C_2H_5-OH 
Ether	$C-O-C$	$R^1-O-R^2 \quad Ar-O-R$	$(C_2H_5)_2O$  
Hợp chất nitro	$\begin{array}{c} -N \rightarrow O \\ \\ O \end{array}$	$R-NO_2 \quad Ar-NO_2$	CH_3-NO_2 
Amine	$\begin{array}{c} \diagup \\ -N- \\ \diagdown \end{array}$	$R-NH_2 \quad R_2NH \quad R_3N$ $Ar-NH_2 \quad Ar-NHR$	CH_3-NH_2  
Aldehyde	$\begin{array}{c} -C-H \\ \\ O \end{array}$	$R-CH=O \quad Ar-CHO$	$CH_3-CH=O$ 
Ceton	$\begin{array}{c} -C- \\ \\ O \end{array}$	R^1-C-R^2 $\begin{array}{c} \\ O \end{array}$ $Ar-C-R$ $\begin{array}{c} \\ O \end{array}$	$H_3C-C-CH_3$ $\begin{array}{c} \\ O \end{array}$ 
Acid carboxylic	$\begin{array}{c} -C-OH \\ \\ O \end{array}$	$R-C-OH$ $\begin{array}{c} \\ O \end{array}$ $Ar-COOH$	CH_3COOH 
Este	$\begin{array}{c} -C-O- \\ \\ O \end{array}$	R^1-C-OR^2 $\begin{array}{c} \\ O \end{array}$ $Ar-C-OR$ $\begin{array}{c} \\ O \end{array}$	$H_3C-C-OC_2H_5$ $\begin{array}{c} \\ O \end{array}$ 
Amide	$\begin{array}{c} -C-N \\ \\ O \end{array}$	$R-C-NH_2$ $\begin{array}{c} \\ O \end{array}$ $Ar-C-NHR$ $\begin{array}{c} \\ O \end{array}$ $R-C-NHAr$ $\begin{array}{c} \\ O \end{array}$ $Ar-C-NH_2$ $\begin{array}{c} \\ O \end{array}$	$H_3C-C-NH_2$ $\begin{array}{c} \\ O \end{array}$ $H_3C-C-NHC_6H_5$ $\begin{array}{c} \\ O \end{array}$
Acid anhydride	$\begin{array}{c} -C-O-C- \\ \quad \\ O \quad O \end{array}$	$\left(R-C \right)_2O$ $\begin{array}{c} \\ O \end{array}$	$\left(H_3C-C \right)_2O$ $\begin{array}{c} \\ O \end{array}$

PHÂN LOẠI	NHÓM CHỨC	CÔNG THỨC CHUNG	THÍ DỤ
		$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{Ar} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	
Halogenua acid	$\begin{array}{c} \text{---C-X} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{X} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \text{Ar}-\text{C}-\text{X} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{Cl}$ $\parallel$ O 
Nitrile	$\text{---C}\equiv\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \text{Ar}-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ 

1.2.2 Phương pháp tách và tinh chế hợp chất hữu cơ

Từ nguồn thiên nhiên hay bằng con đường tổng hợp, thường chúng ta không thu được ngay một hợp chất hữu cơ mà được một hỗn hợp các chất hữu cơ với hàm lượng khác nhau. Để nghiên cứu cấu trúc, tính chất hoặc ứng dụng của các hợp chất, cần phải tách nó ra khỏi hỗn hợp, tức là tinh chế nó thành chất tinh khiết (chất nguyên chất). Các phương pháp tách biệt và tinh chế hay dùng đối với chất hữu cơ là chưng cất, chiết, kết tinh và sắc ký.

1.2.2.1 Phương pháp chưng cất

Khi đun sôi một hỗn hợp, chất nào có nhiệt độ sôi thấp hơn sẽ chuyển vào pha hơi sớm hơn và nhiều hơn. Khi gặp lạnh, pha hơi sẽ ngưng tụ thành pha lỏng chứa chủ yếu là chất có nhiệt độ sôi thấp hơn. Quá trình đó được gọi là chưng cất. Có các kiểu chưng cất chủ yếu sau:

a) Chưng cất thường

Khi cần tách lấy một chất lỏng có nhiệt độ sôi không cao lắm ra khỏi các chất có nhiệt độ sôi khác biệt đáng kể so với nó, người ta dùng phương pháp chưng cất đơn giản nhất gọi là chưng cất thường. Ví dụ, sau khi tinh bột lên men rượu sẽ thu được một hỗn hợp gồm nước ($t_s=100^\circ\text{C}$), etanol ($t_s=78,3^\circ\text{C}$), một ít acid acetic ($t_s=118^\circ\text{C}$)... và bã rượu. Như vậy, thực chất nấu rượu là quá trình chưng cất thường. Đầu tiên chúng ta sẽ thu được một dung dịch chứa nhiều etanol hơn nước, sau đó hàm lượng etanol giảm dần, ta được rượu trắng. Cho rượu trắng vào bình cầu có nhánh, lắp ống sinh hàn, nhiệt kế rồi chưng cất thường và thu đoạn sôi ở $78,17^\circ\text{C}$ sẽ có hỗn hợp chứa 96% etanol và 4% nước. Từ rượu 96%, dùng chất làm khan, chưng cất tiếp thu sản phẩm ở đoạn sôi $78,3^\circ\text{C}$ sẽ được etanol gần 100%, thường gọi là rượu tuyệt đối.

b) Chưng cất phân đoạn

Đối với hỗn hợp các chất có nhiệt độ sôi khác nhau không nhiều thì chưng cất phân đoạn là một phương pháp hiệu quả hơn chưng cất thường. Ở đây, người ta thường dùng bình cầu có nhánh nối với cột cất phân đoạn. Cột cất phân đoạn gồm nhiều nấc, ở mỗi nấc pha hơi được ngưng tụ thành lỏng rồi lại chuyển thành hơi liên tục. Vì vậy, mỗi nấc là một lần chưng cất và chưng cất phân đoạn thực chất là chưng

cất liên tiếp nhiều lần trên cùng một dụng cụ, nhờ vậy mà thu được các chất có độ tinh khiết cao hơn so với chưng cất thường.

Trong công nghiệp, phương pháp này được sử dụng trong các nhà máy rượu để cất lấy cồn 90°, cồn 96° hoặc ở nhà máy lọc dầu để cất lấy phân đoạn khác nhau của dầu mỏ.

c) Chưng cất chân không (dưới áp suất thấp)

Có thể áp dụng tính chất áp suất trên mặt thoáng giảm thì nhiệt độ sôi của chất lỏng giảm theo, dùng cho những chất có nhiệt độ sôi cao hoặc dễ phân hủy ở nhiệt độ cao. Khi thực hiện chưng cất dưới áp suất thấp, những hợp chất này sẽ giảm nhiệt độ sôi và tránh được sự phân hủy hay cháy nổ. Thực nghiệm cho thấy: khi áp suất khí quyển trên bề mặt một chất lỏng giảm đi một nửa, nhiệt độ sôi của nó bị hạ thấp đi khoảng 15°C.

Lấy ví dụ, đối với các dung môi có nhiệt độ sôi thấp như hexan, benzen hoặc cloroform,... người ta thường cất loại bỏ chúng bằng máy cô quay chân không, tức là cất ở áp suất 20-40mmHg. Đối với các chất có nhiệt độ sôi cao hơn thì phải dùng bơm giảm áp suất xuống còn một vài mmHg.

d) Chưng cất lôi cuốn hơi nước

Những hợp chất hữu cơ không tan hoặc rất ít tan trong nước, mặc dù có nhiệt độ sôi cao nhưng khi trộn với nước sẽ tạo ra hỗn hợp sôi ở nhiệt độ xấp xỉ 100°C (ở áp suất thường). Khi đó ở pha hơi số mol của hợp chất hữu cơ (n_{chc}) và số mol của nước (n_n) sẽ tỉ lệ thuận với áp suất hơi riêng phần của chúng ở nhiệt độ sôi của hỗn hợp:

$$n_{chc} \cdot n_n = p_{chc} \cdot p_n$$

Làm lạnh pha hơi sẽ thu được pha hữu cơ (lỏng hoặc rắn) cùng với nước lỏng. Sau đó, ta phải chiết tách các chất cần tinh chế ra khỏi nước bằng một dung môi thích hợp, rồi lại tiến hành cất phân đoạn để tách dung môi.

Người ta áp dụng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước để tách biệt những chất sôi ở nhiệt độ cao, hoặc để tách lấy chất dễ bay hơi cùng với hơi nước từ hỗn hợp các chất khó bay hơi hơn, hay từ hỗn hợp các chất nhựa.

Ví dụ, khử nitrobenzen bằng sắt trong HCl rồi trung hòa bằng NaOH, người ta thu được một hỗn hợp sền sệt, màu đen gồm nước, sắt oxit, sắt hidroxid, bột sắt dư, nitrobenzen dư,... và sản phẩm chính là anilin. Trong trường hợp này, phương pháp thích hợp nhất để tách lấy anilin là chưng cất lôi cuốn hơi nước.

Từ ngàn xưa, con người đã biết chưng cất lôi cuốn hơi nước để tách lấy tinh dầu thực vật làm hương liệu và dược liệu.

1.2.2.2 Phương pháp chiết

Chiết là phương pháp dùng một dung môi thích hợp có khả năng hòa tan chất đang cần tách và tinh chế để tách chất đó ra khỏi môi trường rắn hoặc lỏng khác. Thường người ta dùng một dung môi sôi thấp và ít tan trong nước như ete, benzen, cloroform, hexan,... để chiết tách chất hữu cơ từ môi trường nước (các chất hữu cơ cần tinh chế này thường tan ít trong nước hoặc ở dạng nhũ tương lẫn với nước). Sau khi lắc dung môi với hỗn hợp chất cần tinh chế và nước, chất đó sẽ chuyển phần lớn lên dung môi và ta có thể dùng phễu chiết để tách riêng dung dịch thu được khỏi nước. Bằng cách lặp lại việc chiết một số lần, ta có thể tách được hoàn toàn chất cần tinh chế

vào dung môi đã chọn, sau đó cất loại dung môi và cất lấy chất tinh khiết ở nhiệt độ và áp suất thích hợp.

Người ta cũng thường chiết một chất từ hỗn hợp rắn bằng một dung môi hoặc hỗn hợp dung môi với một dụng cụ chuyên dùng đặc biệt gọi là bình chứa Soxhlet. Dung môi được đun nóng, cho bay hơi liên tục chảy vào bình chứa hỗn hợp cần chiết tách (thường được gói bằng giấy lọc), nó sẽ hòa tan chất rắn cần tinh chế và nhờ một ống xiphông, dung dịch chảy xuống bình cầu bên dưới, dung môi nguyên chất lại tiếp tục được cất lên. Quá trình được tiếp tục cho đến khi sự chiết tách được hoàn toàn.

Phương pháp này tiết kiệm được dung môi và đạt hiệu quả tương đối cao.

Từ xưa, ông bà ta đã biết dùng phương pháp chiết qua việc ngâm thảo dược vào rượu để sử dụng các hoạt chất tan vào rượu hay ngâm lá cây chàm giã nhỏ trong nước để tách lấy phẩm chàm nhuộm vải,...

1.2.2.3 Phương pháp kết tinh

Kết tinh là phương pháp đơn giản nhưng rất hiệu quả để tinh chế các chất hữu cơ ở thể rắn. Dựa vào sự thay đổi độ tan theo nhiệt độ, người ta hòa tan chất cần tinh chế vào dung môi thích hợp thường là ở nhiệt độ sôi của dung môi, lọc nóng, bỏ cặn không tan rồi để nguội hoặc làm lạnh từ từ, chất rắn sẽ tách ra dưới dạng tinh thể nằm cân bằng với dung dịch bão hòa của nó. Lọc, rửa, làm khô sẽ thu được tinh thể chất cần tinh chế. Vì mạng tinh thể chỉ chứa những phần tử giống nhau nên nếu một chất thu được ở dạng tinh thể đồng nhất thì nó đã được xem như là tương đối sạch. Một chất rắn được coi là tinh khiết nếu sau nhiều lần kết tinh trong những dung môi khác nhau mà nhiệt độ nóng chảy của nó vẫn không thay đổi. Dung môi thường dùng là nước, rượu etylic, rượu metylic hay một rượu thích hợp khác, aceton, acid acetic, etc, benzen, cloroform, etyl acetat....hoặc đôi khi hỗn hợp giữa chúng.

Không những trong phòng thí nghiệm mà trong sản xuất cũng thường dùng phương pháp kết tinh. Chẳng hạn, kết tinh để tạo ra đường kính (đường trắng hạt to-RS), muối tinh khiết, mì chính (bột ngọt có kích thước không đồng đều – hạt dài),...

1.2.2.4 Phương pháp thăng hoa

Thăng hoa là một quá trình biến đổi pha của một chất từ trạng thái rắn sang trạng thái hơi mà không thông qua trạng thái lỏng.

Một số chất như iốt, long não, naphtalen, menton, clorua sắt (III),... có khả năng thăng hoa. Vì vậy người ta có thể dùng phương pháp thăng hoa ở áp suất thường hoặc áp suất thấp để tinh chế chúng. Phương pháp tiến hành: Gia nhiệt một chất rắn để bay hơi, làm lạnh hơi của chất rắn đó thì ta sẽ thu được chất rắn kết tinh có độ tinh khiết cao, còn tạp chất không thăng hoa thì nằm lại ở đáy bình. Phương pháp này đơn giản, thời gian ngắn, độ tinh khiết cao, giá thành rẻ. Tuy nhiên, trong thực tế không có nhiều chất thăng hoa.

1.2.2.5 Phương pháp sắc ký

Phương pháp sắc ký, khởi đầu chỉ được dùng để phân tách các chất có màu, ngày nay đã phát triển mạnh mẽ và được ứng dụng rộng rãi trong phòng thí nghiệm để tách biệt, tinh chế và dùng trong phân tích định tính, định lượng các hỗn hợp từ đơn giản đến phức tạp. Phương pháp sắc ký dựa trên sự khác biệt về tốc độ di chuyển của các chất trong pha động khi tiếp xúc mật thiết với pha tĩnh. Nguyên nhân của sự khác

nhau đó là do khả năng bị hấp phụ và phản hấp phụ khác nhau hoặc khả năng trao đổi khác nhau của các chất ở pha động với các chất ở pha tĩnh. Có nhiều loại sắc ký khác nhau: sắc ký cột, sắc ký lớp mỏng, sắc ký khí,...

a) Sắc ký cột (sắc ký hấp phụ)

Trong phương pháp sắc ký cột, người ta dùng các cột thủy tinh hay đôi khi bằng kim loại, có kích thước thông thường là 15×1 ; 25×2 ; 40×3 hoặc 60×4 cm; dùng các chất hấp phụ ở dạng bột, thường là nhôm oxýt, silicagel, tinh bột, bari sunfat... hoặc một chất bất kỳ khác không tương tác với chất nghiên cứu và dung môi. Hỗn hợp chất nghiên cứu được hòa tan trong một dung môi trơ thích hợp và cho chảy qua cột. Các chất trong hỗn hợp nghiên cứu dần dần tách khỏi nhau và chúng chiếm các vị trí khác nhau trên cột hấp phụ. Vì lúc đầu người ta tiến hành trên cột thí nghiệm với các chất màu, khi chúng ta tách ra tạo thành các khoanh màu khác nhau trên ống hấp phụ nên phương pháp này được gọi là phương pháp sắc ký. Sau đó người ta tách riêng từng chất hoặc bằng cách cắt cột hấp phụ thành từng đoạn ứng với từng chất, hoặc liên tục đổ thêm dung môi, các chất sẽ lần lượt được rửa trôi và thoát ra bình hứng ở các thời điểm khác nhau.

Có thể dùng phương pháp này để tách các chất không có màu, nhưng phải dùng các chất chỉ thị hay thuốc thử thích hợp để nhận biết khi nào chúng bắt đầu thoát ra bình hứng.

b) Sắc ký giấy

Sắc ký giấy là một dạng đặc biệt của sắc ký phân bố do Consden, Gordon và Martin phát minh năm 1944. Pha tĩnh ở đây là nước thấm trên giấy lọc đặc biệt (cellulose tinh khiết). Dung dịch chất nghiên cứu được chấm trên một đầu của dải giấy (cách mép giấy chừng 2,5cm) và mỗi giọt cách nhau chừng 2cm. Người ta thường nhỏ đồng thời cả dung dịch mẫu đã biết để so sánh. Sau đó đầu giấy lọc được nhúng trong một dung môi hay hỗn hợp dung môi thích hợp đã bão hòa nước. Do lực mao dẫn, dung môi sẽ thấm dần lên giấy sắc ký, kéo theo chất nghiên cứu chuyển động lên phía trên và tạo vết trên giấy mà người ta có thể nhận biết được bằng mắt thường hoặc bằng chất chỉ thị. Tỷ số R_f giữa độ dịch chuyển của chất nghiên cứu và dung môi được gọi là hằng số sắc ký, hằng số này là đại lượng quan trọng đặc trưng cho từng chất.

Để thu được kết quả tách tốt hơn, người ta có thể lặp lại thao tác trên với một dung môi khác và theo chiều thẳng góc với chiều chạy lần trước (sắc ký phân bố hai chiều).

Sắc ký giấy thường dùng để định tính các chất, nhưng cũng có thể dùng để định lượng sơ bộ dựa vào độ đậm và tiết diện của vết chất nghiên cứu.

c) Sắc ký lớp mỏng

Người ta tráng một lớp mỏng chất hấp phụ (Al_2O_3 , silicagel) lên một tấm kính kích thước khoảng 10×12 cm hoặc 20×20 cm, chấm một giọt chất nghiên cứu lên một đầu bản (cách mép khoảng 2cm) rồi cho dung môi chạy như sắc ký giấy.

Phương pháp sắc ký lớp mỏng thường cho hiệu quả tách cao, thời gian ngắn, lượng chất ít, thường được dùng để định tính và tách các hợp chất thiên nhiên. Nó cũng được các nhà hóa học tổng hợp sử dụng thường xuyên để nhanh chóng phân tách các chất thu được trong phản ứng.

d) Sắc ký khí, lỏng

Những năm gần đây sắc ký khí, lỏng được phát triển mạnh mẽ, mở ra khả năng lớn trong phân tích và tách các hợp chất dễ bay hơi. Phương pháp thông thường là cho vài microlit chất lỏng phân tích vào thiết bị bay hơi rồi dùng dòng khí mang (thường là He) lôi cuốn hơi của chúng qua một ống dài nung nóng nạp đầy một chất rắn xốp (gạch chịu lửa tán nhỏ, nhôm oxide, silicagel, than hoạt tính...) được tẩm bằng chất lỏng khó bay hơi như dầu silicon, polyetylen glycol, các este sôi cao... Khi đó xảy ra sự phân bố các chất giữa pha lỏng và pha khí, đồng thời chỉ cần có sự khác nhau nhỏ trong sự phân bố này giữa các cấu tử trong hỗn hợp cũng đủ để phân tách hoàn toàn các chất lỏng trong hỗn hợp, vì nó được lặp đi lặp lại nhiều lần trong ống dài. Người ta thường nhận biết từng chất thoát ra ở cuối ống bằng cách đo sự thay đổi độ dẫn nhiệt của khí thoát ra. Tuy nhiên việc phát hiện một peak trong sơ đồ sắc ký khí mới là điều kiện cần, nhưng chưa đủ về độ tinh khiết của một chất, phương pháp sắc ký khí vẫn rất hữu ích khi phân tích một lượng nhỏ hỗn hợp cũng như để tách và tinh chế các chất.

Cần nhấn mạnh rằng, trong phương pháp sắc ký, nói chung cấu trúc phân tử của các hợp chất có ảnh hưởng lớn đến cân bằng hấp phụ, cũng như hệ số phân bố của chúng giữa các pha, do đó liên quan chặt chẽ đến hằng số R_f . Vì vậy kết quả phân tích sắc ký cũng cho ta thấy những thông tin bổ ích về cấu trúc của hợp chất.

Sau quá trình tinh chế, ta cần kiểm tra độ tinh khiết của hợp chất thu được bằng cách đo nhiệt độ nóng chảy (đối với chất rắn) hoặc nhiệt độ sôi (đối với chất lỏng) hoặc đo tỷ khối, chỉ số khúc xạ, chụp phổ... Một chất được coi là tinh khiết nếu qua nhiều lần tinh chế, các hằng số vật lý của nó không thay đổi.

1.3 CẤU TẠO PHÂN TỬ HỢP CHẤT HỮU CƠ

1.3.1 Công thức phân tử hợp chất hữu cơ

1.3.1.1 Phân tích nguyên tố và công thức thực nghiệm

Để xác định và biểu diễn thành phần nguyên tố của một hợp chất, người ta cần tiến hành phân tích định tính và định lượng rồi thiết lập công thức thực nghiệm

a) Phân tích định tính, phân tích định lượng nguyên tố

Phân tích định tính để xác định xem hợp chất (hay hỗn hợp) có chứa những nguyên tố nào. Muốn vậy người ta dùng các phản ứng hóa học chuyển các nguyên tố trong hợp chất hữu cơ thành các hợp chất vô cơ đơn giản và dễ nhận biết.

Ví dụ, khi đốt cháy hoàn toàn hợp chất hữu cơ thì carbon chuyển thành CO_2 , hydro chuyển thành H_2O , clo chuyển thành HCl ,... Người ta nhận biết CO_2 thoát ra bằng phản ứng làm đục nước vôi trong, H_2O được nhận biết bằng cách ngưng tụ trên phần lạnh của ống đốt hay bằng CuSO_4 khan, nhận ra HCl nhờ dung dịch AgNO_3 trong HNO_3 ,...

Phân tích định lượng nhằm xác định hàm lượng các nguyên tố có trong hợp chất (tỷ lệ % về khối lượng hoặc tỷ số nguyên tử). Cũng giống như phân tích định tính, người ta dùng các phản ứng hóa học để chuyển các nguyên tố trong hợp chất hữu cơ thành các chất vô cơ đơn giản như CO_2 , H_2O , N_2 ,... rồi định lượng các sản phẩm đó bằng phương pháp trọng lượng, phương pháp thể tích hoặc các phương pháp hiện đại khác như sắc ký khí,...

Thông thường, carbon và hydro được xác định đồng thời bằng cách nung nóng một lượng cân chính xác (đến 0,1mg hoặc thấp hơn) hợp chất hữu cơ với CuO trong dòng oxi, có mặt CuO trong ống thạch anh, rồi hấp thụ hơi nước thoát ra bằng perchlorat magie (MgClO_4); CO_2 hấp thụ bằng bông tẩm xút (NaOH). Các chất hấp thụ này đựng trong ống chữ U và khối lượng của chúng được cân chính xác trước và sau khi thí nghiệm kết thúc. Hiệu số khối lượng giữa hai lần cân cho ta biết khối lượng H_2O và CO_2 bị hấp thụ.

Nếu trong thành phần chất nghiên cứu có halogen, lưu huỳnh, nitơ, chúng có thể tạo ra các oxit của nitơ, của lưu huỳnh, halogen và các oxit halogen hydric và chúng có thể ảnh hưởng đến kết quả cân các ống hấp thụ. Để loại trừ chúng, trong ống nung ở phần cuối, người ta dùng các sợi bạc để giữ halogen và oxit lưu huỳnh, dùng P_2O_5 để phân hủy oxit nitơ.

Hàm lượng oxy trong các hợp chất thường được xác định một cách gián tiếp, tức là ta lấy khối lượng mẫu đem đốt trừ đi khối lượng tổng các nguyên tố vừa xác định theo các phương pháp trên, hoặc lấy 100% trừ đi hợp phần của các nguyên tố đã xác định được. Còn các kim loại thường được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử.

Hiện nay, việc phân tích định lượng (đồng thời cũng là phân tích định tính) được thực hiện trong các phòng thí nghiệm chuyên biệt với các máy phân tích tự động, người ta có thể tiến hành phân tích vi lượng hoặc bán vi lượng (hàm lượng chất phân tích chỉ ở vài mg) cũng đủ cho ta kết quả đáng tin cậy mà chỉ trong khoảng thời gian vài phút.

b) Công thức thực nghiệm:

Từ kết quả phân tích định lượng, người ta tính được tỷ số mol nguyên tử của các nguyên tố cấu thành hợp chất bằng cách chia tỷ số % cho nguyên tử khối trung bình của nguyên tố. Chẳng hạn, với kết quả phân tích: C chiếm 45,80%; H chiếm 10,57%; N chiếm 13,24%; suy ra O chiếm 30,39% thì tỷ số mol nguyên tử của C, H, N, O trong phân tử hợp chất đã cho là:

$$n_{\text{C}}:n_{\text{H}}:n_{\text{N}}:n_{\text{O}} = \frac{45,80}{12,01} : \frac{10,57}{1,008} : \frac{13,24}{14,01} : \frac{30,39}{16,00} = 3,81:10,49:0,95:1,90$$

Tỷ số nguyên tử được quy về tỷ số của các số nguyên tối giản, chẳng hạn bằng cách chia cho số nhỏ nhất trong chúng (0,95), rồi ghi vào dưới chân các kí hiệu nguyên tố ta thu được công thức thực nghiệm.

$$n_{\text{C}}:n_{\text{H}}:n_{\text{N}}:n_{\text{O}} = \frac{45,80}{12,01} : \frac{10,57}{1,008} : \frac{13,24}{14,01} : \frac{30,39}{16,00} = 4,01:11,04:1,00:2,00 = 4:11:1:2$$

Công thức thực nghiệm là $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$

Khi lập công thức thực nghiệm, tỷ số nguyên tử đã được quy về tỷ số các số nguyên tử tối giản, vì thế công thức thực nghiệm còn được gọi là công thức đơn giản nhất. Công thức thực nghiệm cho biết thành phần định tính, định lượng các nguyên tố có mặt trong phân tử nhưng không đồng nhất với công thức phân tử vì một công thức thực nghiệm có thể biểu diễn thành phần của nhiều chất mà công thức phân tử của chúng là bội số của công thức thực nghiệm.

Ví dụ, các công thức phân tử CH_2O , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$,... đều có công thức thực nghiệm là CH_2O .

Cần lưu ý rằng, việc làm tròn trong khi lập công thức đơn giản nhất (cũng như khi lập công thức phân tử) đều phải chú ý đến sai số thực nghiệm (sai số trong phép phân tích nguyên tố, phép xác định khối lượng phân tử). Do sai số thực nghiệm, từ các số liệu phân tích nguyên tố có thể xác định được một vài công thức thực nghiệm.

Ví dụ, với số liệu phân tích nguyên tố: C chiếm 76,31%; H chiếm 10,81%; N chiếm 13,52%, nếu sai số của mỗi phép xác định $\pm 0,3\%$ thì ta sẽ xác định được các công thức thực nghiệm sau: $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2$; $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_2$; $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_3$;... Để lựa chọn lấy công thức thực nghiệm đúng và để thiết lập công thức phân tử cần phải biết thêm một đại lượng quan trọng là phân tử khối.

1.3.1.2 Xác định khối lượng phân tử của một chất

Để tìm được công thức nguyên (công thức phân tử) của một hợp chất, ta phải xác định khối lượng phân tử, hay nói chính xác hơn là xác định phân tử gam của chất nghiên cứu. Có nhiều phương pháp xác định phân tử lượng.

a) Nếu mẫu chất nghiên cứu là chất lỏng dễ bay hơi, ta cho bay hơi ở nhiệt độ thích hợp, đo thể tích hơi ở điều kiện đó rồi tính phân tử lượng của nó theo phương trình:

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT \rightarrow M = m \frac{RT}{pV}$$

Trong đó :

p - áp suất;

V - thể tích hơi chất nghiên cứu;

m - khối lượng chất bay hơi;

M - khối lượng phân tử chất bay hơi;

T - nhiệt độ tuyệt đối Kelvin ($T = t^\circ + 273$)

R - hằng số khí ($R = 0,082$ hoặc $R = \frac{22,4}{273}$)

b) Nếu đo được tỷ khối hơi của chất hữu cơ đã cho đối với một chất khí nào đó như: hydro, oxy, không khí, ở cùng điều kiện...ta có thể tính được phân tử gam của nó một cách dễ dàng theo biểu thức:

$$d = \frac{M(\text{g}) \text{ chất hữu cơ}}{M'(\text{g}) \text{ chất khí}} = \frac{m}{m'}$$

Trong đó, m và m' lần lượt là khối lượng của cùng một thể tích khí hoặc hơi (V) chất hữu cơ và một chất khí (không khí, hydro, oxy) trong cùng điều kiện như nhau.

Trường hợp tỷ khối hơi của chất hữu cơ so với không khí ta có biểu thức: $M = 29d$; so với hydro là: $M = 2d$ và so với oxy là: $M = 32$

Ví dụ, hơi chất A nặng gấp 25 lần H_2 thì phân tử lượng của nó phải là:

$$M_A = 25 \times M_{\text{H}_2} = 25 \times 2 = 50$$

c) Dựa vào định luật Raoult

Dung dịch một chất khó bay hơi trong một dung môi nào đó có luôn có nhiệt độ sôi cao hơn, nhiệt độ đông đặc thấp hơn so với dung môi nguyên chất và độ tăng điểm sôi Δt (phương pháp nghiệm sôi) hay độ hạ điểm kết tinh Δt (phương pháp nghiệm lạnh) của dung dịch (chứa m gam chất hữu cơ trong p gam dung dịch) có giá trị M theo biểu thức:

$$M = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{p \cdot \Delta t}$$

hay $\Delta t = K \cdot C$

K là hằng số nghiệm lạnh (trong phương pháp nghiệm lạnh) hoặc hằng số nghiệm sôi (trong phương pháp nghiệm sôi). K chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi.

C - nồng độ mol/l hay khối lượng mol phân tử/1000 g dung môi

Phương pháp nghiệm lạnh được dùng rộng rãi hơn phương pháp nghiệm sôi.

Bằng cách đo mức tăng nhiệt độ sôi (phương pháp nghiệm sôi) hoặc mức hạ điểm kết tinh (phương pháp nghiệm lạnh) của dung dịch chất nghiên cứu trong dung môi chất thích hợp, ta dễ dàng xác định được nồng độ chất tan và do đó xác định được phân tử gam của chúng.

d) Các phương pháp khác

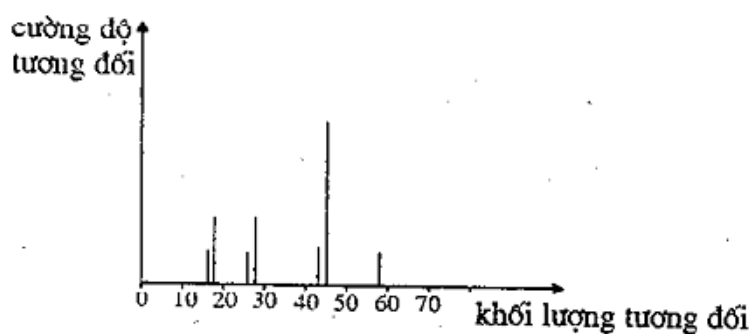
Bằng cách tương tự, người ta cũng có thể đo áp suất thẩm thấu của dung dịch chất tan, đo độ nhớt của dung dịch hoặc bằng phương pháp khối phổ, từ đó xác định được khối lượng phân tử chất đã cho. Nếu biết rõ số nhóm chức trong một phân tử chất nghiên cứu, bằng cách xác định số nhóm chức cũng cho phép xác định phân tử lượng của chúng.

Ví dụ, 0,92 g một alcol đơn chức tác dụng với một lượng dư Na cho 0,224l H_2 (đktc) thì phân tử lượng của alcol phải là:

$$\frac{0,92}{0,224 \times 2} \times 22,4 = 46$$

* Phương pháp khối lượng (khối phổ)

Khi cho các phân tử hữu cơ đi qua máy khối phổ, chúng bị vỡ thành từng mảnh (thường là các ion dương) do bị va chạm bởi một dòng electron với tốc độ lớn. Chỉ rất ít phân tử đi qua được một cách nguyên vẹn. Trên khối phổ đồ của một chất có rất nhiều pick ứng với các mảnh khác nhau, với khối lượng mol khác nhau và hàm lượng khác nhau (thể hiện ở vị trí và cường độ của pick). Pick ứng với khối lượng mol cao nhất (cường độ thường rất thấp) cho biết khối lượng mol của chất hữu cơ được khảo sát. Ví dụ, khối phổ của aceton (kí hiệu là X) có dạng như sau:



Hình 1.1 Phổ khối lượng của acetone

Tiêu phân lớn nhất tương ứng với một phân tử nguyên vẹn chỉ bớt đi một electron là X^+ có khối lượng mol là 58 gam. Ta suy ra $M = 58$

1.3.1.3 Công thức phân tử

Công thức phân tử là công thức chỉ rõ số lượng nguyên tử của từng nguyên tố trong phân tử.

Ví dụ, công thức phân tử của etan là C_2H_6 , của acid acetic là $C_2H_4O_2$, của acid aminoacetic là $C_2H_5NO_2$,...

Để thiết lập công thức phân tử, thông thường phải tiến hành phân tích định lượng nguyên tố (mục 1.3.1.1, a) và xác định phân tử khối của hợp chất (mục 1.3.1.2). Từ kết quả phân tích nguyên tố sẽ thiết lập được công thức thực nghiệm (công thức đơn giản nhất). Nếu công thức đơn giản nhất của hợp chất là $C_xH_yN_zO_t$ thì công thức phân tử của nó có dạng $C_{nx}H_{ny}N_{nz}O_{nt}$ hoặc viết gọn là $(C_xH_yN_zO_t)_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$). Nếu phân tử khối của nó xác định được là M thì tính được giá trị của n như sau:

$$M = (12x + y + 14z + 16t) \cdot n$$

$$n = M : (12x + y + 14z + 16t)$$

Ví dụ, một hợp chất có thành phần nguyên tố là: C chiếm 45,80%; H chiếm 10,57%; N chiếm 13,24%; còn lại là O. Tỷ khối hơi của hợp chất so với không khí là 3,62. Hãy lập công thức phân tử của hợp chất.

Từ số liệu phân tích nguyên tố, ta lập được công thức thực nghiệm của hợp chất là $C_4H_{11}NO_2$ (mục 1.3.1.1, b). Dựa vào tỷ khối hơi so với không khí ta tính được phân tử khối

$$M = 3,62 \cdot 29 = 104,98 \approx 105.$$

$$\text{Ta có: } (C_4H_{11}NO_2)_n = 105$$

$$n = 105 : (12 \cdot 4 + 1 \cdot 11 + 14 + 16 \cdot 2) = 1$$

Vậy công thức phân tử của hợp chất đã cho là $C_4H_{11}NO_2$ trùng với công thức thực nghiệm.

Người ta có thể lập công thức phân tử của hợp chất bằng các cách tính toán khác không qua công thức thực nghiệm. Tuy nhiên, thực chất của mọi cách tính toán không có gì khác nhau, tất cả đều phải dựa vào số liệu phân tích định lượng và xác định phân tử khối.

Phương pháp hiện đại xác định công thức phân tử là dựa vào *phổ khối lượng phân giải cao*. Ở phổ khối lượng phân giải cao, phân tử khối và khối lượng các mảnh

phân tử được xác định chính xác dưới 10^{-4} đvC. Máy tính sẽ chỉ ra một vài tổ hợp nguyên tử các nguyên tố phù hợp với phân tử khối và khối lượng các mảnh đó, tức là đưa ra một vài công thức phù hợp với kết quả ghi phổ. Nhà nghiên cứu sẽ lựa chọn lấy kết quả đúng. Độ phân giải càng cao (dưới 10^{-4} đvC) thì kết quả mà máy đưa ra càng dần tới đơn giá (tức là chỉ một công thức xác định). Ngày nay, phương pháp này rất được ưa chuộng bởi cho kết quả phân tích có độ tin cậy cao, tuy nhiên giá thành của máy phổ khối lượng còn khá cao nên tính phổ biến của nó chỉ tập trung ở các tỉnh thành phố lớn.

1.3.2 Cấu tạo hóa học và đồng phân cấu tạo

1.3.2.1 Thuyết cấu tạo hóa học

Để giải thích về thứ tự và cách thức liên kết của các nguyên tử trong phân tử, năm 1861 *Thuyết cấu tạo hóa học* được Nhà hóa học Nga A. M. Butlerop đưa ra gồm những luận điểm cơ bản như sau:

+ *Trong phân tử hợp chất hữu cơ, các nguyên tử kết hợp với nhau theo một thứ tự nhất định và theo đúng hóa trị của chúng. Thứ tự kết hợp đó được gọi là cấu tạo hóa học. Sự thay đổi thứ tự kết hợp của các nguyên tử trong phân tử (tức là thay đổi cấu tạo hóa học) sẽ tạo ra phân tử hợp chất khác.*

+ *Trong phân tử hợp chất hữu cơ, carbon luôn có hóa trị 4. Các nguyên tử carbon không những có thể liên kết với nguyên tử của các nguyên tố khác mà còn liên kết với nhau tạo thành những mạch carbon khác nhau (mạch không nhánh, mạch có nhánh, mạch vòng,...).*

+ *Tính chất của hợp chất hữu cơ phụ thuộc vào thành phần phân tử (bản chất, số lượng nguyên tử) và cấu tạo hóa học (thứ tự liên kết các nguyên tử). Các nguyên tử trong phân tử có ảnh hưởng qua lại lẫn nhau.*

Thuyết cấu tạo hóa học đã giúp làm sáng tỏ bản chất của hiện tượng *đồng đẳng, đồng phân* và biểu diễn chúng bằng *công thức cấu tạo*. Trên cơ sở Thuyết cấu tạo hóa học, người ta đã tiên đoán và điều chế được rất nhiều hợp chất hữu cơ mới. Hạn chế của Thuyết cấu tạo hóa học là không đề cập tới cấu trúc không gian của phân tử, phân tử chỉ được biểu diễn trên mặt phẳng.

Ngày nay, các Nhà hóa học đã xây dựng được lý thuyết về cấu trúc không gian và cấu trúc electron của phân tử. Những thuyết này bao trùm cả nội dung của Thuyết cấu tạo hóa học và mang lại những hiểu biết sâu sắc về bản chất của khái niệm cấu tạo hóa học. Tuy vậy, người ta vẫn thường dùng thuật ngữ "cấu tạo hóa học" với nghĩa ban đầu của nó, tức là thứ tự liên kết của các nguyên tử trong phân tử thể hiện trên mặt phẳng mà chưa bao hàm sự phân bố trong không gian.

1.3.2.2 Công thức cấu tạo

Công thức cấu tạo biểu diễn thứ tự và cách thức liên kết của các nguyên tử trong phân tử.

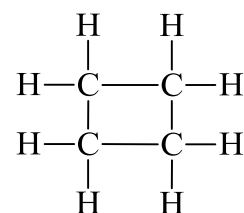
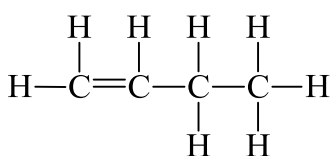
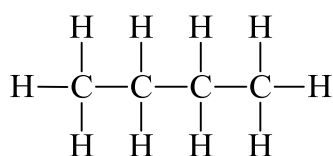
Ví dụ: Công thức phân tử:

C_4H_{10} (butanee)

C_4H_8 (but-1-en)

C_4H_8 (cyclobutanee)

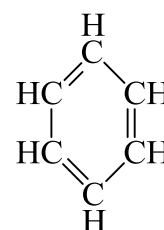
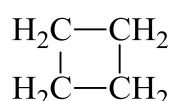
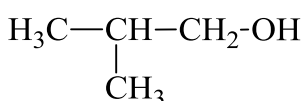
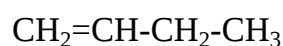
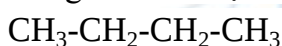
Công thức cấu tạo



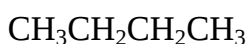
Để đơn giản, thường sử dụng công thức cấu tạo thu gọn bằng cách viết gộp nguyên tử carbon và các nguyên tử hydro liên kết với nó thành một nhóm: -CH₃: nhóm metyl; =CH₂: nhóm metilen; ≡CH: nhóm metin) rồi viết các nhóm đó cạnh nhau theo đúng thứ tự và cách thức liên kết (liên kết đơn, đôi, hay ba) của chúng, riêng liên kết đơn có thể bỏ qua. Đôi khi người ta chỉ cần dùng các đoạn thẳng để biểu diễn liên kết giữa các nguyên tử carbon và quy ước rằng đầu mút của các liên kết đó chính là các nhóm CH_X với X đảm bảo cho C luôn đủ hóa trị 4, nếu đầu mút của liên kết là nguyên tử khác carbon thì phải ghi đúng kí hiệu của nó. Cách dùng các đoạn thẳng và góc như vậy có thể tạm gọi là *công thức cấu tạo thu gọn nhất*.

Ví dụ:

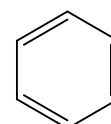
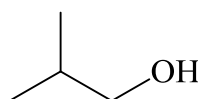
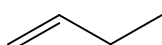
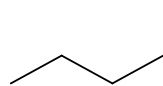
Công thức cấu tạo thu gọn:



Hoặc



Công thức cấu tạo thu gọn nhất tương ứng:



Công thức cấu tạo thu gọn nhất được sử dụng rất phổ biến trong các tài liệu hóa học hiện nay, nhất là đối với những hợp chất phức tạp.

1.3.2.3 Khái niệm đồng đẳng, đồng phân

a) Đồng đẳng:

Những hợp chất hữu cơ có thành phần phân tử hơn kém nhau một hay nhiều nhóm nguyên tử nhất định nhưng có tính chất hóa học tương tự nhau gọi là những chất đồng đẳng. Nói rõ hơn, những chất hữu cơ có thành phần phân tử hơn kém nhau một hay nhiều nhóm nguyên tử nhất định nhưng có cấu tạo hóa học tương tự nhau, do đó tính chất hóa học cũng tương tự nhau, gọi là những *chất đồng đẳng*, chúng hợp thành *dãy đồng đẳng*.

Ví dụ: Các đồng đẳng hơn kém nhau một hay nhiều nhóm CH₂, như:

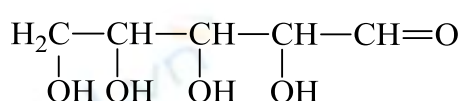
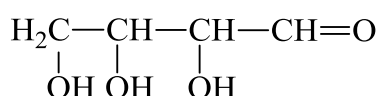
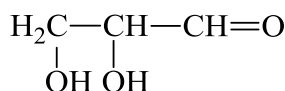
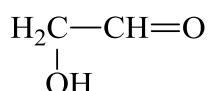
+ dãy đồng đẳng của metan: CH₄; C₂H₆; C₃H₈; ... ; C_nH_{2n+2}

+ Dãy đồng đẳng của metanol: CH_3OH ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; ...; $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$

+ Dãy đồng đẳng của acid fomic: HCOOH ; CH_3COOH ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$; ...; $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$;

Việc đưa thêm (hay bớt đi) nhóm $-\text{CH}_2-$ (một nguyên tử C no và hai nguyên tử H) vào phân tử thường không làm biến đổi đáng kể cấu tạo hóa học, nhất là không làm biến đổi bản chất của nhóm chức, vì thế không làm thay đổi đáng kể tính chất hóa học.

Ví dụ: Các hợp chất sau đây có thành phần hơn kém nhau một hay nhiều nhóm $-\text{CH}(\text{OH})-$:



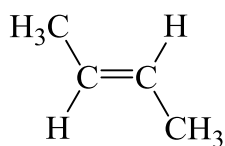
Chúng có cấu tạo và tính chất tương tự nhau nên cũng được xem là một dãy đồng đẳng

b) Đồng phân:

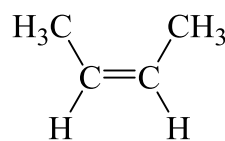
Những hợp chất có cùng công thức phân tử nhưng có cấu trúc hóa học khác nhau nên có tính chất khác nhau gọi là những chất đồng phân.

Khái niệm cấu trúc hóa học, gọi đơn giản là cấu trúc, bao gồm thứ tự, cách thức liên kết của các nguyên tử trong phân tử (cấu tạo hóa học) và cả sự phân bố không gian của các nguyên tử trong phân tử (cấu trúc không gian).

Ví dụ, but-1-en và but-2-en đều có công thức phân tử C_4H_8 nhưng có cấu tạo khác nhau: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ và $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$; But-2-en có hai dạng *trans* và *cis* khác nhau về vị trí không gian của các nhóm nguyên tử trong phân tử:

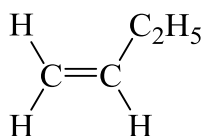


trans-but-2-en



cis-but-2-en

Hai chất trên đây là đồng phân lập thể của nhau và cũng là đồng phân của but-1-en:



Nếu xét cấu trúc hóa học của hợp chất bao gồm cả trật tự liên kết, cách thức liên kết của các nguyên tử có mặt trong phân tử trong mặt phẳng và trong không gian như đã trình bày ở trên thì đồng phân được phân loại như **hình 1.2** bên dưới: