

DH2.134

TRƯỜNG ĐẠI HỌC DƯỢC HÀ NỘI
BỘ MÔN HOÁ HỮU CƠ

THỰC TẬP
HOÁ HỮU CƠ

12

4

5



HÀ NỘI - 2014
THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

TRƯỜNG ĐẠI HỌC DƯỢC HÀ NỘI
BỘ MÔN HOÁ HỮU CƠ

THỰC TẬP
HOÁ HỮU CƠ

TRƯỜNG Đ. H. KINH DOANH VÀ CÔNG NGHỆ HN
DH2-134-12015
THƯ VIỆN



HÀ NỘI - 2014

THỰC TẬP HOÁ HỮU CƠ

Chủ biên:

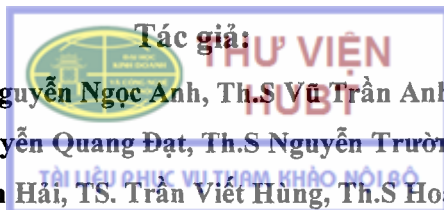
TS. Đinh Thị Thanh Hải

Tác giả:

TS. Nguyễn Ngọc Anh, Th.S Vũ Trần Anh,

PGS. TS. Nguyễn Quang Đạt, Th.S Nguyễn Trường Giang,

TS. Đinh Thị Thanh Hải, TS. Trần Việt Hùng, Th.S Hoàng Thu Trang



MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu	5
Nội quy phòng thực tập Hoá hữu cơ	6
Đại cương: Một số qui định và kỹ thuật cơ bản trong thực hành Hoá hữu cơ	7
<i>(Biên soạn: PGS. TS. Nguyễn Quang Đạt)</i>	
Bài 1. Xác định nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của hợp chất hữu cơ	39
<i>(Biên soạn: TS. Đinh Thị Thanh Hải)</i>	
Bài 2. Hydrocarbon và dẫn chất - Alcol	43
<i>(Biên soạn: TS. Nguyễn Ngọc Anh)</i>	
Bài 3. Phenol	47
<i>(Biên soạn: TS. Nguyễn Ngọc Anh)</i>	
Bài 4. Aldehyd – Ceton	51
<i>(Biên soạn: TS. Nguyễn Ngọc Anh)</i>	
Bài 5. Acid carboxylic	56
<i>(Biên soạn: TS. Đinh Thị Thanh Hải)</i>	
Bài 6. Carbohydrat	61
<i>(Biên soạn: ThS. Vũ Trần Anh)</i>	
Bài 7. Hợp chất chứa Nitơ (amin - amid - dị vòng)	68
<i>(Biên soạn: TS. Trần Viết Hùng)</i>	
Bài 8. Nhận biết các hoá chức hữu cơ cơ bản	73
<i>(Biên soạn: ThS. Hoàng Thu Trang)</i>	
Bài 9. Tách riêng hợp chất hữu cơ bằng phương pháp cất kéo hơi nước	76
<i>(Biên soạn: ThS. Vũ Trần Anh)</i>	
Bài 10. Phản ứng halogen hoá - Điều chế ethyl bromid	79
<i>(Biên soạn: ThS. Hoàng Thu Trang)</i>	
Bài 11. Phản ứng oxy hoá - Điều chế acid benzoic	83
<i>(Biên soạn: ThS. Nguyễn Trường Giang)</i>	

Bài 12	Phản ứng ester hoá - Điều chế ethyl acetat	86
	<i>(Biên soạn: ThS. Nguyễn Trường Giang)</i>	
Bài 13	Phản ứng amid hoá - Điều chế acetanilid	89
	<i>(Biên soạn: ThS. Vũ Trần Anh)</i>	
Bài 14	Hợp chất azoic và diazoic - Điều chế phẩm vàng β-naphтол	92
	<i>(Biên soạn: TS. Đinh Thị Thanh Hải)</i>	
Bài 15	Tổng hợp một chất thuốc điển hình - Điều chế aspirin	96
	<i>(Biên soạn: TS. Đinh Thị Thanh Hải)</i>	
Bài 16	Tổng hợp một chất thuốc điển hình - Điều chế aspirin (tiếp)	100
	<i>(Biên soạn: TS. Đinh Thị Thanh Hải)</i>	



LỜI NÓI ĐẦU

Thực hiện chủ trương mở rộng quy mô và các loại hình đào tạo của trường đại học Dược Hà Nội đáp ứng nhu cầu đào tạo nhân lực Dược theo chỉ đạo của Bộ Y tế, bộ môn Hoá Hữu cơ biên soạn lại tài liệu thực tập Hoá Hữu cơ cho sinh viên Dược.

Mục tiêu của các bài thực tập Hoá Hữu cơ là:

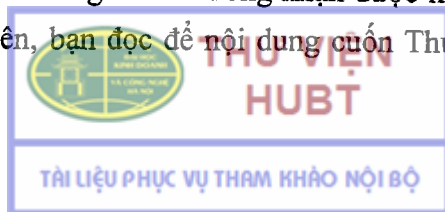
1. Thực hiện được các qui định và các kỹ thuật cơ bản trong thực hành Hoá hữu cơ
2. Trình bày được nguyên tắc và thực hành xác định được các hằng số vật lý của hợp chất hữu cơ: nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi.
3. Trình bày được nguyên tắc và tiến hành định tính các nguyên tố cơ bản trong các hợp chất hữu cơ.
4. Nêu được nguyên tắc và làm được các phản ứng định tính để nhận biết, phân biệt được các hoá chức hữu cơ cơ bản.
5. Nêu được nguyên tắc tổng hợp và tổng hợp được các hợp chất hữu cơ cơ bản.

Tài liệu thực tập này gồm: phần Đại cương và 16 bài thực tập

- **Phần đại cương:** trình bày qui tắc an toàn lao động và những kỹ thuật cơ bản trong thực hành hoá hữu cơ

- **Trong 16 bài thực tập:** các bài từ 1- 8 là các bài thực tập định tính các hoá chức hữu cơ cơ bản, các bài từ 9- 16 là các bài thực tập tổng hợp các hợp chất hữu cơ cơ bản. Mỗi bài có nêu mục tiêu, cơ sở lý thuyết, hoá chất dụng cụ cần thiết và qui trình thực hành. Phần qui trình thực hành trình bày theo từng bước thực nghiệm dưới dạng bảng. Các câu hỏi lượng giá ở mỗi bài giúp sinh viên nắm được những vấn đề cơ bản khi chuẩn bị thực tập.

Trong quá trình biên soạn, các tác giả đã có nhiều cố gắng; tuy vậy, cũng khó tránh khỏi những thiếu sót. Chúng tôi rất mong nhận được những ý kiến đóng góp của các bạn đồng nghiệp, sinh viên, bạn đọc để nội dung cuốn Thực tập Hoá hữu cơ này được hoàn thiện hơn.



Tháng 3 năm 2009

Bộ môn Hoá Hữu cơ



NỘI QUY

PHÒNG THỰC TẬP HOÁ HỮU CƠ

1/ Trước khi vào thực tập phải mặc áo choàng. Đeo thẻ sinh viên khi vào phòng thực tập. Túi sách, nón, áo mưa... phải để đúng nơi qui định. Mang khẩu trang, kính bảo vệ, găng tay cao su...khi cần thiết.

2/ Khi thực tập phải giữ trật tự, không nói chuyện ồn ào, không đi lại lộn xộn, không nô đùa trong phòng thí nghiệm.

3/ Phải tiết kiệm chất đốt, điện nước, thuốc thử. Không tự tiện tăng lượng hoá chất quá mức qui định.

4/ Khi lấy xong hoá chất phải đậy nắp lọ, bỏ pipet ra ngoài, không mở nắp lọ hoá chất cắm pipet vào các lọ đựng hoá chất trong suốt quá trình làm thí nghiệm. Khi ngừng đun hoặc thôi dùng nước phải lập tức tắt đèn cồn, tắt điện và khoá máy nước lại.

5/ Không hút thuốc, ăn uống trong phòng thí nghiệm. Không vứt bỏ giấy, rác, các vật khác vào bể rửa dưới vòi nước.

6/ Phải giữ gìn cẩn thận các dụng cụ thủy tinh và các máy móc dùng làm thí nghiệm.

7/ Trước khi tiến hành thí nghiệm, phải xem xét lại cẩn thận các dụng cụ thủy tinh, máy móc đã lắp theo sơ đồ đã chỉ dẫn.

8/ Tuyệt đối không được hút pipet bằng miệng để lấy hoá chất lỏng.

9/ Khi đun chất lỏng hay các chất rắn trong ống nghiệm, không được hướng miệng ống nghiệm vào phía mình hoặc người khác.

10/ Khi làm các phản ứng khác hoặc thay đổi bước tiến hành theo quy trình phải được sự đồng ý của giáo viên hướng dẫn. Không sử dụng các hoá chất, thuốc thử, máy móc không phục vụ cho nội dung thí nghiệm.

11/ Khi thực tập xong phải rửa các dụng cụ sạch sẽ, sắp xếp gọn gàng hoá chất, thuốc thử, dụng cụ làm việc.

12/ Trước khi ra về phải kiểm tra: khoá máy nước, tắt đèn, tắt điện.





ĐẠI CƯƠNG

MỘT SỐ QUI ĐỊNH VÀ KỸ THUẬT CƠ BẢN TRONG THỰC HÀNH HOÁ HỮU CƠ

1. CÁC QUI ĐỊNH ĐỐI VỚI SINH VIÊN TRONG VIỆC CHUẨN BỊ VÀ THỰC HIỆN CÁC BÀI THỰC TẬP HOÁ HỮU CƠ

1.1 Chuẩn bị bài thực tập

Đọc kỹ bài thực tập để nắm được mục đích của thí nghiệm, nguyên tắc, cơ sở lý thuyết và các bước tiến hành.

Chuẩn bị bài vào vở: viết nguyên tắc, phương trình phản ứng, vẽ sơ đồ, dụng cụ thí nghiệm, tóm tắt các động tác tiến hành.

Tìm đọc để hiểu và vận dụng các kỹ thuật cơ bản cần thiết trong thực nghiệm.

1.2 Tiến hành thực nghiệm

Lắp dụng cụ theo các quy tắc và hướng dẫn của giáo viên. Số lượng hoá chất và thuốc thử phải lấy đúng như đã ghi trong bài hoặc được điều chỉnh do giáo viên qui định.

Khi tiến hành thí nghiệm phải theo dõi cẩn thận, quan sát các hiện tượng xảy ra, ghi chép và tìm cách giải thích. Chú ý đảm bảo an toàn theo các quy tắc về an toàn lao động.

Thí nghiệm xong, tháo rửa dụng cụ sạch sẽ, sắp xếp lại gọn gàng.

1.3 Viết báo cáo

Đây là phần quan trọng của bất kỳ thí nghiệm hoá học nào, việc ghi chép nhận xét một cách chi tiết trong quá trình thí nghiệm và báo cáo chính xác sau khi kết thúc thí nghiệm là điều cơ bản của bài thực tập.

Mẫu báo cáo bài thực tập gồm các phần sau đây:

- Nguyên tắc, phương trình phản ứng.
- Mô tả thí nghiệm vẽ dụng cụ, các bước tiến hành (ghi chi tiết các hiện tượng xảy ra).
- Kết quả.
- Nhận xét, biện luận.



2. QUY TẮC AN TOÀN LAO ĐỘNG

Các thí nghiệm hoá học bao giờ cũng đòi hỏi tiến hành thận trọng nhằm bảo đảm an toàn cho người làm thí nghiệm cũng như mọi người xung quanh và phòng thí

nghiệm. Chỉ cần thiếu thận trọng, thiếu chính xác một chút, có thể dẫn tới hỏng dụng cụ, máy móc và đôi khi dẫn tới những tai nạn không lường trước được.

2.1 Một số quy định chung

- Không đặt đèn cồn đang đốt ở mép bàn vì có thể rơi xuống sàn nhà, gây bùng cháy; tránh không để đèn cồn đang đốt đổ xuống bàn và không nghiêng người hoặc vói tay qua khoảng không phía trên ngọn lửa đèn vì khi đó lửa có thể bắt vào người làm thí nghiệm.

- Các hoá chất, thuốc thử dễ cháy, nổ không để gần lửa.
- Mở nút chai lọ thuốc thử để lấy hoá chất, khi làm xong phải đậy nút ngay.
- Không ngửi trực tiếp trên miệng lọ hoá chất, vì những hoá chất bốc hơi mạnh như amoniac dễ làm tổn thương niêm mạc mũi.

2.2 Những tai nạn thường gặp và cách đề phòng

2.2.1 Cháy

Khi để các dung môi dễ cháy gần lửa, để rơi vỡ đèn cồn đang đốt, dụng cụ thí nghiệm lấp không khớp v.v... đều có thể gây ra cháy.

Khi xảy ra cháy, sinh viên phải nhanh chóng tắt ngay đèn đun, kéo cầu dao điện nhằm ngắt nguồn cung cấp nhiệt lượng, cất những chai dung môi dễ cháy để gần.

Trong phần lớn các trường hợp cháy, không được dùng nước để tắt lửa vì nước có thể làm cho lửa lan tràn nếu ta đổ nước vào chất lỏng nóng sôi (ether, benzen,...). Dùng nước đặc biệt nguy hiểm ở trường hợp phản ứng có natri kim loại vì sẽ gây nổ.

Để nhanh chóng dập tắt lửa, ta dùng bình chữa cháy và dùng cát có sẵn trong phòng thí nghiệm.

Trường hợp quần áo bị bốc cháy thì không nên chạy (không khí chuyển động thổi cho lửa mạnh thêm) mà nên lấy áo choàng hoặc mảnh vải nhúng ướt trùm lên người, để dập tắt lửa ở quần áo.

2.2.2 Nổ

Cần phải biết những nguyên nhân gây nổ để tránh được tai nạn đó. Nổ có thể xảy ra do:

- Lắp dụng cụ không đúng cách (bịt kín bình hứng khí cất).
- Đun quá nóng hỗn hợp phản ứng hay chất lỏng khi cất khiến phản ứng quá mạnh, chất bị phân hoá hay chất lỏng đột nhiên sôi lên.
- Cất ở áp suất thấp bằng các dụng cụ thủy tinh không đủ bền cơ học (ví dụ thủy tinh không tốt, hoặc có vết rạn...).
- Các mảnh Na kim loại rơi vào nước.
- Cất ether để lâu, có chứa peroxyd.

Để tránh các tai nạn có thể xảy ra, ta phải loại bỏ các nguyên nhân nêu trên, với các chú ý làm việc như sau:

- Lắp dụng cụ đúng cách, sao cho không bị kín hoàn toàn hệ thống khi đun nóng, cất v.v...Gặp phản ứng dễ nổ, phân hoá mạnh nên làm trong tủ hốt.

- Khi cất áp lực giảm phải thận trọng, phải bảo vệ bằng kính an toàn và che đầu, mặt bằng tấm mica bảo vệ phòng chất lỏng sôi trong bình và mảnh thủy tinh bắn vào.

- Khi cất ether hoặc các chất lỏng dễ bốc cháy phải rất thận trọng, cất trong tủ hốt và trong phòng tuyệt đối không được có lửa.

2.2.3 Bỏng

Khi làm thí nghiệm, nếu không cẩn thận có thể bị bỏng do các nguyên nhân:

- Do cầm phải vật đang đun, có độ nóng cao.

- Do hút pipét các dung dịch acid, kiềm.

- Do các hơi sôi của chất lỏng bắn vào da.

- Do để xảy ra cháy, ngọn lửa bén vào tay hoặc quần áo.

2.3 Tủ thuốc sơ cứu gồm có

- Băng, bông thấm nước, gạc, băng dính.

- Dung dịch iod 3% trong cồn.

- Dung dịch acid acetic 1% để súc miệng khi bị bỏng kiềm.

- Dung dịch acid boric 2% để rửa mắt.

- Acid citric chữa bỏng kiềm đường tiêu hoá.

- Natri bicarbonat gói thành từng gói sẵn đủ để pha thành dung dịch 0,5 – 1%.

- Dung dịch bão hoà KMnO_4 .

- Dung dịch CuSO_4 1% chữa bỏng phosphor.

- Thuốc chữa bỏng: trộn hai thể tích bằng nhau dầu thảo mộc tinh khiết và nước vôi, lắc cho tới khi hình thành một nhũ tương bền vững, khi chữa bỏng thấm nhũ tương vào bông, đặt lên chỗ bị bỏng và băng lại nhẹ nhàng.

- Vaseline, glycerin, alcol ethylic 70°.

- Chén rửa mắt.

2.4 Phương pháp sơ cứu

Khi bị vết rách vì thủy tinh: tìm cách lấy mảnh thủy tinh ra khỏi vết thương, bôi dung dịch iod sát trùng rồi băng lại.

Khi bị bỏng lửa (nhẹ): có thể bôi glycerin hoặc bông thấm cồn. Nếu bị bỏng nặng hơn, phải dùng thuốc chữa bỏng (hỗn hợp dầu - nước vôi nói trên).

Khi bị bỏng vì acid: phải lập tức rửa vết thương bằng một lượng nước lớn rồi băng dung dịch natri bicarbonat 3%, sau cùng bôi thuốc mỡ chữa bỏng hay vaselin.

Khi bị acid dính vào mắt: đầu tiên rửa mắt bằng nước sạch liên tục, rồi rửa bằng dung dịch natri bicarbonat loãng 0,5%, sau cùng rửa bằng nước sạch.

Khi bị kiềm dính vào mắt: trước hết phải rửa bằng nước, sau bằng acid boric 2%, cuối cùng rỏ vào mắt 1 giọt dầu thầu dầu.

Khi bị kiềm dính vào da: lập tức rửa chỗ đó bằng nước, sau bằng dung dịch acid acetic 1% và bôi thuốc chữa bỏng nói trên.

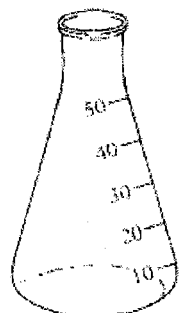
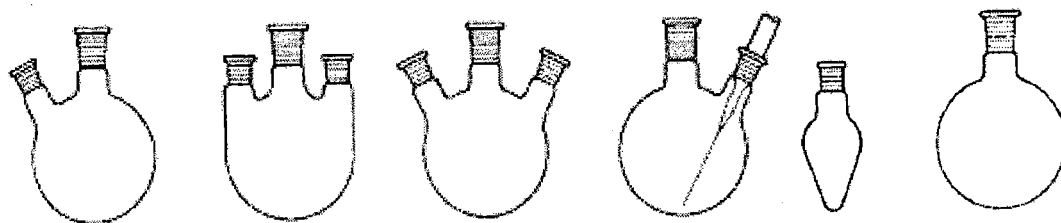
Khi bị brom rây lên da: rửa chỗ đau bằng một loại dung môi như alcol, toluen, étxăng v.v..., bôi chỗ đau bằng glycerin hoặc thuốc chữa bỏng.

3. DỤNG CỤ

3.1. Các dụng cụ thủy tinh thông thường trong thực nghiệm hoá hữu cơ

Hầu hết các phản ứng hữu cơ thực hiện trong phòng thí nghiệm với các bộ dụng cụ thủy tinh được lắp từ các bộ phận có sẵn. Tốt nhất là dùng các dụng cụ thủy tinh, nút mài, và các cổ nối với 2 loại đường kính thông thường là 14,5 mm và 29 mm.

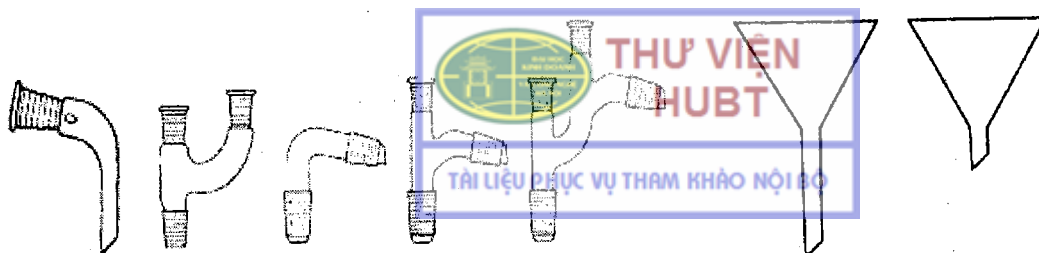
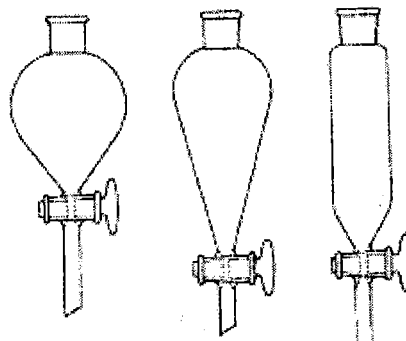
Hình vẽ dưới đây giới thiệu một số dụng cụ thủy tinh thông thường trong thực nghiệm Hoá Hữu cơ



Bình nón

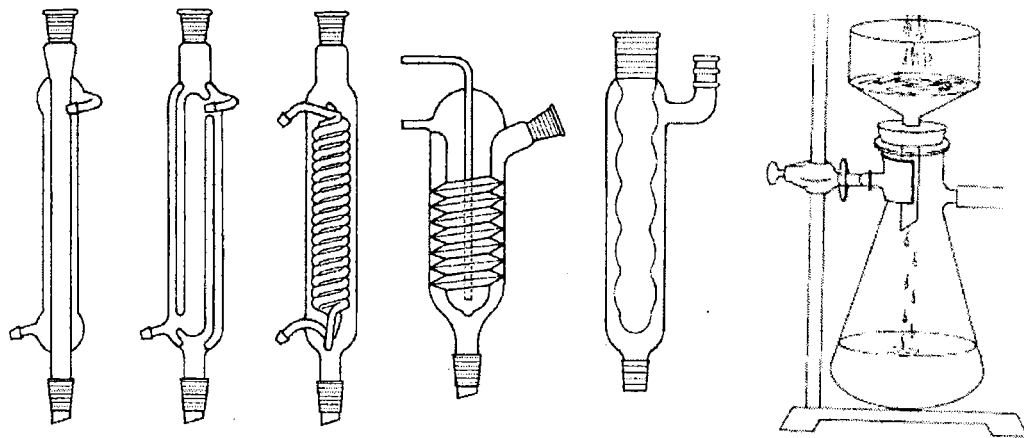


Cốc có mỏ



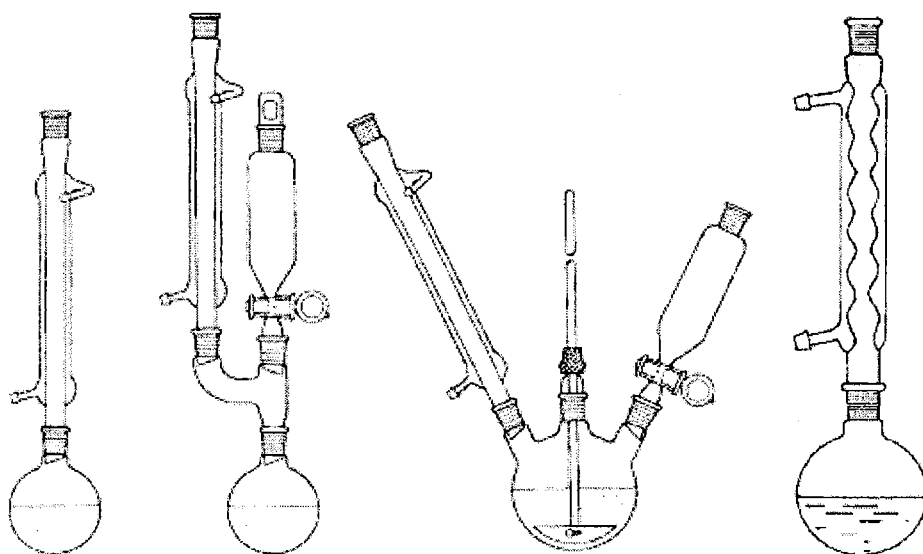
Ống sùng bờ và một số loại cổ nối

Phễu thủy tinh



Các loại sinh hàn

Lọc hút với phễu lọc Buchner



Một số bộ dụng cụ tổng hợp hữu cơ thông thường

Hình 1. Các dụng cụ thủy tinh thông thường trong thực nghiệm hoá hữu cơ

3.2 Uốn ống, chọn nút, khoan nút

Hiện nay, trong các phòng thí nghiệm hoá hữu cơ được trang bị tốt thì các bộ phận dụng cụ thủy tinh, các cổ nối đều là thủy tinh mài, không phải dùng đến nút cao su, nút lie và các ống thủy tinh. Tuy nhiên, trong trường hợp không đủ dụng cụ thủy tinh mài người làm thí nghiệm cần phải biết cách uốn ống thủy tinh, chọn nút, khoan nút cao su và nút lie để có thể lắp được bộ dụng cụ thí nghiệm.

3.2.1 Uốn ống thủy tinh

Chọn ống thủy tinh có đường kính thích hợp. Cưa lấy một đoạn đủ dùng. Hơ hai đầu ống trên ngọn lửa đèn hàn để làm mất cạnh sắc. Điều chỉnh cho ngọn lửa hàn tãi dài ra, hai tay nâng hai đầu đoạn ống, ôm vòng lấy đèn, hơ một đoạn ngắn ống trên

phần đầu ngọn lửa, quay tròn thân ống đến khi thấy ngọn lửa vàng ra. Tiếp tục vừa hơ vừa quay một thời gian ngắn nữa, rồi nhấc đoạn ống ra ngoài ngọn lửa và uốn từ từ theo ý muốn. Khi muốn uốn góc 90° , có thể đặt vào một vật làm khuôn (chú ý: vật làm khuôn không quá lạnh để làm vỡ ống đang nóng và có góc 90° lượn tròn, không gãy khúc).

3.2.2 Chọn nút và khoan nút

- **Nút cao su:** Chọn nút cao su vừa với miệng bình hoặc ống định lắp nối. Ướm ống thủy tinh vào mặt nút. Chọn ống khoan có kích thước nhỏ hơn ống thủy tinh một chút và ống khoan phải thật sắc. Bôi trơn miệng ống khoan với một ít glycerin hoặc alcol. Giữ nút bằng ngón tay cái và ngón trỏ của bàn tay trái. Lòng bàn tay dựa vào thân nút, không húc mặt nút có đường ra của ống khoan. Cầm khoan tay phải, khoan thẳng theo trục thẳng đứng của nút, không khoan nghiêng theo thành vát của mặt ngoài nút. Quay ống khoan từ từ theo một chiều nhất định cùng chiều kim đồng hồ. Nếu lỗ khoan được hơi hẹp, có thể dùng dũa tròn dũa rộng đều ra.

- **Nút lie:** được chọn sao cho ăn vào miệng bình 1/3 bề cao nút và là loại nút tốt không có khe nút hay có lỗ hỏng. Trước khi khoan phải ép nhỏ lại bằng dụng cụ ép nút. Tiến hành khoan nút như đã mô tả ở trên, chú ý khoan để tạo hàng lỗ hợp thành một đường vuông góc với thớ nút.

- **Tôi nút:** Tiến hành thí nghiệm với chất ăn mòn như acid, clo, brom nên chế hoá nút như sau: nút lie đun 15-20 phút trong một dung dịch nóng ở 50°C gồm gelatin glycerin, nước với tỷ lệ 3:5:100 và làm thấm nút bằng hỗn hợp nóng chảy 25 phần vaselin và 75 phần parafin. Làm thấm nút cao su trong parafin nóng 100°C trong 1 phút.

- **Lắp ống thủy tinh vào nút:** bôi trơn lỗ khoan trên nút bằng một ít bột talc (cho bột vào lỗ khoan, bịt kín và lắc đều) hoặc bằng 1 giọt glycerin hay nước. Giữ nút bằng ngón cái và ngón trỏ của bàn tay trái. Lòng bàn tay dựa vào thân nút, không húc mặt nút có đường ra của ống thủy tinh. Tay phải cầm ống thủy tinh, đặt vào miệng lỗ khoan, ngón cái và ngón trỏ đặt ở một đoạn ngắn trên thành ống, cách xa miệng lỗ khoan khoảng 1cm và đẩy dần vào theo đường xoay tròn.

3.3 Lắp và tháo dụng cụ

Khi chuẩn bị bộ dụng cụ để làm thí nghiệm phải chọn các bình đun, bình hứng có dung tích lớn hơn hoá chất cần đựng (ít nhất bằng 4/3 thể tích hoá chất).

Các bộ dụng cụ được giữ bằng các kẹp và càng của lắp vào giá sắt. Chú ý không bao giờ được dùng cặp sắt trực tiếp vặn kẹp vào cổ bình, vì khi đun nóng, thủy tinh nở ra, dễ vỡ

cổ bình. Phải lót hai miếng cao su giữa cổ bình và cặp sắt, không vặn cặp sắt kẹp chặt cứng cổ bình.

Khi dùng các dụng cụ thủy tinh mài, trước khi lắp các bộ phận với nhau, phải bôi trơn bằng vaselin.

Khi tháo các bộ phận mài, nếu không được thì có thể hơi nóng nhẹ, sẽ tháo được.

Tháo, lắp ống cao su dẫn nước vào sinh hàn, hoặc ống cao su chân không, nên bôi glycerin hoặc nước vào chỗ thủy tinh cần lắp để làm trơn, khi đó thao tác tháo lắp sẽ dễ dàng.

Trường hợp dùng nút cao su hoặc nút lie để nối dụng cụ thì các nút phải kín và ăn chặt với lòng cổ bình. Nếu hoá chất dùng trong thí nghiệm là chất dễ bay hơi thì các chỗ nối giữa các bộ phận cần được tráng collodion hoặc parafin.

Toàn bộ dụng cụ sau khi lắp xong vẫn phải thông với khí trời bên ngoài. Bộ dụng cụ không phải là hệ kín hoàn toàn, tránh áp suất trong bình tăng lên do tác dụng của nhiệt độ tăng hay thể tích khí trong bình tăng, gây nổ vỡ. Nếu muốn ngăn hoặc loại trừ hơi ẩm từ không khí tràn vào hệ dụng cụ, thì cần lắp đặt một ống đựng CaCl_2 khan vào miệng ống thông với không khí bên ngoài. Trong trường hợp này cần thường xuyên kiểm tra ống CaCl_2 . Khi thấy CaCl_2 nhão ra thì phải thay ngay ống khác, tránh gây tắc đường ống thông với áp suất bên ngoài.

3.4 Rửa dụng cụ thủy tinh

Tất cả đồ thủy tinh cần phải rửa sạch cẩn thận ngay sau khi dùng và sấy khô trước khi dùng làm các thí nghiệm khác.

Phương pháp đơn giản nhất để rửa sạch đồ thủy tinh là dùng chổi rửa và dung dịch nước tẩy rửa, cọ cho hết vết bẩn, tráng kỹ bằng nước sạch và cuối cùng bằng nước cất. Cần chú ý đến tính chất của chất cần rửa sạch để có cách làm thích hợp. Ví dụ: cặn trong bình được biết là có tính chất bazơ dùng acid clohydric hoặc acid sulfuric loãng có thể hoà tan hoàn toàn nó; tương tự, dung dịch NaOH loãng có thể được dùng để rửa các cặn acid. Nếu biết cặn hoà tan trong một dung môi hữu cơ không đắt tiền thì dùng dung môi đó để tráng rửa cặn.

Tác nhân tẩy sạch sử dụng rộng rãi nhất là “hỗn hợp sulfocromic”. Đó là hỗn hợp của anhydrid cromic (CrO_3) và acid sulfuric đặc; hỗn hợp này có tính chất oxy hoá mạnh và tính chất dung môi. Có thể điều chế “hỗn hợp sulfocromic” như sau: hoà tan 5g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trong 5ml nước cất trong một cốc nhỏ 250ml; thêm từ từ và khuấy 100ml acid sulfuric đặc, nhiệt độ sẽ lên tới 70-80 $^{\circ}\text{C}$. Để nguội tới nhiệt độ phòng rồi đổ vào một lọ có nút thủy tinh mài, khô. Khi dùng hỗn hợp trên để tẩy sạch dụng cụ thủy tinh,

trước hết cần tráng dụng cụ với nước để loại bớt các chất hữu cơ và các tác nhân khử, sau đó thấm ướt bề mặt dụng cụ cần rửa bằng hỗn hợp sulfocromic. Để yên một thời gian ngắn, thỉnh thoảng lắc để lắng đều hỗn hợp rửa khắp bề mặt dụng cụ cần tẩy sạch. Sau đó súc kỹ dụng cụ dưới vòi nước và tráng bằng nước cất. Thường sau khi rửa dụng cụ xong, nên để ráo nước, rồi tráng với một ít alcol hoặc aceton trước khi cho vào tủ sấy.

Sấy khô dụng cụ thủy tinh bằng cách đặt trong tủ sấy, duy trì nhiệt độ 100-120⁰C trong 1 giờ.

4. MỘT SỐ KỸ THUẬT CƠ BẢN THƯỜNG DÙNG TRONG THỰC NGHIỆM HOÁ HỮU CƠ

4.1 Đun nóng

Đun nóng là một trong những kỹ thuật thường dùng hàng ngày trong thực nghiệm hoá hữu cơ. Đun nóng để thực hiện một phản ứng hay tiến hành các giai đoạn cất, thăng hoa v.v... Trong quá trình tiến hành phản ứng, đun nóng để làm tăng tốc độ phản ứng, nhưng chỉ cho phép đun nóng tới nhiệt độ thích hợp, tránh gây phân huỷ hợp chất trong bình hoặc làm tăng tốc độ phản ứng phụ.

Không bao giờ đun nóng với ngọn lửa trực tiếp để tránh vỡ bình, không đun tập trung vào một điểm tránh sự phân huỷ hoá chất tại điểm đó.

Muốn đun nóng tới nhiệt độ < 100⁰C thì tiến hành đun cách thủy (hoặc cách hơi). Dụng cụ đơn giản nhất là cốc có mỏ, bát sứ, bát inox đặt trên giá thích hợp. Đổ nước vào bát đun, rồi đun nóng, cách lưới amiăng. Cách làm này dùng cho chất lỏng ít bay hơi. Hiện nay, có nhiều loại nồi cách điện rất tiện lợi và an toàn mỗi nồi đun có 2 hoặc nhiều chỗ đun.

Muốn đun nóng tới nhiệt độ trên 100⁰C, thường tiến hành đun cách dầu, đun cách cát hay đun cách lưới amiăng. Khi đun cách dầu, thường dùng parafin và nhiệt độ đạt tới gần 220⁰C. Hiện nay, dầu silicon (polyme organosilicon oxyd (-R₂Si-O)_n) là chất lỏng tốt nhất trong đun cách dầu vì có thể đạt tới 250⁰C mà không hao hụt và biến màu.

Đun cách cát cũng đạt được nhiệt độ cao, nhưng do cát dẫn nhiệt kém, khó điều chỉnh nhiệt độ nên hiện nay ít dùng trong phòng thí nghiệm.

Trong trường hợp hỗn hợp phản ứng có chứa nước, người ta thường đun cách lưới amiăng.

Ngoài ra, có thể đạt được nhiệt độ đun nóng cao (300⁰C) bằng đun cách hợp kim dễ chảy, ví dụ hợp kim có thành phần và tỷ lệ Bi:Pb:Sn:Cu = 4:2:1:1; chảy ở 71⁰C. Cách đun này có ưu điểm là không bốc khói và bắt lửa; tuy nhiên, các hợp kim

này là chất rắn ở nhiệt độ thường, phải nhó tháo bình và nhiệt kế trước khi để hợp kim hoá rắn. Các hợp kim này còn quá đắt, khó sử dụng rộng rãi.

Hiện nay, để đun nóng, còn có các loại bếp đun điện có áo (làm bằng vải đan bằng sợi thủy tinh có chứa dây điện trở Niken - Crôm), điều chỉnh nhiệt dễ dàng và chính xác, hình dạng và kích thước phù hợp với các loại bình cầu tròn đáy nên rất tiện lợi trong việc đun nóng các bình phản ứng.

4.2 Làm lạnh

Nhiều phản ứng hữu cơ xảy ra ở nhiệt độ thấp và nhiều quá trình thí nghiệm đòi hỏi ngưng hơi chất lỏng hữu cơ hoặc kết tinh sản phẩm do đó phải biết cách làm lạnh trong quá trình thực nghiệm:

- Muốn làm lạnh phản ứng, ta dùng nước đá vụn bao quanh thành bình, có thể duy trì nhiệt độ 0 - 5°C.

- Để có nhiệt độ dưới 0°C, thường dùng hỗn hợp nước đá - natri clorid theo tỷ lệ 3:1, có thể duy trì nhiệt độ -5°C tới -18°C. Có thể hạ nhiệt độ thấp hơn nữa, nếu dùng calci clorid kết tinh; ví dụ hỗn hợp nước đá vụn - CaCl₂.6H₂O (tỷ lệ 4:5) tạo ra nhiệt độ -40 đến -50°C.

- Khi cần tiến hành phản ứng ở nhiệt độ rất thấp thì ta dùng carbon dioxyd rắn (còn gọi là tuyết carbonic); thường được bán ở dạng các cục đựng trong các bình chứa cách nhiệt đặc biệt. Khi sử dụng tuyết carbonic phải đi găng hoặc bọc tay bằng vải dày tránh bị cồng do quá lạnh. Có thể thu được các cục tuyết carbonic có kích thước nhỏ, thích hợp bằng cách đập với chày gỗ hoặc polyethylen. Thêm cẩn thận từng cục nhỏ tuyết carbonic vào ethanol hoặc acetone trong bát nhựa đến khi khối tuyết này không còn bốc hơi mãnh liệt. Nhiệt độ đạt đến trong vùng từ -50°C đến -70°C tùy hiệu quả cách nhiệt xung quanh bát làm lạnh. Để giữ hỗn hợp làm lạnh một vài giờ hay cách đêm, hỗn hợp này phải được chế tạo trong bình Dewar.

- Khi dùng nitơ lỏng, có thể đạt được nhiệt độ < -100°C.

- Muốn làm lạnh để ngưng hơi chất lỏng hữu cơ trong quá trình phản ứng, hoặc cất chiết... ta dùng sinh hàn hồi lưu, khi ngưng hơi các chất lỏng có độ sôi trên 130°C thì không nên dùng ống sinh hàn chứa nước vì có thể xảy ra nứt vỡ ống do bị lạnh đột ngột; trường hợp này nên dùng sinh hàn không khí có thành mỏng, với đường kính không quá nhỏ. Chiều dài của ống phụ thuộc nhiệt độ sôi của chất lỏng và tốc độ cất.

4.3 Khuấy lắc

- Khi tiến hành các phản ứng giữa các chất không hoà tan vào nhau, hoặc phản ứng tạo thành kết tủa, hoặc muốn thêm các hợp phần từ phần tử nhỏ giọt vào bình phản ứng thì cần khuấy trộn hoặc lắc để tiếp xúc giữa các chất phản ứng.

- Nếu số lượng hoá chất sử dụng không nhiều, thời gian phản ứng ngắn và tiến hành phản ứng trong bình hở thì có thể dùng đũa thuỷ tinh khuấy tay hoặc thỉnh thoảng lắc bộ dụng cụ phản ứng.

- Nếu lượng hoá chất cần dùng nhiều, thời gian phản ứng dài và tiến hành phản ứng trong bình có đậy kín nên dùng máy khuấy cơ học, máy khuấy từ hoặc máy lắc.

4.4 Kết tinh

Sản phẩm thu được ngay sau phản ứng thường chưa tinh khiết và còn lẫn nguyên liệu ban đầu, tạp chất do phản ứng phụ, dung môi. Nếu sản phẩm là chất rắn, ta thường phân riêng và tinh chế nó bằng phương pháp kết tinh, bằng cách hoà tan sản phẩm thô trong một dung môi (hoặc hỗn hợp dung môi) nóng, để lạnh sẽ kết tinh lại. Làm như vậy một vài lần, ta sẽ thu được hợp chất rắn tinh khiết.

Trong quá trình kết tinh lại, các tạp chất được loại đi do tan được trong dung môi lạnh hoặc không tan trong dung môi nóng (trong trường hợp này, tạp chất được loại đi bằng cách lọc hỗn hợp nóng).

Trường hợp có tạp chất màu, thì dùng một lượng nhỏ than hoạt tính thêm vào hỗn hợp chất và dung môi, sau đó đun nóng và lọc nóng, khi đó than hoạt tính sẽ hấp phụ tạp chất màu.

Chọn dung môi kết tinh thích hợp sao cho chất kết tinh hoà tan ở nóng và khi để lạnh có thể kết tinh dễ dàng và nhiều nhất.

Độ tan của chất được biết trong tài liệu hoặc tự xác định bằng thực nghiệm. Có thể căn cứ thành phần cấu tạo của chất hoà tan mà có hướng chọn dung môi. Ví dụ: Các hợp chất phân cực như acid carboxylic thường được kết tinh từ nước. Khối lượng phân tử tăng thì độ tan trong nước giảm. Các dung môi không phân cực như benzen và ether sẽ hoà tan các chất hữu cơ không hoặc rất ít điện ly.

Thực nghiệm xác định độ tan của một chất như sau: trong một loạt ống nghiệm, cho vào mỗi ống một lượng xác định hoá chất (0,05 – 0,1g), thêm vào mỗi ống 1 – 2ml dung môi (nước, ethanol, benzen...), lắc kỹ, ghi độ tan. Nếu không thấy tan, thì đun sôi hỗn hợp trên ngọn lửa (trường hợp dung môi là nước) hoặc đun cách thuỷ (khi dùng dung môi là ethanol, benzen...) và ghi kết quả độ tan. Dung môi nào hoà tan chất ở nóng và để nguội, kết tinh lại dễ dàng sẽ được chọn làm dung môi kết tinh lại.

Đôi khi, không tìm được dung môi kết tinh lại khi chỉ dùng một dung môi thì khi đó có thể thay bằng hỗn hợp dung môi. Ví dụ: p-dibromobenzen tan trong ethanol nóng và lạnh và không hoà tan trong nước nóng và lạnh. Vì nước và ethanol hoà tan lẫn nhau với mọi tỷ lệ nên có thể dùng hỗn hợp ethanol - nước để hoà tan p-dibromobenzen ở nóng và kết tủa khi để lạnh. Cách làm như sau: hoà tan chất trong ethanol

nóng, sau đó thêm từng lượng nhỏ nước nóng đến khi hơi đục, lúc này ta có giới hạn độ tan trong hỗn hợp dung môi nóng. Khi đó thêm 1-2 giọt ethanol, hỗn hợp sẽ trong. Để lạnh sẽ xuất hiện kết tủa.

Làm lạnh từ từ và để kết tinh lại chậm sẽ thu được sản phẩm tinh khiết hơn. Tuy nhiên, để kết tinh nhanh, thường khuấy hỗn hợp lạnh, hoặc dùng đĩa thủy tinh cọ vào thành cốc hoặc cho vài tinh thể chất có sẵn vào hỗn hợp để “gieo mầm” kết tinh.

Các dung môi thường dùng để kết tinh lại là: nước, ethanol, methanol, cloroform, aceton, ether ethylic, benzen, dimethylformamid.

4.4.1 Cách kết tinh lại

Cho chất vào bình cầu với lượng nhỏ dung môi, lắp ống sinh hàn hồi lưu, đun tới sôi. Sau đó ngừng đun và thêm từng lượng nhỏ dung môi qua ống sinh hàn rồi lại đun tới sôi cho đến khi tan hết, lọc loại cặn không tan. Nếu chất kết tinh quá nhanh trên phễu thì lọc nóng và dùng thừa dung môi.

Làm nguội từ từ và để yên sẽ thu được kết tinh đẹp. Nếu gặp trường hợp kết tinh chậm, có thể thêm vài tinh thể có sẵn để làm mầm kết tinh hoặc dùng đĩa thủy tinh cọ vào thành cốc. Có thể để bình kết tinh vào tủ lạnh hay vào hỗn hợp làm lạnh để tăng hiệu suất kết tinh. Nếu khi hoà tan chất trong dung môi thấy có lẫn tạp chất nhựa hoặc màu thì cần tinh chế bằng than hoạt tính như đã nêu trên. Nên đựng dung dịch kết tinh trong cốc hay bát sứ, không dùng bình cầu vì khó lấy sản phẩm kết tinh.

4.4.2 Cách lấy tinh thể

Lọc hút lấy tinh thể trên phễu lọc Buchner, giấy lọc cắt vừa khít lòng phễu, che kín được tất cả các lỗ phễu, nhưng không chồm lên thành phễu. Sau khi lọc hết hỗn hợp, tinh thể gần khô, dùng hút chân không, làm ẩm chất rắn với một lượng nhỏ dung môi lạnh, để yên 1 phút, rồi lại lọc hút đến khô. Để lấy kiệt hoạt chất còn tan phần nào trong dịch lọc, có thể tiến hành bốc hơi dịch lọc, thu hồi hỗn hợp rắn không tinh khiết, phải kết tinh lại vài lần.

4.4.3 Sấy khô tinh thể

Sau khi đã lọc rửa lấy tinh thể ra khỏi phễu, thấm khô tinh thể bằng lớp giấy lọc khô nhiều lần. Cần phải sấy tinh thể bằng mảnh giấy lọc để tránh bụi bẩn rơi vào.

Tùy theo nhiệt độ nóng chảy của tinh thể và khả năng bay hơi của dung môi dùng để kết tinh và dung môi rửa mà ta có thể áp dụng những phương pháp sấy khô khác nhau:

- Các chất có độ chảy cao: có thể đem sấy trong tủ sấy.
- Các chất có độ chảy trung bình và dễ bị phân huỷ ở nhiệt độ cao, có thể đem sấy trong tủ sấy chân không.

- Các chất có độ chảy thấp, tốt nhất là đặt trên mặt kính đồng hồ, rồi đặt trong bình hút ẩm có chứa các chất hấp thụ dung môi thích hợp. Ví dụ: hơi nước được hấp thụ bằng calci clorid khan, acid sulfuric đặc, anhydrid phosphoric hoặc silicagel; methanol và ethanol được hấp thụ bằng calci clorid và silicagel; các hơi ether, cloroform, carbon tetrachlorid, benzen, toluen, ether dầu hoả và các dung môi tương tự được hấp thụ bằng các mảnh parafin mới cắt cùng một đĩa chứa chất hút ẩm. Nếu hợp chất bị ẩm với acid acetic băng (ví dụ: kết tinh lại một vài dẫn chất 2, 4-dinitrophenylhydrazon...) hoặc chất bị hút ẩm với acid clohydric đặc (ví dụ khi kết tinh lại các amin hydroclorid...) thì nên dùng silicagel hoặc acid sulfuric đặc và NaOH viên đựng trong bình đựng riêng như vậy sẽ hấp thụ được hơi nước và các hơi acid.

Sấy khô trong bình hút ẩm sẽ nhanh hơn nếu có chân không. Chú ý rằng chân không cần được tạo ra từ từ và không quá 20mm Hg trừ khi xung quanh bình hút ẩm được bọc bằng một lồng lưới thép lỗ nhỏ để tránh tai nạn nếu bị vỡ bình.

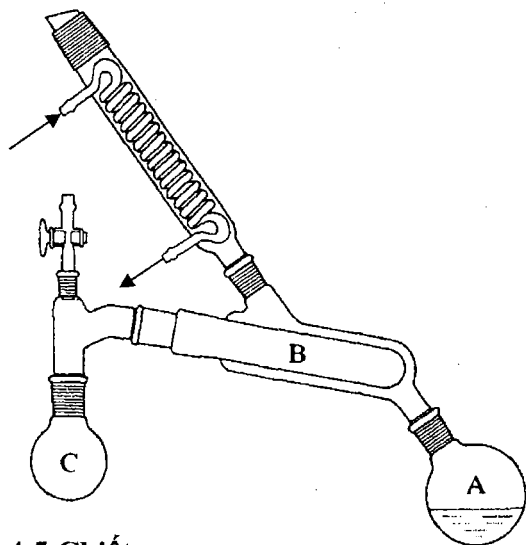
Chú ý khi dùng H_2SO_4 đặc làm chất hút ẩm: vì H_2SO_4 đặc tuy hút nước tốt nhưng dễ sóng sánh, dễ đổ rót vào hoá chất. Acid sulfuric bay hơi một ít ở áp suất 1mm Hg, nên không dùng trong bình hút ẩm chân không. Acid sulfuric dùng một thời gian ngắn, cần thử lại khả năng hút nước bằng cách hoà tan 1,8 bari sulfat trong 100ml H_2SO_4 đặc đang dùng, nếu thấy tủa của bari sulfat thì phải thay acid mới.

Nhiều trường hợp, nước hoặc các dung môi khác bị giữ chặt vào chất kết tinh đến mức không thể loại đi hoàn toàn trong bình hút ẩm nhiệt độ phòng. Khi đó cần phải sấy khô chất trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ cao hơn. Hiện nay có nhiều loại tủ sấy chân không, điều chỉnh được nhiệt độ chính xác và tiện lợi, có thể dùng để sấy lượng chất hàng trăm gam. Nếu lượng chất kết tinh nhỏ và không có tủ sấy chân không tốt thì có thể dùng bộ dụng cụ sấy dưới áp lực giảm (pistolet) minh hoạ trong hình 2.

Bình A chứa dung môi làm nóng, chọn dung môi tùy theo nhiệt độ đòi hỏi. Ví dụ: Cloroform ($t_s^0 = 61^0C$), benzen ($t_s^0 = 80^0C$), trichloroethylen ($t_s^0 = 86^0C$)..., ống B đựng chất cần sấy khô, bình C đựng chất làm khô (tùy theo loại dung môi cần làm khô mà chọn chất làm khô thích hợp ví dụ dùng P_2O_5 để hút nước; dùng KOH để loại hơi acid, dùng parafin để loại dung môi hữu cơ), bình C được nối với bơm chân không.

Cách tiến hành: sau khi lắp dụng cụ, cho bơm chân không chạy, đun nóng bình A, hơi dung môi bốc lên bao quanh ống B, làm nóng và sấy chất bên trong ống B dung môi cần làm khô bốc hơi được giữ ở bình C, dung môi làm nóng sau đó được ngưng bởi sinh hàn D và quay trở lại bình A. Quá trình này diễn ra liên tục. Có thể tiến hành sấy khô 1-2 giờ cho đến khi hoá chất đạt khối lượng không đổi.

**Hình 2. Bộ dụng cụ sấy dưới áp lực giảm
“Drying - pistol”**



- A. Bình chứa dung môi làm nóng
- B. Ống đựng chất cần sấy khô
- C. Bình đựng chất làm khô
- D. Bình chứa chất làm khô

4.5 Chiết

Trong nhiều trường hợp cần tách một chất hữu cơ (lỏng, rắn) ra khỏi dung dịch nước của nó. Ngoài phương pháp cất ta thường dùng cách chiết. Quá trình chiết được thực hiện bằng cách lắc hỗn hợp với một dung môi không trộn lẫn. Nếu chọn được dung môi thích hợp thì đa số chất hữu cơ sẽ chuyển từ nước vào dung môi hữu cơ không trộn lẫn với nước.

4.5.1 Dung môi dùng để chiết

Dung môi dùng để chiết được coi là tốt, nếu có các tính chất sau đây:

- Ít tan hoặc không tan trong nước.
- Hoà tan dễ dàng chất hữu cơ cần chiết.
- Dễ bay hơi, dễ tách khỏi sản phẩm vừa chiết ra được.
- Không phản ứng với nước và chất cần thiết.

Dung môi thường dùng nhất để chiết là ether ethylic vì đáp ứng được các tính chất nêu trên, tuy nhiên ether có nhược điểm là dễ gây cháy, nổ nên phải rất thận trọng khi sử dụng. Ngoài ra, ta còn hay dùng các dung môi khác như ete dầu hoả, hỗn hợp pentan - hexan, dicloromethan, cloroform, tetraclorocarbon, ethanol, 1-butanol, benzen

Trong quá trình chiết, chất tan sẽ phân bố trong nước và dung môi. Lượng chất tan trong mỗi dung môi phụ thuộc độ tan của nó trong từng dung môi và thể tích của dung môi. Ở mỗi nhiệt độ, tỷ lệ nồng độ chất tan trong hai lớp dung môi không trộn lẫn nhau A và B là một hằng số K, còn gọi là hằng số phân bố.

Ta có:

$$\frac{C_A}{C_B} = K$$

C_A : là nồng độ chất tan tính theo gam trong 1ml dung môi hữu cơ.

C_B : là nồng độ chất tan tính theo gam trong 1ml nước.

Ví dụ nếu $K = 4$, nghĩa là hoạt chất nào đó tan trong dung môi A nhiều gấp 4 lần dung môi B. Sau đây là một ví dụ về cách tính lượng chất được chiết ra: có 20g hoạt chất hoà tan trong 100ml nước nếu dùng 35ml ether ethylic để chiết thì được bao nhiêu gam hoạt chất (biết $K = 4$).

- Nếu dùng một lần cả 35ml ether thì sẽ chiết được:

$$\frac{X / 35}{(20 - X) / 100} = 4 \rightarrow X = 11,7g$$

- Nếu chiết làm hai lần (lần 1 dùng 20ml ether, lần hai dùng 15ml ether thì ta tính như sau:

$$\text{Lần 1: } \frac{X / 20}{(20 - X) / 100} = 4 \rightarrow X = 8,9g$$

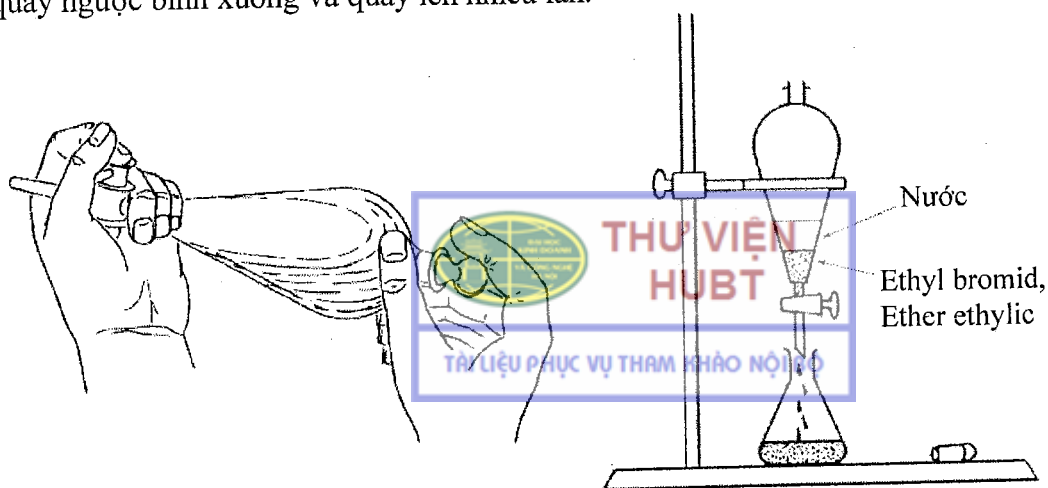
Hoạt chất còn lại trong dung dịch nước sau lần chiết 1 là $20,0 - 8,9 = 11,1g$. Do đó lần 2 sẽ chiết được:

$$\frac{X / 15}{(11,1 - X) / 100} = 4 \rightarrow X = 4,2g$$

Cả hai lần chiết như trên ta thu được: $8,9 + 4,2 = 13,1g$. Như vậy, cùng một lượng dung môi, nếu chia nhỏ lượng dung môi để chiết nhiều lần, ta sẽ chiết được lượng hoạt chất nhiều hơn so với khi chiết một lần với toàn lượng dung môi.

4.5.2 Kỹ thuật chiết

Chọn bình gạn có dung tích thích hợp (ít nhất là bằng 4/3 thể tích hỗn hợp). Nút và khoá bình gạn cần được bôi một lượt vaselin mỏng cho trơn và kín, khoá thuỷ tinh phải được buộc chặt vào bình gạn. Đổ hỗn hợp dung dịch và dung môi chiết vào bình gạn. Ngón cái và ngón giữa bàn tay phải giữ cổ bình, ngón trỏ phải đặt giữ nút bình, ba ngón tay trái giữ khoá bình (hình 3, trang 20). Hỗn hợp được lắc nhẹ nhàng bằng cách quay ngược bình xuống và quay lên nhiều lần.



Hình 3. Mô tả cách sử dụng bình gạn

Trong quá trình chiết, hỗn hợp có thể bị nóng lên, làm tăng bốc hơi các dung môi có độ sôi, thấp đặc biệt là ether làm tăng áp suất trong bình. Lúc đó, cần quay ngược bình gạt và khéo léo, nhẹ nhàng mở khoá thuỷ tinh cho khí thoát ra. Sau đó đóng khoá lại và quay bình lên, để yên tới khi hai lớp phân riêng rõ ràng. Mở nút để chất lỏng có thể chảy xuống, rồi mở khoá lấy từng lớp chất lỏng.

Đôi khi hai lớp dung dịch không phân riêng rõ rệt mà lại tạo thành một dạng nhũ dịch. Có thể phá dạng nhũ dịch đó bằng cách cho thêm natri clorid là chất điện giải mạnh sẽ phá được các tiểu phân keo. Mặt khác, muối thêm vào, hoà tan trong lớp nước sẽ đẩy chất hữu cơ chuyển sang lớp dung môi. Có thể phá dạng nhũ dịch bằng cách thêm vài giọt acid hoặc base loãng hoặc vài giọt ethanol. Đôi khi còn thấy ở bề mặt phân cách một chất rắn, có bọt, thành phần không rõ. Khi đó cần lọc hỗn hợp qua bông hút. Cần chú ý khi tách riêng lớp dung dịch là xác định chất lỏng nào là lớp dung dịch hữu cơ. Dung môi có tỷ trọng thấp ($d < 1$) như ether nằm ở trên; dung môi có tỷ trọng lớn hơn nước ($d > 1$), như CCl_4 , sẽ nằm ở dưới lớp nước. Cũng có khi hoạt chất tan vào dung môi làm thay đổi khối lượng riêng của lớp này, khiến lớp hữu cơ mà ta cho là lớp trên lại chìm xuống đáy bình ở lớp dưới. Một khi có nghi ngờ, lấy 1-2ml của lớp dung dịch mà ta cho là lớp nước và thêm vào giọt nước và lắc. Nếu dung dịch hoà tan đồng nhất thì đó là lớp nước, nếu không thì đó là lớp hữu cơ.

Khi cần chiết tách các thành phần trong hỗn hợp có chứa chất hữu cơ trung tính cùng với các hợp chất base hoặc acid thì ta dùng acid vô cơ loãng hoặc kiềm loãng để chuyển các base và acid hữu cơ thành muối tan trong nước. Sau đó dùng dung môi hữu cơ chiết chất hữu cơ trung tính ra, trung hoà lớp nước để giải phóng các base hoặc acid hữu cơ trở lại dạng ban đầu rồi chiết tiếp.

4.6 Làm khan chất lỏng

Trong thực nghiệm hoá hữu cơ, ta thường phải dùng các nguyên liệu phản ứng là các chất hữu cơ lỏng hoặc dung môi phản ứng (alcol, ether..) khan nước.

Nếu sản phẩm của phản ứng là chất lỏng, thường sau khi tách sản phẩm thô khỏi hỗn hợp phản ứng, ta phải làm khan hỗn hợp đó rồi mới cất phân đoạn để thu được chất lỏng hữu cơ tinh khiết.

4.6.1 Các chất làm khan thường dùng để làm khan chất lỏng

- Muốn làm khan các chất lỏng hay hữu cơ, người ta thường dùng các tác nhân hút nước vô cơ. Các tác nhân này phải thoả mãn một số yêu cầu:

- + Không có tác dụng hoá học với các chất hữu cơ cần làm khan.
- + Không có tác dụng xúc tác, thúc đẩy quá trình oxy hoá, trùng hợp hay ngưng tụ giữa các phân tử của chất hữu cơ cần làm khan.

- + Không tan trong chất lỏng hữu cơ, có tác dụng hút nước rõ rệt
- + Dễ kiềm và rẻ tiền.

Bảng 1. Những chất làm khan thường dùng và phạm vi ứng dụng của chúng

<i>Chất làm khan</i>	<i>Dùng làm khan các hợp chất</i>	<i>Không dùng làm khan các hợp chất</i>
1	2	3
CaCl ₂ khan: Sử dụng rộng rãi, khả năng làm khan cao, giá thành rẻ. Tác dụng chậm	Hydrocarbon, dẫn chất halogen, ether	Alcol, phenol, amin, amid, aminoacid, ceton, aldehyd, ester
MgSO ₄ : Trung tính, tác dụng nhanh. Sử dụng được cho đa số chất	Như CaCl ₂ và với các chất mà CaCl ₂ không dùng được	
Na ₂ SO ₄ khan: Trung tính, khả năng hút nước cao. Tác dụng chậm và không hoàn toàn. Sử dụng được cho đa số chất	-nt-	Benzen, toluen
K ₂ CO ₃ khan: Khả năng, hiệu quả làm khan trung bình.	Nitril, ceton, este, alcol, các amin không làm khan được bằng NaOH và KOH	Acid, phenol
NaOH và KOH: Áp dụng hạn chế vì phản ứng với nhiều chất hữu cơ khi có mặt nước và dung môi như CHCl ₃	Amin, base hữu cơ khác	Acid, phenol, ester, amid
CaO	Alcol thấp	Acid, ester
P ₂ O ₅ : Tác dụng nhanh, hiệu quả, nhưng giá thành đắt. Chỉ dùng khi đòi hỏi rất khan, trước khi dùng nên làm khan sơ bộ bằng MgSO ₄ khan...	Hydrocarbon, ether, aryl halogenid và alkyl halogenid, nitril	Alcol, acid, amin, este, ceton
Na kim loại	Hydrocarbon, ether, cyclan (nên làm khan sơ bộ bằng CaCl ₂ , MgSO ₄ khan)	Dẫn chất halogen, alcol, acid, este, aldehyd, ceton, một số amin

Bảng 2. Các chất làm khan được sử dụng đối với từng loại chất hữu cơ

Hợp chất hữu cơ	Chất làm khan
Hydrocarbon, ether	CaCl ₂ khan, MgSO ₄ khan, Na ₂ SO ₄ khan, P ₂ O ₅ , Na
Dẫn chất halogen	CaCl ₂ khan, MgSO ₄ khan, Na ₂ SO ₄ khan, P ₂ O ₅
Alcol	K ₂ CO ₃ khan, Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , CuSO ₄ khan, CaO
Aldehyd, ceton, este	K ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ (khan)

Acid hữu cơ, phenol	Na_2SO_4 , MgSO_4 (khan)
Amin	NaOH và KOH rắn, CaO , K_2CO_3
Hợp chất nitro	CaCl_2 , Na_2SO_4

4.6.2 Tiến hành làm khan chất lỏng hữu cơ

Trước hết hãy thăm dò với một lượng nhỏ, để tránh hao hụt chất hữu cơ do tác dụng hấp thụ của chất vô cơ làm khan dùng thừa. Lắc kỹ, gạn hay hút lớp chất lỏng mới tách ra, quan sát chất làm khan đã bão hoà nước (có thể ở trạng thái chảy rữa ra), nếu thấy toàn bộ lượng chất làm khan sử dụng đều đã bão hoà nước thì chúng tỏ lượng đó chưa quá thừa, cần thêm chất làm khan. Dùng tiếp vài lần với lượng nhỏ chất làm khan tới khi không thấy chảy rữa ra, tức là đã quá thừa. Lọc hay gạn bỏ chất làm khan. Cát chất lỏng hữu cơ đã được làm khan.

4.6.3 Cách làm khan ether ethylic

Cắt nhỏ 4g Na kim loại thành sợi và cho vào 100ml ether được đựng trong chai (hoặc bình nón) dung tích 250ml. Để tiếp xúc 24 giờ, thỉnh thoảng lắc, sẽ thấy có bọt khí hydro bốc lên. Đổ cả ether lẫn natri vào bình cầu dung tích 250ml, rồi lấp bộ cát. Tiến hành cất cách thuỷ, hứng ether vào lọ sạch, khô, ngâm trong bát sứ chứa hỗn hợp nước - nước đá để làm lạnh. Cho vài sợi natri kim loại vào lọ ether mới cất được. Chú ý rằng, nên cất ether vào trong tủ hút, làm sôi ether bằng nước nóng 50-60°C. Trong quá trình cất ether tuyệt đối không để có ngọn lửa trong phòng thí nghiệm.

4.6.4 Cách làm khan alcol ethylic

Alcol ethylic hợp với nước thành một hỗn hợp đẳng phí ở 78,15°C và chứa 4,43% nước. Ta không thể loại nước bằng cách cất mà phải dùng chất hút nước.

Tiến hành: cho 1kg alcol 95% vào bình cầu tròn đáy dung tích 2 lít, thêm vôi cục (có thể dùng CuSO_4 khan) sao cho vôi cục không nhô ra khỏi mặt alcol, lắp ống sinh hàn hồi lưu, trên miệng có lắp ống CaCl_2 khan (để ngăn hơi nước từ không khí vào hỗn hợp). Đun cách thuỷ sôi nhẹ 1 giờ rồi để tiếp xúc 2-3 ngày, sau đó đun sôi lại 1 giờ và cất cách thuỷ. Hứng dịch cất vào một bình cầu có nút kín, thông với không khí bên ngoài bằng một ống CaCl_2 khan. Alcol thu được có độ cồn khoảng 99,5%. Cứ một lít alcol 99,5% thêm 7g natri kim loại cắt nhỏ và 27,5g diethylphtalat. Lắp ống sinh hàn hồi lưu trên miệng có lắp ống CaCl_2 khan, đun sôi cách thuỷ nhẹ 1 giờ rồi cất cách thuỷ, hứng alcol vào bình cầu có nút kín nhưng thông với không khí bên ngoài bằng một ống CaCl_2 khan. Làm như vậy, ta sẽ thu được alcol ethylic 99,95% (thực tế không thu được alcol 100%).

4.7 Cất

Cất là một quá trình, trong đó các chất lỏng trong một hỗn hợp được chuyển thành trạng thái hơi bằng cách đun nóng đến sôi và ngưng tụ tạo thành trong ống sinh hàn để thu được dịch cất.

Mục đích của các phương pháp cất là tách các hỗn hợp lỏng thành các hợp phần có độ sôi khác nhau. Cất còn là cách để tinh chế chất lỏng khỏi các tạp chất không bay hơi. Ở nhiệt độ sôi, áp suất hơi của chất lỏng đang sôi bằng áp suất bên ngoài. Do đó, đối với hợp chất hữu cơ không bị phân huỷ ở nhiệt độ sôi, có thể tiến hành cất đơn ở áp suất thường (760mm Hg). Đối với các chất bị phân huỷ ở nhiệt độ sôi ở áp suất khí quyển, cần áp dụng phương pháp cất ở áp lực giảm hay cất kéo hơi nước. Vì nhiệt độ sôi phụ thuộc vào áp suất, nên khi ghi nhiệt độ sôi, luôn phải ghi bên cạnh áp suất mà ở đó nhiệt độ sôi này ghi được. Ví dụ:

Dimethylformamid có $t_s^0 = 153^{\circ}\text{C}$ (760mmHg) và $t_s^0 = 76^{\circ}\text{C}$ (39mmHg).

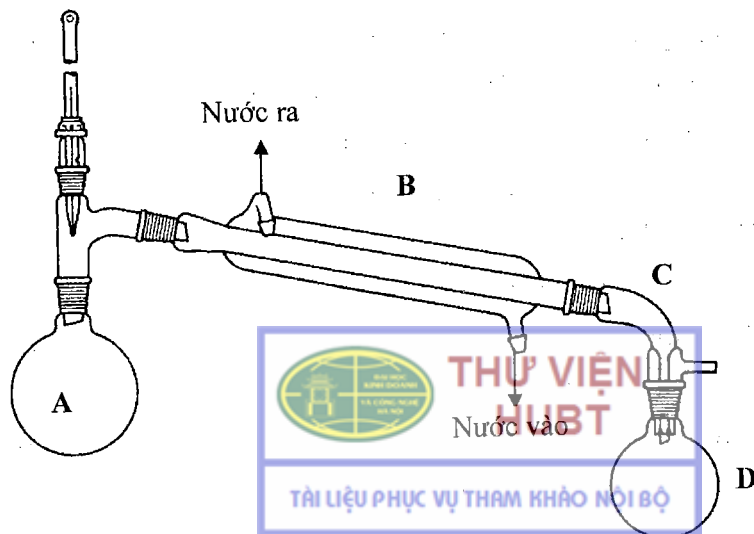
Khi không ghi áp suất bên cạnh thì được hiểu rằng đó là nhiệt độ sôi ở áp suất khí quyển.

4.7.1 Cất đơn ở áp suất khí quyển

4.7.1.1 Ứng dụng: Phương pháp này được áp dụng để:

- Tách chất lỏng khỏi các chất rắn và chất không bay hơi hoà tan trong đó.
- Tách hỗn hợp các chất lỏng mà độ sôi của chúng cách nhau hơn 80°C . Ví dụ: cất loại ether khỏi dung dịch phenol trong ether vì nhiệt độ sôi của ether là $34,5^{\circ}\text{C}$ còn nhiệt độ sôi của phenol là 183°C .

4.7.1.2 Kỹ thuật tiến hành: Bộ dụng cụ cất đơn được minh hoạ ở hình 4.



Hình 4. Bộ cất đơn ở áp suất khí quyển

A. Bình chứa hỗn hợp cất

B. Sinh hàn

C. Ống sừng bò

D. Bình hứng

Một số yêu cầu, chú ý khi chuẩn bị dụng cụ và quá trình tiến hành cất như sau:

- Khi lắp bộ dụng cụ phải chọn bình Wurtz hoặc bình cầu tròn đáy, lắp cổ nối claisen có kích thước thích hợp.

- Rót chất lỏng vào bình cất với số lượng không nhiều hơn 2/3 thể tích bình.

- Lắp nhiệt kế vào bình sao cho bầu thủy ngân phải ngang hoặc thấp hơn 0,5cm so với điểm thấp nhất của đoạn nhánh ở cổ bình.

- Dùng ống sinh hàn Liebig để làm lạnh bằng dòng nước. Nếu nhiệt độ sôi của chất lỏng $>150^{\circ}\text{C}$ thì thay sinh hàn làm lạnh bằng nước bằng ống sinh hàn không khí.

- Trước khi cất, thêm vào bình cất vài viên đá bọt để làm cho hỗn hợp sôi đều. Lúc bắt đầu cất, nếu quên cho đá bọt thì chỉ được thêm đá bọt khi chất lỏng được làm nguội vì nếu thêm đá bọt vào lúc đang sôi sẽ gây ra sự sôi mãnh liệt, làm trào chất lỏng ra khỏi bình và có thể gây cháy.

- Đun nóng bình cất bằng lưới amiăng, hoặc thích hợp hơn là sử dụng bát đun cách dầu. Chú ý dùng một nhiệt kế thứ hai để kiểm tra nhiệt độ bát đun, giúp điều chỉnh nguồn nhiệt sao cho chất lỏng trong bình cất sôi đều và chậm, để thu được dịch cất với tốc độ 1-2 giọt trong 1 giây.

- Lúc đầu sẽ thấy nhiệt độ của hơi bốc lên tăng nhanh, sau đó chậm dần, cuối cùng giữ gần như hằng định. Khi đó hứng dịch cất vào một bình hứng sạch đã được cân bì trước.

- Nên kết thúc cất vào lúc nhiệt độ sôi vượt quá $2-3^{\circ}\text{C}$ so với độ sôi của phần chính đang hứng.

- Sau đó nếu dịch cất tiếp tục sang ở nhiệt độ cao hơn thì thu tiếp phần này để có thể xem xét sau này.

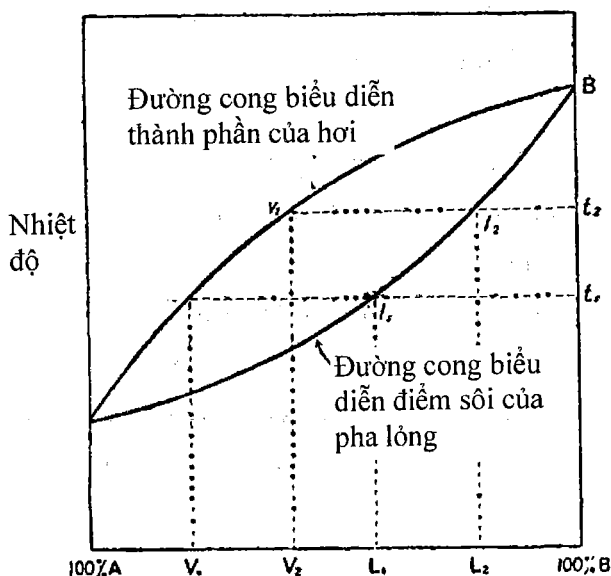
4.7. 2 Cất phân đoạn

4.7. 2. 1 Cơ sở lý thuyết

Phương pháp này được sử dụng để tách một hỗn hợp các chất lỏng có nhiệt độ sôi gần nhau (chênh lệch ít hơn 80°C) và hoà tan hoàn toàn vào nhau thành các hợp phần tinh khiết. Với các hỗn hợp lỏng loại này, việc phân chia bằng cất đơn không thành công.

Khi một hỗn hợp 2 chất lỏng A và B thuộc loại này sôi thì trong thành phần hơi bay ra không chỉ có một chất mà có hơi của chất A và chất B. Do đó áp suất hơi và nhiệt độ sôi của hỗn hợp không cố định mà phụ thuộc thành phần của hỗn hợp.

Nếu tiến hành cất đơn thì phần đầu tiên của dịch cất sẽ chứa nhiều hợp phần dễ bay hơi. Lặp lại quá trình cất đơn nhiều lần để làm giàu cấu tử dễ bay hơi thì có thể tách được các hợp phần. Tuy nhiên làm như vậy sẽ mất nhiều thời gian, hiệu quả thấp. Có thể thực hiện quá trình này trong cột cất phân đoạn.



Hình 5. Biểu đồ “nhiệt độ sôi - thành phần hỗn hợp”

- Cột phân đoạn thường dùng trong phòng thí nghiệm là cột Vigreux (Vigro). Cột có nhiều núm lõm, chứa không khí để làm lạnh, nhờ nó mà tạo ra được quá trình ngưng tụ từng thành phần và nhiều lần.

- Trong cột phân đoạn nhiều quá trình cất xảy ra đồng thời: cấu tử có độ sôi cao hơn thường xuyên ngưng tụ và khi quay trở lại bình hứng thì tiếp xúc với hơi nóng đi lên, sự trao đổi nhiệt xảy ra, do đó hơi được làm giàu cấu tử dễ bay hơi; cứ như vậy các cấu tử dễ bay hơi hơn sẽ chuyển dịch lên đỉnh cột và đi vào sinh hàn.

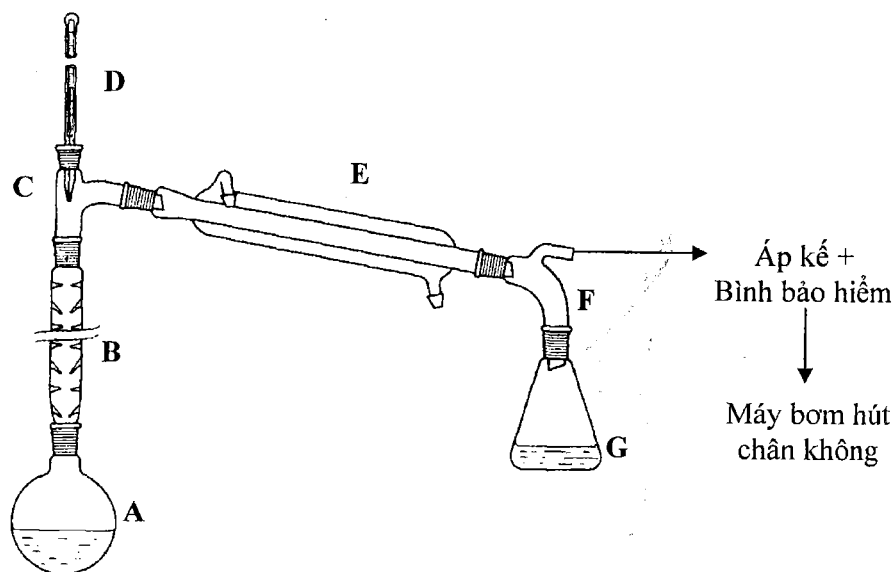
- Muốn thu được sản phẩm tốt thì tốc độ cất phân đoạn phải chậm và cột Vigreux càng cao càng tốt. Để giảm sự mất nhiệt, thường bao quanh cột bằng các vật liệu cách nhiệt (dùng giấy nhôm, dây amian).

- Loại hỗn hợp chất lỏng trộn lẫn hoàn toàn mà đường cong “nhiệt độ sôi - thành phần” không có cực đại cực tiểu (Hình 5) thì có thể tiến hành cất phân đoạn để tách riêng từng hợp phần tinh khiết.

Ngoài ra, còn có một số hỗn hợp có cực đại hoặc cực tiểu trên các đường biểu diễn trên, nghĩa là hỗn hợp có độ sôi hằng định gọi là các hỗn hợp đẳng phí, thì không phân chia được bằng cất phân đoạn vì rằng hơi tạo thành ở những điểm đó cùng thành phần như chất lỏng.

Nội dung cụ thể hơn về các hỗn hợp đẳng phí và cách phân riêng chúng sẽ được trình bày ở phần sau.

4.7. 2. 2 Kỹ thuật tiến hành cất phân đoạn ở áp suất khí quyển



Hình 6. Bộ dụng cụ cất phân đoạn ở áp suất khí quyển

- A: Bình cầu B: Cột Vigreux C: Cổ nối
 D: Nhiệt kế E: Sinh hàn F: Sừng bò G: Bình hứng

Cho hỗn hợp lỏng cần phân chia vào bình cầu (Thể tích chất lỏng < 2/3 thể tích bình), thêm vào vài viên đá bọt. Đun nóng bình cầu trên bát đun sao cho sôi đều, chậm và dịch cất chảy sang bình hứng với tốc độ 1-2 giọt/giây. Nếu sôi quá nhanh, hơi bốc vào sinh hàn mà không kịp đi tới cân bằng với dịch ngưng ngược chiều nó, và vì thế không tách riêng được hỗn hợp.

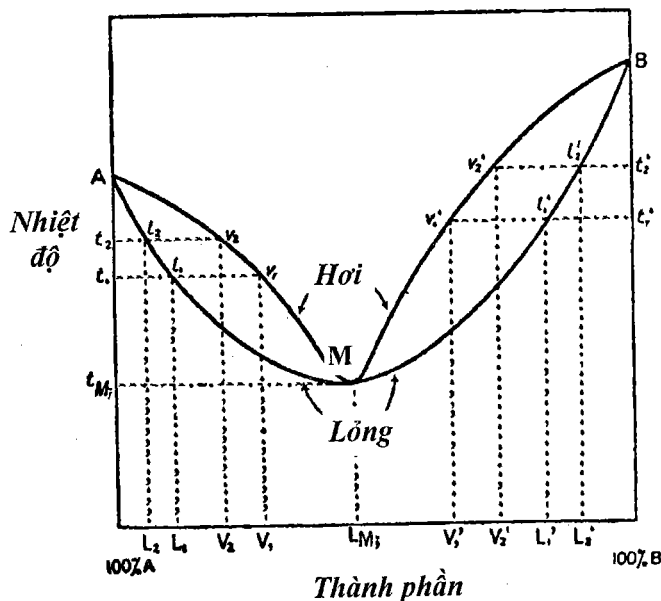
Lúc bắt đầu cất, nhiệt độ tăng chậm đến một giá trị hằng định nào đó. Dịch cất thu được cho đến nhiệt độ này là phần đầu. Thay bình hứng, thu lấy phần chính đầu tiên có nhiệt độ sôi gần hằng định (hợp phần trên của hỗn hợp). Khi nhiệt độ hơi lại tăng lên, thu lấy phần trung gian. Sau đó khi nhiệt độ hơi trở nên hằng định, thì thu lấy phần chính thứ hai (hợp phần thứ hai của hỗn hợp).

Nếu hỗn hợp chứa nhiều hơn 2 hợp phần, thì quá trình này lặp lại với số lần bằng số hợp phần trong hỗn hợp.

4.7.2.1 Hỗn hợp đẳng phí và phương pháp phân riêng hỗn hợp đẳng phí

Hỗn hợp đẳng phí: là hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều chất hữu cơ hoà tan hoàn toàn vào nhau ở thành phần nhất định, có điểm sôi chung, hằng định. Đa số các hỗn hợp đó có độ sôi thấp hơn độ sôi mỗi cấu tử. Cũng có những hỗn hợp đẳng phí có độ sôi cao hơn độ sôi mỗi hợp phần, nhưng rất hiếm.

Những hỗn hợp đẳng phí có độ sôi thấp hơn độ sôi cấu tử đều có đường cong “nhiệt độ sôi - thành phần” dạng như hình 7.



Hình 7. Biểu đồ “nhiệt độ sôi - thành phần”

Trên đường cong này, ở điểm M, áp suất hơi của hỗn hợp có thành phần xác định X sẽ đạt cực đại, đó là lúc mà nhiệt độ sôi của hỗn hợp đạt cực tiểu, chất lỏng và hơi có thành phần giống nhau, nghĩa là hỗn hợp và thành phần xác định đó sẽ được cất ra đến hết ở nhiệt độ xác định. Hỗn hợp thu được là hỗn hợp đẳng phí. Nếu ta cất phân đoạn một hỗn hợp có thành phần A nhiều hơn thì đầu tiên ta thu được hỗn hợp đẳng phí, sau đó là chất A nguyên chất.

Bảng 3. Một số hỗn hợp đẳng phí thường gặp

Hỗn hợp		Độ sôi từng cấu tử (°C)		Độ sôi hỗn hợp đẳng phí (°C)	% Khối lượng từng cấu tử	
Chất A	Chất B	A	B		A	B
Alcol ethylic	Nước	78,3	100,0	78,15	97,57	4,43
Alcol ethylic	Benzen	78,3	80,2	68,24	32,37	67,63
Alcol ethylic	Cloroform	78,3	61,2	59,4	7,0	93,0
Alcol ethylic	Ethyl acetat	78,3	77,2	71,8	31,0	69,0
Alcol isopropylic	Nước	82,3	100,0	80,4	87,4	12,6
Acid formic	Nước	100,8	100,0	107,3	22,6	77,4

Phương pháp phân riêng hỗn hợp đẳng phí

Có thể nêu 3 phương pháp sau đây:

- Thay đổi áp suất khi cất. Ví dụ: ở 760mm Hg, hỗn hợp đẳng phí alcol ethylic – nước chứa 95,57% alcol; ở 100mmHg chứa 99,8% alcol; ở 75mmHg thì không tạo thành hỗn hợp đẳng phí. Do đó, khi cất ở áp suất thấp, ta sẽ thu được alcol tinh khiết.

- Thêm một cấu tử thứ ba để tạo một hỗn hợp đẳng phí ba cấu tử có nhiệt độ sôi thấp hơn.

Ví dụ: thêm benzen vào hỗn hợp đẳng phí alcol ethylic nước. Đem cất phân đoạn, trước hết ở nhiệt độ 64,9⁰C thu được hỗn hợp đẳng phí alcol – benzen – nước, cuối cùng ở 78⁰C, thu được alcol tinh khiết.

- Tách riêng một cấu tử bằng phương pháp hoá học hoặc hấp thụ chọn lọc hay làm lạnh.

Ví dụ: Tách benzen khỏi hỗn hợp đẳng phí benzen - cyclohexan bằng phản ứng sulfon hoá.

4.7.3 Cất áp lực giảm

4.7.3.1 Phương pháp cất áp lực giảm

Một số chất hữu cơ bị phân huỷ ở nhiệt độ sôi của chúng ở áp suất khí quyển. Một số chất khác có nhiệt độ sôi quá cao, khó cất.

Đối với những chất đó, khi cất phân riêng phải cất ở áp suất giảm (còn gọi là cất chân không) vì khi đó nhiệt độ sôi của hỗn hợp lỏng sẽ giảm nhiều làm cho chất không bị phân huỷ và quá trình cất xảy ra dễ dàng, nhanh chóng.

- Khi biết nhiệt độ sôi của chất lỏng ở áp suất khí quyển, có thể tìm trị số gần đúng của nhiệt độ sôi ở áp suất giảm bằng cách sử dụng 2 qui tắc thực nghiệm định hướng sau đây:

+ Ở 20mmHg, nhiệt độ sôi của đa số chất giảm đi khoảng 100-120⁰C. Ví dụ: Ethyl acetoacetat có $t_s^0 = 180,8^0\text{C}$ (ở 760mmHg) và $t_s^0 = 81,1^0\text{C}$ (ở 20mmHg)v.v...

+ Khi áp suất bên ngoài giảm đi một nửa, thì nhiệt độ sôi sẽ giảm khoảng 15⁰C. Ví dụ một chất có $t_s^0 = 200^0\text{C}$ (ở 760mmHg) thì áp suất 380mmHg, $t_s^0 = 185^0\text{C}$ và ở 190mmHg, $t_s^0 = 170^0\text{C}$. Hoặc có thể tra các toán đồ trình bày nhiệt độ sôi của các chất ở áp suất khác nhau.

- Muốn tạo áp suất thấp để cất chân không, người ta thường dùng vòi hút chân không bằng dòng nước chảy xiết qua ống hẹp (áp lực thủy tĩnh hoặc tốt hơn, dùng bơm nén nước) khi đó có thể tạo áp suất 15-25mmHg. Bơm dầu tạo áp suất 1- 0,1mmHg. Có thể tạo ra áp suất thấp hơn với bơm thủy ngân.

4.7.3.2 Những điều cần chú ý khi cất áp lực giảm

- Các bộ phận của bộ cất như bình cầu, sinh hàn, bình hứng đều phải là loại thủy tinh tốt, có cổ mài, không có chỗ nứt rạn. Các bộ phận như bình hứng, bình bảo

hiêm, áp kế được nối với nhau và nối với bơm hút chân không bằng cao su chân không dây.

- Cần lắp một ống mao quản, đầu trên của nó thông với không khí, đầu dưới cách đáy bình vài mm. Khi tạo chân không, từ đầu mao quản trong chất lỏng có đi ra bọt không khí nhỏ li ti, như vậy đảm bảo sôi đều, loại bỏ sự chập sôi hay quá sôi.

- Thường dùng sừng bò Anschutz - Thiele (Hình 8) hoặc dùng sừng bò có 3 hoặc 4 nhánh lắp với 3,4 bình hứng (Hình 9) cho phép thay đổi bình hứng mà vẫn giữ chân không trong dụng cụ và không phải dùng cát.

- Giữa hệ dụng cụ và hệ bơm hút phải có bình trung gian ngăn chất bay hơi vào bơm làm hỏng bơm hoặc sự cố nước hút vào bình hứng.

- Nhiệt độ bát đun cao hơn khoảng $20-30^{\circ}\text{C}$ so với nhiệt độ cất.

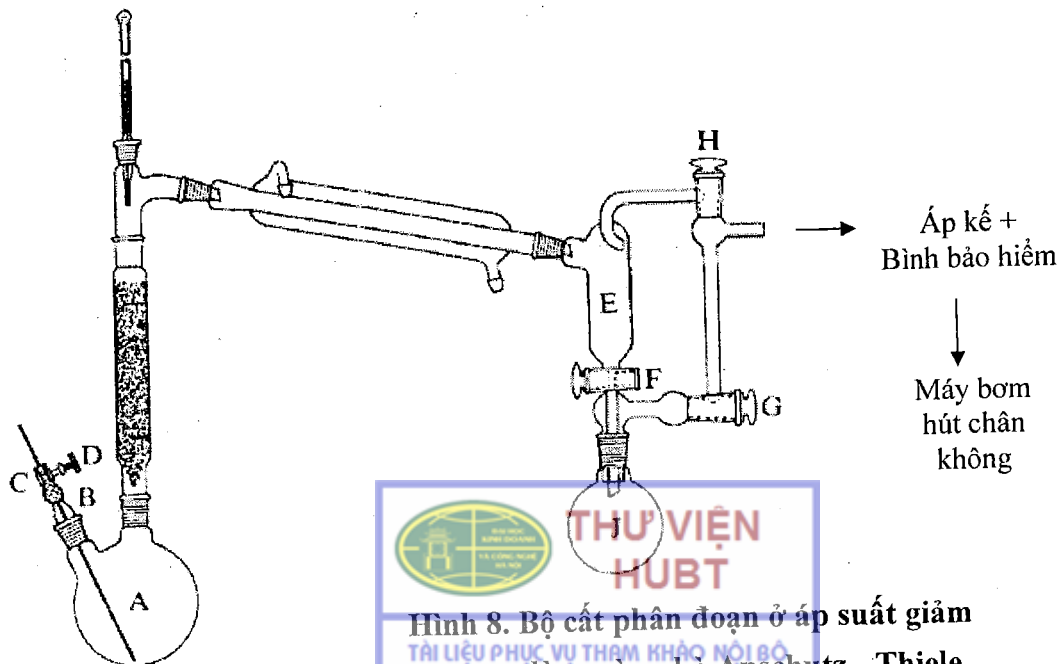
- Khi cất xong, phải bỏ bát đun nóng để hệ thống trở lại nhiệt độ phòng, trước khi xả chân không.

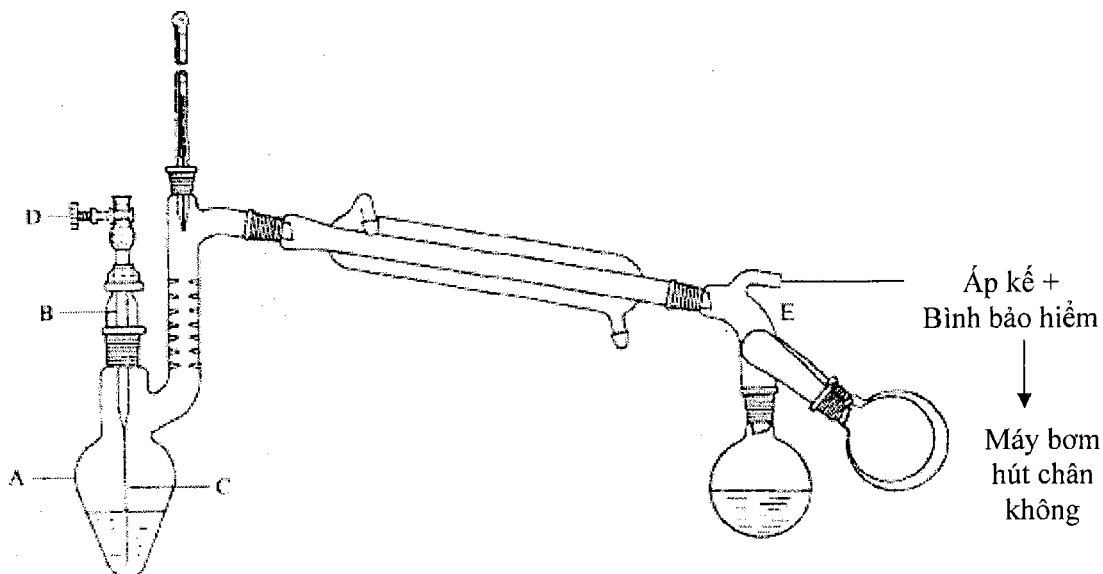
- Khi tiến hành cất chân không nên đeo kính bảo hiểm.

4.7.2.3 Kỹ thuật tiến hành cất áp lực giảm

- Lắp dụng cụ như hình vẽ (Hình 8 hoặc hình 9), chú ý bôi trơn tất cả các cổ nối, khoá thuỷ tinh bằng vaselin hoặc silicon.

- Đổ hỗn hợp lỏng vào bình cất với thể tích không lớn hơn $1/2$ thể tích bình.





Hình 9. Bộ cất phân đoạn ở áp suất giảm dùng sùng bò nhiều nhánh

- Mở bơm hút, đóng khoá nút thông với không khí ở bình bảo hiểm, để tạo chân không trong dụng cụ. Từ mao quản phải có bọt khí đi ra (nếu dùng máy khuấy hoạt động). Theo dõi áp kế, nếu thấy không đạt độ chân không, chứng tỏ có chỗ nối không kín, phải kiểm tra lại.

- Chỉ sau khi đạt được chân không cần thiết mới bắt đầu đun nóng bình cất bằng nồi đun cách dầu. Trong quá trình cất luôn theo dõi nhiệt độ và áp suất. Điều chỉnh nguồn nhiệt sao cho tốc độ cất 1-2 giọt/giây.

- Thu lấy các đoạn dịch cất riêng biệt vào các bình hứng khác nhau đã cân bi trước, bằng cách quay các bình hứng đã lắp vào sùng bò nhiều nhánh hoặc sử dụng sùng bò Anschütz – Thiele để thay các bình hứng mà không phải ngừng cất.

- Khi cất xong, đầu tiên bỏ nguồn nhiệt, để bình cất nguội đi tới nhiệt độ phòng rồi mới xả chân không. Chú ý mở khoá nhẹ nhàng, từ từ để thông dụng cụ với khí quyển. Nếu mở quá mạnh, nhanh, không khí sẽ sục mạnh vào hệ thống có thể làm vỡ áp kế và dụng cụ. Nếu xả khí vào hệ thống còn nóng thì có thể một số chất bị phân huỷ đột ngột và có thể gây nổ.

- Cuối cùng mới tắt máy bơm hút, nếu tắt máy bơm (hoặc vòi nước) trước khi xả chân không, thì có thể dầu trong máy bơm (hoặc nước từ vòi hút) sẽ bị hút ra ngoài và trào sang bình bảo hiểm hoặc cột hấp phụ.

Sau khi cất xong, xác định khối lượng hoặc thể tích của các đoạn dịch cất để có thể tính được hàm lượng từng hợp phần.

4. 7. 4 Cất kéo hơi nước.

Cất kéo hơi nước là một phương pháp tách và tinh chế chất hữu cơ.

4. 7. 4. 1 Cơ sở lý thuyết

- Bản chất của phương pháp cất kéo hơi nước là làm bay hơi các hợp chất hữu cơ có độ sôi cao, không tan hoặc ít tan trong nước bằng cách sục hơi nước vào hỗn hợp của các hợp chất đó và nước, kết quả là chất hữu cơ và hơi nước sẽ ngưng tụ ở sinh hàn và chảy xuống bình hứng.

Các chất hữu cơ không tan trong nước, có phân tử lượng lớn và có áp suất hơi tối thiểu là 5-10mmHg ở gần 100°C, sẽ dễ dàng bị cất với hơi nước.

- Ta biết rằng khi đun nóng hỗn hợp hai chất không trộn lẫn thì mỗi chất sẽ có áp suất hơi riêng độc lập với nhau và khi tổng hai áp suất hơi bằng áp suất khí quyển thì hỗn hợp sẽ sôi. Như vậy, khi cất kéo hơi nước đối với chất hữu cơ không tan trong nước cất hơi xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi của nước (nghĩa là cất ở $t_s^0 < 100^0\text{C}$); do đó trong nhiều trường hợp, thấp hơn nhiều so với nhiệt độ sôi của chất hữu cơ. Điều này cho phép phân riêng các hữu cơ sôi ở nhiệt độ $< 100^0\text{C}$, tránh được sự phân huỷ của một số chất ở nhiệt độ sôi của chúng.

- Thành phần hơi, và vì vậy, thành phần dịch cất được xác định bằng định luật Dalton: “đối với hỗn hợp hai chất không trộn lẫn thì khi cất, tỷ lệ mol của các hợp phần trong dịch cất bằng tỷ lệ áp suất hơi của chúng trong hỗn hợp sôi:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{P_A}{P_B}$$

Từ đó, ta có tương quan khối lượng như sau: $\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_A \times n_A}{M_B \times n_B} = \frac{M_A \times P_A}{M_B \times P_B}$

(M_A và M_B là khối lượng phân tử của các hợp phần)

Sử dụng phương trình này ta tính được thành phần dịch cất thu được khi cất anilin với hơi nước. Biết rằng nhiệt độ sôi của hỗn hợp anilin – nước ở áp suất khí quyển là 98,5°C; ở nhiệt độ này, áp suất hơi của anilin là 43mmHg và của nước là 717mmHg. Vậy, ta có thể tính được:

$$\frac{m_{\text{nước}}}{m_{\text{anilin}}} = \frac{93}{18} \times \frac{43}{717} = \frac{1}{3}$$

Vì vậy, dịch cất là hỗn hợp anilin - nước với tỷ lệ khối lượng là: 1/3.

4. 7. 4. 2 Ứng dụng của phương pháp cất kéo hơi nước

- Phân riêng các chất hữu cơ lỏng ít tan trong nước nhiệt độ sôi $< 100^0\text{C}$. Có thể nêu ví dụ như việc chưng cất nhiều loại tinh dầu có giá trị trong Y - Dược và đời sống như tinh dầu bạc hà, quế, hồi, long não, xạ...

- Tách các chất hữu cơ ra khỏi các chất nhựa không bay hơi được tạo thành như sản phẩm phụ trong phản ứng hoặc tách ra khỏi hỗn hợp chứa muối tan.

- Cất kéo hơi nước còn được dùng trong các trường hợp mà các phương pháp khác có thể dẫn đến khó khăn (ví dụ: chiết anilin bằng ether từ hỗn hợp phản ứng khử

nitrobenzen bằng thiếc v.v... dẫn đến sự tạo nhũ dịch rất khó tách ra khỏi hỗn hợp do kiềm và các hợp chất thiếc có mặt trong hỗn hợp).

4. 7. 4. 3 Dụng cụ

Để tiến hành cất kéo hơi nước có thể sử dụng bộ dụng cụ theo sơ đồ ở hình 10. Bộ dụng cụ để cất kéo hơi nước trong hình bao gồm các bộ phận chính như sau:

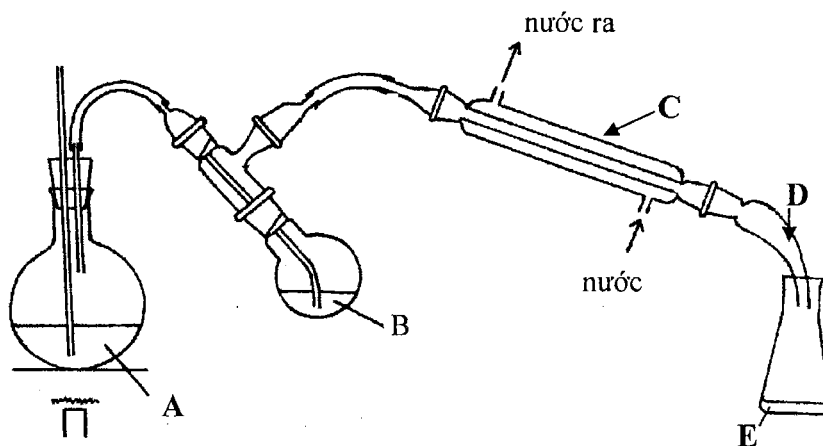
A: Bình tạo hơi

B: Bình cất

C: Sinh hàn Liebig

D: Ống sừng bò

E: Bình hứng



Hình 10. Bộ dụng cụ cất kéo hơi nước

4. 7. 4. 4 Kỹ thuật tiến hành

- Lắp bộ dụng cụ theo sơ đồ như trên. Chú ý rằng ở bình cung cấp hơi nước phải có ống an toàn, cắm sâu tới gần sát bình; ống dẫn hơi vào bình cất phải dẫn sâu tới gần đáy bình.

- Tiến hành cất như sau: Đun mạnh bình A để sinh hơi, cho đến khi nước sôi và phát hơi; lúc này mới đun nhẹ bình B. Tiếp tục đun sôi đều bình hơi và đun nhẹ bình cất để tránh ngưng tụ nước. Dịch cất sang thường ở dạng nhũ dịch.

- Cho hơi đi qua đến khi không còn lượng đáng kể chất không tan trong nước được phát hiện trong dịch cất. Thường là đến khi dịch cất hoàn toàn trong.

- Dịch cất thu được, thường được bão hoà bằng muối ăn để đẩy chất hữu cơ ra, rồi gạn riêng trong bình gạn hoặc chiết tiếp với các dung môi hữu cơ thích hợp.

4. 8 Thăng hoa

4. 8. 1 Cơ sở lý thuyết

Một số chất rắn bay hơi khi đun nóng và hơi có thể ngưng tụ lại thành chất rắn mà không đi qua trạng thái lỏng. Quá trình này xảy ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của chất và được gọi là sự thăng hoa. Ví dụ: một số chất có tính thăng hoa thường gặp như: iod, naphtalen, acid benzoic, quinon v.v... Một chất rắn bị thăng hoa

khi có áp suất hơi đủ cao ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy. Nhiệt độ, ở đó áp suất hơi trên bề mặt chất rắn bằng áp suất bên ngoài gọi là nhiệt độ thăng hoa.

Hiệu suất thăng hoa tăng nhiều nếu tiến hành thăng hoa dưới áp suất giảm vì khi đó nhiệt độ thăng hoa thấp hơn, quá trình thăng hoa thuận lợi hơn, giảm bớt khả năng phân huỷ chất do nhiệt. Các chất rắn có áp suất hơi thấp ở nhiệt độ nóng chảy của chúng, chỉ có thể bị thăng hoa dưới áp suất thấp (10^{-3} đến 10^{-6} mmHg).

4. 8. 2 Ứng dụng

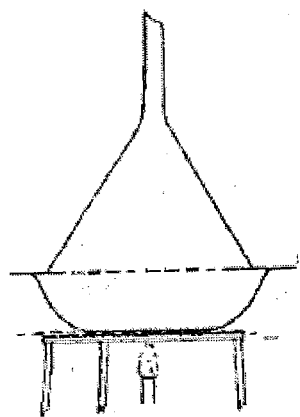
Thăng hoa được dùng để tinh chế một số chất rắn có tính chất thăng hoa và đặc biệt trong trường hợp mà việc tinh chế bằng kết tinh lại có khó khăn do có mặt tạp chất nhựa hoặc do độ tan quá lớn hoặc quá nhỏ của chất trong các dung môi thông thường. Có thể thăng hoa sau khi đã tinh chế sơ bộ bằng kết tinh, điều này cho phép không phải lặp lại động tác kết tinh lại. Thăng hoa nhiều lần có thể đạt độ tinh khiết cao hơn kết tinh lại. Ngoài ra, phương pháp thăng hoa có thể tinh chế được lượng chất rất nhỏ.

4. 8. 3 Kỹ thuật tiến hành

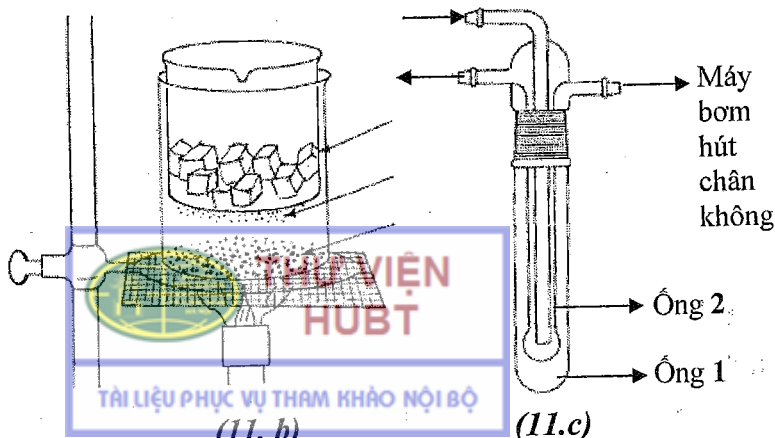
4. 8. 3. 1 Thăng hoa lượng nhỏ chất ở áp suất khí quyển được thực hiện như sau

- Cho hoá chất thô vào một chén sứ, đáy chén bằng một mảnh giấy lọc tròn có đục một lỗ nhỏ. Đậy một phễu có đường kính nhỏ hơn chén sứ lên giấy lọc, ở cuống phễu có nút kín bằng một nút giấy cắt tua (sơ đồ hình 11. a).

- Đun nóng chén bằng ngọn lửa nhỏ trên cách lưới hoặc cách cát. Đun nóng nhẹ nhàng, hơi chất tinh khiết sẽ đi qua các lỗ ở giấy lọc và ngưng tụ thành các tinh thể bám vào thành trong của phễu và các tua giấy lọc (đặt giấy lọc tròn có đục lỗ, đáy miệng chén sứ để phòng các tinh thể đã thăng hoa khỏi rơi trở lại lòng chén).



(11. a)



(11. b) (11. c)

Hình 11. Một số bộ dụng cụ thường dùng để thăng hoa

+ Có thể làm lạnh phễu bằng cách đặt các mảnh giấy lọc tẩm nước lạnh lên mặt ngoài của phễu. (Chú ý: Không nên tăng tốc độ thăng hoa bằng cách đun nóng mạnh)

- Khi thăng hoa xong, để nguội hoàn toàn, rồi mới tháo dụng cụ, thu lấy các tinh thể vào lọ sạch và khô.

4.8.3.2 Thăng hoa lượng chất lớn hơn ở áp suất khí quyển

Có thể tiến hành như sau:

- Cho hoá chất thô vào một cốc, đậy kín miệng cốc bằng một cốc có mỏ khác được làm lạnh bằng đá viên (xem sơ đồ hình *11b*).

- Đun nhẹ cốc bằng ngọn lửa, có cách lưới. Hơi chất tinh khiết bay lên, bám vào mặt ngoài của cốc có mỏ chứa đá viên bên trên. Thỉnh thoảng ngừng đun nóng, để nguội cốc, lấy các tinh thể thăng hoa thu được.

4.8.3.3 Thăng hoa ở áp suất giảm

Có thể tiến hành với bộ dụng cụ ở hình *11c* với các bước thực hiện như sau:

- Lắp dụng cụ như hình vẽ. Cho chất thô vào đáy ống (1), ống làm lạnh (2) nối với hệ thống nước, ống (1) nối với máy bơm hút chân không.

- Đun nóng ống (1) bằng cách nhúng trong bát dầu parafin hoặc silicon (chú ý: không đun bằng ngọn lửa trực tiếp vì khó điều chỉnh nhiệt, có thể làm chất bị phân huỷ). Nâng nhiệt độ từ từ cho đến khi bắt đầu có hiện tượng thăng hoa (chất bám vào đáy ống (2)). Thường nhiệt độ ở bát cách dầu nên thấp hơn nhiệt độ chảy của chất khoảng 30°C .

- Sau khi thăng hoa xong, để nguội dụng cụ, xả chân không từ từ. Thu lấy chất bám ở ống (2).

4.9 Cách xác định thời điểm kết thúc phản ứng tổng hợp hữu cơ

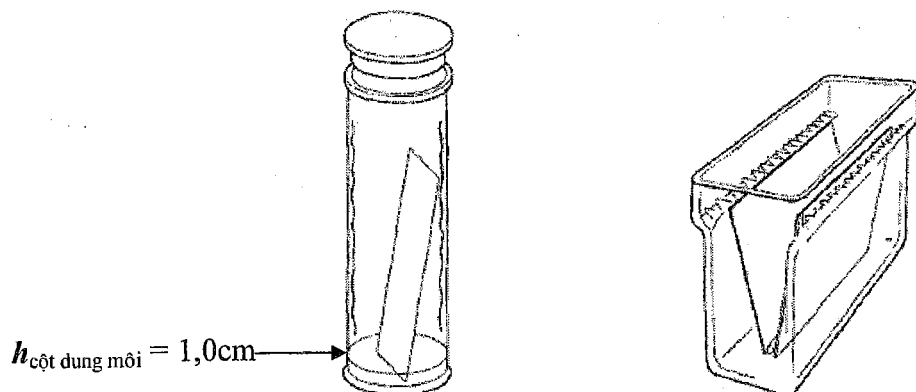
Các phản ứng tổng hợp hữu cơ khá đa dạng và phong phú. Với các nguyên liệu đầu của phản ứng tổng hợp khác nhau; sản phẩm tạo thành của phản ứng tổng hợp khác nhau người ta sử dụng các phương pháp khác nhau để xác định thời điểm kết thúc của phản ứng tổng hợp.

4.9.1 Theo dõi tiến trình phản ứng bằng sắc ký lớp mỏng (SKLM) để xác định thời điểm kết thúc phản ứng tổng hợp hữu cơ

Đây là phương pháp được sử dụng phổ biến nhất hiện nay để theo dõi phản ứng tổng hợp hữu cơ. (Về phương pháp sắc ký lớp mỏng có thể tham khảo thêm trong tài liệu giáo trình Hoá Phân tích tập II, trang). Cách tiến hành cụ thể như sau:

- Chuẩn bị bản mỏng sắc ký silicagel (có thể sử dụng bản mỏng sắc ký silicagel nhôm, thủy tinh có sẵn trên thị trường hoặc tự tráng lấy bản mỏng sắc ký silicagel), kích thước của bản mỏng tùy thuộc vào kích thước bình sắc ký và số lượng vết dự kiến chạy trên một bản mỏng - Chuẩn bị mao quản, ống nghiệm lấy mẫu, pipet Pasteur, bình sắc ký và dung môi khai triển thích hợp. Cho vào bình sắc ký một lượng dung

môi khai triển sao cho chiều cao của cột dung môi khoảng 1,0cm, để yên cho không gian trong bình bão hoà hơi của dung môi pha động rồi mới tiến hành chạy sắc ký.



Hình 12. Một số loại bình sắc ký hay sử dụng để tiến hành sắc ký lớp mỏng

- Hoà tan các chất là nguyên liệu phản ứng chính của phản ứng tổng hợp (nếu là phản ứng multiple components thì chọn 2 chất là nguyên liệu chính để chạy sắc ký làm chất đối chiếu) trong dung môi thích hợp như acetone, ethylacetat, ethanol, ...

- Lấy một lượng nhỏ hỗn hợp phản ứng từ bình phản ứng theo các khoảng thời gian nhất định. Thông thường nếu phản ứng diễn ra chậm thì sau khi tiến hành phản ứng có thể lấy mẫu 30 phút/lần, nếu phản ứng xảy ra nhanh trong thời gian ngắn thì sau khi tiến hành phản ứng có thể lấy mẫu 10 - 15 phút/lần. Với các phản ứng tiến hành trong môi trường nước, sau khi lấy mẫu cần thêm đồng thể tích dung môi hữu cơ thích hợp để chuyển chất hữu cơ sang lớp dung môi khi chấm sắc ký lấy dịch ở lớp dung môi hữu cơ phía trên để chấm sắc ký.

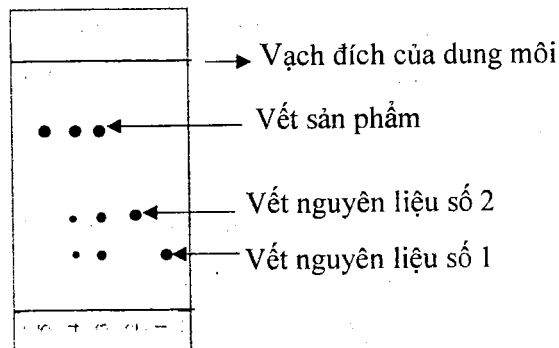
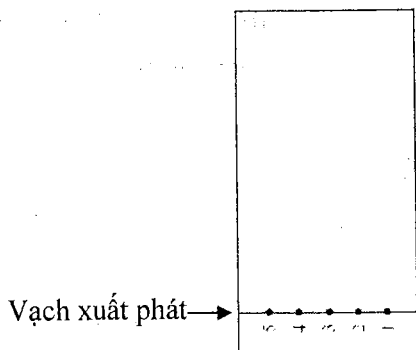
- Trên bản mỏng sắc ký kẻ vạch xuất phát cách mép dưới của bản mỏng 1cm (xem hình 13.1). Sau đó chấm mẫu sắc ký lên vạch xuất phát các mẫu cách nhau khoảng 0,5 - 1,0cm. Dùng máy sấy tay, sấy khô bản mỏng. Đặt bản mỏng vào bình sắc ký để triển khai (xem hình 12, trang 36).

- Sau khi kết thúc sắc ký dùng kẹp lấy bản mỏng sắc ký ra khỏi bình, dùng máy sấy tay sấy khô bản mỏng. Đem soi dưới đèn tử ngoại hoặc phun thuốc hiện màu để xác định vết sắc ký.

Hình 14 là một ví dụ đơn giản minh họa việc theo dõi tiến trình phản ứng bằng SKLM, bản mỏng SK được chấm 5 mẫu để chạy SKLM, cụ thể là:

- Vết 1: vết sắc ký của nguyên liệu đầu số 1.
- Vết 2: vết sắc ký của nguyên liệu đầu số 2.

- Vết 3: vết sắc ký của hỗn hợp phản ứng sau khoảng thời gian t_1 (đã xuất hiện vết của sản phẩm nhưng vết nguyên liệu đầu số 1 và số 2 vẫn còn khá đậm).



Hình 13 Bản mỏng sắc ký sau khi đã chấm các mẫu lên vạch xuất phát

Hình 14 Bản mỏng sắc ký sau khi đã triển khai SKLM.

- Vết 4: vết sắc ký của hỗn hợp phản ứng sau khoảng thời gian t_2 (vết sản phẩm đậm lên, vết nguyên liệu đầu số 1 và số 2 vẫn còn, nhưng đã nhạt đi).
- Vết 5: vết sắc ký của hỗn hợp phản ứng sau khoảng thời gian t_3 (vết sản phẩm rõ, đậm; vết nguyên liệu đầu số 1 và số 2 không còn).

Như vậy, sau khoảng thời gian t_3 vết nguyên liệu ban đầu không còn, vết sản phẩm tạo thành rõ và đậm lên có thể kết thúc phản ứng tổng hợp tại thời điểm này.

Trên thực tế, đối với một số phản ứng tổng hợp tiến triển chậm số lượng mẫu có thể nhiều hơn; hoặc trên sắc ký đồ ngoài vết các nguyên liệu đầu và sản phẩm chính còn có thể xuất hiện vết của sản phẩm trung gian, sản phẩm phụ.... Ngoài ra, khi tiến hành chấm vết sắc ký có thể chấm đồng thời vết từng nguyên liệu đầu và hỗn hợp phản ứng trên cùng một vết sắc ký, song song chấm một vết đơn của hỗn hợp phản ứng để đối chiếu.

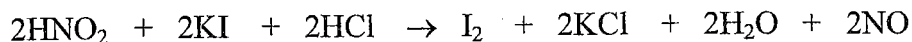
4.9.2 Xác định thời điểm kết thúc phản ứng tổng hợp hữu cơ bằng một số phương pháp khác

Ngoài phương pháp theo dõi tiến trình phản ứng bằng sắc ký lớp mỏng để xác định thời điểm kết thúc phản ứng rất hay được sử dụng trong thực tế vừa mô tả ở trên đối với một số phản ứng tổng hợp đơn giản người ta còn có thể nhận biết thời điểm kết thúc phản ứng dựa trên một số yếu tố sau:

- Có thể nhận biết thời điểm kết thúc phản ứng bằng cách theo dõi quá trình giải phóng sản phẩm của phản ứng: trong phản ứng điều chế ethyl bromid, do sản phẩm ethyl bromid liên tục được cất ra khỏi hỗn hợp phản ứng sang bình hứng dưới dạng giọt dầu lắng xuống bên dưới lớp nước cất, do đó có thể nhận biết thời điểm kết thúc phản ứng khi các giọt dầu không còn được cất sang nữa.

- Hoặc có thể dùng chất chỉ thị màu để nhận biết thời điểm kết thúc phản ứng tổng hợp hữu cơ. Ví dụ:

+ Đối với phản ứng diazo hoá, để kiểm tra xem phản ứng diazo hóa đã hoàn toàn hay chưa người ta sử dụng giấy chỉ thị tím hồ tinh bột để phát hiện phát hiện acid nitro dư.



Iod được giải phóng sẽ tác dụng với tinh bột làm cho giấy KI tím hồ tinh bột chuyển từ màu trắng sang màu xanh.

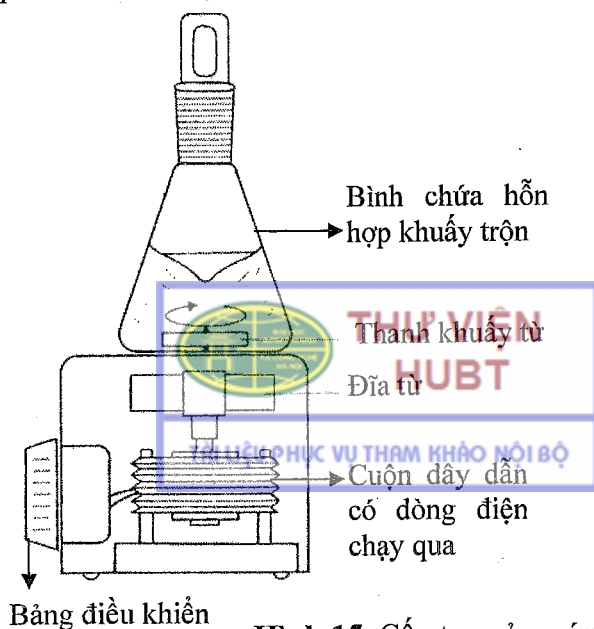
+ Đối với phản ứng thủy phân tinh bột có thể kiểm tra phản ứng đã hoàn toàn hay chưa người ta lấy vài giọt hỗn hợp phản ứng để nguội, thêm 1-2 giọt dung dịch Lugol. Khi nào hỗn hợp phản ứng không cho màu xanh tím với thuốc thử Lugol (hay nói cách khác là không làm mất màu nâu của dung dịch Lugol) thì ngừng đun.

- Nhận biết thời điểm kết thúc phản ứng bởi sự mất màu của nguyên liệu đầu, nếu nguyên liệu đầu của phản ứng có màu còn sản phẩm tạo thành không màu hoặc có màu khác với nguyên liệu ban đầu. Ví dụ phản ứng oxy hoá toluen bằng thuốc tím KMnO_4 . Khi hỗn hợp phản ứng có tủa nâu và dịch phản ứng trong suốt không màu thì có thể kết thúc phản ứng (vì KMnO_4 (Mn^{+6}) tan trong nước tạo thành dung dịch có màu tím sau phản ứng bị khử tạo thành MnO_2 (Mn^{+4}) kết tủa mịn màu nâu).

4.10 Một số thiết bị được sử dụng phổ biến trong tổng hợp hữu cơ

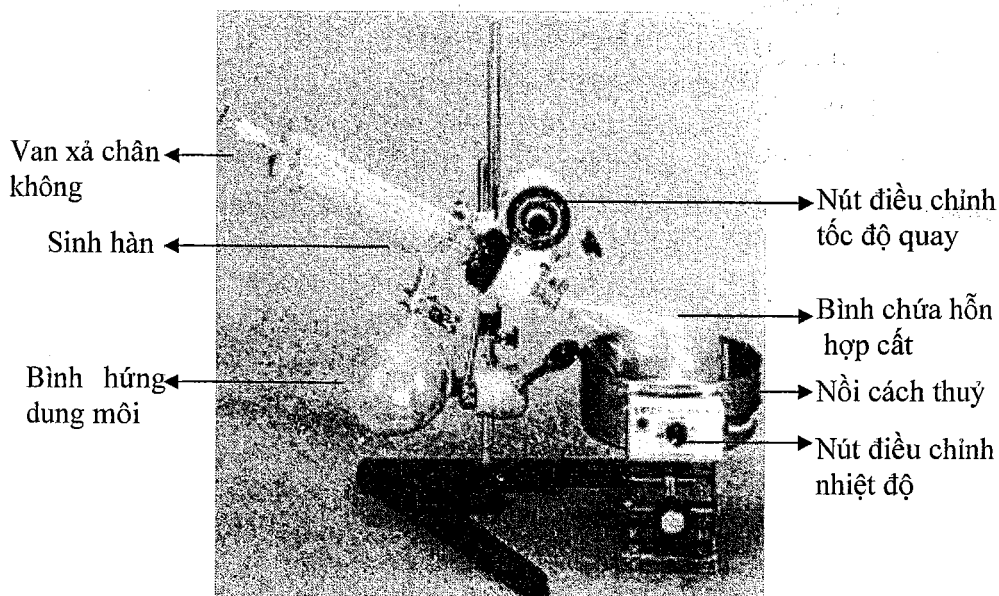
4.10.1 Máy khuấy từ gia nhiệt

Một số phản ứng tổng hợp hữu cơ có thể diễn ra ở nhiệt độ thấp hoặc nhiệt độ phòng, tuy nhiên có những phản ứng tổng hợp hữu cơ hỗn hợp phản ứng lại cần được khuấy trộn và cung cấp nhiệt. Máy khuấy từ gia nhiệt là một thiết bị được dùng phổ biến trong tổng hợp hữu cơ với mục đích trên.



Hình 15. Cấu tạo của máy khuấy từ gia nhiệt

4.10.2 Máy cất quay ở áp lực giảm



Hình 16. Bộ cất quay ở áp lực giảm thường được sử dụng trong tổng hợp hữu cơ.

Trong tổng hợp hữu cơ máy cất quay ở áp lực giảm được sử dụng để cất loại hoàn toàn hoặc một phần dung môi ra khỏi hỗn hợp phản ứng. Phương pháp này giảm đáng kể thời gian so với việc cô cạn dung môi hoặc cất dung môi ra khỏi hỗn hợp phản ứng ở áp suất khí quyển, đặc biệt phương pháp này rất có ý nghĩa khi hợp chất hữu cơ dễ bị phân huỷ bởi nhiệt độ cao.

Bài 1

XÁC ĐỊNH NHIỆT ĐỘ NÓNG CHẢY VÀ NHIỆT ĐỘ SÔI CỦA HỢP CHẤT HỮU CƠ

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được nguyên tắc và xác định được nhiệt độ nóng chảy của một hợp chất hữu cơ bằng phương pháp dùng mao quản.
2. Trình bày được nguyên tắc và xác định được nhiệt độ sôi của một hợp chất hữu cơ.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1 Khái niệm nhiệt độ sôi và ý nghĩa của việc xác định nhiệt độ sôi

- **Nhiệt độ sôi** của một chất là nhiệt độ tại đó áp suất hơi bão hoà trên bề mặt chất lỏng bằng áp suất của khí quyển, chất chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái hơi.

Khác với nhiệt độ nóng chảy của chất rắn, nhiệt độ sôi của chất lỏng phụ thuộc rõ rệt vào áp suất. Nhiệt độ sôi của một chất lỏng phụ thuộc vào khối lượng phân tử, vào cấu tạo của hợp chất và lực liên kết giữa các phân tử chất lỏng như lực Van Der Van, liên kết hydro. Đồng phân dạng *cis* có nhiệt độ sôi cao hơn dạng *trans*, đồng phân mạch nhánh có nhiệt độ sôi thấp hơn đồng phân mạch thẳng.

- Ý nghĩa của việc xác định nhiệt độ sôi

Một chất lỏng được cho là tinh khiết khi có nhiệt độ sôi xác định và nhiệt độ đó không thay đổi trong quá trình sôi. Nhiệt độ sôi là một hằng số vật lý quan trọng đặc trưng cho độ tinh khiết và tính đồng nhất của chất lỏng.

- Phương pháp xác định nhiệt độ sôi

Nhiệt độ sôi của một chất lỏng có thể được xác định một cách chính xác bằng thí nghiệm. Tuy nhiên, có thể xác định tương đối chính xác nhiệt độ sôi của một chất lỏng với dụng cụ đơn giản, thông thường bằng phương pháp Sivolobov.

Trong bài thực tập này chất truyền nhiệt sử dụng là dầu parafin để xác định nhiệt độ nóng chảy; nhiệt độ sôi của hợp chất hữu cơ.

1.2 Nhiệt độ nóng chảy và ý nghĩa của việc xác định nhiệt độ nóng chảy

- Nhiệt độ nóng chảy là nhiệt độ tại đó chất chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng.

- Ý nghĩa của việc xác định nhiệt độ nóng chảy

Mỗi hợp chất hữu cơ tinh khiết bao giờ cũng có nhiệt độ nóng chảy rõ nét. Một hợp chất hữu cơ rắn được coi là tinh khiết, nếu sau nhiều lần tinh chế nhiệt độ nóng chảy của nó vẫn không thay đổi. Nhiệt độ nóng chảy của một hợp chất hữu cơ rắn không tinh khiết thường thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của chất tinh khiết.

Muốn xác định tính đồng nhất của hai hợp chất có cùng nhiệt độ nóng chảy người ta nghiền đồng lượng của hai chất đó với nhau cho đến khi tạo hỗn hợp rắn đồng nhất rồi xác định nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp hai chất đó. Nếu nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp này không đổi thì hai chất đó là một, nếu nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp này giảm thì đó là hai chất khác nhau.

Khi nóng chảy, một số hợp chất hữu cơ bị phân hủy hay biến đổi (chuyển màu hay bốc hơi), có thể nhận biết hiện tượng này qua sự đổi màu của hợp chất hay có khí bay lên.

Nhiệt độ nóng chảy liên quan chặt chẽ với cấu trúc phân tử: phân tử đối xứng có nhiệt độ nóng chảy cao; đồng phân dạng *trans* có nhiệt độ nóng chảy cao hơn dạng *cis*; đồng phân mạch nhánh nhiệt độ nóng chảy thấp hơn đồng phân mạch thẳng, liên kết hydro giữa các phân tử làm tăng nhiệt độ nóng chảy của chất.

- Phương pháp xác định nhiệt độ nóng chảy

Có nhiều phương pháp để xác định nhiệt độ nóng chảy, bài thực tập này giới thiệu cách xác định nhiệt độ nóng chảy bằng phương pháp mao quản.

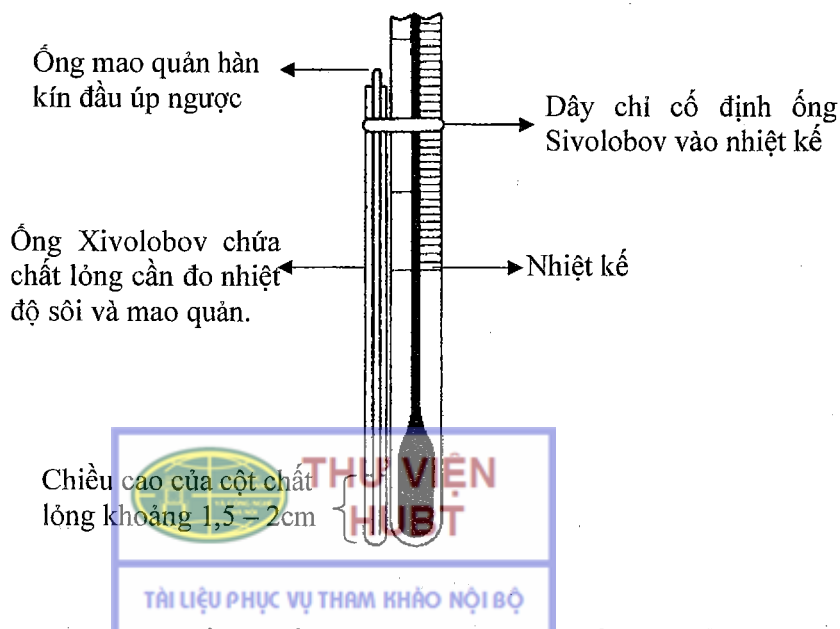
2. HOÁ CHẤT VÀ DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

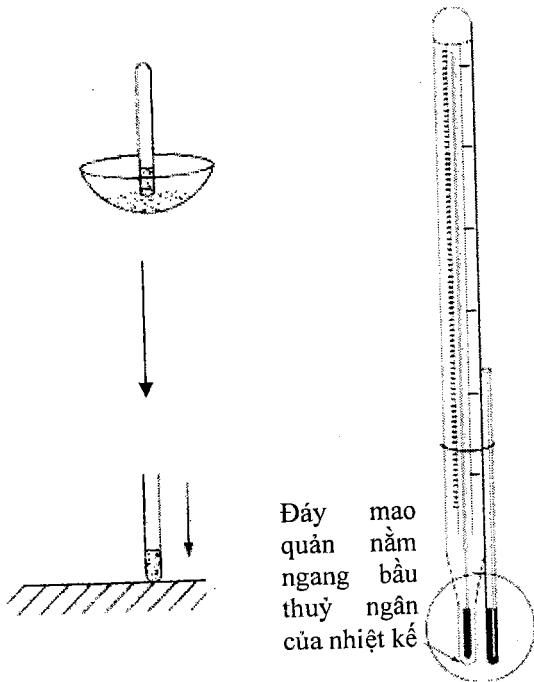
- Hoá chất để xác định nhiệt độ nóng chảy:
 - + Acid benzoic, acid salicylic, antipyrin.
- Hoá chất để xác định nhiệt độ sôi:
 - + Cloroform, toluen, tetracolorocarbon.
- Chất truyền nhiệt: dầu parafin

2.2 Dụng cụ

- Ống mao quản bằng thuỷ tinh (dùng để xác định nhiệt độ nóng chảy).
- Ống Sivolobov: ống thuỷ tinh có thành mỏng, đường kính 5mm, chiều dài 4-5cm, hàn kín một đầu (dùng để xác định nhiệt độ sôi).
- Ống Thiele
- Nhiệt kế, đèn cồn
- Giá đỡ kim loại
- Lưới amiăng.



Hình 1.1 Cách cố định ống Xivolobov chứa chất lỏng cần xác định nhiệt độ sôi và mao quản đã hàn kín vào nhiệt kế



Hình 1.2

Cách lấy chất khảo sát vào mao quản để đo nhiệt độ nóng chảy.

Hình 1.3

Cách cố định mao quản chứa chất đo nhiệt độ nóng chảy vào nhiệt kế.

Hình 1.4

Bộ dụng cụ xác định nhiệt độ nóng chảy bằng phương pháp mao quản.

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

Số TT	Các bước tiến hành
3.1 Xác định nhiệt độ sôi	
1.	Lấy một ống thủy tinh khô, có thành mỏng, đường kính 5mm, chiều dài 4-5cm, hàn kín một đầu. Lấy chất cần đo nhiệt độ sôi vào ống trên, sao cho chiều cao của cột chất lỏng khoảng 1,5 – 2cm.
2.	Thả một mao quản (đã được hàn kín một đầu) vào ống thủy tinh trên (phần hàn kín của mao quản quay lên phía trên).
3.	Cố định ống thủy tinh trên vào nhiệt kế (phần chứa chất lỏng cần đo nhiệt độ sôi nằm ngang bầu thủy ngân của nhiệt kế).
4.	Treo nhiệt kế có buộc ống thủy tinh chứa chất khảo sát vào ống Thiele có chứa dầu parafin. Bầu thủy ngân của nhiệt kế nằm ở ngã ba của ống Thiele.
5.	Đun nóng từ từ ống Thiele trên lưới amiăng bằng ngọn lửa đèn cồn.
6.	Quan sát bọt khí thoát ra từ mao quản với tốc độ tăng dần. Khi thấy các bọt khí thoát ra rất nhanh thành chuỗi liên tục, người ta coi chất lỏng đã quá sôi.

7. Ngừng đun để chất lỏng nguội dần. Các bọt khí thoát ra từ mao quản sẽ chậm dần. Khi các bọt khí ngừng thoát ra và đột ngột chất lỏng khảo sát tràn vào mao quản, nhiệt độ tại điểm đó là nhiệt độ sôi của chất lỏng khảo sát.
8. Để chất lỏng nguội hẳn, thay mao quản khác và tiến hành đo lại như trên. Lấy kết quả trung bình của hai lần đo.

3.2 Xác định nhiệt độ nóng chảy

1. Lấy một mao quản thủy tinh đường kính khoảng 1mm, dài 4-5cm, đem hàn kín một đầu bằng cách hơi lên ngọn lửa đèn cồn.
2. Nghiền chất cần xác định nhiệt độ nóng chảy (đã được sấy khô) thành bột mịn.
3. Cho chất cần khảo sát vào tận đáy mao quản bằng cách cắm đầu mao quản vào khối chất cần khảo sát đã được nghiền mịn rồi gõ nhẹ trên bàn để chất bột dính ở đầu mao quản rơi xuống dưới đáy. Chiều cao của cột chất rắn trong mao quản khoảng 2-3mm là thích hợp.
4. Cố định mao quản vào nhiệt kế sao cho phần chứa chất khảo sát nằm ngang với bầu thủy ngân của nhiệt kế.
5. Đặt nhiệt kế có buộc mao quản chứa chất khảo sát vào ống Thiele có chứa dầu parafin.
6. Dùng đèn cồn đun nóng từ từ ống Thiele trên lưới amiăng. Quan sát chất trong mao quản. Ghi lại nhiệt độ nóng chảy của chất cần khảo sát. Đo mỗi chất hai lần, lấy kết quả trung bình.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày định nghĩa nhiệt độ sôi; ý nghĩa của việc xác định nhiệt độ sôi của một chất lỏng? Nhiệt độ sôi của một chất lỏng phụ thuộc vào những yếu tố nào?
2. Trình bày định nghĩa nhiệt độ nóng chảy; ý nghĩa của việc xác định nhiệt độ nóng chảy? Hãy giải thích tại sao nhiệt độ nóng chảy của một chất tinh khiết thường cao hơn nhiệt độ nóng chảy của một chất có lẫn tạp chất?



HYDROCARBON - DẪN CHẤT HALOGEN - ALCOL

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được các phản ứng định tính: các loại hydrocarbon, dẫn chất halogen, alcol.

- Thực hiện được các thí nghiệm định tính các loại hợp chất nêu trên.
- Giải thích được các kết quả thí nghiệm. Viết được các phương trình phản ứng xảy ra.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

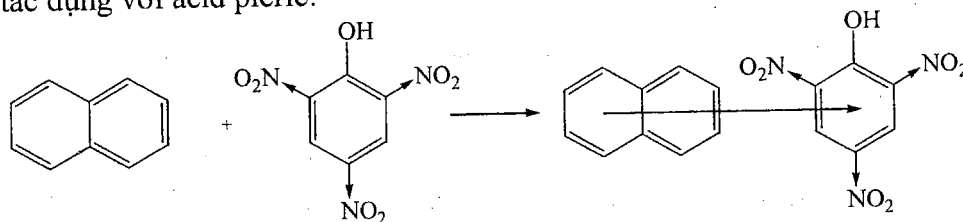
1.1 Hydrocarbon

Hydrocarbon là các hợp chất hữu cơ chỉ chứa hai loại nguyên tố là carbon và hydro. Các hydrocarbon thường không tan trong nước, nhưng dễ tan trong các dung môi không phân cực.

Hydrocarbon no, hydrocarbon cyclanic là những hợp chất rất bền vững, chúng không tham gia phản ứng cộng hợp, không bị oxy hoá bởi các chất oxy hoá mạnh như KMnO_4 ở điều kiện thường. Phản ứng hoá học đặc trưng là phản ứng thế theo cơ chế gốc tự do (S_R).

Hydrocarbon không no (có liên kết đôi, liên kết ba trong phân tử) có khả năng phản ứng cao để tham gia phản ứng cộng hợp theo cơ chế ái điện tử (A_E), dễ bị oxy hoá.

Hydrocarbon thơm bền vững với các chất oxy hoá, tham gia các phản ứng thế ái điện tử (S_E). Hydrocarbon đa nhân thơm ngưng tụ thường tạo phức phân tử ở dạng kết tinh khi tác dụng với acid picric:

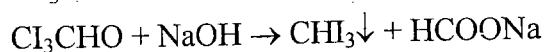
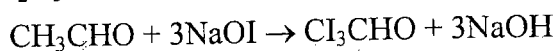


Phức π

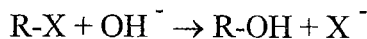
Trong bài thực tập này sinh viên sẽ khảo sát một số tính chất vật lý và tính chất hoá học cơ bản của một số hydrocarbon đại diện cho hydrocarbon no (hexan, cyclohexan), hydrocarbon không no (tinh dầu chanh: chứa limonen, α -pinen và β -pinen), hydrocarbon thơm (toluen, naphthalen).

1.2 Dẫn chất halogen

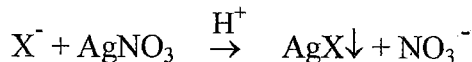
Có thể điều chế các haloform (CHX_3) bằng cách cho alcol ethylic tác dụng với halogen trong môi trường kiềm. Phản ứng điều chế iodoform (CHI_3) tinh thể màu vàng nhạt, mùi hắc đặc trưng; xảy ra qua các giai đoạn sau:



Dẫn chất halogen dễ dàng tham gia phản ứng thế ái nhân. Khi đun nóng dẫn chất halogen với dung dịch kiềm trong nước, sẽ xảy ra phản ứng thủy phân:



Phát hiện ion halogenid tạo thành của phản ứng thủy phân bằng phản ứng vô cơ đặc hiệu tạo kết tủa bạc halogenid với dung dịch $AgNO_3$ trong môi trường acid:

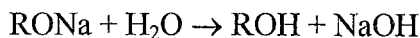
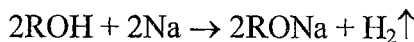


1.3 Alcol

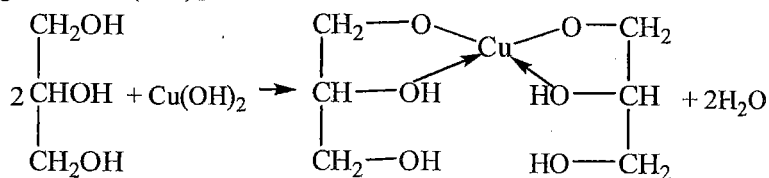
Các alcol chứa dưới 4 nguyên tử carbon hoà tan trong nước ở bất kỳ tỷ lệ nào, tăng số nguyên tử carbon làm giảm khả năng hoà tan trong nước.

Tăng số nhóm hydroxyl trong phân tử, làm tăng khả năng hoà tan trong nước (glycerin tan trong nước ở bất kỳ tỷ lệ nào).

Monoalcol có tính acid yếu, chúng có thể tác dụng với natri kim loại, tạo ra natri alcolat - chất kết tinh, dễ bị thủy phân tạo ra alcol ban đầu và kiềm:



Polyalcol có tính acid rõ ràng hơn monoalcol. Tính acid không thể phát hiện bằng các chỉ thị màu, tuy nhiên chúng có thể tạo ra alcolat khi tác dụng với hydroxyd của kim loại kiềm nặng, như $Cu(OH)_2$.



Ion phức (tạo màu xanh của dung dịch)

2. HOÁ CHẤT - DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- | | |
|---------------------|-----------------------------|
| - Hexan | - Dung dịch brom trong nước |
| - Cyclohexan | - Dung dịch $AgNO_3$ 5% |
| - Toluen | - Dung dịch I_2 5% |
| - Naphthalen | - Dung dịch $KMnO_4$ 1% |
| - Tinh dầu chanh | - Dung dịch $CuSO_4$ 10% |
| - Ethanol 90% | - Dung dịch $NaOH$ 10% |
| - Ethanol tuyệt đối | - Dung dịch H_2SO_4 10% |
| - Alcol isoamylic | - Dung dịch HNO_3 10% |
| - Glycerin 20% | - Cloroform |

2.2 Dụng cụ

- Ống nghiệm nhỏ
- Cốc thuỷ tinh 100ml
- Ống đong 10ml
- Đèn cồn

- Nhiệt kế
- Kẹp gỗ
- Giấy quỳ đỏ
- Lưới amiăng

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

Số TT	Các thí nghiệm và các bước tiến hành
3.1 Hydrocarbon	
1.	<i>Độ tan của hydrocarbon trong một số dung môi (nước, alcol ethylic)</i> Lấy 2 ống nghiệm, cho vào mỗi ống 3 giọt toluen (hoặc cyclohexan), rồi lần lượt thêm vào từng ống: ống 1: 20 giọt nước, ống 2: 20 giọt alcol ethylic. Lắc kỹ. Quan sát và kết luận về độ tan của hydrocarbon trong các dung môi trên.
2.	<i>Phản ứng với dung dịch brom trong nước</i> Lấy 4 ống nghiệm, cho vào mỗi ống 20 giọt các hydrocarbon khác nhau: hexan, cyclohexan, toluen, tinh dầu chanh. Sau đó cho thêm vào mỗi ống 2-3 giọt dung dịch brom trong nước, lắc kỹ. Để yên. Quan sát màu trong các ống nghiệm, nhận xét. Kết luận.
3.	<i>Phản ứng với dung dịch $KMnO_4$ loãng (1%)</i> Lấy 4 ống nghiệm, cho vào mỗi ống 1 ml các hydrocarbon khác nhau: hexan, cyclohexan, toluen, tinh dầu chanh. Sau đó cho thêm vào mỗi ống 2-3 giọt dung dịch $KMnO_4$ 1%, lắc kỹ. Quan sát màu của hai lớp chất lỏng trong ống nghiệm. Nhận xét. Sau đó thêm 3-4 giọt dung dịch H_2SO_4 10% vào ống nghiệm vẫn còn màu của thuốc tím. Lắc kỹ. Quan sát màu của hai lớp chất lỏng trong ống nghiệm. Nhận xét.
4.	<i>Phản ứng tạo picrat naphthalen</i> Lấy 1 ống nghiệm, cho vào đó 1 ml dung dịch naphthalen bão hoà trong ethanol và 1 ml dung dịch acid picric bão hoà trong ethanol. Lắc kỹ. Quan sát và nhận xét.
3.2 Dẫn chất của hydrocarbon	
5.	<i>Điều chế iodoform từ alcol ethylic</i> Lấy 1 ống nghiệm, cho vào đó 2 ml nước cất, 5 giọt alcol ethylic. Đun cách thuỷ nhẹ ($60^\circ C$), sau đó thêm 10 giọt dung dịch I_2 5%, lắc đều. Thêm từ từ từng giọt NaOH 10% đến khi mất màu vàng nhạt. Lắc kỹ. Nếu để lâu dung dịch vẫn trong suốt thì thêm 1-2 giọt Iod 5%. Để nguội, quan sát và nhận xét.

	<p>6. <i>Thủy phân dẫn chất halogen trong môi trường kiềm</i> Lấy 1 ống nghiệm, cho vào đó 1 ml NaOH 10 % và 3 giọt cloroform. Đun nóng hỗn hợp cách lưới, vừa đun, vừa lắc, đến khi hỗn hợp đồng nhất. Để nguội. Acid hoá hỗn hợp phản ứng bằng HNO₃ 10%. Kiểm tra bằng giấy quỳ tím. Thêm 3-4 giọt dung dịch AgNO₃ 5%. Lắc, quan sát và nhận xét.</p>
<p>3.3 Alcol</p>	<p>7. <i>Độ tan của alcol</i> Lấy 3 ống nghiệm, cho vào mỗi ống 5 giọt một trong các chất sau đây: alcol ethylic, alcol isoamylic, glycerin. Thêm vào mỗi ống 2 ml nước cất. Lắc kỹ, quan sát, nhận xét.</p>
	<p>8. <i>Phản ứng của polyalcol với đồng hydroxyd</i> Lấy 2 ống nghiệm, cho vào mỗi ống 10 giọt dung dịch CuSO₄ 10% và 10 giọt dung dịch NaOH 10%. Lắc kỹ. Thêm 4 giọt dung dịch glycerin 20% vào ống 1 và 4 giọt alcol ethylic vào ống nghiệm 2. Lắc kỹ 2 ống nghiệm. Quan sát, nhận xét màu ở hai ống nghiệm.</p>

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày các phản ứng phân biệt hydrocarbon no và không no đã thực hiện trong bài thực tập.
2. Trình bày phản ứng xác định nguyên tố halogen trong hợp chất hữu cơ.
3. Trình bày phản ứng dùng để phân biệt monoalcol và polyalcol.

BÀI 3

PHENOL

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được các phản ứng định tính: phenol và các diphenol.
2. Thực hiện được các phản ứng định tính các hợp chất nêu trên.
3. Giải thích được kết quả các thí nghiệm. Viết được các phương trình phản ứng xảy ra.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

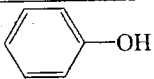
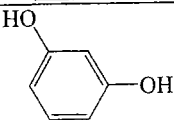
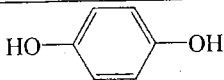
Phenol là dẫn chất của hydrocarbon thơm, trong đó một hay nhiều nguyên tử hydro của nhân thơm được thay thế bởi một hay nhiều nhóm hydroxyl (-OH).

Cấp điện tử p của nguyên tử oxy trong nhóm hydroxyl liên hợp với hệ điện tử π của nhân thơm (liên hợp p, π), nên phenol có tính acid mạnh hơn alcol. Đồng thời do

hiệu ứng liên hợp +M của nhóm -OH làm tăng mật độ điện tử cho nhân thơm, đặc biệt là các vị trí ortho và para, các tác nhân ái điện tử dễ dàng tấn công vào các vị trí này.

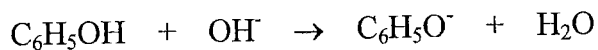
Nhóm -OH làm hoạt hoá nhân thơm đối với các tác nhân oxy hoá, do đó phenol dễ bị oxy hoá hơn các hydrocarbon tương ứng.

Trong bài thực tập này, chúng ta sẽ làm một số thí nghiệm minh họa tính chất hoá học cơ bản của các phenol sau:

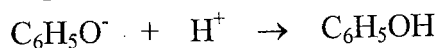
Tên phenol	Công thức cấu tạo	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)
Phenol		42	182
Resorcin (Resorcinol)		110	277
Hydroquinon		170	286

1.1 Phenol thể hiện tính acid yếu

Dung dịch phenol trong nước có tính acid yếu, khi tác dụng với dung dịch kiềm hay dung dịch các muối kiềm hydrocarbonat, tạo ra phenolat bền vững.



Khi tác dụng với acid, phenol được tạo ra từ dung dịch phenolat:

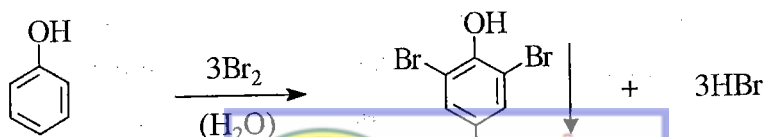


1.2 Phenol dễ dàng tham gia phản ứng thế ái điện tử (S_E)

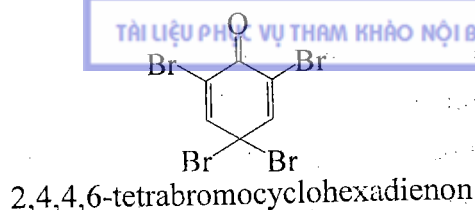
Các tác nhân thế ái điện tử dễ dàng tấn công vào các vị trí ortho và para so với nhóm hydroxyl (-OH).

1.2.1 Phản ứng với brom

Bromo hoá phenol bằng dung dịch nước brom xảy ra nhanh, tạo hợp chất kết tinh màu trắng: 2,4,6-tribromophenol.

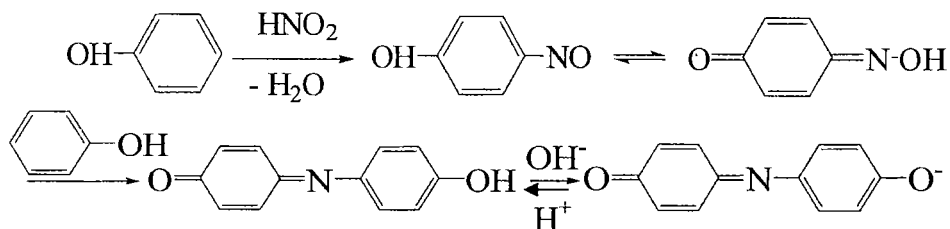


Khi tác dụng với lượng thừa brom, tạo ra 2,4,4,6-tetrabromocyclohexadienon có màu vàng:



1.2.2 Phản ứng nitroso hoá phenol (Phản ứng Liebermann)

Phenol có vị trí para tự do, khi phản ứng với acid nitơ (HNO_2) mới sinh, tạo ra p-nitrosophenol có màu xanh đậm, dẫn xuất này khi có mặt acid sulfuric đặc dễ dàng ngưng tụ với phenol dư để cho indophenol có màu đỏ hồng và khi tan trong dung dịch kiềm lại cho anion indophenolat có màu xanh lục.

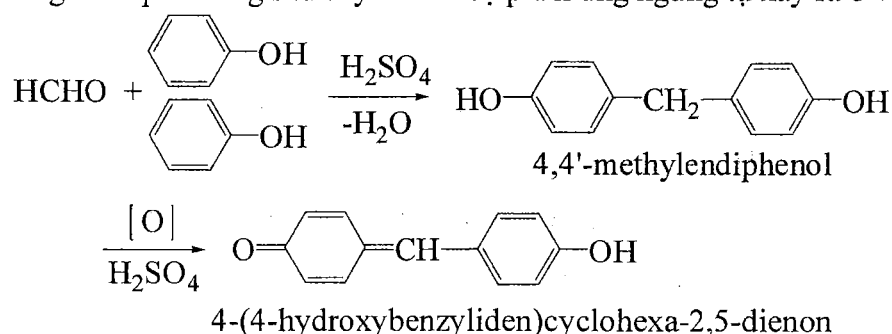


Indophenol (đỏ hồng)

Anion indophenolat (xanh lục)

1.2.3 Phản ứng ngưng tụ phenol với aldehyd formic trong môi trường acid sulfuric đặc (Phản ứng Marquis)

Các phenol phản ứng với thuốc thử Marquis (formol/ H_2SO_4 đặc), tạo sản phẩm ngưng tụ có màu đỏ. Phản ứng ngưng tụ có thể xảy ra ở vị trí ortho hoặc para so nhóm $-\text{OH}$, phương trình phản ứng sau đây minh họa phản ứng ngưng tụ xảy ra ở vị trí para:



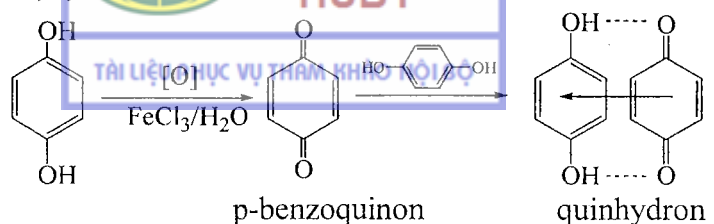
1.3 Phản ứng của các phenol với dung dịch FeCl_3

Các phenol và các hợp chất chứa nhóm hydroxyl phenol, cho phản ứng với dung dịch FeCl_3 trong nước tạo những màu khác nhau, đặc trưng đối với mỗi loại phenol. Màu đó được cho là do kết quả của sự tạo ra ion phức phenolat với sắt (III).



- Với dung dịch phenol, dung dịch resorcin cho màu tím sẫm.

- Với dung dịch hydroquinon bão hòa, lúc đầu chuyển màu xanh lá, sau chuyển thành nâu. Để yên, tạo thành tinh thể hình kim màu xanh tối.



1.4 Phản ứng oxy hoá các phenol

Các phenol dễ bị oxy hoá hơn hydrocarbon thơm. Sự oxy hoá dễ dàng của phenol so với hydrocarbon thơm tương ứng là do ảnh hưởng của nhóm hydroxyl, làm tăng độ linh động của các nguyên tử hydro liên kết với nguyên tử carbon của nhân thơm.

2. HOÁ CHẤT - DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- Phenol (tinh thể và dung dịch bão hoà trong nước)
- Dung dịch bão hoà trong nước của resorcin và hydroquinon
- Formol (dung dịch 37 - 40% formaldehyd)
- Dung dịch NaNO_2 0,1%
- Dung dịch FeCl_3 1%
- Thuốc thử Tollens (dung dịch AgNO_3 5% trong amoniac)
- Dung dịch $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$
- Dung dịch NaOH 10%
- Acid sulfuric (đặc và dung dịch 10%)

2.2 Dụng cụ

Ống nghiệm, cốc thuỷ tinh, kính đồng hồ, đèn cồn.

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

Số TT	Các thí nghiệm và các bước tiến hành
1	<i>Sự tạo thành và phá huỷ phenolat</i> Thêm 1 ml nước cất vào ống nghiệm có chứa vài tinh thể phenol (hoặc 2 giọt phenol nguyên chất, lưu ý không để rây ra tay vì phenol sẽ gây bỏng). Lắc đều. Sau đó thêm vài giọt dung dịch NaOH 10%. Lắc kỹ, nhận xét. Tiếp đó thêm vài giọt dung dịch H_2SO_4 10%. Lắc đều. Nhận xét. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.
2	<i>Phản ứng của các phenol với dung dịch FeCl_3</i> Lấy 3 ống nghiệm, cho vào mỗi ống 5 giọt dung dịch bão hoà trong nước của một trong 3 chất (phenol, resorcin, hydroquinon), thêm tiếp 1ml (20 giọt) nước cất vào các ống chứa phenol và resorcin; dung dịch bão hoà trong nước của hydroquinon không pha loãng. Lắc đều. Sau đó thêm vào mỗi ống nghiệm 2 giọt dung dịch FeCl_3 1%. Lắc đều. Quan sát, ghi nhận xét (màu hoặc tinh thể) đối với từng loại phenol trên.
3	<i>Phản ứng oxy hoá các phenol</i>

	Lấy 3 ống nghiệm, cho vào mỗi ống 1 ml (20 giọt) dung dịch bão hoà trong nước của một trong 3 chất (phenol, resorcin, hydroquinon). Sau đó, thêm vào mỗi ống 3 giọt dung dịch thuốc thử Tollens. Đun cách thuỷ sôi nhẹ 5 phút. Quan sát, nhận xét.
4	<i>Phản ứng nitroso hoá phenol (Phản ứng Liebermann)</i> Cho 5 giọt H ₂ SO ₄ đặc vào ống nghiệm, thêm 2 giọt phenol bão hoà trong nước. Làm lạnh bằng nước đá 5 phút, thêm vào đó 1 giọt dung dịch NaNO ₂ 0,1%, hỗn hợp chuyển màu xanh lá đậm ở bề mặt tiếp xúc của hai lớp chất lỏng, lắc đều hỗn hợp có màu đỏ tím. Rót cẩn thận hỗn hợp phản ứng có màu trên vào một ống nghiệm to có chứa 5 ml nước cất, sẽ tạo ra dung dịch màu đỏ hồng. Lấy 1 ml hỗn hợp đã pha loãng để kiểm hoá, dung dịch sẽ chuyển thành xanh lá. Khi acid hoá dung dịch lại trở thành màu hồng.
5	<i>Phản ứng ngưng tụ phenol với aldehyd formic trong môi trường acid sulfuric đặc (Phản ứng Marquis)</i> Trên mặt kính đồng hồ cho 3 giọt dung dịch formol, thêm 3 giọt H ₂ SO ₄ đặc, trộn đều bằng đũa thuỷ tinh. Sau đó, thêm vài tinh thể phenol, dùng đũa thuỷ tinh trộn đều. Quan sát, giải thích, viết phương trình phản ứng.
6	<i>Phản ứng của brom với phenol trong dung dịch nước</i> Lấy 1 ống nghiệm, cho vào đó 1 ml (20 giọt) dung dịch phenol bão hoà trong nước. Sau đó thêm từng giọt nước brom. Lắc đều. Thêm nước brom cho đến khi xuất hiện tủa trắng. Quan sát, giải thích, viết phương trình phản ứng.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Phản ứng nào chứng tỏ phenol có tính acid, nhưng là một acid yếu ?
2. Trình bày các phản ứng thế ái điện tử đặc trưng của phenol ?
3. Trình bày phản ứng để xác định nhóm -OH phenol?

BÀI 4

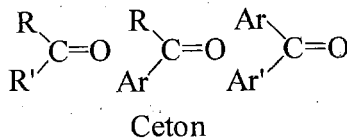
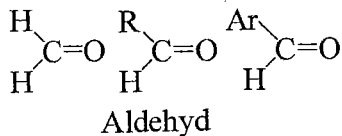


Mục tiêu học tập

1. Trình bày được các phản ứng định tính aldehyd, ceton.
2. Thực hiện được các thí nghiệm định tính aldehyd, ceton và viết được các phương trình phản ứng xảy ra.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

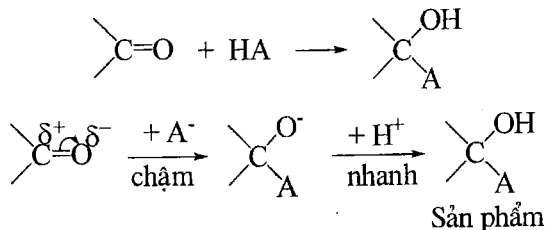
Aldehyd và ceton là những hợp chất hữu cơ có chứa nhóm carbonyl ($>C=O$) trong phân tử.



Các tính chất hoá học cơ bản của aldehyd và ceton

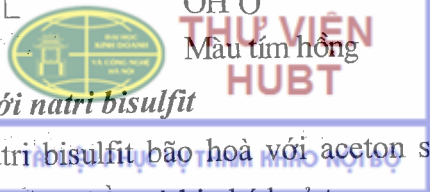
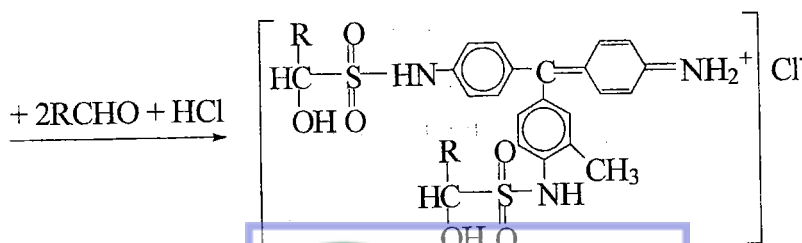
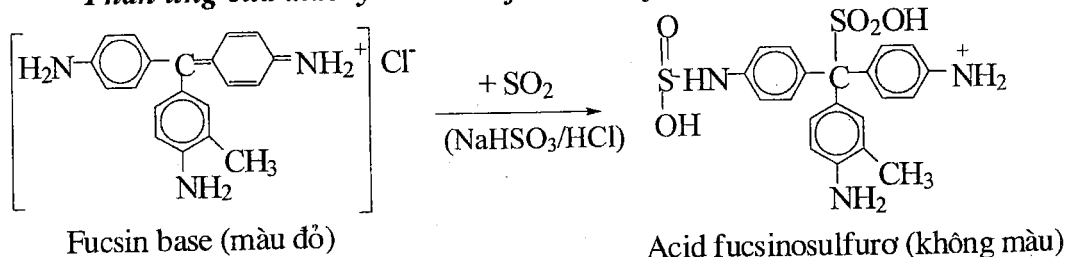
1. Phản ứng cộng hợp vào nhóm carbonyl ($>C=O$)

Phản ứng cộng hợp vào nhóm carbonyl ($>C=O$) xảy ra theo cơ chế cộng hợp ái nhân (A_N).



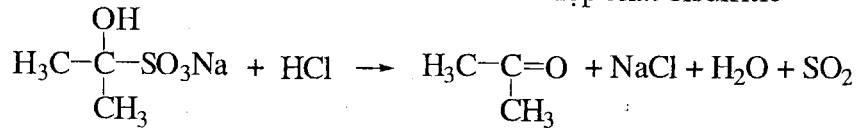
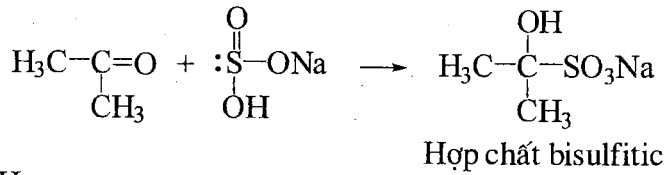
Tác nhân phản ứng có thể là hydro, nước, alcol, NaHSO_3 , HCN , thuốc thử Schiff, hợp chất cơ maginesi (RMgX). Ceton không cho phản ứng cộng nước và đa số không tác dụng với thuốc thử Schiff.

- Phản ứng của aldehyd với acid fucsinosulfuro (Thuốc thử Schiff)

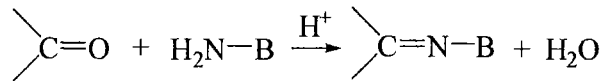


- Phản ứng của aceton với natri bisulfít

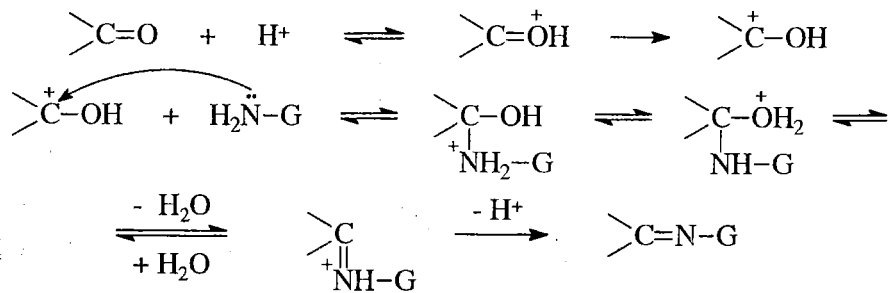
Khi lắc kỹ dung dịch natri bisulfít bão hoà với aceton sẽ thu được hợp chất bisulfitic kết tinh. Hợp chất này không bền và bị phá huỷ trong môi trường acid.



2. Phản ứng thay thế nguyên tử oxy của nhóm carbonyl (Phản ứng ngưng tụ)



Cơ chế phản ứng (theo cơ chế xúc tác acid):

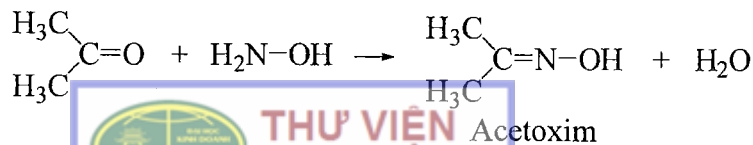
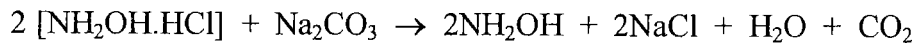


(G: OH, NH-C₆H₅, NHCONH₂...)

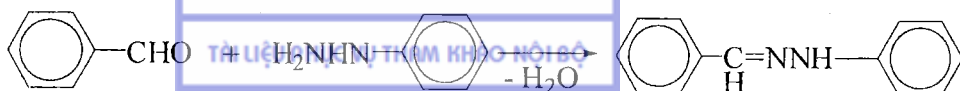
Thực chất, đây là phản ứng cộng hợp ái nhân vào nhóm carbonyl và loại nước tạo sản phẩm ngưng tụ. Tác nhân phản ứng là hydroxylamin, phenylhydrazin, semicarbazid, thiosemicarbazid...

- Phản ứng tạo aldoxim và cetoxim.

Hydroxylamin là hợp chất không bền, dễ bị phân huỷ và dễ nổ, thường dùng ở dạng muối clohydrat. Muốn giải phóng hydroxylamin về dạng tự do, phải cho hydroxylamin clohydrat tác dụng với base yếu.



- Ngưng tụ với phenylhydrazin tạo thành các phenylhydrazon



Aldehyd benzoic

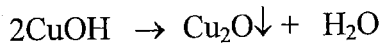
3. Phản ứng oxy hoá

Aldehyd dễ bị oxy hoá hơn ceton. Với các tác nhân oxy hoá nhẹ như thuốc thử Tollens, đồng (II) hydroxyd, aldehyd chuyển thành acid tương ứng.

Phản ứng với thuốc thử Tollens (Phản ứng tráng gương):

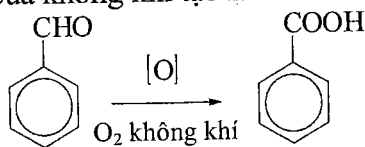


Phản ứng với đồng (II) hydroxyd:



(Đỏ gạch)

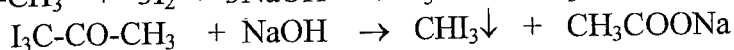
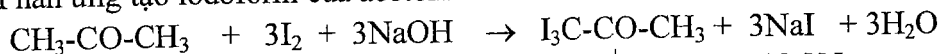
Benzaldehyd dễ bị oxy hoá hơn nhiều so với aldehyd mạch hở. Aldehyd benzoic bị oxy hoá bởi oxy của không khí tạo ra acid benzoic kết tinh màu trắng:



4. Phản ứng tạo haloform

Các methylceton (CH_3COR) và acetaldehyd là các hợp chất chứa nhóm $\text{CH}_3\text{CO}-$ cho phản ứng halogen hoá trong môi trường kiềm tạo sản phẩm haloform CHX_3 (cloroform, bromoform, iodoform).

Phản ứng tạo iodoform của aceton:



Vàng nhạt

2. HOÁ CHẤT VÀ DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- Formol
- Aceton
- Benzaldehyd
- Thuốc thử Schiff
- Thuốc thử Tollens
- Phenylhydrazin
- Alcol ethylic
- Hydroxylamin clohydrat
- Natri carbonat
- Dung dịch HCl 2N
- Acid acetic đặc
- Dung dịch NaOH 10%
- Dung dịch CuSO_4 5%
- Dung dịch CH_3COONa 10%
- Dung dịch NaHSO_3 bão hoà trong nước
- Dung dịch I_2 5%



2.2 Dụng cụ

Ống nghiệm, cốc thủy tinh, kính đồng hồ, đèn cồn.

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

STT	Các thí nghiệm và các bước tiến hành
1	<p>A. Phản ứng cộng hợp vào nhóm carbonyl</p> <p><i>Phản ứng với thuốc thử Schiff (Acid fucsinosulfuro)</i></p> <p>Cho vào 3 ống nghiệm: ống 1 - 1 ml dung dịch formol, ống 2 - 1 ml aceton, ống 3 - 1 giọt aldehyd benzoic và 1 ml alcol ethylic. Sau đó, thêm vào mỗi ống 2 giọt thuốc thử Schiff. Lắc đều. Quan sát. Nhận xét. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.</p>
2	<p><i>Phản ứng của aceton với NaHSO₃</i></p> <p>Cho vào ống nghiệm 10 giọt aceton, 1ml (20 giọt) dung dịch NaHSO₃ bão hoà trong nước. Lắc kỹ sẽ thấy xuất hiện tủa trắng và ống nghiệm nóng lên. Thêm 5 giọt dung dịch HCl 2N. Lắc đều sẽ thấy không còn tủa. Quan sát. Nhận xét. Giải thích. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.</p>
3	<p><i>Phản ứng của aceton với hydroxylamin</i></p> <p>Cho vào ống nghiệm 0,25 g hydroxylamin clohydrat và 1 ml (20 giọt) nước cất. Thêm từ từ 0,25g Na₂CO₃ đến khi hết bọt CO₂. Lắc kỹ. Gạn lấy dịch trong, làm lạnh trong cốc nước đá 10 phút, thêm vào đó 3 giọt aceton, lắc kỹ. Làm lạnh, sẽ xuất hiện tủa màu trắng xốp. Quan sát. Nhận xét. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.</p>
4	<p><i>Phản ứng tạo phenylhydrazon</i></p> <p>Cho vào ống nghiệm 2 ml nước cất, 5 giọt CH₃COOH đặc, 5 giọt CH₃COONa 10%, 3 giọt phenylhydrazin. Lắc đều. Thêm 3 giọt benzaldehyd. Lắc kỹ. Đun sôi cách thủy ống nghiệm 5 phút. Quan sát hiện tượng và nhận xét.</p>
5	<p>B. Phản ứng oxy hoá aldehyd</p> <p><i>Phản ứng với thuốc thử Tollens ([Ag(NH₃)₂]OH)</i></p> <p>Cho vào ống nghiệm 1 ml formol. Thêm vào 3 giọt thuốc thử Tollens. Đun cách thủy ống nghiệm sôi 5 phút. Quan sát hiện tượng. Nhận xét. Viết phương trình phản ứng xảy ra.</p>
6	<p><i>Phản ứng với Cu(OH)₂</i></p> <p>Cho vào ống nghiệm 1 ml formol và 1 ml dung dịch NaOH 10%. Thêm vào 3 giọt dung dịch CuSO₄ 5%. Đun cách thủy ống nghiệm sôi 5 phút. Nhận xét, kết luận.</p>
7	<p><i>Phản ứng tự oxy hoá của benzaldehyd</i></p> <p>Trên mặt kính đồng hồ, nhỏ 2 giọt benzaldehyd. Để yên một lúc ngoài không khí. Quan sát hiện tượng. Nhận xét. Viết phương trình phản ứng xảy ra.</p>

C. Phản ứng tạo haloform

8 *Phản ứng tạo iodoform*

Cho vào ống nghiệm 2 ml nước cất và 5 giọt aceton. Thêm 10 giọt dung dịch I_2 5%. Lắc đều. Thêm từ từ từng giọt dung dịch NaOH 10% đến khi mất màu. Lắc kỹ. Quan sát hiện tượng và nhận xét.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày các phản ứng định tính để nhận biết aldehyd?
2. Phản ứng của aldehyd với thuốc thử Schiff xảy ra ở nhiệt độ thường hay nhiệt độ cao? Vì sao?
3. Hãy giải thích tại sao khi làm phản ứng tạo acetoxim phải cho Na_2CO_3 vào dung dịch hydroxylamin clohydrat đến khi hết bọt CO_2 ?
4. Hợp chất chứa nhóm carbonyl có cấu tạo phân tử như thế nào thì sẽ cho phản ứng tạo haloform?

Bài 5

ACID CARBOXYLIC

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được các phản ứng định tính của acid carboxylic.
2. Thực hiện được các phản ứng định tính của acid carboxylic, giải thích được các hiện tượng và viết được phương trình các phản ứng định tính của acid carboxylic.
3. So sánh được khả năng phản ứng của acid carboxylic mạch hở và acid carboxylic thơm; acid monocarboxylic và acid dicarboxylic.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1 Acid carboxylic

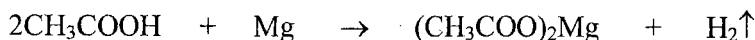
Acid carboxylic ($RCOOH$) là dẫn chất của hydrocarbon khi thay thế một hay nhiều nguyên tử của hydrocarbon bằng một hay nhiều nhóm carboxyl ($-COOH$). Tùy theo số nhóm carboxyl; cấu tạo của mạch hydrocarbon mà người ta phân loại acid carboxylic thành: acid monocarboxylic, acid polycarboxylic, acid carboxylic thơm, acid carboxylic mạch hở... Các acid carboxylic mạch thẳng có số carbon cao, acid thơm tồn tại ở trạng thái rắn, các acid mạch thẳng đầu dãy là các chất lỏng linh động. Độ tan trong nước của các acid giảm khi số carbon trong phân tử tăng, ngược lại, độ sôi của các acid tăng lên khi số carbon trong phân tử tăng. Các acid carboxylic có các

tính chất đặc trưng như tính acid, phản ứng tạo muối với kim loại, oxyd kim loại và hydroxyd kim loại; phản ứng decarboxyl; phản ứng do cắt đứt liên kết C-OH trong nhóm carboxyl (-COOH) như phản ứng tạo este, amid, halogenid acid; phản ứng đặc trưng của gốc hydrocarbon của acid... Trong bài thực tập này chúng ta sẽ khảo sát một số tính chất điển hình của acid carboxylic.

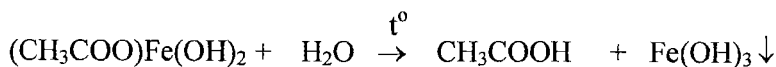
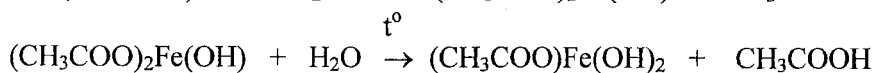
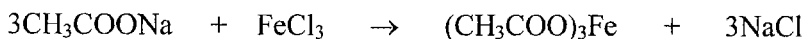
1.2 Một số tính chất đặc trưng của acid carboxylic

1.2.1 Tính acid

Acid carboxylic có tính acid yếu, yếu hơn các acid vô cơ, với pKa ~ 5. Tính acid của các acid carboxylic phụ thuộc vào cấu tạo của gốc R và sự có mặt của các nhóm thế có trong phân tử. Các nhóm thế hút điện tử làm tăng lực acid của các acid carboxylic, ngược lại, các nhóm thế đẩy điện tử làm giảm lực acid của các acid carboxylic. Dung dịch trong nước của các acid có khả năng làm chuyển màu giấy quỳ xanh thành đỏ. Các acid có thể tạo muối với kim loại:

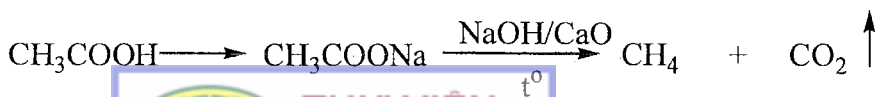
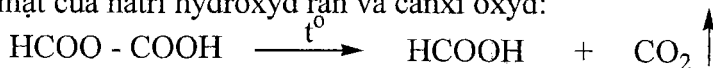


Muối sắt acetat dễ thủy phân theo các phương trình phản ứng sau đây



1.2.2 Phản ứng loại nhóm carboxyl của acid

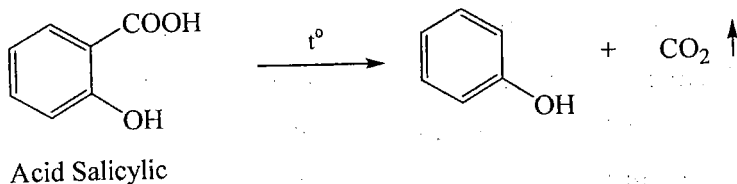
Khả năng loại nhóm carboxyl phụ thuộc vào cấu tạo của acid. Các polyacid, acid hỗn chức dễ loại nhóm carboxyl hơn các monoacid. Các monoacidcarboxylic đơn giản đầu dãy chỉ cho phản ứng loại nhóm carboxyl khi nung nóng muối natri của chúng với sự có mặt của natri hydroxyd rắn và canxi oxyd:



Đối với các acid thơm việc loại nhóm carboxyl xảy ra dễ dàng hơn khi trên nhân thơm có thêm các nhóm thế hút hoặc đẩy điện tử.

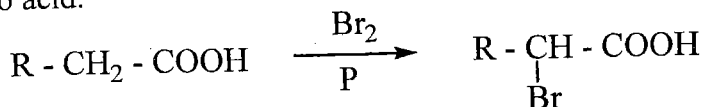


Acid Benzoic

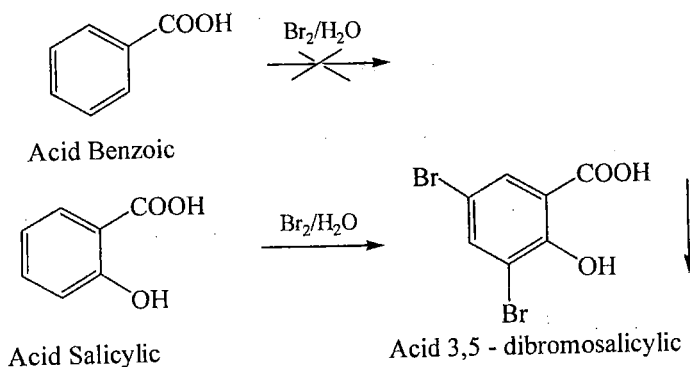


1.2.3 Phản ứng halogen hoá

Đối với các acid carboxylic mạch hở, do ảnh hưởng của nhóm $-\text{COOH}$, các nguyên tử hydro ở α linh động dễ thế halogen (có mặt xúc tác của photpho) tạo dẫn chất α -halogeno acid:

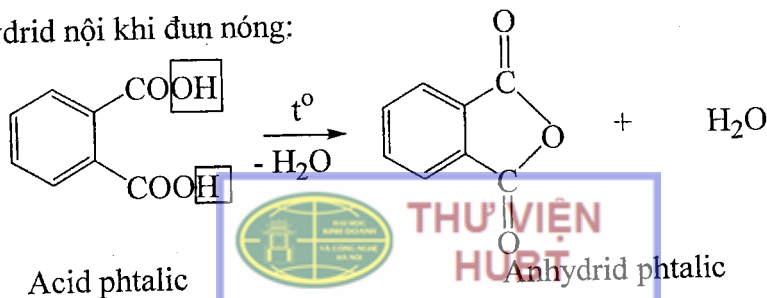


Do ảnh hưởng hiệu ứng liên hợp hút điện tử $-M$ của nhóm $-\text{COOH}$ làm giảm mật độ điện tử trên nhân nên ở các acid thơm khả năng thế ái điện tử giảm. Khi trên nhân thơm có thêm nhóm thế đẩy điện tử sẽ làm tăng khả năng thế ái điện tử, đặc biệt là nhóm thế đẩy điện tử ở vị trí ortho và para so với nhóm $-\text{COOH}$.

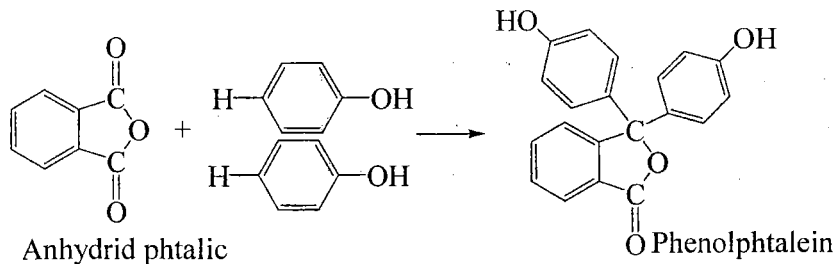


1.2.4 Tính chất của diacid thơm

Acid phtalic có 3 đồng phân: ortho, meta và para. Chỉ có đồng phân ortho phtalic tạo anhydrid nội khi đun nóng:

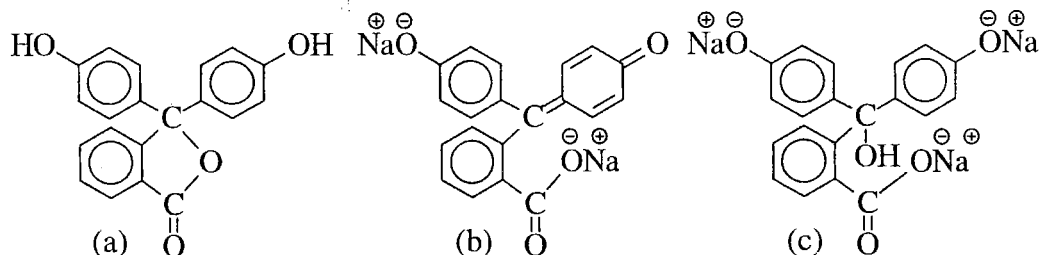


Anhydrid phtalic có khả năng ngưng tụ với các hợp chất có nguyên tử hydro linh động như các phenol tạo thành phenol phtalein là một chất chỉ thị màu.



Phenol phtalein là chất rắn không màu (*công thức a*) ít tan trong nước, tan trong alcol, được sử dụng làm chất chỉ thị màu. Dung dịch phenol phtalein trong môi trường acid không có màu, trong môi trường kiềm pH ~ 8,5 có màu hồng (*công thức b*), ở pH > 10 môi trường kiềm mạnh tồn tại ở dạng trianion không màu (*công thức c*).

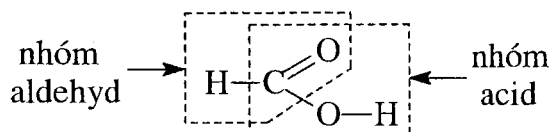
Phenol phtalein được dùng nhiều trong phân tích làm chất chỉ thị màu để xác định pH, sản phẩm ngưng tụ của phenol phtalein và resorcin là fluorescein cũng được dùng làm chất chỉ thị màu.



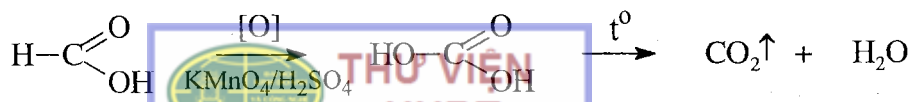
Hình 5.1 Công thức phenolphtalein (a) và dạng tồn tại trong môi trường pH ~ 8,5 (b), môi trường pH > 10 (c)

1.2.5 Tính chất riêng của acid formic (HCOOH)

Acid formic có cấu tạo đặc biệt vừa có nhóm chức aldehyd (-CHO), vừa có nhóm chức acid (-COOH) trong phân tử:



Vì vậy, acid formic dễ dàng cho phản ứng oxy hoá tạo thành acid carbonic:



2. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- Các acid carboxylic: acid formic, acid acetic, acid stearic, acid benzoic, acid salicylic, acid oxalic, anhydrid phtalic.

- Các thuốc thử: dung dịch methyl da cam, dung dịch phenol phtalein, giấy quỳ xanh.

- Các hoá chất khác: Na_2CO_3 , CH_3COONa , dung dịch FeCl_3 1%, dung dịch brom trong nước, dung dịch NaOH 20%, dung dịch KMnO_4 1%, dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2SO_4 đặc, Mg kim loại, phenol, dung dịch CH_3COOH 10%.

2.2 Dụng cụ

- Ống nghiệm nhỏ
- Ống nghiệm to có nút nối với ống dẫn khí
- Cốc thuỷ tinh

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

STT	Các thí nghiệm và các bước tiến hành
1	Độ tan của acid và muối của acid carboxylic Lấy 3 ống nghiệm cho lần lượt vào các ống: 2-3 giọt acid acetic, khoảng 0,01g acid stearic và 0,01g acid benzoic. Sau đó thêm vào cả 3 ống mỗi ống 1ml nước cất. Lắc kỹ, đun nóng nhẹ. Quan sát. Để nguội. Thêm vào cả 3 ống nghiệm 1ml dung dịch NaOH 20%. Lắc kỹ. Nhận xét, giải thích các hiện tượng.
2	Tính chất acid
2.1	Lấy 3 ống nghiệm, cho vào mỗi ống nghiệm 1ml dung dịch CH_3COOH 10% rồi thêm lần lượt vào các ống: ống thứ nhất 2-3 giọt methyl da cam; ống thứ hai 1-2 giọt phenol phtalein; ống thứ ba 1 mảnh giấy quỳ xanh. Lắc kỹ, quan sát hiện tượng, nhận xét và giải thích. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.
2.2	Cho vào một ống nghiệm to 2ml dung dịch CH_3COOH 10%, khoảng 0,5g Na_2CO_3 . Đậy nhanh nút có ống dẫn khí, đầu ống dẫn khí nhúng ngập vào một ống nghiệm có chứa 1ml nước vôi trong. Quan sát, nhận xét, giải thích hiện tượng. Viết phương trình phản ứng xảy ra.
2.3	Lấy một ống nghiệm, cho vào đó khoảng 0,1g CH_3COONa và 2ml nước cất. Lắc cho tan rồi thêm tiếp 5 giọt dung dịch FeCl_3 1%. Lắc kỹ. Đun sôi nhẹ. Quan sát hiện tượng, nhận xét và giải thích bằng phương trình phản ứng.
3	Phản ứng loại nhóm carboxyl Lấy một ống nghiệm to, cho vào đó khoảng 0,2g acid oxalic. Đậy các ống nghiệm bằng nút có ống dẫn khí, đầu ống dẫn khí nhúng ngập vào một ống nghiệm có chứa 1ml nước vôi trong. Đun nóng ống nghiệm. Quan sát, nhận xét và giải thích hiện tượng. Viết phương trình phản ứng xảy ra.
4	Phản ứng halogen hoá acid thơm

	Lấy hai ống nghiệm cho lần lượt vào mỗi ống 2ml dung dịch bão hoà trong nước của acid benzoic, acid salicylic. Thêm tiếp vào hai ống 2-3 giọt dung dịch $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$. Lắc kỹ, quan sát, nhận xét và giải thích hiện tượng. Viết phương trình phản ứng xảy ra.
5	Phản ứng tạo phenol phtalein Cho vào một ống nghiệm 0,1g anhydrid phtalic, 3-5 giọt phenol lỏng, 2-3 giọt H_2SO_4 đặc. Khuấy kỹ và đun nóng ống nghiệm. Đổ hỗn hợp đang nóng ở ống nghiệm vào một cốc thủy tinh chứa 20ml nước cất. Khuấy đều. Thu được dung dịch phenol phtalein. Lấy một ống nghiệm nhỏ, cho vào đó 1ml dung dịch NaOH 0,1N, thêm 1-2 giọt dung dịch phenol phtalein vừa điều chế. Quan sát, nhận xét. Sau đó thêm tiếp vào ống nghiệm NaOH. Quan sát, nhận xét và giải thích bằng phương trình phản ứng.
6	Oxy hoá acid formic bằng thuốc thử Tollens
	Cho vào ống nghiệm 1ml nước, 5 giọt acid formic lắc đều, thêm vào dung dịch trên 3 giọt dung dịch thuốc thử Tollens. Lắc kỹ. Đun cách thủy 5-10 phút. Quan sát, nhận xét hiện tượng, giải thích và viết các phương trình phản ứng.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày các thí nghiệm chứng minh tính chất acid yếu của acid acetic.
2. Trình bày thí nghiệm chứng minh acid salicylic dễ cho phản ứng thế ái điện tử hơn acid benzoic?
3. Giải thích hiện tượng biến đổi màu của chất chỉ thị màu phenol phtalein trong các môi trường có pH khác nhau.
4. Hãy giải thích hiện tượng xảy ra trong thí nghiệm oxy hoá acid formic bằng thuốc thử Tollens.



Mục tiêu học tập

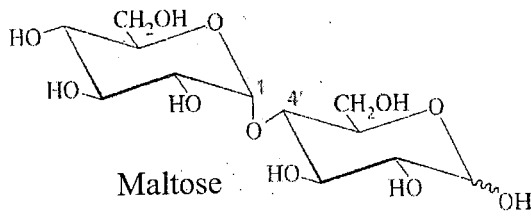
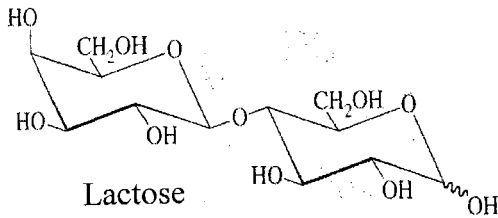
1. Trình bày được các phản ứng cơ bản của monosaccharid, disaccharid và polysaccharid.
2. Thực hiện được các thí nghiệm thử tính chất của các hợp chất trên.

1.2 Disaccharid

1.2.1 Cấu tạo

Hai phân tử monosaccharid kết hợp, loại một phân tử nước tạo liên kết glycosid hình thành ra disaccharid. Tùy theo cấu tạo, disaccharid được chia làm disaccharid khử và disaccharid không khử.

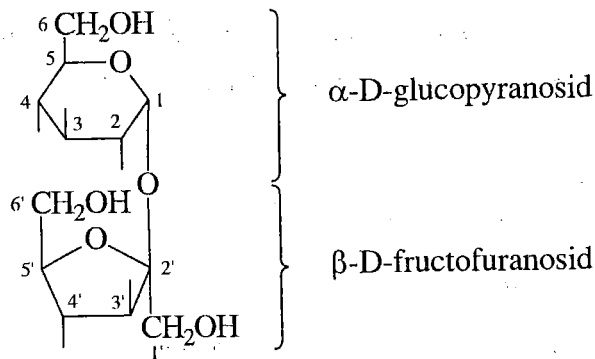
- **Disaccharid khử:** Sự loại nước giữa nhóm -OH bán acetal của phân tử monosaccharid thứ nhất với một nhóm -OH alcol của phân tử monosaccharid thứ hai tạo thành disaccharid còn một nhóm -OH bán acetal nên vẫn có thể hồ biến sang dạng mạch hở, vì vậy có tính khử.



- Disaccharid không khử

Hai nhóm -OH bán acetal của hai phân tử monosaccharid loại 1 phân tử nước tạo acetal, kết quả không còn nhóm -OH bán acetal nên không hồ biến được sang dạng mạch hở, vì vậy không có tính khử.

Ví dụ:

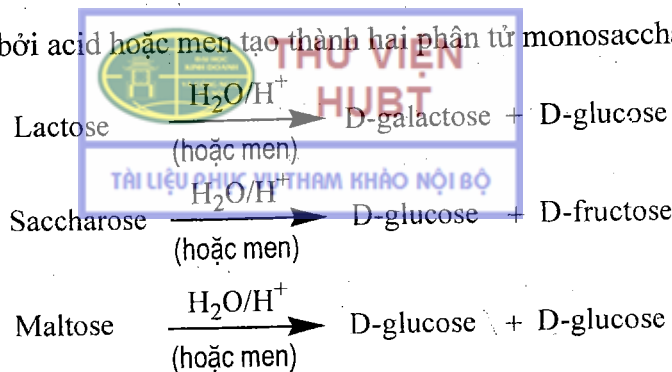


1.2.2 Tính chất

- Phản ứng thủy phân:

Disaccharid bị thủy phân bởi acid hoặc men tạo thành hai phân tử monosaccharid.

Phương trình phản ứng:



- Disaccharid khử cho phản ứng với thuốc thử Fehling, thuốc thử Tollens và phản ứng tạo osazon.

1.3 Polysaccharid

Polysaccharid được tạo thành do các phân tử monosaccharid bởi các liên kết glycosid. Khi thủy phân bởi xúc tác acid sẽ tạo thành các phân tử monosaccharid.

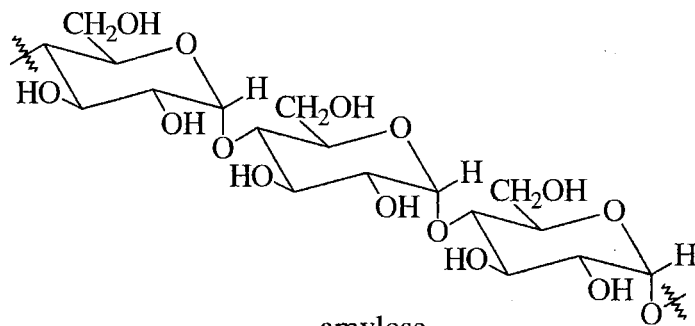
Đại diện của nhóm này là tinh bột và cellulose.

1.3.1 Tinh bột

Tinh bột có công thức phân tử chung là $(C_6H_{10}O_5)_n$, gồm hai phần amylose và amylopectin.

+ *Amylose*:

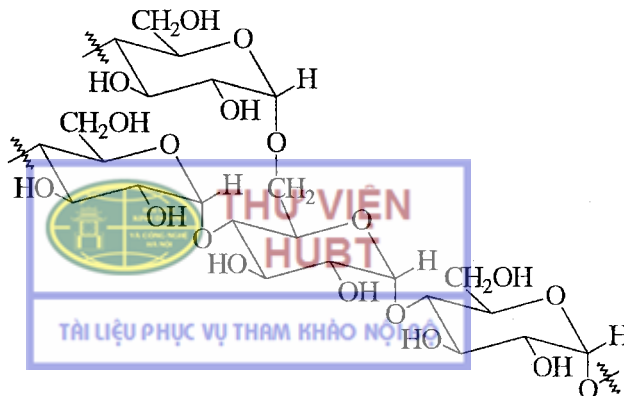
Phần tinh bột tan trong nước, được cấu trúc lặp đi lặp lại của những đơn vị 1,4-glucose bằng liên kết glycosid của α -OH ở C_1 của phân tử glucose này với $-OH$ ở C_4 của phân tử khác, gọi là liên kết α -1,4'.



amylose
polymer của [1-4'-O-(α -D-glucopyranosid)]

+ *Amylopectin*:

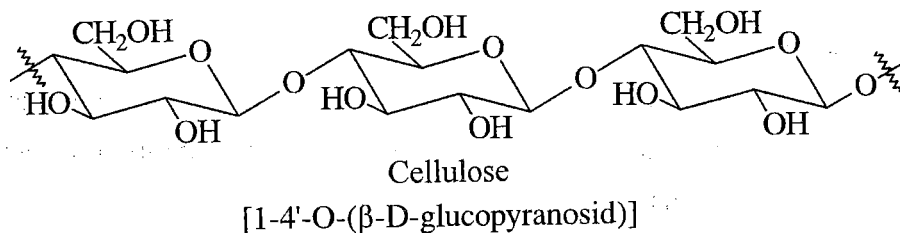
Amylopectin có cấu tạo phân nhánh do tạo liên kết glycosid α -1,4' và liên kết glycosid α -1,6.



1.3.2 Cellulose

Có cấu trúc mạch hở, do các gốc D-glucose kết hợp với nhau bằng liên kết glycosid β -1,4'.

Ví dụ:



2. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- Dung dịch: glucose 5%, fructose 5%, lactose 5%, saccharose 5%, hồ tinh bột
- HCl đặc, CH₃COOH đặc
- H₂SO₄ (20%, 10%), natri acetat 10%
- NaOH 10%, CuSO₄ 10%, dung dịch Lugol
- Phenylhydrazin
- Thuốc thử: Tollens, Fehling A, Fehling B, Xelivanov (resorcin/HCl đặc)

2.2 Dụng cụ

- Bình cầu dung tích 100 ml
- Ống nghiệm 20 ml và 50 ml
- Bát đun cách thủy
- Đèn cồn, lưới amiăng
- Cốc thuỷ tinh, ống đong
- Ống nghiệm nhỏ

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

STT	Các thí nghiệm và các bước tiến hành
A.	Monosaccharid
1	<i>Thí nghiệm 1: Oxy hoá glucose và fructose</i> Lấy hai ống nghiệm. Cho vào mỗi ống lần lượt 10 giọt dung dịch Fehling A, 10 giọt dung dịch Fehling B. Sau đó thêm vào ống thứ nhất 10 giọt dung dịch glucose 5%, ống thứ hai 10 giọt dung dịch fructose 5%. Lắc kỹ. Đun cách thủy sôi nhẹ 5-7 phút. Quan sát. Nhận xét. Giải thích. Viết phương trình phản ứng.
2	<i>Thí nghiệm 2: Phản ứng tạo osazon</i> Lấy hai ống nghiệm. Cho vào mỗi ống lần lượt 10 giọt acid acetic đặc, 10 giọt dung dịch natri acetat 10%, 3-4 giọt phenylhydrazin (mới pha). Sau đó thêm vào ống thứ nhất 10 giọt dung dịch glucose 5%, ống thứ hai 10 giọt dung dịch fructose 5%. Lắc kỹ. Quan sát. Đun cách thủy sôi nhẹ 5-10 phút. Xuất hiện kết tủa ở hai ống nghiệm. Lấy kết tủa ở hai ống, soi kính hiển vi, nhận xét

	màu sắc, hình dạng tinh thể. Vẽ hình dạng tinh thể. Viết phương trình phản ứng.
3	<i>Thí nghiệm 3: Phản ứng phân biệt aldohexose và cetohehexose.</i> Lấy hai ống nghiệm. Cho vào mỗi ống lần lượt 10 giọt dung dịch thuốc thử Xelivanov. Sau đó thêm vào ống thứ nhất 10 giọt dung dịch glucose 5%, ống thứ hai 10 giọt dung dịch fructose 5%. Lắc kỹ. Quan sát. Đun cách thủy sôi nhẹ 2-3 phút. Nhận xét.
B.	Disaccharid
4	<i>Thí nghiệm 4: Thủy phân saccharose</i> Cho vào ống nghiệm 2 ml dung dịch saccharose 5%. Thêm 3-4 giọt dung dịch H_2SO_4 10%. Lắc kỹ. Đun cách thủy sôi 10-15 phút. Để nguội. Trung hoà bằng dung dịch NaOH 10%. Lấy 1ml dung dịch sau khi đã trung hoà, thêm 10 giọt dung dịch Fehling A, 10 giọt dung dịch Fehling B. Lắc kỹ. Đun cách thủy sôi nhẹ 5-7 phút. Quan sát. Nhận xét. Giải thích. Viết phương trình phản ứng. Kết luận.
5	<i>Thí nghiệm 5: Phân biệt disaccharid khử và không khử.</i> Lấy hai ống nghiệm. Cho vào mỗi ống lần lượt 10 giọt dung dịch Fehling A, 10 giọt dung dịch Fehling B. Sau đó thêm vào ống thứ nhất 1ml dung dịch lactose 5%, ống thứ hai 1ml dung dịch saccharose 5%. Lắc kỹ. Đun cách thủy sôi nhẹ 5-7 phút. Quan sát. Nhận xét. Giải thích. Viết phương trình phản ứng.
6	<i>Thí nghiệm 6: Phản ứng tạo osazon của lactose.</i> Lấy một ống nghiệm. Cho vào ống lần lượt 10 giọt acid acetic đặc, 10 giọt dung dịch natri acetat 10%, 3-4 giọt phenylhydrazin (mới pha). Sau đó thêm vào ống 10 giọt dung dịch lactose 5%. Lắc kỹ. Quan sát. Đun cách thủy sôi nhẹ 10 - 15 phút. Làm lạnh bằng nước đá. Xuất hiện kết tủa ở ống nghiệm. Lấy kết tủa soi kính hiển vi, nhận xét màu sắc, hình dạng tinh thể. Vẽ hình dạng tinh thể. Viết phương trình phản ứng.
C.	Polysaccharid.
7	<i>Thí nghiệm 7: Thủy phân tinh bột</i> Cho vào bình cầu đáy tròn, dung tích 100 ml các dung dịch sau: 20 ml dung dịch hồ tinh bột, 1ml dung dịch acid H_2SO_4 20%. Lắc kỹ. Đun sôi nhẹ trong thời gian 25-30 phút. Sau khi hỗn hợp sôi, trong quá trình đun, cứ 5 phút một lần, dùng pipet lấy 5 giọt dung dịch đang thủy phân cho vào 1 ống nghiệm.

Để nguội, thêm 1-2 giọt dung dịch Lugol. Khi nào dung dịch không cho màu xanh tím với thuốc thử Lugol thì ngừng đun. Để nguội. Lấy 1 ml dung dịch vừa thủy phân cho vào một ống nghiệm. Trung hoà bằng dung dịch NaOH 10%, kiểm tra bằng giấy quì. Sau đó thêm lần lượt 10 giọt dung dịch Fehling A, 10 giọt dung dịch Fehling B. Lắc kỹ. Đun cách thủy sôi nhẹ 5-7 phút. Quan sát. Nhận xét. Giải thích. Viết phương trình phản ứng.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày phản ứng phân biệt aldohexose và cetohehexose.
2. Trình bày ý nghĩa của phản ứng tạo osazon.
3. Trình bày phản ứng phân biệt disaccharid khử và không khử.
4. Trình bày cách xác định phản ứng thủy phân tinh bột đã xảy ra hoàn toàn hay chưa.

Bài 7

HỢP CHẤT CHỨA NITƠ

(Amin - Amid - Dị vòng)

Mục tiêu học tập

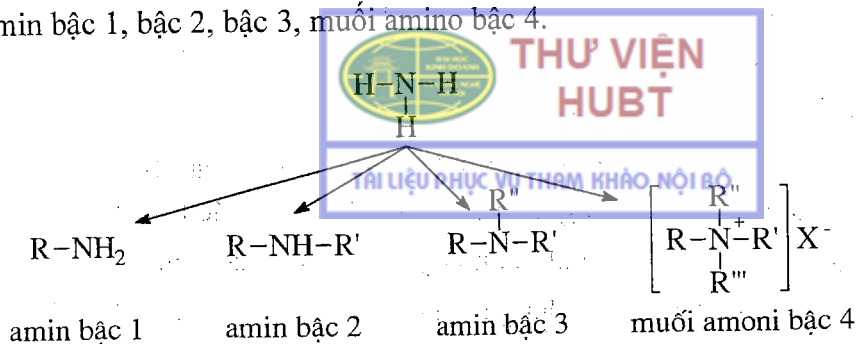
1. Trình bày được các phản ứng định tính của hợp chất amin, amid và hợp chất dị vòng.
2. Thực hiện được các phản ứng định tính, giải thích được các hiện tượng và viết được phương trình các phản ứng định tính của hợp chất amin, amid và hợp chất dị vòng.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1 Amin

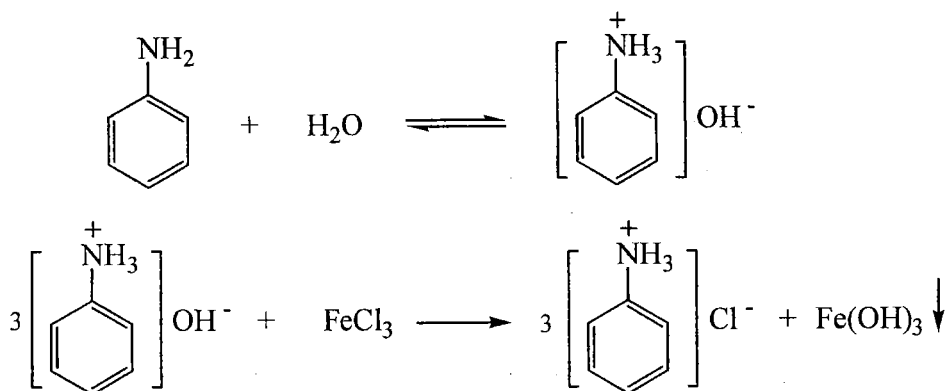
Amin là dẫn chất của amoniac khi thay thế các nguyên tử hydro của amoniac bằng gốc hydrocarbon (gốc hydrocarbon có thể là alkyl, aryl, dị vòng).

Tuỳ theo số gốc hydrocarbon thay thế nguyên tử hydro trong phân tử amoniac mà có amin bậc 1, bậc 2, bậc 3, muối amoni bậc 4.



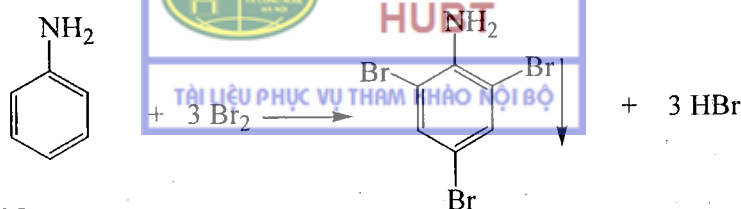
1.1.1 Tính base của hợp chất amin

Trên nguyên tử nitơ của amin còn cặp electron p tự do không liên kết có vai trò quan trọng trong các tính chất hoá học của amin như tính base, tính ái nhân. Tính base của các amin phụ thuộc vào mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ, mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ càng lớn lực base càng mạnh và ngược lại. Đối với các amin mạch hở, nhóm amin gắn với các gốc alkyl có hiệu ứng cảm ứng đẩy điện tử (+I) làm tăng mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ. Đối với các amin thơm có nhóm định chức gắn trực tiếp trên nhân thơm, cặp electron p tự do trên nguyên tử nitơ của nhóm amin liên hợp với các điện tử π của nhân thơm (liên hợp p, π) làm giảm mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ dẫn tới làm giảm lực base của amin thơm, nhưng lại làm cho phản ứng thế ái điện tử (S_E) vào nhân thơm trở nên dễ dàng hơn. Anilin là một amin thơm đơn giản đầu dãy. Dung dịch trong nước anilin tồn tại dưới dạng hydrat và có khả năng phân ly ra anion hydroxyl ($-OH$), dung dịch anilin trong nước có tính base yếu nên không làm chuyển màu giấy quỳ. Tuy nhiên, chúng ta có thể nhận biết anion hydroxyl ($-OH$) bằng dung dịch $FeCl_3$.



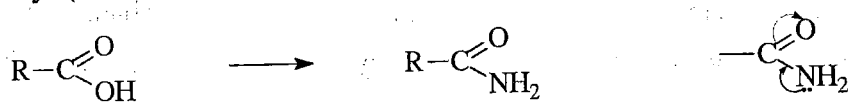
1.1.2 Phản ứng thế ái điện tử (S_E) vào nhân thơm của amin thơm (anilin)

Trong phân tử anilin, cặp electron p tự do trên nguyên tử nitơ của nhóm amin liên hợp với các điện tử π của nhân thơm (liên hợp p, π) làm tăng mật độ điện tử trên nhân thơm làm cho phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm trở nên dễ dàng hơn, đặc biệt là ở các vị trí ortho và para. Anilin dễ dàng phản ứng với dung dịch brom trong nước ở nhiệt độ thường tạo tủa trắng của 2,4,6-tribromo anilin.



1.2 Amid

Amid là dẫn chất của acid carboxylic khi nhóm hydroxyl (OH) của nhóm carboxyl (-COOH) được thay thế bằng nhóm amin.



Acid carboxylic

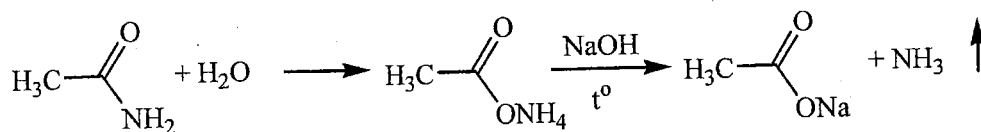
Amid

Nhóm định chức amid

Do có sự liên hợp của cặp điện tử p trên nguyên tử nitơ với cặp điện tử π của nhóm carbonyl trong nhóm định chức amid nên amid không cho phản ứng đặc trưng của ceton đồng thời thể hiện tính base yếu và tính acid yếu. Các phản ứng đặc trưng của amid:

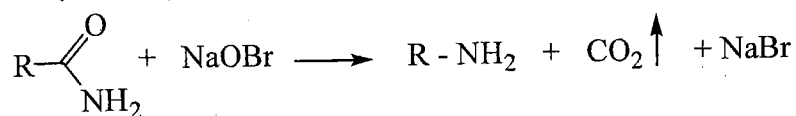
- Phản ứng thể hiện tính base yếu và tính acid yếu: tạo muối với oxyd kim loại nặng hoặc tạo muối với acid vô cơ mạnh.

- Amid dễ bị thủy phân khi mặt xúc tác acid hoặc base tạo acid tương ứng.



- Loại nước với sự có mặt của tác nhân hút nước mạnh (P_2O_5) tạo nitril.

- Phản ứng thoái phân Hofmann: dưới tác dụng của natri hypohalogenid, amid chuyển thành amin bậc nhất (kém amid ban đầu 1 carbon).



1.3 Hợp chất dị vòng

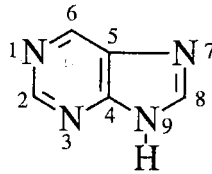
Dị vòng là những hợp chất hữu cơ có cấu tạo vòng, trong vòng có chứa một hay nhiều nguyên tử của các nguyên tố không phải là carbon. Các nguyên tố này gọi là dị tố. Các dị tố thường gặp là oxy, nitơ hay lưu huỳnh. Dị vòng thường được phân loại theo dị tố, theo vòng hoặc theo mức độ chưa no của vòng. Trong bài thực tập này sinh viên sẽ khảo sát một dị vòng thơm là pyridin và acid uric một hợp chất có khung chính là một dị vòng ngưng tụ (nhân purin).

1.3.1 Pyridin

Pyridin là dị vòng 6 cạnh có một dị tố là nitơ có cấu trúc thơm. Nó thể hiện các tính chất thơm điển hình như khó cho phản ứng cộng, dễ dàng cho phản ứng thế, bền vững với các tác nhân oxy hoá thông thường. Dị tố nitơ góp một điện tử tạo nên hệ thống điện tử π của cấu trúc thơm, còn lại cặp điện tử tự do chưa tham gia liên kết. Vì vậy, pyridin thể hiện hai tính chất hoá học đặc trưng là tính base yếu và tính chất của nhân thơm.

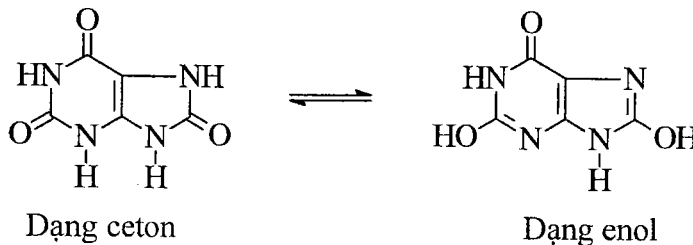
1.3.2 Nhóm purin

Nhân purin được tạo thành bằng cách ngưng tụ hai dị vòng pyrimidin và imidazol nên còn gọi là imidazolo-pirimidin:



purin
 $t_{nc}^{\circ} = 216^{\circ}\text{C}$

Purin có tính thơm đặc trưng giống như pyrimidin và imidazol. Purin thể hiện tính hỗ biến lactam - lactim. Acid uric là một hợp chất có nhân purin, acid uric có thể hỗ biến dạng enol-ceton ở vị trí 2,8:



Giống như các hợp chất có nhân purin (cafein, theobromin) acid uric cũng cho phản ứng Murexit: khi đun nóng acid uric với H_2O_2 và HCl đặc thu được cặn màu vàng nâu, thêm dung dịch amoniac sẽ xuất hiện màu đỏ tươi do tạo thành murexit (muối amoni của acid purpuric).

2. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- Anilin
- Pyridin
- Dung dịch NaOH 10%
- Dung dịch KMnO_4 1%
- Acid uric
- Dung dịch acid picric bão hoà trong nước, giấy quỳ đỏ
- Acetamid
- Dung dịch FeCl_3 1%
- HCl đặc và dung dịch HCl 10%
- Dung dịch brom trong nước
- Nước oxy già (H_2O_2)

2.2 Dụng cụ

- Ống nghiệm nhỏ
- Đèn cồn, lưới amiăng

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

TT	Các thí nghiệm và các bước tiến hành
A	Amin thơm: Anilin
1	Tính base: trong một ống nghiệm nhỏ, cho vào 2 giọt anilin, thêm 1ml nước cất. Lắc đều. Dùng đũa thủy tinh chấm dung dịch lên miếng giấy quỳ đỏ. Nhận

	<p>xét. Thêm vài giọt dung dịch FeCl_3 1% vào ống nghiệm trên, lắc đều. Quan sát. Nhận xét. Giải thích và viết phương trình phản ứng.</p> <p>Phản ứng halogen hoá nhân thơm: Trong một ống nghiệm nhỏ, cho vào 2 giọt anilin, thêm 1ml nước cất. Lắc đều. Nhận xét. Thêm vào ống nghiệm 10 giọt dung dịch HCl 10%, lắc đều. Sau đó thêm vài giọt dung dịch brom bão hoà trong nước. Lắc lên rồi quan sát và nhận xét hiện tượng. Giải thích và viết phương trình phản ứng.</p>
B	Amid: Acetamid
3	Cho vào ống nghiệm 0,05g acetamid và 2ml dung dịch NaOH 10%. Lắc đều, để yên vài phút ngửi mùi. Sau đó đậy ống nghiệm bằng một miếng giấy lọc bên trên có một miếng giấy quỳ đỏ đã được tẩm ướt bằng nước. Đun sôi nhẹ ống nghiệm trên đèn cồn. Quan sát hiện tượng, nhận xét và giải thích. Viết phương trình phản ứng xảy ra.
C	Dị vòng: Pyridin, purin (acid uric)
4	<i>Tính base:</i> trong một ống nghiệm nhỏ cho 2ml nước cất, 2 giọt pyridin, lắc đều, dùng đũa thủy tinh chấm dung dịch lên miếng giấy quỳ đỏ. Quan sát, nhận xét. Sau đó cho vào ống nghiệm trên 2 giọt dung dịch FeCl_3 1%. Lắc đều. Quan sát, nhận xét, giải thích hiện tượng và viết phương trình phản ứng.
5	<i>Tính bền vững với tác nhân oxy hoá:</i> cho vào ống nghiệm nhỏ 1ml nước cất, 2 giọt pyridin, 2 giọt dung dịch KMnO_4 1%. Lắc mạnh. Quan sát và nhận xét.
6	<i>Phản ứng tạo pyridin picrat</i> Lấy một ống nghiệm nhỏ, cho vào đó 10 giọt nước cất, 2 giọt pyridin, lắc đều. Sau đó thêm 10 giọt dung dịch acid picric bão hoà trong nước. Quan sát tua tạo thành, nhận xét và viết phương trình phản ứng.
7	<i>Phản ứng Murexit</i> Trên một bát sứ cho 0,02g acid uric thêm 10 giọt HCl 10% và vài giọt H_2O_2 đặc. Hơ nhẹ trên ngọn lửa đèn cồn đến cạn. Để nguội. Thêm vài giọt dung dịch amoniac đặc. Xuất hiện màu đỏ tía của murexit. Giải thích hiện tượng xảy ra.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày cách nhận biết anion OH^- trong dung dịch anilin và pyridin trong nước.
2. Giải thích tại sao phản ứng bromo hoá anilin dễ dàng xảy ra ở nhiệt độ phòng?
3. Trình bày các phản ứng điển hình của amid.
4. Trình bày phản ứng đặc trưng thể hiện tính thơm và tính base của pyridin.
5. Trình bày phản ứng nhận biết các hợp chất dị vòng có nhân purin.

Bài 8

NHẬN BIẾT CÁC HÓA CHỨC HỮU CƠ CƠ BẢN

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được các phản ứng định tính các hóa chức hữu cơ cơ bản (liên kết $C=C$, phenol, aldehyd, ceton, acid carboxylic, amin, amid, dị vòng, carbohydrat).
2. Thực hiện được các thí nghiệm phân biệt một số chất hữu cơ điển hình thuộc các hóa chức khác nhau. Giải thích và viết được phương trình phản ứng xảy ra.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Các phản ứng định tính các hóa chức hữu cơ cơ bản đã được trình bày về lý thuyết và thực hành trong 6 bài thực tập trước đây (bài 2 đến bài 7). Ở bài thực tập này sinh viên sẽ được ôn tập một cách có hệ thống các phản ứng định tính đã học và vận dụng được vào thực nghiệm để nhận biết, phân biệt được một số hợp chất hữu cơ điển hình thuộc các loại hóa chức khác nhau.

Có thể nêu tóm tắt các phản ứng định tính các hóa chức hữu cơ cơ bản đã học như sau:

1. 1 Các phản ứng định tính các liên kết $C=C$ (xem bài thực tập số 2)

- Phản ứng cộng hợp brom (làm mất màu nước brom).
- Phản ứng oxy hóa với $KMnO_4$ (làm mất màu dung dịch $KMnO_4$ loãng).

1. 2 Các phản ứng định tính alcol (xem bài thực tập số 2)

- Phản ứng với Na tạo alcolat; alcolat dễ bị thủy phân tạo ra alcol ban đầu và NaOH (nhận biết NaOH tạo thành sau phản ứng thủy phân bằng phenolphthalein).
- Phản ứng este hóa với acid carboxylic (thường dùng acid acetic) để tạo ra các este thơm.
- Có thể nhận biết alcol ethylic bằng phản ứng tạo iodoform CHI_3 (cho alcol ethylic tác dụng với iod trong môi trường kiềm).

- Phản ứng phân biệt monoalcol: Khi cho tác dụng với đồng hydroxyd, chỉ riêng polyalcol có phản ứng, hòa tan $Cu(OH)_2$ để tạo dung dịch phức chất màu xanh đậm.

1. 3 Các phản ứng định tính các phenol (xem bài thực tập số 3)

- Phản ứng với $FeCl_3$ các phenol khi tác dụng với dung dịch $FeCl_3$ trong nước sẽ cho các màu khác nhau, đặc trưng đối với mỗi loại phenol.
- Phản ứng nitroso hóa các phenol (phản ứng Libermann) là phản ứng màu, có thể dùng để nhận biết các phenol có nguyên tử H ở vị trí ortho hoặc para đối với nhóm -OH phenol.
- Phản ứng ngưng tụ phenol với aldehyd formic trong môi trường acid sulfuric

đặc (phản ứng Marquis) tạo thành sản phẩm ngưng tụ có màu đỏ.

- Phản ứng của dung dịch các phenol trong nước với nước brom tạo ra các sản phẩm khác nhau. Ví dụ: phenol tác dụng với nước brom tạo 2, 4, 6-tribromophenol là chất kết tinh màu trắng.

1. 4 Các phản ứng định tính aldehyd và aceton (xem bài thực tập số 4).

1.4.1 Các phản ứng định tính aldehyd

- Phản ứng của aldehyd với thuốc thử Schiff (acid fucxinosulfuro) cho màu tím hồng.
- Phản ứng của aldehyd với thuốc thử Tollens ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$) tạo ra lớp bạc bám vào thành ống nghiệm (phản ứng tráng gương).
- Phản ứng với $\text{Cu}(\text{OH})_2$ tạo ra tủa đỏ Cu_2O .

1.4.2 Các phản ứng định tính ceton

- Với hydroxylamin ($\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$) tạo các cetoxim kết tủa.
- Với natri bisulfit (NaHSO_3) tạo hợp chất bisulfitic kết tinh.
- Với các hợp chất hydrazin ($\text{Ar}-\text{NH}-\text{NH}_2$) tạo các hợp chất hydrazon tương ứng có điểm nóng chảy xác định.

1. 5 Các phản ứng định tính acid carboxylic (xem bài thực tập số 5).

+ Có thể làm các thí nghiệm sau đây để nhận biết nhóm chức carboxyl ($-\text{COOH}$):

- Làm chuyển màu giấy quỳ màu xanh sang đỏ.
- Phản ứng với Na_2CO_3 giải phóng CO_2 .

+ Nhận biết các diacid bằng phản ứng nhiệt phân tạo ra CO_2 .

+ Nhận biết acid formic (HCOOH) bằng phản ứng oxy hóa với thuốc thử Tollens. Phản ứng này dùng để phân biệt acid formic với các acid carboxylic khác.

1. 6 Các phản ứng định tính hợp chất chứa nitơ (amin-amid-dị vòng) (xem bài thực tập số 7).

Các hợp chất chứa nitơ có cấu trúc rất đa dạng. Ở đây, chỉ nêu lại một vài phản ứng định tính các hợp chất thuộc các loại chất amin, amid, dị vòng đã học.

1. 6. 1 Các phản ứng định tính amin

Có thể nhận biết tính base của các amin bằng cách thử như sau:

- Dung dịch của các amin trong nước thử với giấy quỳ đỏ, nếu chuyển thành xanh đó là các amin có tính base mạnh (amin mạch hở).
- Các amin có tính base yếu (amin thơm) thì dung dịch trong nước không chuyển màu giấy quỳ đỏ, nhưng cho tác dụng với FeCl_3 thì tạo tủa nâu của $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- Các amin thơm (ví dụ anilin) cho phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm như phản ứng thế brom tạo dẫn chất kết tủa dễ nhận biết.

1. 6. 2 Các phản ứng định tính amid

Có thể nhận biết các amid bằng phản ứng thủy phân trong môi trường kiềm tạo các amin hoặc ammoniac (đối với amid không thể) để nhận biết.

1. 6. 3 Phản ứng định tính một số dị vòng

Dị vòng có cấu trúc rất đa dạng, từng loại dị vòng có các phản ứng định tính riêng.

- Chất dị vòng đã học là pyridin có thể nhận biết bằng cách thử tính base và phản ứng tạo pyridin picrat.

- Các dị vòng có chứa nhân purin (acid uric, cafein, theophyllin) có thể định tính bằng phản ứng Murexit.

1. 7 Các phản ứng định tính carbohydrat (xem bài thực tập số 6).

Có thể nhận biết các chất monosaccharid và disaccharid khử bằng các phản ứng sau đây:

- Phản ứng với thuốc thử Fehling tạo tủa Cu_2O màu đỏ gạch.

- Phản ứng với phenylhydrazin tạo các osazon, các osazon khác nhau có hình dạng tinh thể khác nhau khi soi kính hiển vi, do đó có thể phân biệt được.

- Phản ứng với thuốc thử Xelivanốp (resorcin/HCl đặc) dùng phân biệt aldohexose và cetoheptose. Chỉ cetoheptose cho phản ứng dương tính với thuốc thử Xelivanốp xuất hiện màu đỏ anh đào. Aldohexose không cho phản ứng này.

2. HÓA CHẤT VÀ DỤNG CỤ

2. 1 Hóa chất

- | | |
|------------------------------|--------------------------------|
| - Dung dịch brom/nước | - Dung dịch natribisulfite 10% |
| - Dung dịch $KMnO_4$ 1% | - Nước vôi trong |
| - Dung dịch $CuSO_4$ 10% | - Acid sulfuric đặc |
| - Dung dịch NaOH 10% | - Acid acetic đặc |
| - Dung dịch $FeCl_3$ 1% | - Hydroxylamin hydroclorid |
| - Dung dịch natri acetat 10% | - Natri carbonat |
| - Dung dịch phenylhydrazin | - Giấy quỳ xanh, đỏ |
| - Thuốc thử Fehling A,B | - Thuốc thử Schiff |

2.2 Dụng cụ

- Ống nghiệm (nhỏ và to).
- Ống dẫn khí.
- Cốc thủy tinh.
- Đèn cồn.
- Kính hiển vi, lam kính.



3. QUY TRÌNH THỰC HÀNH

1. Rút phiếu câu hỏi, ghi lại số phiếu vào vở thực tập.
2. Làm thực nghiệm để xác định tên 3 chất cần nhận biết (được xem tài liệu và vở thực tập).
3. Viết phiếu trả lời theo mẫu được phát sẵn và báo cáo kết quả thực nghiệm.

Lưu ý:

- Các câu hỏi thuộc dạng xác định tên của mẫu chất mất nhãn. Do vậy sinh viên cần phải phân tích hệ thống theo phương pháp loại trừ dần.
- Sau đó cần làm các phản ứng đặc trưng cho mỗi chất cần xác định.

Ví dụ:

Câu hỏi: Xác định tên 3 chất trong 3 ống nghiệm cho sẵn. Mỗi ống nghiệm chứa một trong 10 chất sau đây:

Dung dịch formaldehyd	Dung dịch glucose	Dung dịch lactose	Ethanol
Dung dịch acid formic	Dung dịch fructose	Dung dịch glycerin	Aceton
Dung dịch acid acetic	Dung dịch phenol		

Bài 9

**TÁCH RIÊNG CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ
BẰNG PHƯƠNG PHÁP CẮT KÉO HƠI NƯỚC**

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được nguyên tắc và ứng dụng của phương pháp cắt kéo hơi nước
2. Lắp được bộ dụng cụ cắt kéo hơi nước như hình vẽ.
3. Thực hiện được kỹ thuật cắt kéo hơi nước để phân riêng một hỗn hợp chất hữu cơ.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Cắt kéo hơi nước là một phương pháp tách và tinh chế hợp chất hữu cơ.

1.1. Nguyên tắc

Bản chất của phương pháp cắt kéo hơi nước là làm bay hơi các hợp chất hữu cơ có độ sôi cao, không tan hoặc ít tan trong nước bằng cách xục hơi nước vào hỗn hợp của các hợp chất đó và nước, kết quả là chất hữu cơ và hơi nước sẽ ngưng tụ ở bình hàn và chảy xuống bình hứng.

Các chất hữu cơ không tan hoặc ít tan trong nước, có áp suất hơi tối thiểu là 5-10 mmHg ở gần 100°C, sẽ dễ dàng bị cắt với hơi nước.

Ta biết rằng khi đun nóng hỗn hợp hai chất không trộn lẫn thì mỗi chất sẽ có áp suất hơi riêng, độc lập với nhau và khi tổng hai áp suất hơi bằng áp suất khí quyển thì

hỗn hợp sẽ sôi. Như vậy khi cất kéo hơi nước với chất hữu cơ không tan hoặc ít tan trong nước, cất hơi xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi của nước (nghĩa là cất được ở $t^0 < 100^0\text{C}$), do đó trong nhiều trường hợp, thấp hơn nhiều so với nhiệt độ sôi của chất hữu cơ. Điều này cho phép phân riêng các chất hữu cơ ở $t^0 < 100^0\text{C}$, tránh được sự phân huỷ của một số chất ở nhiệt độ sôi.

1.2. Ứng dụng của phương pháp cất kéo hơi nước

- Phân riêng các chất hữu cơ lỏng, ít tan trong nước, ở $t^0 < 100^0\text{C}$, ra khỏi các hỗn hợp phản ứng hoặc nguyên liệu thiên nhiên. Có thể nêu ra ví dụ về việc sử dụng phương pháp cất kéo hơi nước để sản xuất các loại tinh dầu có giá trị trong y dược và đời sống như tinh dầu bạc hà, quế, hồi, long não, sả,...

- Tách các chất hữu cơ ra khỏi các chất nhựa không bay hơi được tạo thành như sản phẩm phụ trong phản ứng hoặc tách ra khỏi hỗn hợp chứa muối tan.

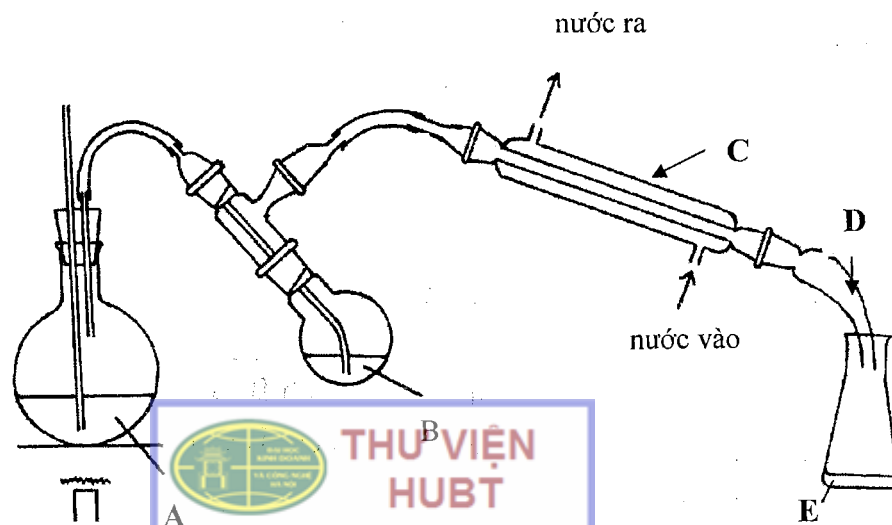
2. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- Hỗn hợp các chất: acid benzoic, toluen, nước.

2.2 Dụng cụ

- Bộ dụng cụ cất kéo hơi nước (xem hình vẽ)
- Cốc thuỷ tinh 100 ml
- Ống đong, bình gạn
- Phễu Buchner



Hình 9.1. Bộ dụng cụ cất kéo hơi nước

- | | |
|-------------------------------|-----------------------|
| A. Bình tạo hơi nước | D. Ống sùng bò |
| B. Bình chứa hỗn hợp cần tách | E. Bình hứng sản phẩm |
| C. Sinh hàn thẳng | |

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

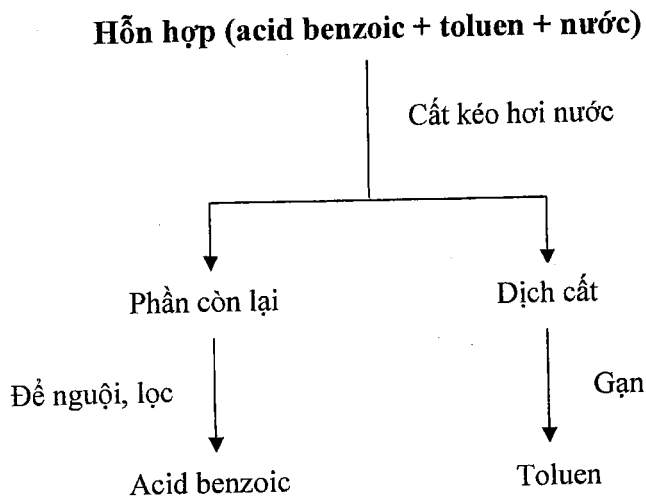
3.1 Nội dung

Phân riêng hỗn hợp acid benzoic, toluen, nước.

3.2 Nguyên tắc

Acid benzoic tan nhiều trong nước nóng, còn toluen ít tan trong nước. Vì vậy, tiến hành cất kéo hơi nước ta có thể phân riêng toluen ra khỏi hỗn hợp. Từ dịch cất, gạn bỏ lớp nước, ta thu được toluen. Hỗn hợp còn lại trong bình cất, đổ ra cốc, để nguội, lọc hút sẽ thu được acid benzoic.

Sơ đồ tách các thành phần của hỗn hợp



3.3. Các bước tiến hành

STT	Các bước tiến hành
1	Lắp bộ dụng cụ cất kéo hơi nước như hình vẽ. (Chú ý ở bình tạo hơi A phải có ống bảo hiểm, cắm sâu tới gần đáy bình và ống dẫn hơi vào bình cất B phải dẫn sâu tới gần đáy bình).
2	Cho nước vào bình A (khoảng 2/3 thể tích nước). Cho vào bình B 20ml hỗn hợp (acid benzoic + toluen + nước).
3	Đun bình A. Khi bình A sôi thì đun nhẹ bình B (để tránh ngưng tụ nước ở bình cất). Dịch cất thường đục do tạo nhũ dịch. Tiến hành cất đến khi dịch cất chảy ra trong suốt thì ngừng.
4	Đổ hỗn hợp trong bình B ra cốc ngay khi còn nóng. Để nguội. Lọc hút, thu được acid benzoic.
5	Lấy dịch cất cho vào bình gạn. Gạn bỏ lớp nước sẽ thu được toluen ở phần trên. Đoong thể tích toluen thu được.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Các chất hữu cơ có tính chất vật lý như thế nào thì có thể dễ dàng cất với hơi nước?
2. Trình bày cách tách acid benzoic, toluen ra khỏi hỗn hợp acid benzoic, toluen và nước.
3. Trình bày ứng dụng của phương pháp cất kéo hơi nước.

Bài 10

PHẢN ỨNG HALOGEN HÓA

Điều chế ethyl bromid (C_2H_5Br)

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được nguyên tắc điều chế ethyl bromid. Viết được phương trình phản ứng chính và các phản ứng phụ. Trình bày được cách loại sản phẩm phụ.
2. Lắp được bộ dụng cụ điều chế ethyl bromid như hình vẽ.
3. Điều chế được Ethyl bromid có $t_s = 37 - 39^\circ C$, hiệu suất $\approx 60 - 70\%$.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

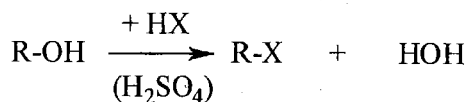
Các dẫn chất halogen có khả năng phản ứng cao, do đó chúng có ứng dụng rộng rãi trong thực tế. Nhiều dẫn chất halogen được dùng làm nguyên liệu trong tổng hợp hữu cơ, dùng làm dung môi. Một số dẫn chất halogen được dùng làm thuốc. Có nhiều phương pháp để tổng hợp các dẫn chất halogen.

1.1 Các phương pháp điều chế dẫn chất halogen

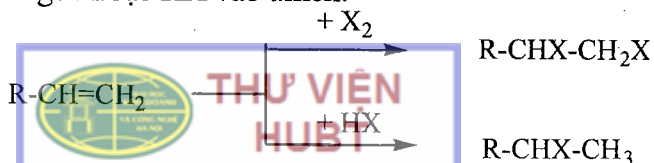
1.1.1 Điều chế các dẫn chất halogen mạch hở

Các dẫn chất halogen mạch hở có thể được điều chế bằng các phương pháp chính sau đây:

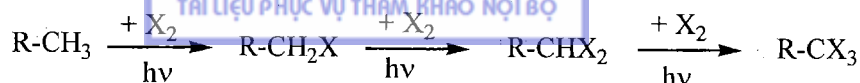
- + Thế nhóm -OH của alcol bằng halogen:



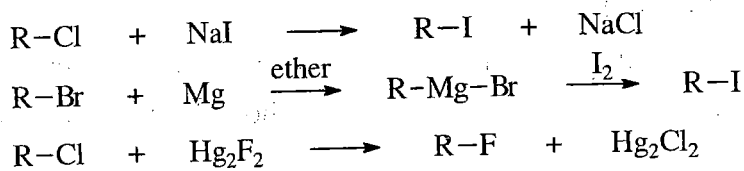
- + Cộng hợp halogen hoặc HX vào alken:



- + Thế halogen vào alkan:



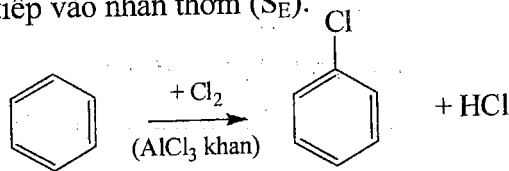
- + Phản ứng trao đổi halogen:



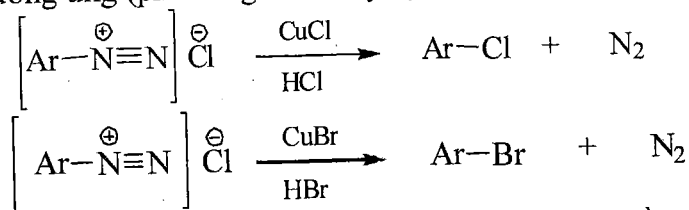
1.1.2 Điều chế dẫn chất halogen thơm

Điều chế dẫn chất halogen thơm có thể bằng các phương pháp chính sau đây:

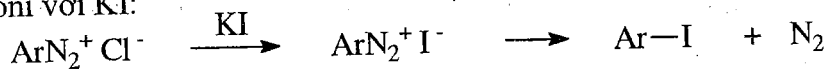
+ Thế halogen trực tiếp vào nhân thơm (S_E):



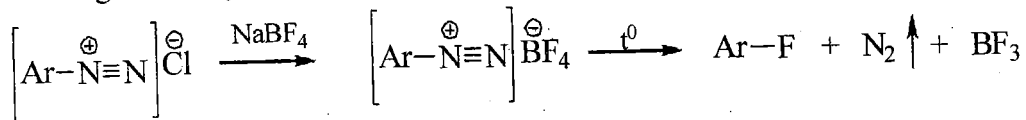
+ Thế nhóm diazoni bằng halogen trong sự có mặt của đồng (I) halogenid và acid halogenic tương ứng (phản ứng Sandmayer):



+ Trường hợp dẫn chất iodo hóa, có thể điều chế đơn giản hơn bằng cách đun nóng dung dịch muối diazoni với KI:



+ Trường hợp dẫn chất flo hóa chỉ có thể điều chế bằng phản ứng Balz Schiemann: Cho dung dịch muối diazoni tác dụng với dung dịch đậm đặc natri floroborat (NaBF_4) sẽ thu được aryl diazoni floroborat kết tủa khá bền vững; sau đó đun nóng muối này sẽ thu được dẫn chất flo:



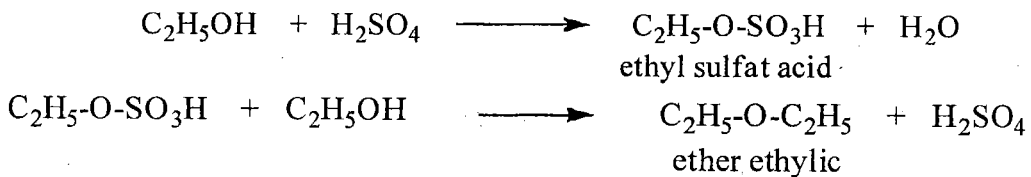
1.2 Nguyên tắc điều chế ethyl bromid $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

Ethyl bromid được điều chế bằng cách cho tác dụng alcol ethylic với acid bromhydric (HBr) mới sinh theo các phản ứng sau đây:



Đây là phản ứng thuận nghịch, nhưng vì sản phẩm cuối cùng là ethyl bromid dễ bay hơi, luôn luôn được tách ra khỏi môi trường phản ứng, do đó trong thực tế, khi điều chế ethyl bromid, coi như phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

Song song với phản ứng chính nêu trên, còn có các phản ứng phụ cùng xảy ra:



Do đó, khi điều chế ethyl bromid, thu được hỗn hợp các sản phẩm: ethyl bromid, ether ethylic, H_2SO_4 , H_2O . Ta phải loại các sản phẩm phụ: loại nước và H_2SO_4 bằng cách gạn vì chúng không trộn lẫn với ethyl bromid; loại ether ethylic bằng cách lắc hỗn hợp (ethyl bromid + ether ethylic) với H_2SO_4 đặc, khi đó ether sẽ tan trong H_2SO_4 đặc. Vai trò của H_2SO_4 đặc: tạo HBr mới sinh và xúc tác cho phản ứng tạo ethyl bromid. Khi điều chế ethyl bromid, ta thêm nước vào hỗn hợp phản ứng với mục đích hòa tan KBr và làm cho phản ứng sinh HBr xảy ra từ từ, đồng thời làm giảm phản ứng phụ tạo ether ethylic.

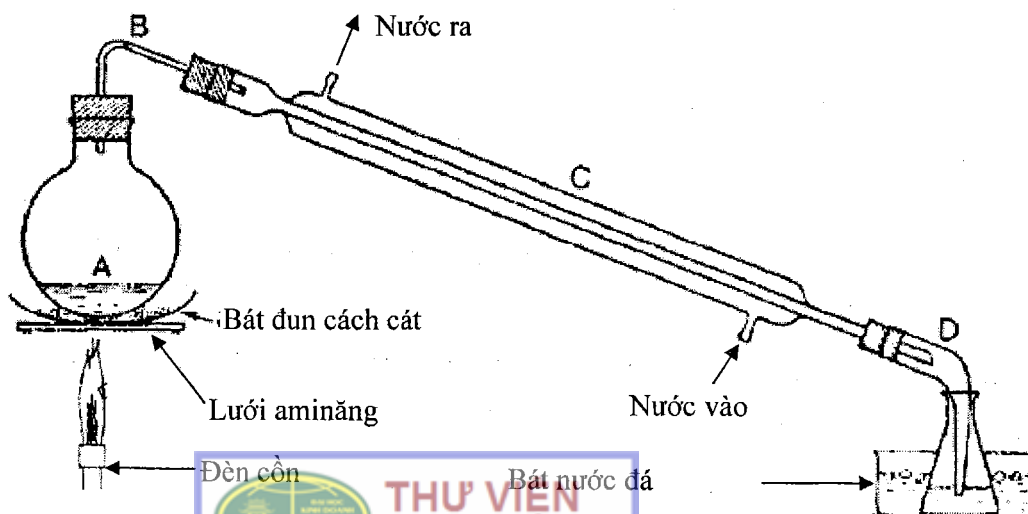
2. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ

2.1 Hóa chất

- Kali bromid (KBr)
- Acid sulfuric (H_2SO_4 ; $d = 1,83$)
- Acol ethylic ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

2.2 Dụng cụ

- Bình cầu dung tích 200 - 250 ml, sinh hàn thẳng, bình nón, ống đong
- Sùng bò, bát làm lạnh



Hình 10.1 Bộ dụng cụ điều chế ethyl bromid

- | | |
|----------------------|------------|
| A: Bình cầu đáy tròn | B: Cổ nối |
| C: Sinh hàn | D: Sùng bò |

(Bộ dụng cụ cất phân đoạn xem hình 6, trang 27, mục 4.7.2.2, phần Đại cương)

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

STT	Các bước tiến hành
1	Lắp dụng cụ như hình vẽ sao cho bộ dụng cụ nằm trên mặt phẳng, đầu bắc đèn cồn cách lưới ≈ 2 cm và ống sùng bô cắm ngập vào bình hứng có chứa sẵn hỗn hợp nước và nước đá.
	Tiến hành thí nghiệm
2	Lấy bình cầu phản ứng. Cho vào bình 13ml alcol ethylic 95%, 10ml nước cất lắc đều. Làm lạnh bình bằng cách nhúng vào chậu nước. Thêm từ từ 15ml H_2SO_4 đặc (chú ý đeo kính bảo hiểm), vừa thêm vừa lắc và làm lạnh đến nhiệt độ phòng. Thêm 12g KBr (chú ý không để KBr dây ở cổ bình).
3	Lắp bình phản ứng vào bộ dụng cụ. Đun cách cát. Sản phẩm được cất sang dưới dạng các giọt dầu nặng rơi xuống đáy bình hứng. Phản ứng kết thúc khi ngừng rơi các giọt dầu đó.
4	Tách sản phẩm: Lấy dịch cất cho vào bình gạn để loại bỏ nước, lấy lớp dưới có ethyl bromid và ether ethylic vào ống nghiệm to.
5	Loại sản phẩm phụ (ether ethylic): Đặt ống nghiệm chứa sản phẩm thô vào cốc nước đá. Thêm từng giọt H_2SO_4 đặc, lắc. Cứ 1 thể tích sản phẩm thô, thì thêm khoảng 1 - 1,5 thể tích H_2SO_4 đặc. Gạn bỏ lớp H_2SO_4 ở dưới, lấy C_2H_5Br ở lớp trên. Rửa 2 lần bằng nước cất x 5ml. Làm khan bằng Na_2SO_4 .
6	Cất cách thủy. Lấy đoạn có $t_s^\circ = 37 - 39^\circ C$. Đong sản phẩm, tính hiệu suất.
	Kết quả thu được ethyl bromid là chất lỏng, trong suốt, $d = 1,46$ (ở $20^\circ C$), $t_s^\circ = 38^\circ C$, mùi đặc biệt. Hiệu suất phải đạt 60 - 70%.

4. CÁC HẰNG SỐ VẬT LÝ VÀ KHẢ NĂNG HOÀ TAN CỦA NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM TỔNG HỢP TRONG MỘT SỐ DUNG MÔI

Chất	M	$t_n.c$ ($^\circ C$)	t_s° ($^\circ C$)	d	Khả năng hoà tan ở nhiệt độ thường				
					H_2O	Alcol	Ether	Aceton	Benzen
KBr	119	730			++	-			
Alcol ethylic	46		78,5	0,79	+++	+++	+++	+++	+
Ethyl bromid	108,8		38,2	1,46	-	+++	+++	+++	++

5. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Hãy trình bày các phương pháp điều chế dẫn chất halogen?

- Hãy trình bày nguyên tắc điều chế ethyl bromid? Sau phản ứng thu được những sản phẩm phụ nào và cách loại sản phẩm phụ tạo thành được tiến hành như thế nào?
- Hãy giải thích tại sao phải dùng KBr ở thể rắn? Hãy nêu vai trò của H₂SO₄ trong phản ứng điều chế ethyl bromid.

Bài 11

PHẢN ỨNG OXY HÓA

Điều chế acid benzoic

MỤC TIÊU HỌC TẬP

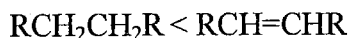
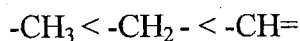
- Trình bày được nguyên tắc điều chế acid benzoic, cách tinh chế và loại bỏ sản phẩm phụ của phản ứng điều chế acid benzoic.
- Lắp được bộ dụng cụ điều chế acid benzoic như hình vẽ.
- Điều chế được acid benzoic, có $t_{nc}^0 = 122^0 C$, hiệu suất đạt 70- 80 %.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1 Phản ứng oxy hoá của hợp chất hữu cơ

Phản ứng oxy hóa được ứng dụng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ. Sự oxy hóa một hợp chất hữu cơ thường gắn với việc tách nguyên tử hydro hoặc sự kết hợp nguyên tử oxy vào. Về bản chất, sự oxy hóa là quá trình cho electron. Như vậy, chất nào có khuynh hướng dễ cho electron thì càng dễ bị oxy hóa. Ngược lại, chất nào có ái lực lớn với electron (dễ nhận electron) thì là chất oxy hóa mạnh, ví dụ : KMnO₄, acid cromic, hydroperoxyd, acid sulfuric đặc, các peroxyd kim loại, Cl₂, Br₂,....

Mức độ dễ bị oxy hóa của một số hợp chất hữu cơ có thể sắp xếp theo thứ tự:



Phản ứng dehydro hóa cũng được xem là trường hợp riêng của phản ứng oxy hóa. Quá trình oxy hóa phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau như bản chất tác nhân oxy hóa, đặc tính của chất bị oxy hóa và môi trường phản ứng.

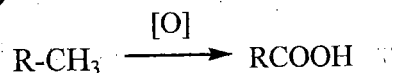
1.2 Một số phản ứng thường dùng để điều chế acid carboxylic

1.2.1 Đi từ alcol

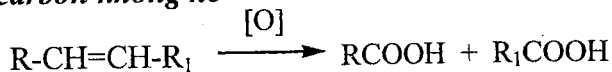


1.2.2 Đi từ hydrocarbon

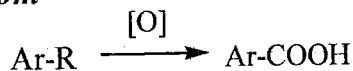
1.2.2.1 Đi từ hydrocarbon no



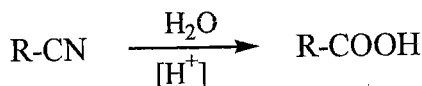
1.2.2.2 Đi từ hydrocarbon không no



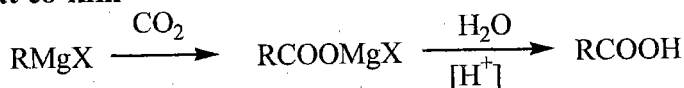
1.2.2.3 Đi từ hydrocarbon thơm



1.2.3 Đi từ hợp chất nitril



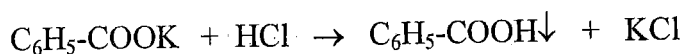
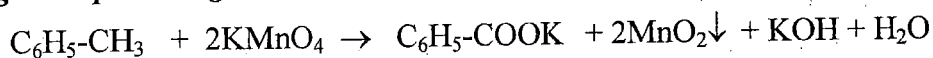
1.2.3 Đi từ hợp chất cơ kim



1.3 Nguyên tắc điều chế acid benzoic

Oxy hoá toluen bằng KMnO_4 trong nước ta thu được acid benzoic ở dạng muối.

Phương trình phản ứng:



Khi oxy hoá toluen bằng KMnO_4 trong nước ta thu được acid benzoic ở dạng muối kali benzoat tan trong nước và mangan dioxyd không tan. Khi kết thúc phản ứng, loại KMnO_4 dư bằng alcol ethylic, lọc loại bỏ mangan dioxyd trên phễu Buchner. Bốc hơi dịch lọc đến còn 1/5 thể tích, thêm từ từ acid clohydric đặc đến phản ứng acid sẽ thu được acid benzoic ở dạng kết tinh. Lọc hút qua phễu Buchner, rửa tủa bằng nước lạnh. Lấy kết tủa và sấy khô ở ngoài không khí. (Acid benzoic có thể tinh chế bằng phương pháp thăng hoa).

2. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ

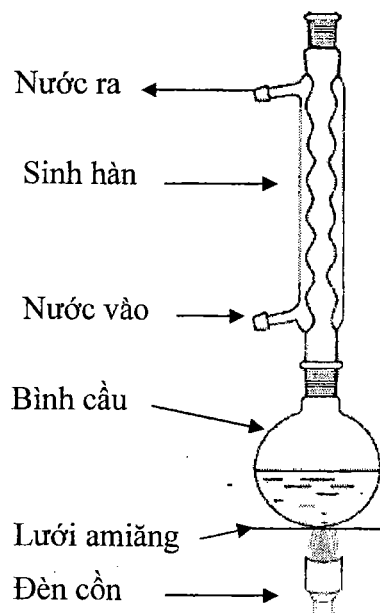
2.1 Hóa chất

- Toluene
- KMnO_4
- Acid HCl đặc
- Alcol Ethylic
- Nước cất



2.2 Dụng cụ

- Sinh hàn hồi lưu
- Bình cầu đáy tròn 250 ml
- Cốc thủy tinh 100 ml
- Ống đong
- Phễu Buchner
- Lưới amiăng
- Đèn cồn
- Bát sứ
- Phễu thủy tinh



Hình 11.1 Bộ dụng cụ điều chế acid Benzoic

3. QUI TRÌNH TIẾN HÀNH

STT	Các bước tiến hành
A	Lắp dụng cụ như hình vẽ
B	1. Cho vào bình phản ứng 1,5 ml toluen, 1g KMnO_4 , 50 ml nước cất và vài mảnh sứ. Lắc đều hỗn hợp trong 5 phút.
	2. Lắp bình phản ứng với sinh hàn hồi lưu. Đun cách lưới sôi nhẹ trong một giờ, thỉnh thoảng lắc hỗn hợp phản ứng (bỏ đèn cồn ra trước khi lắc). Sau đó, lấy bình phản ứng ra, để nguội, thêm từ từ ethanol vào cho đến khi hết màu tím.
	3. Lọc trên phễu Buchner để loại hết MnO_2 .
	4. Đổ dịch lọc ra 2 bát sứ, bốc hơi dịch lọc cho đến khi còn 1/5 thể tích dịch lọc. Nếu thấy dịch lọc bị đục thì lọc nóng qua phễu thủy tinh để loại hết MnO_2 . Để nguội dịch lọc.
	5. Thêm từ từ HCl đặc vào dịch lọc đến phản ứng acid. Acid benzoic tạo thành dưới dạng kết tủa.
	6. Lọc hút qua phễu Buchner sẽ thu được acid benzoic.
	Acid benzoic là chất rắn kết tinh màu trắng, nóng chảy ở 122°C .

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

4. CÁC HẰNG SỐ VẬT LÝ VÀ KHẢ NĂNG HOÀ TAN CỦA NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM TỔNG HỢP TRONG MỘT SỐ DUNG MÔI

Chất	M	T _{nc} ⁰ (⁰ C)	T _s ⁰ (⁰ C)	d (g/ml)	Khả năng hoà tan ở nhiệt độ thường			
					H ₂ O	Alcol	Ether	Aceton
Toluen	92,14	-95	110,6	0,86	-	+	+	+
C ₂ H ₅ OH	46	-117	78,5	0,79	+	+	+	+
C ₆ H ₅ COOH	122	122			-	+	+	+
KMnO ₄	158				+	-	-	-

5. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày nguyên tắc của phản ứng điều chế acid benzoic?
2. Trình bày cách loại các sản phẩm phụ sinh ra trong quá trình điều chế acid benzoic?
3. Hãy cho biết có thể điều chế acid benzoic từ nguyên liệu đầu là các đồng đẳng của toluen được không? Tại sao?

Bài 12

PHẢN ỨNG ESTER HÓA

Điều chế ethylacetat

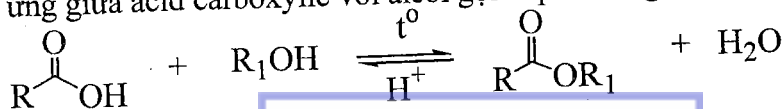
MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Trình bày được nguyên tắc điều chế ethylacetat.
2. Trình bày được các biện pháp làm tăng hiệu suất của phản ứng ester hóa.
3. Lắp được bộ dụng cụ điều chế ethylacetat như hình vẽ.
4. Điều chế được ethyl acetat, có $t^0_s = 77^0C$, hiệu suất khoảng 60% -66%.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1 Phản ứng ester hoá

Phản ứng giữa acid carboxylic với alcol gọi là phản ứng ester hóa.



1.2 Đặc điểm của phản ứng ester hoá

Phản ứng ester hóa là phản ứng thuận nghịch, do đó bị giới hạn bởi trạng thái cân bằng. Thực nghiệm chứng tỏ rằng, ở trạng thái cân bằng chỉ có 2/3 lượng acid và alcol được ester hóa. Do đó hiệu suất phản ứng ester hóa tối đa chỉ khoảng 66.67%.

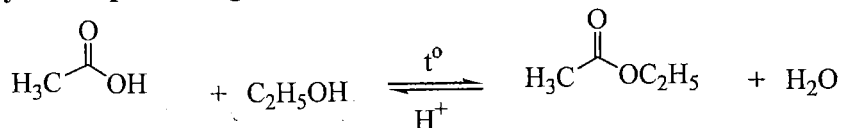
Ở nhiệt độ phòng và không có mặt xúc tác, phản ứng này diễn ra rất chậm. Khi có mặt các yếu tố này, phản ứng nhanh chóng đạt trạng thái cân bằng nhưng không thay đổi được trạng thái cân bằng. Xúc tác thường dùng là H₂SO₄ đậm đặc, nó vừa có

tác dụng xúc tác vừa có khả năng hút nước. Lượng acid thường dùng bằng 5-10% so với lượng alcol, một số phản phải dùng nhiều acid hơn nữa mới thu được hiệu suất cao.

1.3 Các phương pháp làm tăng hiệu suất phản ứng :

- Dùng lượng dư acid carboxylic hoặc alcol.
- Cát ester ra khỏi hỗn hợp phản ứng hoặc dùng tác nhân loại nước ra khỏi hỗn hợp phản ứng.
- Có thể dùng các phương pháp ester hóa khác.

1.4 Nguyên tắc phản ứng ester hoá điều chế ethylacetat



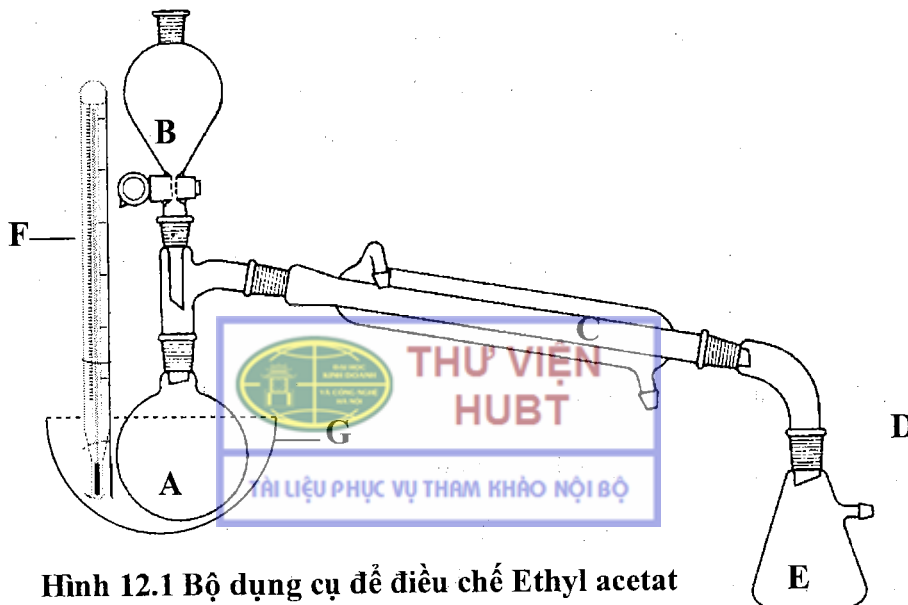
2. HOÁ CHẤT VÀ DỤNG CỤ

2.1 Hóa chất

- Alcol ethylic 95 %
- Acid acetic băng
- Acid H₂SO₄ đặc (d=1,84 g/ml)
- Dung dịch Na₂CO₃ 20%
- Dung dịch CaCl₂ bão hòa

2.2 Dụng cụ

- Bình Wurtz 100 ml
- Sinh hàn thẳng
- Phễu nhỏ giọt
- Sùng bò, nhiệt kế
- Bát đun cách cát
- Bình gạn, bình hứng



Hình 12.1 Bộ dụng cụ để điều chế Ethyl acetat

A. Bình Wurtz

B. Bình nhỏ giọt

C. Sinh hàn

D. Ống sừng bò

E. Bình hứng

F. Nhiệt kế

G. Bát đun cách cát

(Bộ dụng cụ cất phân đoạn xem hình 6, trang 27, mục 4.7.2.2, phần Đại cương)

3. QUY TRÌNH THỰC HÀNH

STT	Các bước tiến hành
A	Lắp dụng cụ như hình vẽ.
B	Tiến hành thí nghiệm
1.	Lấy bình Wurtz, cho vào bình 2,5ml alcol tuyệt đối. Đeo kính bảo hiểm, rót rất từ từ 2,5ml H ₂ SO ₄ đặc vào đồng thời làm lạnh bình Wurtz bằng cách nhúng vào chậu nước. Lau khô bình Wurtz.
2.	Đậy bình Wurtz bằng nút có cắm phễu nhỏ giọt có chứa sẵn một hỗn hợp gồm 20ml alcol ethylic tuyệt đối và 20ml acid acetic băng. Đun trên bát cách cát tới 140 ⁰ C.
3.	Nhỏ từ từ từng giọt hỗn hợp ở phễu nhỏ giọt xuống bình phản ứng và điều chỉnh sao cho tốc độ nhỏ giọt phải bằng tốc độ cất ra. Trong suốt thời gian phản ứng duy trì nhiệt độ ở 140 ⁰ C.
4.	Khi phản ứng xong, trung hòa dịch cất ngưng tụ ở bình hứng bằng dung dịch Na ₂ CO ₃ 20% (kiểm tra bằng giấy quỳ). Tách lấy lớp ester ở phía trên, sau đó lắc với 5ml dung dịch CaCl ₂ bão hòa để loại alcol còn sót lại. Để yên một lúc cho phân lớp, tách lấy lớp ester ở phía trên. Làm khan bằng Na ₂ SO ₄ , để yên một lúc sau đó gạn lấy lớp ester.
5	Cất phân đoạn trên nồi cách thủy và thu lấy ethylacetat ở phân đoạn 70 - 78 ⁰ C. Tính hiệu suất phản ứng.
	Ethylacetat là chất lỏng không màu, trong suốt, có mùi thơm của quả chín.

Chú ý : Ethyl acetat có thể tạo hỗn hợp đẳng phí như sau:

- Hỗn hợp 91,8 % ester với 8,2 % nước sôi ở 70,4⁰C.
- Hỗn hợp 69,2 % ester và 30,8 % alcol ethylic sôi ở 71,8⁰C.
- Hỗn hợp 83,2 % ester, 9 % alcol ethylic và 7,8 % nước sôi ở 70,3⁰C.

4. CÁC HẰNG SỐ VẬT LÝ VÀ KHẢ NĂNG HOÀ TAN CỦA NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM TỔNG HỢP TRONG MỘT SỐ DUNG MÔI

Hợp chất	M	T° sôi (°C)	d (g/ml)	Khả năng hoà tan ở nhiệt độ thường		
				H ₂ O	Alcol	Ether
Acid acetic	60,05	118	1,053	+++	+++	+++
Alcol ethylic	46,07	78	0,789	+++	+++	+++
H ₂ SO ₄	98,08		1,84	+++	+++	
Ethylacetat	88,10	77,15	0,901	-	+++	+++

5. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày nguyên tắc của phản ứng điều chế ethyl acetat?
2. Hãy trình bày các biện pháp nâng cao hiệu suất của phản ứng ester hoá được ứng dụng trong quá trình điều chế ethyl acetat.
3. Trình bày cách loại sản phẩm phụ, tinh chế ethylacetat từ hỗn hợp phản ứng.

BÀI 13

PHẢN ỨNG AMID HOÁ

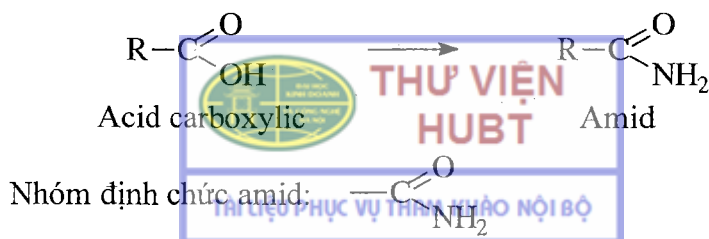
Điều chế acetanilid C₆H₅-NH-CO-CH₃

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được nguyên tắc điều chế acetanilid.
2. Trình bày được cách loại sản phẩm phụ và tinh chế acetanilid.
3. Điều chế được acetanilid, có t°_{nc} = 114°C, hiệu suất đạt 70-80%.

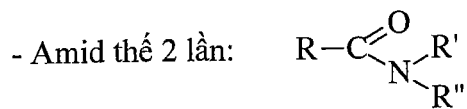
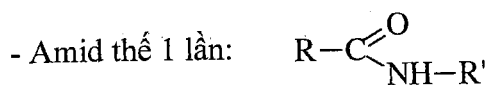
1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1 Amid: Amid là dẫn chất của acid carboxylic, trong đó nhóm hydroxyl của nhóm carboxyl được thay thế bằng nhóm amino (-NH₂).



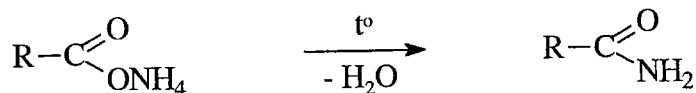
Khi thay thế một hay cả hai nguyên tử hydro của nhóm -NH₂ bằng gốc hydrocarbon, thu được amid thế.

Có hai loại amid thế:

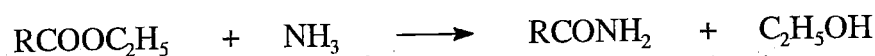
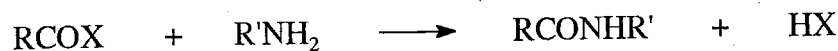
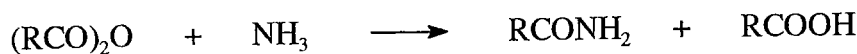


1.2 Các phương pháp điều chế amid

1.2.1 Từ muối amoni của acid carboxylic



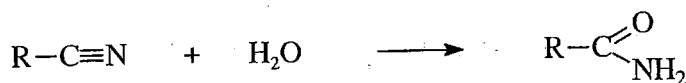
1.2.2 Từ dẫn chất của acid carboxylic với amoniac và amin



Với amoniac và các dẫn chất của acid carboxylic ta thu được amid chưa thế.

Nếu đi từ amin bậc 1 (hoặc bậc 2) và các dẫn chất của acid carboxylic ta thu được amid thế 1 lần (hoặc amid thế 2 lần).

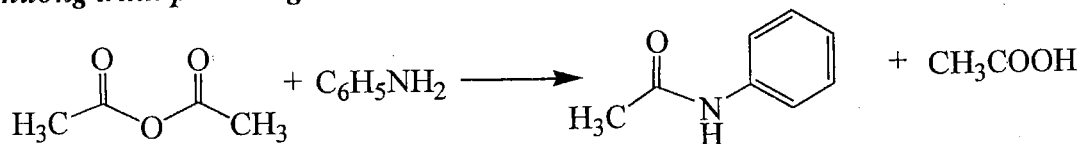
1.2.3 Hydrat hoá nitril với sự có mặt của acid vô cơ



1.3 Nguyên tắc điều chế acetanilid

Cho anhydrid acetic tác dụng với anilin, ở điều kiện cách thủy $70 - 80^\circ\text{C}$, ta thu được acetanilid.

Phương trình phản ứng:



Acetanilid là chất rắn kết tinh, khó tan trong nước lạnh, dễ tan trong nước nóng.

Vì vậy, có thể kết tinh lại trong dung môi là nước nóng.

2. HOÁ CHẤT DỤNG CỤ

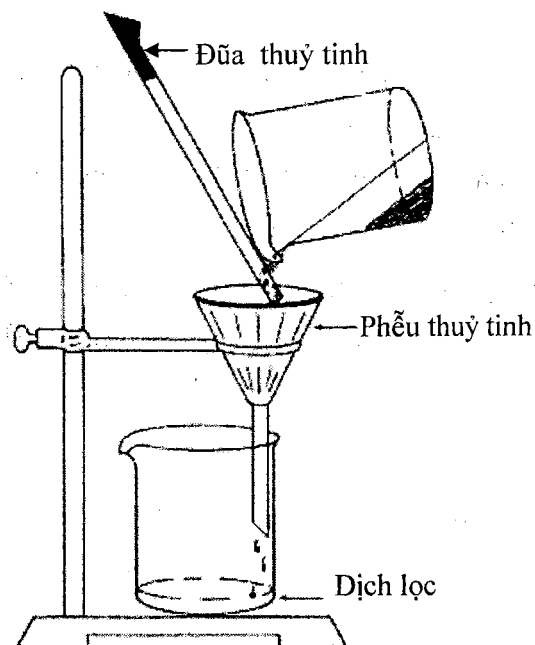
2.1 Hoá chất

- Anilin ($d = 1,022$)

- Anhydrid acetic ($d=1,080$)

2.2. Dụng cụ.

- Bình cầu dung tích 50 ml
- Bát đun cách thủy
- Cốc thủy tinh, ống đồng
- Phễu thủy tinh
- Phễu lọc hút Buchner
- Đèn cồn
- Lưới amiăng



Hình 13.1 Lọc nóng qua phễu thủy tinh để kết tinh lại acetanilid

4. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

STT	Các bước tiến hành
1	Lấy một bình cầu 50 ml, khô. Cho vào bình 1,2 ml anilin mới cất ($d=1,022$), 1,5 ml anhydrid acetic ($d=1,080$).
2	Đặt bình phản ứng vào bát cách thủy, kẹp cổ bình vào giá đỡ. Duy trì nhiệt độ cách thủy $70 - 80^{\circ}\text{C}$ trong 30 phút. Thỉnh thoảng khuấy trộn hỗn hợp phản ứng.
3	Đổ hỗn hợp phản ứng đang nóng vào cốc thủy tinh có chứa 35 ml nước cất. Khuấy đều sẽ có tủa acetanilid.
4	Lọc hút trên phễu Buchner, thu kết tủa. Thu được acetanilid thô.
5	Kết tinh lại: Hoà tan acetanilid thô vào một cốc thủy tinh chứa sẵn 25 ml nước sôi. Khuấy cho tan hoàn toàn. Lọc nhanh qua phễu thủy tinh, làm lạnh dịch lọc. Acetanilid sẽ kết tinh. Lọc hút thu tủa bằng phễu lọc Buchner.
6	Sấy khô ở 60°C trong 30 phút. Cân sản phẩm, tính hiệu suất. Hiệu suất phải đạt $\approx 70-80\%$. Điểm chảy phải đạt $T_{nc}^{\circ} = 114^{\circ}\text{C}$.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày nguyên tắc điều chế acetanilid? Hãy nêu những lưu ý khi tiến hành phản ứng điều chế acetanilid?

- Trình bày nguyên tắc lựa chọn dung môi để tiến hành tinh chế acetanilid bằng phương pháp kết tinh lại?
- Trình bày biện pháp xử lý nếu dung dịch sau khi tinh chế acetanilid, đem làm lạnh mà không xuất hiện kết tủa?

5. CÁC HẰNG SỐ VẬT LÝ VÀ KHẢ NĂNG HOÀ TAN CỦA NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM TỔNG HỢP TRONG MỘT SỐ DUNG MÔI

Chất	M	T ⁰ _{nc} (°C)	T ⁰ _{sôi} (°C)	D	Khả năng hoà tan ở nhiệt độ thường			
					H ₂ O	Alcol	Ether	Aceton
Anhydrid acetic	102	-73	140	1,08	+	+	+	+
Anilin	93		184	1,02	-	+	+	+
Acetanilid	135	114			-	+	+	+

Bài 14

HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

Điều chế phẩm vàng β-naphtol

Mục tiêu học tập

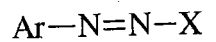
- Trình bày được nguyên tắc, điều kiện, cách kiểm tra phản ứng diazo hoá.
- Trình bày được nguyên tắc của phản ứng điều chế phẩm vàng β-naphtol.
- Điều chế được phẩm vàng β-naphtol và giải thích được các bước tiến hành của phản ứng điều chế phẩm vàng β-naphtol.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

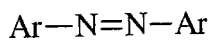
1.1 Hợp chất diazoic và azoic

Diazoic và azoic là những hợp chất hữu cơ có mang nhóm chức azo. Đó là nhóm chức gồm hai nguyên tử nitơ liên kết với nhau bằng liên kết đôi.

—N=N— : nhóm azo



hợp chất diazoic



hợp chất azoic

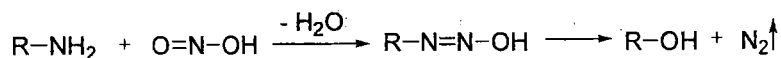
Ar: gốc hydrocarbon thơm

X: Cl⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, OH⁻, OR⁻

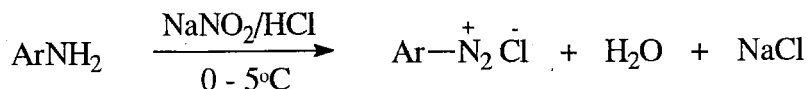
1.2 Phản ứng diazo hóa

1.2.1 Định nghĩa: phản ứng điều chế hợp chất diazoic từ hợp chất amin bậc 1 và acid nitơ tạo thành hợp chất azoic dưới dạng muối diazoni gọi là phản ứng diazo hóa.

- Với amin bậc 1 mạch hở phản ứng diazo hóa tạo muối diazoni không bền, bị phân hủy thành alcol và giải phóng nitơ:



- Với amin thơm bậc 1 phản ứng diazo hóa tạo muối diazoni bền vững do có sự liên hợp của nhóm azo với hệ thống thơm:

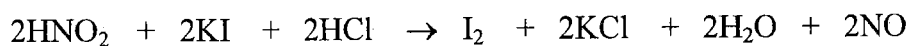


1.2.2 Điều kiện của phản ứng diazo hóa

- Muối diazoni $[Ar-N_2^+ \equiv N]Cl^-$ chỉ bền ở nhiệt độ thấp nên phản ứng diazohóa phải tiến hành ở nhiệt độ thấp 0 – 5°C. Người ta thường dùng nước đá hoặc hỗn hợp nước đá với NaCl hoặc CaCl₂ để làm lạnh bên ngoài hỗn hợp phản ứng. Trường hợp cần thiết có thể cho thêm nước đá trực tiếp vào hỗn hợp phản ứng.

- Tùy vào tính tan và lực base của amin mà có thể tiến hành phản ứng trong các dung môi khác nhau như nước, dung môi acid, dung môi hữu cơ. Đối với amin có lực base trung bình như anilin có thể tiến hành phản ứng diazo hóa trong môi trường nước. Để tiến hành tốt phản ứng diazo hóa và tránh phản ứng phụ của muối diazoni với amin dư người ta phải dùng dư acid vô cơ. Cụ thể thường dùng tỷ lệ 2,5-3 mol acid vô cơ/ 1mol amin và pH môi trường trong quá trình phản ứng diazo hóa cần duy trì pH ~ 3 - 5

- Để kiểm tra xem phản ứng diazo hóa đã hoàn toàn hay chưa người ta sử dụng giấy chỉ thị tẩm hồ tinh bột để phát hiện phát hiện acid nitơ dư.



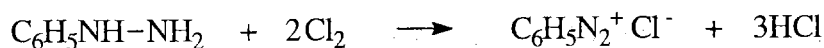
Iod được giải phóng sẽ tác dụng với tinh bột làm cho giấy KI tẩm hồ tinh bột chuyển từ màu trắng sang màu xanh.

- Muối diazoni rắn thường không bền, dễ gây nổ nên người ta không tách lấy nó ra khỏi dung dịch mà chỉ điều chế khi nào cần dùng đến. Muốn điều chế muối diazoni ở thể rắn người ta hoà tan hoặc điều chế hỗn dịch muối amin với acid mạnh trong acid acetic băng. Làm lạnh và thêm vào đó ester của acid nitơ (amyl nitrit hay ethyl nitrit):



Sau đó thêm ether oxyd để kết tủa muối diazoni.

Phản ứng này có thể xảy ra trong môi trường alcol khan với khí HCl khô. Ngoài ra, muối diazoni rắn cũng được điều chế bằng cách cho phenyl hydrazin tác dụng với clo ở môi trường alcol và nhiệt độ -80°C.

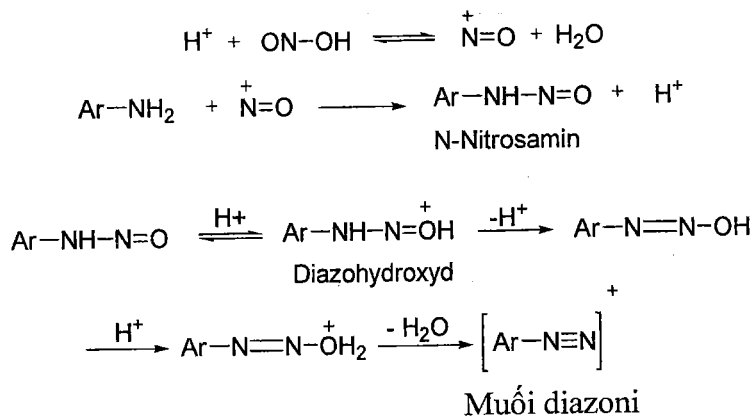


1.2.3 Cơ chế phản ứng diazo hóa

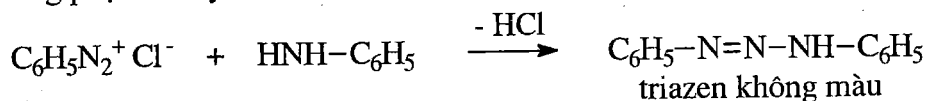
Phản ứng diazo hóa xảy ra theo cơ chế như sau:

- Ở giai đoạn đầu: phản ứng tiến hành ở môi trường acid mạnh nên tạo ra dạng hoạt động của acid nitơ là ion nitrosonium $\text{N}=\text{O}^+$.

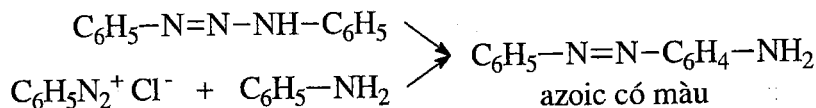
- Ở giai đoạn tiếp theo tác nhân ái nhân ON^+OH_2 (ion nitrosyl hydrat) phản ứng với amin thơm bậc 1 tạo thành nitrosamin bậc nhất giai đoạn này chậm và quyết định tốc độ của phản ứng diazo hóa Nitrosamin bậc nhất ở môi trường acid sẽ tạo ra diazohydrat, diazohydrat tiếp tục chuyển thành cation diazoni.



Trong quá trình phản ứng, phải dùng thừa acid vô cơ vì acid vô cơ sẽ hoà tan hoàn toàn và chuyển hết amin thơm thành dạng muối, vì nếu còn amin tự do thì dễ xảy ra phản ứng phụ sau đây:



Phản ứng này xảy ra ở môi trường trung tính hay acid nhẹ, đến pH = 5, triazen không màu sẽ có chuyển vị nội phân tử hoặc diazoic tạo thành tác dụng với anilin để tạo thành hợp chất azoic có màu.



Trong thực tế, nếu dùng thừa acid, phản ứng diazo hoá coi như xảy ra hoàn toàn.

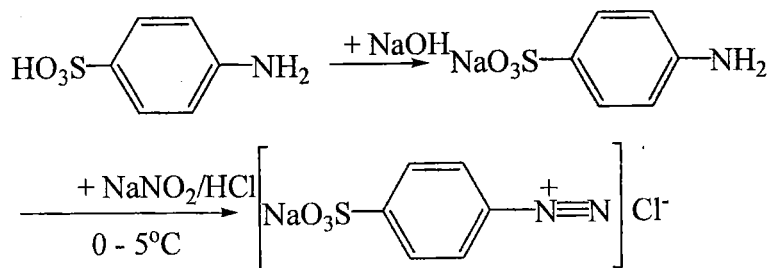
Các muối diazoni tuy không bền nhưng dễ điều chế, chúng lại có khả năng phản ứng cao nên được dùng nhiều làm nguyên liệu trung gian trong các phản ứng tổng hợp như: điều chế phẩm nhuộm, điều chế hydrocarbon thơm và các dẫn chất của hydrocarbon thơm mà không thể điều chế bằng phương pháp trực tiếp được.

Trong bài thực tập này chúng ta sẽ điều chế một hợp chất đi qua giai đoạn trung gian tạo muối diazoni đó là phẩm vàng β -naphtol.

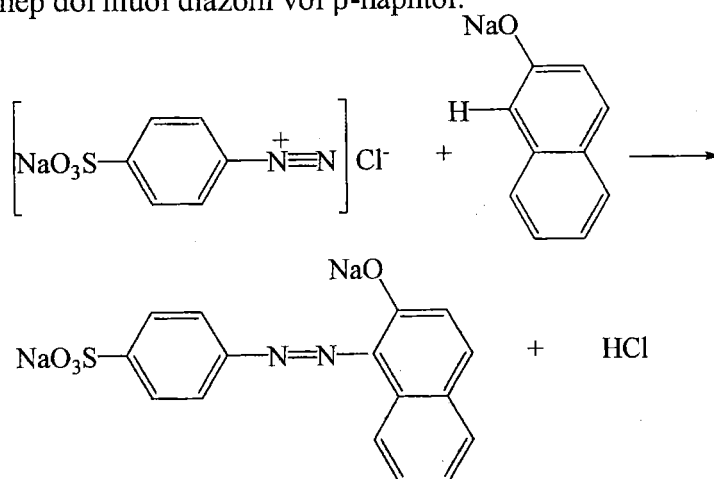
1.3 Điều chế phẩm vàng β-naphtol

Nguyên tắc điều chế

- Điều chế muối diazoni từ acid sulfanilic



- Phản ứng ghép đôi muối diazoni với β-naphtol:



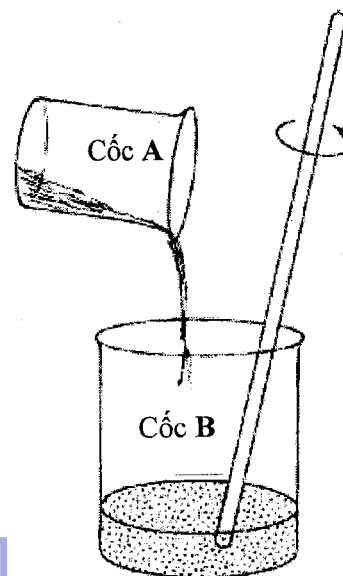
2. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- Acid sulfanilic
- β-Naphtol
- NaNO₂, NaOH 2N, HCl 4N, NaCl
- Giấy KI tẩm hồ tinh bột

2.2 Dụng cụ

- Cốc có mỏ dung tích 250ml
- Ống đồng, giấy lọc
- Phễu lọc Buchner



Hình 14.1 Khuấy trộn hỗn hợp phản ứng ở giai đoạn ghép đôi.

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

TT	Các bước tiến hành
	Giai đoạn tạo muối diazoni

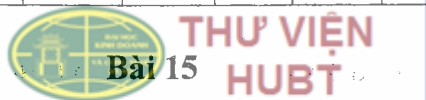
1	Trong cốc thủy tinh hòa tan 0,8g acid sulfanilic trong 2,5ml dung dịch NaOH 2N, đun nóng cho tan. Để nguội dung dịch rồi cho thêm một dung dịch gồm 0,3g NaNO ₂ trong 4ml nước.
2	Làm lạnh dung dịch trên bằng cách ngâm vào nước đá và rót dung dịch này vào một cốc khác chứa 4,5ml HCl 4N (vừa rót vừa khuấy đều). Thu được huyền phù là muối diazoni của acid sulfanilic (Cốc A). Dùng đĩa thủy tinh chấm dung dịch trong cốc A lên giấy KI tẩm hồ tinh bột phải có màu xanh.
3	Trong một cốc khác (Cốc B) hòa tan 0,7g β-naphtol trong 8ml dung dịch NaOH 2N.
4	Làm lạnh cốc A và cốc B. Rót từ từ dung dịch A vào dung dịch B. Khuấy đều. Để yên sẽ thấy xuất hiện tinh thể màu vàng. Cho thêm vào hỗn hợp phản ứng 1,7g NaCl.
5	Để yên khoảng 30 phút. Lọc hút lấy tinh thể và rửa bằng một ít nước lạnh. Thu được phẩm vàng β-naphtol. Hiệu suất ~ 75%.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày cơ chế, điều kiện của phản ứng diazo hóa?
2. Trình bày nguyên tắc điều chế phẩm vàng β-naphtol?
3. Giải thích tại sao phản ứng diazo hóa lại tiến hành ở nhiệt độ 0 - 5°C?
4. Trình bày mục đích của việc thêm NaCl vào hỗn hợp phản ứng ở giai đoạn cuối?

5. CÁC HẰNG SỐ VẬT LÝ VÀ KHẢ NĂNG HOÀ TAN CỦA NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM TỔNG HỢP TRONG MỘT SỐ DUNG MÔI

Chất	M	T ^o nc (°C)	T ^o sôi (°C)	d	Khả năng hoà tan ở nhiệt độ thường				
					H ₂ O	Alcol	Ether	Aceton	Benzen
Acid sulfanilic	191,21	280-300 (phân hủy)			+	-	-	-	-
β-naphtol	144,16	121-123			-	-	+	+	+
NaNO ₂	69,0	271			+++	-	-	-	-
HCl	36,46	-114,2	-85,1	1,639	+++	-	-	-	-
NaOH	40,00	320			+++	-	-	-	-



TỔNG HỢP MỘT THUỐC ĐIỆN HÌNH

Điều chế aspirin (acid acetylsalicylic)

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được nguyên tắc điều aspirin.

2. Trình bày được cách tinh chế và kiểm tra độ tinh khiết của chế phẩm.

3. Điều chế được aspirin, có $t^{\circ}nc = 133 - 135^{\circ}C$, hiệu suất $\approx 70\%$.

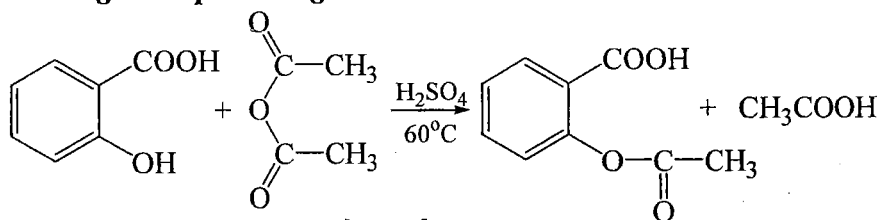
1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Aspirin được tổng hợp lần đầu tiên bởi A. Baeyer năm 1893. Sau đó aspirin đã được nghiên cứu về tác dụng dược lý và đưa vào ứng dụng trong y học làm thuốc hạ nhiệt, giảm đau, chống viêm (do ức chế sinh tổng hợp prostaglandin) từ năm 1915. Aspirin (acid acetylsalicylic) là một chất thuốc thông dụng, riêng thị trường Mỹ, lượng aspirin sử dụng lên tới 10 ngàn tấn/năm.

1.1 Nguyên tắc điều chế aspirin

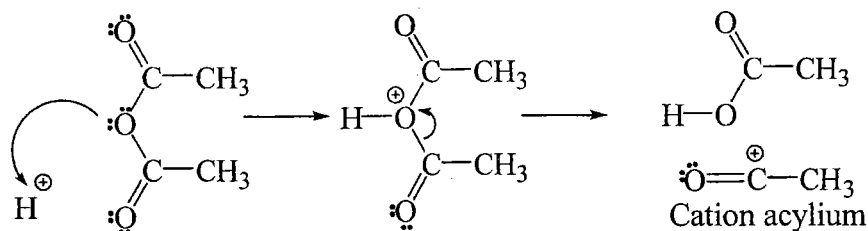
Acyl hoá nhóm chức phenol của acid salicylic bằng anhydrid acetic, với sự có mặt của xúc tác là acid sulfuric, sẽ tạo thành acid acetylsalicylic (aspirin).

- Phương trình phản ứng:

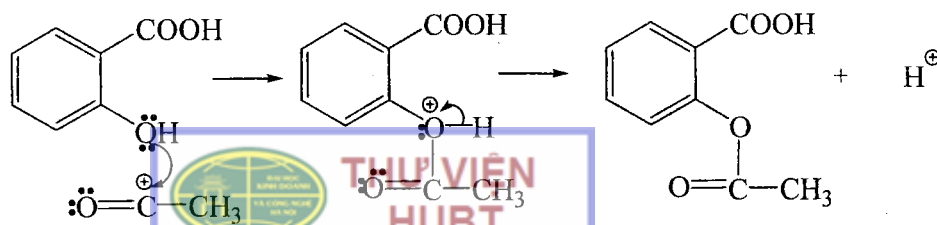


1.2 Cơ chế phản ứng acyl hoá điều chế aspirin

Acid sulfuric là chất xúc tác, tác dụng với anhydrid acetic tạo thành cation acylium:



Sự tấn công của nhóm -OH phenol vào cation acylium của acid salicylic dẫn tới tạo thành ester:



1.3 Nguyên tắc tinh chế aspirin bằng phương pháp kết tinh lại

Phương pháp kết tinh lại là phương pháp đơn giản, thông dụng và kinh tế để tinh chế các sản phẩm là chất rắn. Việc chọn dung môi kết tinh lại thích hợp sao cho chất kết tinh hoà tan trong dung môi khi đun nóng và khi để lạnh có thể kết tinh lại dễ

dàng và nhiều nhất là vấn đề quan trọng khi tinh chế sản phẩm bằng phương pháp kết tinh lại.

Để tinh chế aspirin bằng phương pháp kết tinh lại, người ta dựa vào độ tan của aspirin và acid salicylic trong ethanol (acid salicylic tan trong ethanol lạnh tốt hơn so với aspirin, aspirin tan tốt trong ethanol nóng và tủa lại trong ethanol lạnh).

2. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

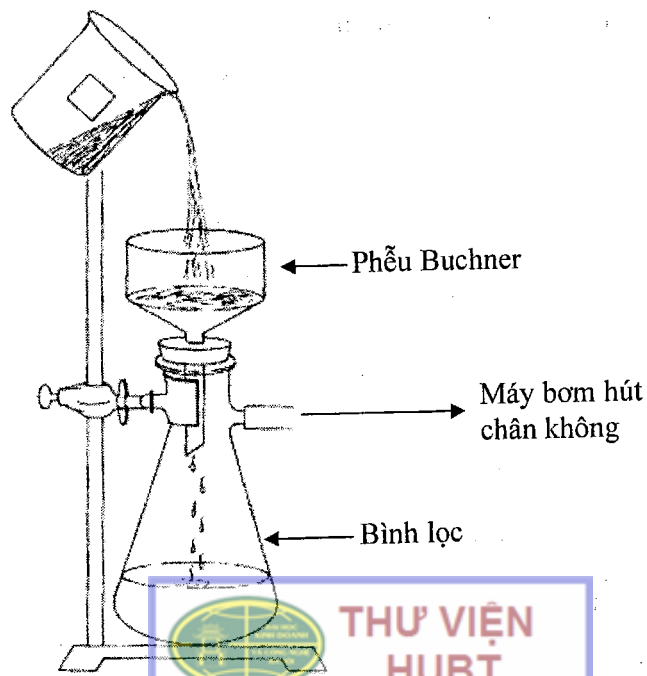
- Acid salicylic
- Anhydrid acetic
- Ethanol

- Acid sulfuric đặc
- Dung dịch FeCl_3 1%

2.2 Dụng cụ

- Bình cầu dung tích 50ml
- Bát cách thuỷ
- Nhiệt kế
- Phễu thuỷ tinh

- Ống đong
- Đèn cồn
- Phễu lọc Buchner
- Giấy lọc



Hình 16.1 Bộ lọc hút chân không sử dụng phễu lọc Buchner

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

STT	Các bước tiến hành
-----	--------------------

1	Lấy một bình cầu khô, dung tích 50ml, cho vào bình 1g acid (0,006mol) salicylic. Thêm 1,5ml (1,35g; 0.13mol) anhydrid acetic. Khuấy trộn đều hỗn hợp bằng đũa thủy tinh.
2	Đặt bình phản ứng vào bát cách thủy, kẹp cổ bình cầu vào giá đỡ. Thêm 1 giọt H ₂ SO ₄ đặc. Duy trì nhiệt độ cách thủy 60°C trong 15 phút. Thỉnh thoảng khuấy trộn hỗn hợp phản ứng. Acid salicylic tan, aspirin tạo thành kết tinh nhanh.
3	Lấy bình phản ứng ra khỏi bát cách thủy, để nguội. Thêm 15ml nước và khuấy mạnh. Lọc hút trên phễu Buchner. Rửa rửa 2 lần bằng nước cất, mỗi lần 5ml nước cất.
4	Tinh chế và kết tinh lại: - Cho sản phẩm thô vào bình cầu dung tích 150ml, thêm 3ml ethanol, rồi đặt trên bát đun cách thủy ở 60°C, khuấy trộn cho đến khi aspirin thô tan hết. Thêm 10ml nước 60°C. Khuấy trộn đều hỗn hợp cho tan. Nếu chưa tan hết lại đun nóng trên cách thủy cho đến tan hoàn toàn. - Làm lạnh bình, aspirin sẽ kết tinh. Lọc hút trên phễu Buchner. Rửa rửa bằng nước cất cho tới khi dịch lọc không cho màu tím với dung dịch FeCl ₃ 1% (lấy dịch lọc ở cuống phễu để thử với FeCl ₃ 1% không lấy dịch lọc dưới bình lọc).
5	Cất sản phẩm vào lọ đựng mẫu, ghi họ và tên, tổ, lớp lên nhãn và dán vào lọ đựng sản phẩm của mình.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày nguyên tắc, cơ chế của phản ứng ester hóa điều chế aspirin?
2. Trình bày cách tinh chế aspirin sau phản ứng?
3. Hãy trình bày cách kiểm tra độ tinh khiết của chế phẩm sau khi tinh chế?

5. CÁC HẰNG SỐ VẬT LÝ VÀ KHẢ NĂNG HOÀ TAN CỦA NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM TỔNG HỢP TRONG MỘT SỐ DUNG MÔI

Chất	M _r	T ^o nchảy (°C)	T ^o sôi (°C)	d ₄ ²⁰	Khả năng hoà tan ở nhiệt độ thường				
					H ₂ O	Alcol	Ether	Aceton	Benzen
Acid salicylic	138	159			+	+++	+++	+++	±
Anhydrid acetic	102	73	140	1,140	+	+	++	+++	+
Ethanol	46	-117	78,5	0,79	+++				
Aspirin	180	135			±	++	+		±

Bài 16

TỔNG HỢP MỘT CHẤT THUỐC ĐIỂN HÌNH

Điều chế aspirin (acid acetylsalicylic) (tiếp)

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được các phản ứng định tính aspirin, thực hiện được và viết được các phương trình phản ứng định tính aspirin.
2. Xác định được nhiệt độ nóng chảy của aspirin (aspirin tổng hợp được phải có $t^{\circ}nc = 133 - 135^{\circ}C$), tính được hiệu suất của phản ứng tổng hợp aspirin (hiệu suất phải đạt khoảng 70%).

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1 Các phản ứng định tính của aspirin

Aspirin tổng hợp được có các phản ứng đặc trưng sau:

- Cho các phản ứng đặc trưng của nhóm carboxyl (xem lại ở bài thực tập số 5, acid carboxylic, trang 57): Phản ứng với natri carbonat Na_2CO_3 giải phóng $CO_2 \uparrow$.
- Cho các phản ứng đặc trưng của nhóm chức ester: Phản ứng thủy phân.

1.2 Xác định nhiệt độ nóng chảy của aspirin

- Xác định nhiệt độ nóng chảy của aspirin tổng hợp được bằng phương pháp mao quản (xem lại kỹ thuật xác định nhiệt độ nóng chảy của hợp chất hữu cơ rắn ở bài thực tập số 1, trang 34).

1.3 Tính hiệu suất của phản ứng tổng hợp

Căn cứ vào phương trình phản ứng tổng hợp aspirin:

- Tính toán số mol của mỗi hợp phần tham gia phản ứng. Từ đó xác định được hợp phần nào có số mol dư, hợp phần nào có số mol vừa đủ trong phản ứng. Căn cứ vào số mol của hợp phần có số mol vừa đủ trong phản ứng để tính toán số mol aspirin tương ứng được tạo thành.

- Từ số mol aspirin được tạo thành \rightarrow tính được số gram aspirin theo lý thuyết.

- Hiệu suất của phản ứng tổng hợp H_{aspirin} được tính như sau:

$H_{\text{aspirin}} = \frac{\text{số gram aspirin tổng hợp được}}{\text{số gram aspirin theo lý thuyết}} \times 100\%$

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

STT	Các bước tiến hành NỘI BỘ
1	Sấy khô sản phẩm Cho aspirin tổng hợp được từ lọ đựng mẫu vào một đĩa petri có đường kính 8-10cm, dùng đũa thủy tinh dàn đều aspirin khắp mặt đĩa, tránh để aspirin dồn

	tụ lại một góc. Đặt vào tủ sấy, sấy ở 60°C dưới áp suất thường, trong 30 phút.
2	Cân, tính hiệu suất Sau 30 phút lấy ra cân và tính hiệu suất. Hiệu suất phản ứng tổng hợp aspirin thường đạt khoảng 70%.
3	Làm phản ứng định tính aspirin 3.1 Cho vào một ống nghiệm to 2ml nước cất, 0,1g aspirin và khoảng 0,5g Na ₂ CO ₃ . Đậy nhanh nút có ống dẫn khí, đầu ống dẫn khí nhúng ngập vào một ống nghiệm có chứa 1ml nước vôi trong. Quan sát, nhận xét, giải thích hiện tượng xảy ra. Viết phương trình phản ứng. 3.2 Cho vào ống nghiệm 0,1g aspirin, thêm 2ml dung dịch NaOH 2N. Đun sôi nhẹ cách lưới 3 phút, vừa đun vừa lắc. Để nguội, trung hoà bằng HCl 2N. Thêm vào ống nghiệm 2-3 giọt dung dịch FeCl ₃ 1%. Quan sát, nhận xét, giải thích hiện tượng xảy ra. Viết phương trình phản ứng.
4	Xác định nhiệt độ nóng chảy của aspirin tổng hợp được 4.1 Lấy một mao quản thủy tinh đường kính khoảng 1 mm, dài 4-5cm, đem hàn kín một đầu bằng cách hơi lên ngọn lửa đèn cồn. Nghiền aspirin đã được sấy khô thành bột mịn. 4.2 Cho aspirin đã được nghiền mịn vào mao quản. Chiều cao của cột chất rắn trong mao quản khoảng 2-3mm là thích hợp. 4.3 Cố định mao quản vào nhiệt kế sao cho phần chứa aspirin nằm ngang với bầu thủy ngân của nhiệt kế. 4.4 Đặt nhiệt kế có buộc mao quản chứa chất khảo sát vào ống Thiele có chứa dầu parafin. Đun nóng ống Thiele, theo dõi và ghi lại nhiệt độ nóng chảy của Aspirin. Tiến hành đo hai lần lấy kết quả trung bình. Aspirin tổng hợp được phải có nhiệt độ nóng chảy từ 133 - 135°C.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày cách tính hiệu suất của phản ứng tổng hợp aspirin?
2. Trình bày các phản ứng định tính aspirin?
3. So sánh kết quả xác định nhiệt độ nóng chảy của aspirin tổng hợp được với nhiệt độ nóng chảy của aspirin theo tài liệu, nếu có sự khác biệt hãy giải thích tại sao?



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ