

ở $N_{(c)} < N_{(b)}$ vì $N_{(c)}$ ở trạng thái lai hoá sp^2 (có độ âm điện lớn hơn nguyên tử $N_{(b)}$ lai hoá sp^3). Và $N_{(c)}$ lại liên kết với những nguyên tử C lai hoá sp^2 (khả năng hút e của C lai hoá sp^2 mạnh hơn C lai hoá sp^3). $N_{(d)}$ không có tính bazơ vì không còn cặp electron tự do (do đã tham gia tạo hệ liên kết π trong vòng thơm).

Ví dụ 8: (Đề thi HSG quốc gia – 2008)

1. a, $HSCH_2CH(NH_2)COOH$ (xistein) có các pK_a : 1,96; 8,18; 10,28. Các chất tương đồng với nó là $HOCH_2CH(NH_2)COOH$ (serin), $HseCH_2CH(NH_2)COOH$ (selenoxistein), $C_3H_7NO_5S$ (axit xisteic). Hãy xác định cấu hình R/S đối với serin và axit xisteic.

B, Hãy qui kết các giá trị pK_a cho từng nhóm chức trong phân tử xistein. Viết công thức của xistein khi ở $Ph = 1,5$ và $5,5$.

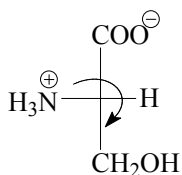
2. Sắp xếp 4 amino axit trên theo thứ tự tăng dần giá trị Ph_1 và giải thích sự sắp xếp đó.

3. Thủy phân hoàn toàn một nonapeptit X thu được Arg, Ala, Met, Ser, Lys, Phe₂, Val, và Ile. Sử dụng phản ứng của X với 2,4-đinitroflobenzen xác định được Ala. Thủy phân X với trypsin thu được pentapeptit (Lys, Met, Ser, Ala, Phe), dipeptit (Arg, Ile) và dipeptit (Val, Phe). Thủy phân X với BrCN dẫn đến sự tạo thành một tripeptit (Ser, Ala, Met) và một hexapeptit. Thủy phân với cacboxypeptidaza cả X và hexapeptit đều cho Val.

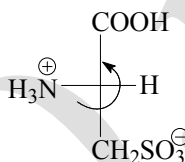
Xác định thứ tự các amino axit trong X.

Bài giải:

1. a. Xác định cấu hình



L-Serin (cấu hình S)



Axit L-xisteic (cấu hình R)

b. Giá trị Ph và công thức của xistein

pK_a (xistein): 1,96 (COOH); 8,18 (SH); 10,28 (NH₂)

$$Ph_1(\text{xistein}) = (1,96 + 8,18) / 2 = 5,07$$

Ở $Ph = 1,5$: $HS - CH_2 - CH(NH_3^+) - COOH$

$Ph = 5,5$: $HS - CH_2 - CH(NH_3^+) - COO^-$

2. Trật tự Ph_1

Trình tự tăng dần Ph_1 : Axit xisteic < selenoxistein < xistein < serin

3. Xác định công thức của X

Theo đề bài xác định được đầu N là Ala; đầu C là Val.

Thủy phân với trypsin thu được: Ala-(Met, Ser, Phe)-Lys

Ile-Arg và Phe-Val

Dựa vào kết quả thủy phân với BrCN, suy ra: Ala-Ser-Met-Phe-Lys

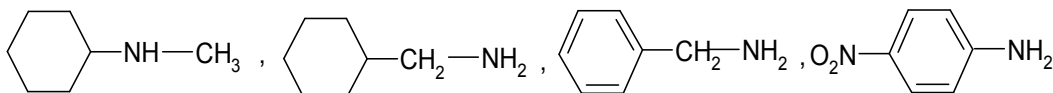
Vậy X là: Ala-Ser-Met-Phe-Lys-Ile-Arg-Phe-Val

Ví dụ 9: Sắp xếp sự tăng dần tính bazơ (có giải thích) của các chất trong từng dãy sau:

Sắp xếp sự tăng dần tính bazơ (có giải thích) của các chất trong từng dãy sau:

1. $CH_3-CH(NH_2)-COOH$, $CH_2=CH-CH_2-NH_2$, $CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$, $CH\equiv C-CH_2-NH_2$.

2.



Bài giải:

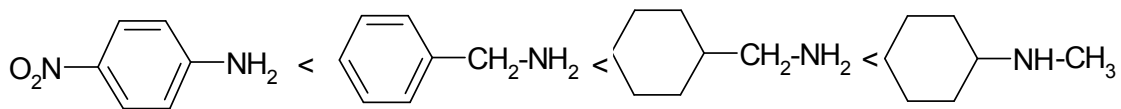
Tính bazơ tăng theo thứ tự:

1. $CH_3-CH(NH_3^+)-COO^- < CH\equiv C-CH_2-NH_2 < CH_2=CH-CH_2-NH_2 < CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$

Tồn tại ở dạng ion lưỡng cực

Độ âm điện $C_{SP} > C_{SP2} > C_{SP3}$

2.



Nhóm $p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-}$ hút e mạnh do có nhóm -NO_2 ($-\text{I}$ - C) làm giảm nhiều mật độ \bar{e} trên nhóm -NH_2

Nhóm $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-}$ hút e yếu

Nhóm $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-CH}_2\text{-}$ đẩy e, làm tăng mật độ \bar{e} trên nhóm NH_2

- Nhóm $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-}$ và -CH_3 đẩy e,
- Amin bậc II

hoc360.net

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cơ sở hóa học hữu cơ-Thái Doãn Tĩnh - NXB GD-Năm 2008
2. Bài tập hóa học hữu cơ-Thái Doãn Tĩnh - NXB GD-Năm 2008
3. Đề thi HSG Quốc gia các năm
4. Bài tập hóa học hữu cơ –Ngô Thị Thuận - NXB KHKT-Tập 2-Năm 2007
5. Bài tập hóa học hữu cơ –Ngô Thị Thuận - NXB KHKT-Tập 2-Năm 2007
6. Bài tập hóa học hữu cơ –Triệu Quý Hùng - NXB GD-Năm 2007
7. Hóa học hữu cơ –Đỗ Hữu Đĩnh, Đỗ Đình Răng - NXB GD-Năm 2007
8. Cơ chế phản ứng hóa học hữu cơ-Trần Quốc Sơn –NXB GD-Năm 2002
9. Đề thi HSG tỉnh Quảng Trị.
10. Một số vấn đề chọn lọc của hóa học – Tập 3 – NXBGD – Nguyễn Duy Ái, Trần Quốc Sơn, Nguyễn Tính Dung, Trần Thành Huế, Nguyễn Văn Tông

hoc3360.net