

BỘ Y TẾ
VỤ KHOA HỌC VÀ ĐÀO TẠO

HOÁ HỮU CƠ

HỢP CHẤT HỮU CƠ ĐƠN CHỨC VÀ ĐA CHỨC

SÁCH DÙNG ĐÀO TẠO DƯỢC SĨ ĐẠI HỌC

TẬP 1



NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC

BỘ Y TẾ
VỤ KHOA HỌC VÀ ĐÀO TẠO

HOÁ HỮU CƠ

Hợp chất hữu cơ đơn chức và đa chức

(Sách dùng đạo tạo dược sĩ đại học)

MÃ SỐ: Đ.20.Y.13

TẬP I

NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC

HÀ NỘI - 2006

CHỦ BIÊN:

PGS. TS. Trương Thế Kỷ

THAM GIA BIÊN SOẠN:

ThS. Nguyễn Anh Tuấn

TS. Phạm Khánh Phong Lan

ThS. Đỗ Thị Thuý

PGS. TS. Đặng Văn Tịnh

ThS. Trương Ngọc Tuyền

THAM GIA TỔ CHỨC BẢN THẢO

TS. Nguyễn Mạnh Pha

ThS. Phí Văn Tâm

© Bản quyền thuộc Bộ Y tế (Vụ khoa học và Đào tạo)

LỜI GIỚI THIỆU

Thực hiện Nghị định 43/2000/NĐ-CP ngày 30/08/2000 của Chính phủ quy định chi tiết và hướng dẫn triển khai Luật Giáo dục, Bộ Giáo dục và Đào tạo và Bộ Y tế đã phê duyệt, ban hành các chương trình khung cho đào tạo Dược sĩ Đại học. Bộ Y tế tổ chức thẩm định sách và tài liệu dạy học các môn học cơ sở và chuyên môn theo chương trình mới nhằm từng bước xây dựng bộ sách chuẩn trong công tác đào tạo Dược sĩ Đại học ngành Y tế.

Bộ sách *Hoá hữu cơ* được biên soạn theo chương trình đào tạo môn Hoá học hữu cơ thuộc chương trình giáo dục của Đại học Y Dược thành phố Hồ Chí Minh trên cơ sở chương trình khung đã được Bộ Giáo dục và Đào tạo, Bộ Y tế phê duyệt.

Nội dung bộ sách chỉ đề cập những kiến thức lý thuyết về hoá hữu cơ, gồm 40 chương và chia làm 2 tập trình bày những kiến thức cơ bản về danh pháp, cấu trúc, cơ chế phản ứng, tính chất lý học và tính chất hoá học của các hợp chất hydrocarbon, các hợp chất đơn chức, các hợp chất đa chức, hợp chất tạp chức, hợp chất thiên nhiên và hợp chất cao phân tử.

Đối tượng sử dụng chính của bộ sách này là các sinh viên đang theo học tại Trường đại học Dược – khoa Dược các trường đại học ngành Y tế. Đồng thời cũng là tài liệu tham khảo tốt cho những học viên sau đại học.

Sách được biên soạn dựa theo chương trình đã được Bộ Y tế ban hành. Nội dung sách chỉ đề cập những kiến thức lý thuyết về Hoá hữu cơ.

Sách *Hoá hữu cơ* được các giảng viên giàu kinh nghiệm của Khoa Dược - Đại học Y Dược – Thành phố Hồ Chí Minh biên soạn. Sách đã được Hội đồng chuyên môn thẩm định sách giáo khoa và tài liệu dạy – học chuyên ngành Dược của Bộ Y tế thẩm định và được Bộ Y tế ban hành làm tài liệu dạy – học chính thức dùng đào tạo dược sĩ đại học của Ngành Y tế trong giai đoạn hiện nay. Trong thời gian từ 3 đến 5 năm, sách cần được chỉnh lý, bổ sung và cập nhật.

Vụ Khoa học và Đào tạo, Bộ Y tế xin chân thành cảm ơn Khoa Dược - Đại học Y Dược – Thành phố Hồ Chí Minh cùng các tác giả đã bỏ nhiều công sức để biên soạn cuốn sách này. Vì là lần đầu xuất bản nên chắc chắn còn nhiều thiếu sót, chúng tôi mong nhận được ý kiến đóng góp của đồng nghiệp và bạn đọc để cuốn sách ngày càng hoàn thiện.

**VỤ KHOA HỌC VÀ ĐÀO TẠO
BỘ Y TẾ**

MỤC LỤC

<i>Lời giới thiệu</i>	3
<i>Mở đầu</i>	9
CHƯƠNG 1: Cấu trúc điện tử của nguyên tử carbon và sự tạo thành các liên kết trong hợp chất hữu cơ	11
<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>	
1. Cấu trúc điện tử (electron) của nguyên tử carbon	11
2. Sự tạo thành các liên kết	13
CHƯƠNG 2: Các hiệu ứng điện tử trong hóa hữu cơ	22
<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>	
1. Hiệu ứng cảm ứng	22
2. Hiệu ứng liên hợp (cộng hưởng)	25
3. Hiệu ứng siêu liên hợp (Hyperconjugate effect)	29
CHƯƠNG 3: Cấu trúc phân tử hợp chất hữu cơ. Đồng phân và cấu dạng	
<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>	
1. Đồng phân phẳng	31
2. Đồng phân lập thể - đồng phân không gian	33
CHƯƠNG 4: Khái niệm acid -base trong hóa hữu cơ	49
<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>	
1. Khái niệm acid -base theo Bronsted-Lowry (1923)	49
2. Khái niệm acid -base theo Lewis (1923)	51
3. Hằng số cân bằng acid – base	51
4. Yếu tố ảnh hưởng đến tính acid -base của chất hữu cơ	53
CHƯƠNG 5: Các loại phản ứng trong hóa hữu cơ và khái niệm về cơ chế phản ứng	54
<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>	
1. Các loại phản ứng trong hóa hữu cơ	54
2. Khái niệm về cơ chế phản ứng	57
CHƯƠNG 6: Các phương pháp hóa học và vật lý xác định cấu tạo hợp chất hữu cơ	67
<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>	
1. Phương pháp hóa học	67
2. Phương pháp vật lý	68
CHƯƠNG 7: Alkan - Hydrocarbon no	
<i>ThS. Đỗ Thị Thúy</i>	
1. Nguồn gốc thiên nhiên - Cấu tạo, đồng phân, cấu dạng	82

2. Danh pháp	85
3. Phương pháp điều chế alkan	86
4. Tính chất lý học	88
5. Tính chất hóa học	89
6. Chất điển hình	93
CHƯƠNG 8: Cycloalkan	
<i>ThS. Đỗ Thị Thúy</i>	
1. Monocycloalkan	95
2. Hợp chất đa vòng	100
CHƯƠNG 9: Alken - Hydrocarbon etylenic	102
<i>ThS. Đỗ Thị Thúy</i>	
1. Cấu tạo của alken	102
2. Đồng phân	102
3. Danh pháp	104
4. Phương pháp điều chế	105
5. Tính chất lý học	109
6. Tính chất hóa học	110
7. Chất điển hình	118
CHƯƠNG 10: Alkyn - Hydrocarbon acetylenic	120
<i>ThS. Đỗ Thị Thúy</i>	
1. Cấu trúc điện tử	120
2. Danh pháp và đồng phân	121
3. Phương pháp điều chế	121
4. Tính chất lý học	123
5. Tính chất hóa học	123
6. Chất điển hình	127
CHƯƠNG 11: Aren - Hydrocarbon thơm	129
<i>PGS. TS. Đặng Văn Tịnh</i>	
1. Benzen và nhân thơm	129
2. Danh pháp và đồng phân	132
3. Phương pháp điều chế	133
4. Tính chất lý học	134
5. Tính chất hóa học	135
CHƯƠNG 12: Hydrocarbon đa nhân thơm	150
<i>PGSTS. Đặng Văn Tịnh</i>	
1. Cấu tạo và danh pháp	150
2. Biphenyl	151
3. Biphenylmetan và triphenylmetan	153
4. Naphtalen	154
5. Anthracen	155
6. Phenanthren	156

CHƯƠNG 13: Hệ thống liên hợp và alkadien	158
<i>PGS. TS. Đặng Văn Tịnh</i>	
1. Hệ thống allylic	158
2. Dien	161
3. Hệ thống liên hợp bậc cao	164
4. Phản ứng Diels –Alder	165
CHƯƠNG 14: Dẫn xuất halogen	168
<i>ThS. Trương Ngọc Tuyên</i>	
1. Danh pháp	168
2. Đồng phân	169
3. Phương pháp điều chế	169
4. Tính chất lý học	173
5. Tính chất hóa học	173
CHƯƠNG 15: Hợp chất cơ kim	181
<i>ThS. Trương Ngọc Tuyên</i>	
1. Cấu tạo	181
2. Danh pháp	181
3. Tính chất lý học	182
4. Phương pháp điều chế các hợp chất cơ kim	182
5. Các phản ứng của hợp chất cơ kim	184
CHƯƠNG 16: Alcol	189
<i>ThS. Trương Ngọc Tuyên</i>	
1. Monoalcol	189
2. Alcol chứa no	200
3. Alcol vòng	201
4. Polyalcol – alcohol đa chức	201
CHƯƠNG 17: Phenol	207
<i>ThS. Trương Ngọc Tuyên</i>	
1. Monophenol	207
2. Polyphenol	215
CHƯƠNG 18: Ether	219
<i>ThS. Trương Ngọc Tuyên</i>	
1. Ether mạch hở	219
2. Ether vòng	223
CHƯƠNG 19: Aldehyd , Ceton và Quinon	224
<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>	
1. Aldehyd và ceton	224
2. Aldehyd - ceton chứa no	245

3. Aldehyd - ceton đa chức	250
4. Quinon	253
CHƯƠNG 20: Acid carboxylic	257
<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>	
1. Cấu tạo	257
2. Danh pháp	258
3. Phương pháp điều chế	259
4. Tính chất lý học	261
5. Tính chất hóa học	262
6. Acid carboxylic chưa no	268
7. Acid đa chức – polyacid	270
CHƯƠNG 21: Các dẫn xuất của acid carboxylic	273
<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>	
1. Ester	274
2. Anhydrid acid	279
3. Ceten	280
4. Halogenid acid - acyl halogenid	281
5. Amid	283
6. Nitril	285
CHƯƠNG 22: Amin	288
<i>TS. Phạm Khánh Phong Lan</i>	
1. Cấu tạo	288
2. Danh pháp	289
3. Điều chế	290
4. Tính chất lý học	292
5. Tính base của amin	292
6. Các phản ứng của amin	295
7. Amin chưa no có một liên kết đôi – Enamin	300
8. Amin đa chức - polyamin	301
CHƯƠNG 23: Các hợp chất khác chứa nitơ	303
<i>TS. Phạm Khánh Phong Lan</i>	
1. Hợp chất nitro	303
2. Isocyanat, carbamat và ure	306
3. Hợp chất diazo và muối diazoni	308
CHƯƠNG 24: Hợp chất có lưu huỳnh và phosphor	313
<i>ThS. Đỗ Thị Thúy</i>	
1. Hợp chất hữu cơ có lưu huỳnh	313
2. Hợp chất chứa phosphor	317
<i>Tài liệu tham khảo</i>	319

MỞ ĐẦU

Đối tượng của hóa học hữu cơ:

Hóa học hữu cơ là môn khoa học nghiên cứu thành phần và tính chất các hợp chất của carbon.

Trong thành phần hợp chất hữu cơ, ngoài carbon còn có nhiều nguyên tố khác như H, O, N, S, P, halogen... nhưng carbon được xem là nguyên tố cơ bản cấu tạo nên hợp chất hữu cơ.

Sơ lược lịch sử phát triển của Hóa học hữu cơ

Từ xa xưa người ta đã biết điều chế và sử dụng một số chất hữu cơ trong đời sống như giấm (acid acetic loãng), rượu (ethanol), một số chất màu hữu cơ. Thời kỳ giả kim thuật các nhà hóa học đã điều chế được một số chất hữu cơ như urê, ether etylic...

Cuối thế kỷ 18 đầu thế kỷ 19, các nhà hóa học đã chiết tách từ động, thực vật nhiều acid hữu cơ như acid oxalic, acid citric, acid lactic ... và một số base hữu cơ (alcaloid). Năm 1806 lần đầu tiên nhà hóa học người Thụy Điển Berzelius đã dùng danh từ “Hóa học hữu cơ” để chỉ ngành hóa học nghiên cứu các hợp chất có nguồn gốc động vật và thực vật. Thời điểm này có thể xem như cột mốc đánh dấu sự ra đời của môn hóa học hữu cơ.

Năm 1815 Berzelius đưa ra thuyết “Lực sống” cho rằng các hợp chất hữu cơ chỉ có thể được tạo ra trong cơ thể động vật và thực vật nhờ một “lực sống” chứ con người không thể điều chế được. Thuyết duy tâm này tồn tại trong nhiều năm nhưng dần dần bị đánh đổ bởi các công trình tổng hợp các chất hữu cơ từ các chất vô cơ.

Năm 1824, nhà hóa học người Đức Wohler đã tổng hợp được acid oxalic bằng cách thủy phân dioxian là một chất vô cơ. Năm 1828 cũng chính ông, từ chất vô cơ amoni cyanat đã tổng hợp được urê. Tiếp theo Bertholet (Pháp) tổng hợp được chất béo năm 1854 và Bulerov (Nga) tổng hợp đường glucose từ formalin năm 1861.

Cho đến nay hàng triệu chất hữu cơ đã được tổng hợp trong phòng thí nghiệm và trên quy mô công nghiệp. Con người không chỉ bắt chước tổng hợp các chất giống thiên nhiên mà còn sáng tạo ra nhiều chất hữu cơ, nhiều vật liệu hữu cơ cực kỳ quan trọng và quý giá mà tự nhiên không có.

Tuy nhiên tên gọi hợp chất hữu cơ vẫn được duy trì, nhưng không phải chỉ với nghĩa là các chất có nguồn gốc động vật và thực vật mà mang nội dung mới: đó là các hợp chất của carbon.

Đặc điểm của các hợp chất hữu cơ và phản ứng hữu cơ

Mặc dù ra đời muộn hơn hóa học vô cơ nhưng các hợp chất hữu cơ rất phong phú về số lượng, chủng loại. Số lượng chất hữu cơ cho đến nay nhiều gấp vài chục lần các chất vô cơ đã biết. Nguyên nhân cơ bản là do carbon có khả năng tạo thành mạch dài vô tận theo nhiều kiểu khác nhau. Nói cách khác hiện tượng đồng phân (tức là các chất có cùng thành phần phân tử nhưng khác nhau về cấu tạo) là cực kỳ phổ biến và đặc trưng trong hóa học hữu cơ.

Cấu trúc phân tử của hợp chất hữu cơ có thể đơn giản nhưng cũng có thể rất phức tạp, việc xác định cấu trúc của chúng nhiều khi rất khó khăn, phải sử dụng nhiều phương pháp hóa học và vật lý học hiện đại.

Nếu như liên kết ion khá phổ biến trong hợp chất vô cơ thì liên kết chủ yếu giữa các nguyên tử trong phân tử hữu cơ lại là liên kết cộng hóa trị. Đặc điểm này ảnh hưởng nhiều đến tính chất lý hóa và đặc biệt là khả năng phản ứng của chúng.

Các phản ứng hữu cơ thường xảy ra với tốc độ chậm, không hoàn toàn và thường theo nhiều hướng khác nhau, vì vậy vai trò của nhiệt động học, động học và xúc tác trong hóa hữu cơ rất quan trọng.

Vai trò của hóa học hữu cơ

Các chất hữu cơ có vai trò rất quan trọng trong đời sống của con người. Không những hầu hết thực phẩm chúng ta ăn (glucid, protid, lipid), vật dụng hàng ngày (cellulose, sợi tổng hợp, cao su, chất dẻo . . .) là các chất hữu cơ mà nhiều chất hữu cơ còn là cơ sở của sự sống (protid, acid nucleic..). Nhiên liệu cho động cơ đốt trong, cho nhà máy như xăng, dầu là hỗn hợp hydrocarbon mạch dài ngắn khác nhau. Các vật liệu hữu cơ nhẹ, không han gỉ, tiện sử dụng, nhiều màu sắc đa dạng đang ngày một thay thế cho các kim loại, hợp kim trong nhiều lĩnh vực, kể cả những lĩnh vực tưởng như không thể thay thế được như bán dẫn, siêu dẫn. . .

Do tất cả những đặc điểm trên, hóa học hữu cơ được tách ra như một ngành khoa học riêng đòi hỏi những phương pháp nghiên cứu và thiết bị ngày càng hiện đại hơn, đòi hỏi nỗ lực không ngừng của các nhà hóa học để không những bắt chước thiên nhiên tổng hợp nên các chất phức tạp phục vụ cho nhiều lĩnh vực của cuộc sống mà còn vượt xa hơn cả thiên nhiên. Từ cơ sở hóa học hữu cơ, đã có rất nhiều ngành nghiên cứu ứng dụng ra đời: hóa công nghiệp, hóa dầu, công nghiệp dệt, hóa thực phẩm, dược phẩm và hóa mỹ phẩm.

Chương 1

CẤU TRÚC ĐIỆN TỬ CỦA NGUYÊN TỬ CARBON VÀ SỰ TẠO THÀNH CÁC LIÊN KẾT TRONG HỢP CHẤT HỮU CƠ

MỤC TIÊU

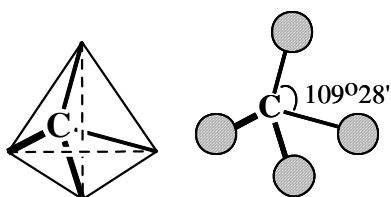
1. Trình bày được cấu tạo điện tử carbon ở các trạng thái lai hóa sp^3 , sp^2 và sp .
2. Giải thích được cách hình thành các loại liên kết:
 - Cộng hóa trị
 - Liên kết phối trí
 - Liên kết hydro

NỘI DUNG

1. CẤU TRÚC ĐIỆN TỬ (ELECTRON) CỦA NGUYÊN TỬ CARBON

1.1. Thuyết carbon tứ diện (Vant Hoff- Le Bel 1874)

Nguyên tử carbon có 4 hóa trị. Bốn hóa trị của carbon hướng ra bốn đỉnh của một tứ diện. Tâm của tứ diện là nguyên tử carbon.

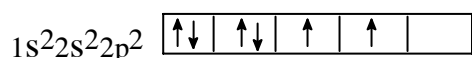


Các góc hóa trị ở tâm đều bằng nhau và bằng $109^{\circ}28'$. Khi nguyên tử carbon liên kết với 4 nguyên tử hoặc 4 nhóm thế đồng nhất ta được một tứ diện đều.

1.2. Cấu trúc điện tử của nguyên tử carbon

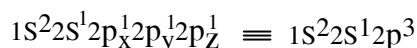
1.2.1. Carbon ở trạng thái cơ bản

Carbon có cấu hình điện tử $C \ 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 \equiv 1s^2 2s^2 2p^2$

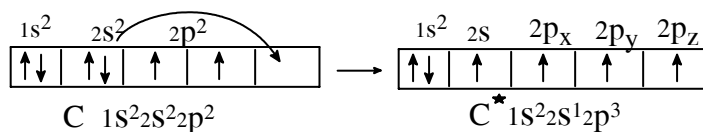


2 điện tử đơn độc là p_x và p_y . Còn có một orbital $2p_z$ trống không có điện tử

1.2.2. Carbon ở trạng thái kích thích C^*



Carbon hấp thu năng lượng 60-70 kcal/mol, một điện tử $2s^2$ chuyển lên trạng thái $2p$ (orbital $2p_z$).



Carbon có cấu hình điện tử $1s^2 2s^1 2p^3$ là carbon kích thích ($1s^2 2s^1 2p_x 2p_y 2p_z$).

Kết quả là carbon có 4 điện tử đơn độc tạo liên kết. Carbon luôn có hóa trị 4. Bốn điện tử của carbon kích thích có năng lượng khác nhau do đó các liên kết của carbon phải khác nhau. Thực tế phân tử metan có 4 liên kết C-H hoàn toàn giống nhau.

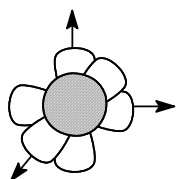
1.2.3. Carbon ở trạng thái lai hóa

Khi tạo thành các liên kết, orbital $2s$ và một số orbital $2p$ có thể tổ hợp lại tạo thành những orbital có dạng khác các orbital ban đầu và có khả năng xen phủ cao hơn do đó liên kết được hình thành cũng bền hơn. Sự tổ hợp đó được gọi là sự lai hóa.

- *Lai hóa sp^3*

Kiểu lai hóa thứ nhất gọi là lai hoá sp^3 (còn gọi là lai hóa tứ diện).

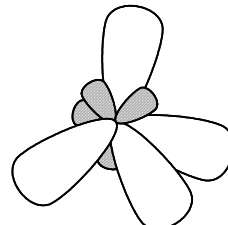
Một orbital $2s$ và 3 orbital p tổ hợp với nhau tạo thành 4 orbital lai hóa sp^3 .



Sự tổ hợp $2s$ và $2p$

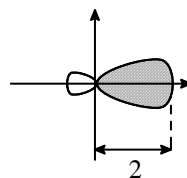
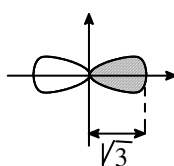
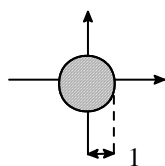


Orbital lai hoá sp



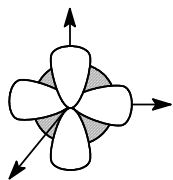
Carbon lai hoá sp^3

Các kết quả tính toán cho thấy rằng nếu xem khả năng xen phủ của orbital s là 1 thì của orbital p là $\sqrt{3}$ và của orbital sp^3 là 2.

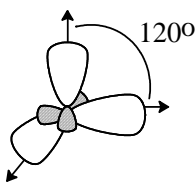


- *Lai hóa sp^2*

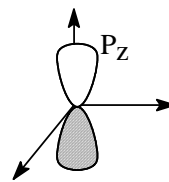
Sự tổ hợp orbital $2s$ với 2 orbital $2p$ ($2p_x, 2p_y$) tạo thành 3 orbital lai hóa sp^2 hay còn gọi là lai hóa tam giác. Trục đối xứng của 3 orbital sp^2 nằm trong một mặt phẳng và tạo nên những góc 120° . Khả năng xen phủ tương đối của orbital sp^2 là 1,99.



Sự tổ hợp 2s và 2p



Carbon lai hoá sp^2



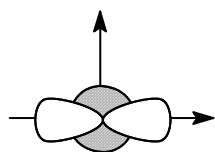
Orbital 2pz không lai hoá

Như vậy trên carbon lai hóa sp^2 còn có một điện tử trên orbital $2p_z$ không lai hóa. Orbital này có dạng hình khối số 8 nổi.

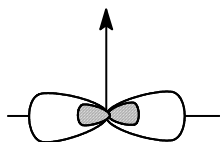
- *Lai hóa sp*

Tổ hợp một orbital s và một orbital $2p_x$ tạo thành 2 orbital lai hóa sp với khả năng xen phủ tương đối 1, 93 và góc tạo bởi trục đối xứng của 2 orbital là 180° hay còn gọi là lai hóa đường thẳng.

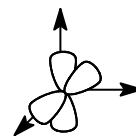
Trên carbon lai hóa sp còn có 2 điện tử p không tham gia lai hóa $2p_y$ và $2p_z$



Sự tổ hợp 2s và 2p



Orbital lai hoá sp



2 Orbital $2p_y$ và $2p_z$

Sự lai hóa giữa orbital s và p cũng xảy ra trong các nguyên tử oxy, nitơ ...

2. SỰ TẠO THÀNH CÁC LIÊN KẾT

2.1. Sự tạo thành liên kết cộng hóa trị - Liên kết σ và liên kết π

Liên kết được tạo thành do sự xen phủ cực đại của các orbital nguyên tử thành orbital phân tử. Khi vùng xen phủ của các orbital nguyên tử càng lớn thì liên kết (orbital phân tử) được tạo thành càng bền và năng lượng thoát ra khi hình thành liên kết càng lớn. Khuynh hướng của sự xen phủ là tiến tới cực đại, đó là nội dung của nguyên lý xen phủ cực đại.

Các orbital nguyên tử tương tác có hiệu quả với nhau thành orbital phân tử chúng phải thỏa mãn 3 điều kiện:

- Năng lượng của chúng gần nhau.
- Sự xen phủ ở mức độ lớn.
- Chúng phải có cùng một kiểu đối xứng đối với trục nối hai hạt nhân nguyên tử.

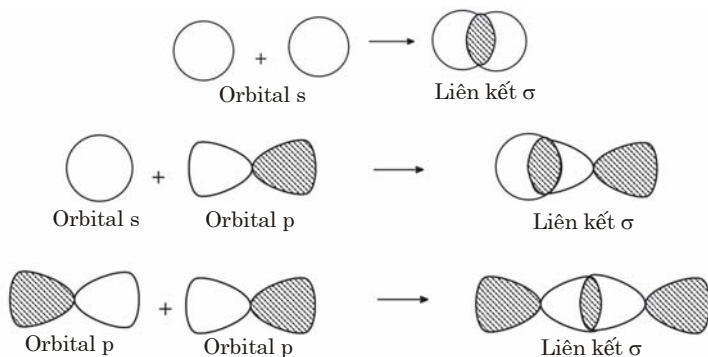
Như vậy 2 orbital s, hoặc 1 orbital s và 1 orbital p nào có trục đối xứng trùng với trục nối 2 hạt nhân có thể tham gia xen phủ nhau thành orbital phân tử.

Tùy theo đặc điểm đối xứng của các orbital nguyên tử, sự xen phủ của chúng có thể theo trục hay ở bên trục nối giữa 2 nguyên tử.

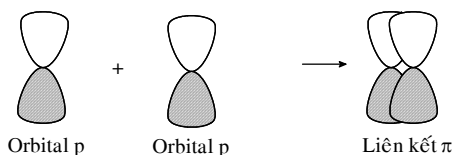
Sự xen phủ theo trục orbital tạo liên kết σ .

Sự xen phủ bên xảy ra sẽ tạo thành liên kết π .

• *Xen phủ trục - Tạo liên kết σ*



• *Xen phủ bên - Tạo liên kết π*



2.2. Liên kết σ và liên kết π trong các hợp chất hữu cơ

2.2.1. Trong các hợp chất hữu cơ liên kết σ tạo thành do sự xen phủ

- Orbital s của nguyên tử hydro với các orbital lai hóa của carbon sp_3 , sp_2 , sp .
- Orbital lai hóa của carbon xen phủ với nhau.
- Orbital lai hóa s và p của nguyên tử oxy hoặc của nitơ với orbital s của hydro hoặc với các orbital lai hóa của carbon sp^3 , sp^2 , sp trong các hợp chất có liên kết O-H hoặc C-O và trong các hợp chất có liên kết N-H hoặc C-N.

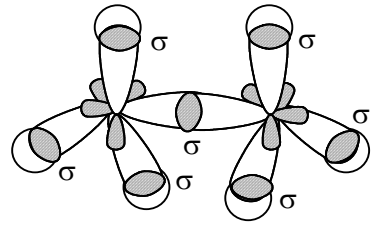
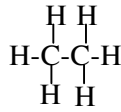
2.2.2. Liên kết π được tạo thành do sự xen phủ

- Orbital P_y hoặc P_z của các nguyên tử carbon xen phủ với nhau từng đôi một để tạo thành liên kết π trong $C=C$ hoặc trong $C \equiv C$.
- Orbital p của nguyên tử oxy, nitơ xen phủ với orbital p của nguyên tử carbon tạo thành liên kết π trong $C=O$ hoặc trong $C=N$, $C \equiv N$.

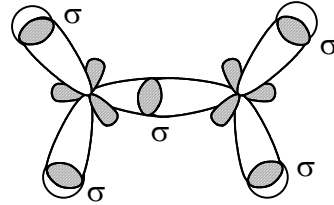
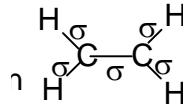
Ví dụ:

- Sự tạo thành liên kết σ trong các hợp chất etan, ethylen, acetylen, alcol ethylic có thể được minh họa như sau:

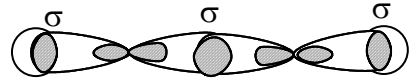
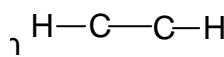
Các liên kết trong phân tử etan



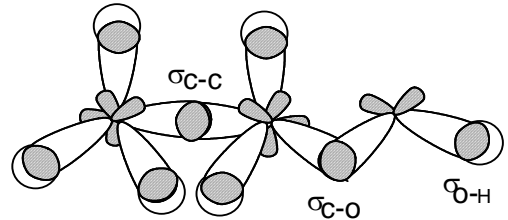
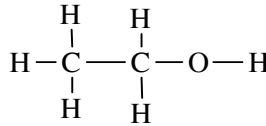
Các liên kết trong phân tử ethylen



Các liên kết trong phân tử acetylen

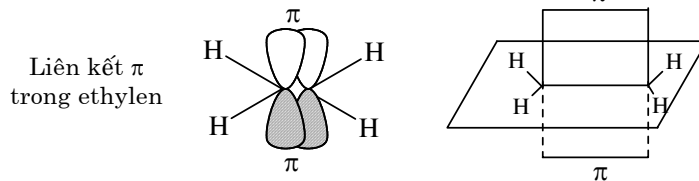


Các liên kết trong phân tử alcol ethylic



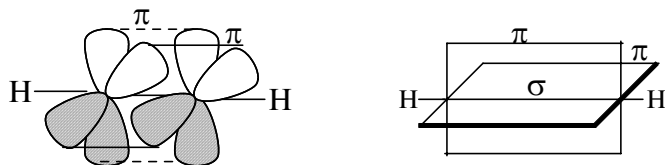
- Sự tạo thành liên kết π trong phân tử ethylen, acetylen có thể minh họa như sau:

Liên kết π trong ethylen được tạo thành do sự xen phủ cực đại về 2 phía của các orbital P_z không lai hóa. Liên kết π (orbital phân tử π) nằm trong mặt phẳng thẳng góc với mặt phẳng chứa các nguyên tử C và H.

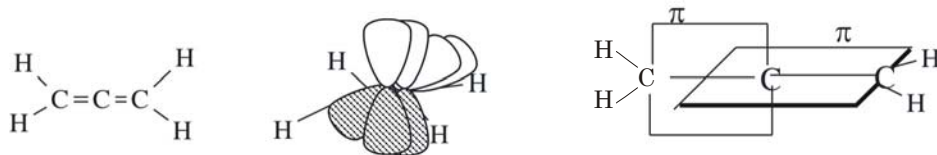


Hai liên kết π trong acetylen được tạo thành do sự xen phủ cực đại về 2 phía của các orbital p_y và p_z tương ứng. Các orbital liên kết π nằm trong 2 mặt phẳng thẳng góc với nhau.

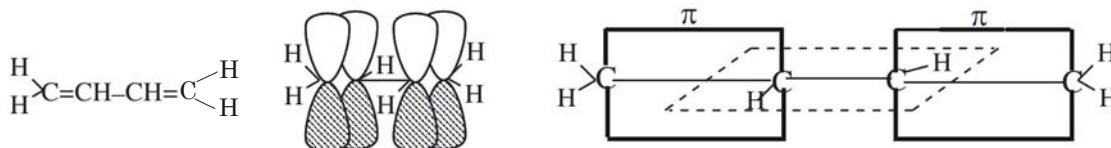
Liên kết π
Các liên kết trong phân tử acetylen



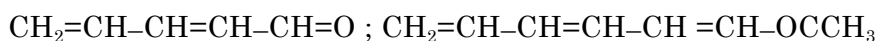
- Sự tạo thành liên kết π trong hệ thống alen $C=C=C$.



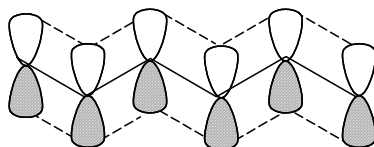
- Sự tạo thành liên kết π trong hệ thống liên hợp $C=C-C=C$.



Hệ thống liên hợp thông thường và đơn giản là những hệ mà hai liên kết π và một liên kết σ (hoặc một cặp điện tử chưa sử dụng) phân bố ở cạnh nhau (luân phiên, tiếp cách).



Trong hệ thống liên hợp sự xen phủ bên của các orbital p đã tạo thành một orbital phân tử bao trùm lên toàn bộ phân tử.



Sự tạo thành các liên kết σ và π trong hệ thống liên hợp đã làm cho độ dài liên kết σ ngắn đi và độ dài của liên kết π dài ra.

Hệ thống liên hợp thường có trong các chất thuộc loại hydrocarbon thơm, dị vòng thơm. Các liên kết π trong hệ thống liên hợp luôn nằm trong cùng một mặt phẳng.

2.3. Tính chất của các liên kết σ và π

2.3.1. Sự phân cực của liên kết

- Khi phân tử có dạng A – A đồng nhất thì phân tử không có sự phân cực. Nghĩa là cặp điện tử liên kết hay là orbital phân tử liên kết được phân bố đều giữa 2 nguyên tử và momen lưỡng cực (μ) bằng không.

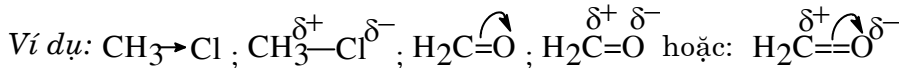
Ví dụ: H–H ; Cl–Cl ; O=O ; CH_3-CH_3 ; Cl_3C-CCl_3 ; $CH_2=CH_2$; $HC\equiv CH$.

- Khi hai nguyên tử liên kết với nhau không đồng nhất (phân tử có dạng A –B) như H –Cl, CH_3-Cl ... cặp điện tử liên kết sẽ lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn. Do đó trọng tâm điện dương và âm không trùng nhau và liên kết sẽ có momen lưỡng cực khác không ($\mu \neq 0$). Đó là liên kết cộng hóa trị phân cực.

Sự phân cực không những xảy ra ở các liên kết σ mà còn xảy ra ở các liên kết π (phân tử có dạng A =B hoặc A \equiv B).

Trong các phân tử $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ và $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$, v.v .. có sự phân cực của liên kết π .

Để chỉ sự phân cực của liên kết σ người ta dùng mũi tên thẳng (\rightarrow) và sự phân cực của liên kết π người ta dùng mũi tên cong (\curvearrowright). Chiều chuyển dịch của mũi tên là chiều chuyển dịch điện tử. Hoặc dùng ký hiệu δ^+ , δ^- nhằm biểu thị các phần điện tích nhỏ ở những nguyên tử tham gia liên kết.



2.3.2. Độ tan

Các hợp chất hữu cơ có liên kết cộng hóa trị (là những liên kết có độ phân cực không lớn) rất ít hoặc không tan trong nước, trái lại tan nhiều trong các dung môi hữu cơ. Dung dịch các chất hữu cơ thường là không dẫn điện.

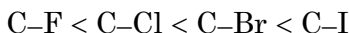
Các chất có liên kết ion dễ tan trong nước và không hoặc ít tan trong dung môi hữu cơ, dung dịch của chúng dẫn điện.

2.3.3. Độ dài liên kết

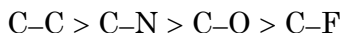
Khoảng cách giữa 2 hạt nhân nguyên tử liên kết thường gọi theo quy ước là độ dài liên kết. Độ dài liên kết được đo bằng các phương pháp vật lý hiện đại như: phương pháp nhiễu xạ tia X, neutron, electron, phương pháp phổ hồng ngoại.

Người ta nhận thấy rằng:

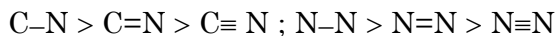
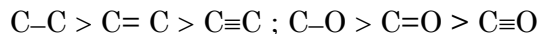
- Độ dài liên kết cộng hóa trị giữa carbon và một nguyên tử khác trong cùng một phân nhóm của hệ thống tuần hoàn *tăng* theo số thứ tự của nguyên tử.



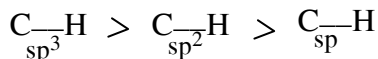
- Độ dài của liên kết cộng hóa trị giữa carbon và một nguyên tử khác trong cùng một chu kỳ *giảm* khi số thứ tự tăng.



- Độ dài của liên kết cộng hóa trị giữa 2 nguyên tử càng *giảm* nếu số orbital π liên kết càng lớn.



- Độ dài liên kết σ giữa carbon với một nguyên tử khác phụ thuộc *trạng thái lai hóa* của carbon. Tỷ lệ orbital s trong orbital lai hóa càng cao thì độ dài liên kết càng ngắn.



2.3.4. Năng lượng liên kết

Năng lượng của liên kết A –B là số năng lượng thoát ra khi hình thành liên kết đó từ 2 nguyên tử hay 2 gốc A và B. Đó cũng chính là năng lượng cần thiết để làm đứt liên kết A –B thành 2 nguyên tử hay 2 gốc A và B.

Bảng 1.1: Năng lượng liên kết (kcal/mol)

Liên kết	Năng lượng liên kết	Liên kết	Năng lượng liên kết
H-H	104,2	C-H	98,8
F-F	36,4	C-F	105,4
Cl-Cl	58,0	C-Cl	78,5
Br-Br	46,1	C-Br	65,9
I-I	36,1	C-I	57,4
N-N	38,4	C-O	84,0
N=N	100,0	C=O	171,0
N≡N	226,0	C ⁺ -O ⁻	255,8
P-P	51,3	C-N	69,7
C-C	83,1	C=N	147,0
C=C	147,2	C≡N	213,0
C≡C	194,0	H-F	134,6
Si-Si	42,2	H-Cl	103,2
O-H	110,6	H-Br	87,5
N-H	93,6	H-I	71,5

Năng lượng liên kết là giá trị trung bình gần đúng.

Khi dùng khái niệm “năng lượng liên kết” có nghĩa là tất cả các liên kết C–H trong phân tử alkan đều giống nhau (thực tế năng lượng đó phụ thuộc vào cấu tạo phân tử). Qua bảng 1-1 có thể thấy rằng các liên kết bội (đôi = ; ba ≡) không có tính chất bội về năng lượng. Năng lượng liên kết C =C và C ≡C không lớn gấp đôi và gấp 3 lần liên kết C –C. Trái lại năng lượng của các liên kết N =N và N ≡N lại gấp 3 và gấp 6 lần năng lượng liên kết N –N.

Trong các phân tử có hệ thống liên hợp thì giá trị *sinh nhiệt* của nó *thấp* hơn tổng giá trị năng lượng liên kết của các liên kết có trong phân tử có hệ thống không liên hợp.

Độ chênh lệch đó gọi là năng lượng liên hợp hoặc năng lượng cộng hưởng của hệ thống liên hợp.

Cần phân biệt năng lượng liên kết và năng lượng phân ly.

Năng lượng phân ly là những đại lượng đặc trưng cho các liên kết trong phân tử. Năng lượng cần để làm đứt liên kết C–H thứ nhất không phải bằng 1/4 năng lượng chung để phân cắt phân tử metan thành carbon và hydro, cũng không hoàn toàn bằng năng lượng của mỗi liên kết C–H trong các phân tử etan và benzen. Mỗi liên kết trong phân tử có mức năng lượng phân ly khác nhau (bảng 1-2).

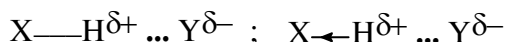
Bảng 1.2: Năng lượng phân ly liên kết R-X (kcal/mol)

R	X						
	H	Br	I	OH	CH ₃	R	
CH ₃	102	67	51	86,5	83	83	
CH ₃ CH ₂	98	65	52	87,	82	82	
(CH ₃) ₂ CH	89	65	47	84,5	74	82	
(CH ₃) ₃ C	85	61	45	85,	74	60	
C ₆ H ₅	104	71	57	85,	91	103	
C ₆ H ₅ CH ₂	77,5	48	39	85,	63	47	
HO-OH -----	52	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{N} = \text{N} - \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CN} \qquad \qquad \qquad \text{CN} \end{array}$					31
C ₆ H ₅ COO-OCC ₆ H ₅ -----	30	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} - \text{N} = \text{N} - \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$					27

2.4. Sự tạo thành liên kết yếu hơn liên kết cộng hóa trị

2.4.1. Liên kết hydro

Liên kết hydro có bản chất tĩnh điện. Năng lượng liên kết nhỏ (~ 5kcal/mol).



Điều kiện hình thành liên kết hydro:

- X có độ âm điện lớn hơn hydro sao cho X —H phân cực .
- Y có cặp điện tử tự do \bar{e} . Kích thước của X và Y đều không lớn .

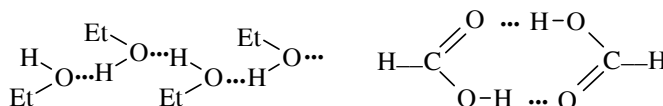
X và Y thường là những nguyên tử phổ biến như F, O, N . Trường hợp Y là Cl, S, liên kết π thì liên kết hydro tạo thành sẽ rất yếu.

Có hai loại liên kết hydro:

- **Liên kết hydro liên phân tử**

Liên kết hydro được tạo thành giữa các phân tử với nhau.

Khi pha loãng hợp chất có liên kết hydro liên phân tử trong dung môi trơ (không phân cực), liên kết hydro bị cắt đứt dần.

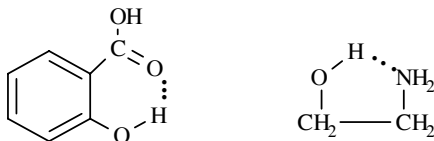


- **Liên kết hydro nội phân tử**

Liên kết hydro được tạo thành trong cùng một phân tử.

Khi pha loãng hợp chất có liên kết hydro nội phân tử, liên kết hydro vẫn được bảo toàn. Để hình thành liên kết hydro nội phân tử ngoài các điều kiện ở

trên, XH và Y phải ở gần nhau sao cho khi tạo liên kết hydro sẽ hình thành những vòng 5 hoặc 6 cạnh. Các hợp chất vòng có nhóm chức ở vị trí 1, 2 thường dễ hình thành liên kết hydro nội phân tử.



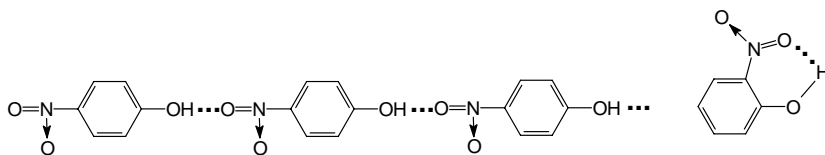
2.4.2. Ảnh hưởng của liên kết hydro đến tính chất lý-hóa học và sinh học

Sự tạo thành liên kết hydro ảnh hưởng đến tính chất của hợp chất hữu cơ.

- **Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi**

Liên kết hydro liên phân tử làm tăng nhiệt độ nóng chảy t^oC và tăng nhiệt độ sôi t^oS nhưng liên kết hydro nội phân tử không có ảnh hưởng này.

Ví dụ. Hợp chất nitrophenol có 3 đồng phân thì đồng phân p-nitrophenol có liên kết hydro liên phân tử có t^oC là 144^oC và t^oS là 241^oC. Đồng phân o-nitrophenol (có liên kết hydro nội t^oC phân tử) có t^oC là 44^oC và t^oS là 114^oC .



Liên kết hydro giữa các phân tử p -nitrophenol

Liên kết hydro nội phân tử o -nitrophenol

- **Độ tan**

Các chất có khả năng tạo liên kết hydro với nước thì rất dễ tan vào nước.

Liên kết hydro liên phân tử giữa chất tan và dung môi làm tăng độ tan trong dung môi phân cực. Liên kết hydro nội phân tử làm tăng độ tan trong dung môi không phân cực.

Ví dụ:

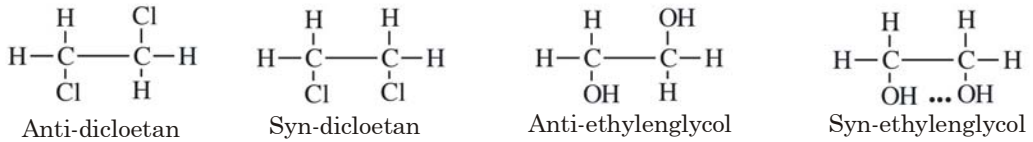
Alcol methanol, ethanol rất dễ tan trong nước.

p-nitrophenol tan được trong nước, còn o -nitrophenol không tan trong nước. Vì vậy có thể phân riêng o -nitrophenol ra khỏi hỗn hợp bằng phương pháp cất lôi cuốn hơi nước.

- **Độ bền của phân tử**

Sự tạo thành liên kết hydro nội phân tử, đặc biệt khi liên kết đó có khả năng tạo vòng, làm cho đồng phân đó trở nên bền vững hơn.

Ví dụ: Khi 1,2 -dicloethan dạng *anti* bền vững hơn dạng *syn* thì ở ethylenglycol dạng *syn* lại bền hơn dạng *anti*. Vì *syn*-ethylenglycol có khả năng tạo liên kết hydro nội phân tử.



* Thuật ngữ *anti* và *syn* sẽ được trình bày ở chương đồng phân.

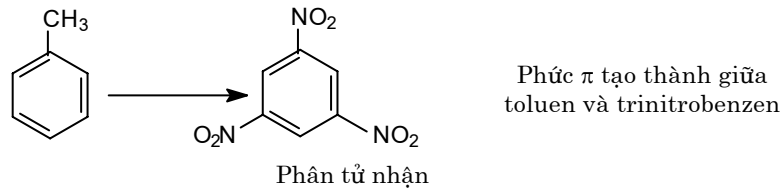
• Ảnh hưởng đến một số tính chất khác

Liên kết hydro làm thay đổi các vạch đặc trưng trong quang phổ hồng ngoại (IR), tử ngoại (UV), cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), momen lưỡng cực, độ dài liên kết.

Liên kết hydro cũng có tác dụng làm thay đổi sự tương tác của các chất trong quá trình chuyển hóa sinh học trong cơ thể động vật và thực vật.

2.4.3. Liên kết trong phức chuyển điện tích

Phức chuyển điện tích tạo thành do sự *chuyển dịch một phần mật độ điện tử* từ phân tử *cho* điện tử sang phân tử hay ion *nhận* điện tử. Phức chuyển điện tích do sự chuyển dịch mật độ điện tử π gọi là phức π .



Liên kết trong phức chuyển điện tích là liên kết yếu. Khoảng cách giữa 2 hợp phần vào khoảng 3 - 3,5 Å lớn hơn nhiều so với liên kết cộng hóa trị. Phức chuyển điện tích có sự thay đổi về độ phân cực và màu sắc của các chất ban đầu.

BÀI TẬP

1. Vẽ mô hình orbital nguyên tử ở trạng thái xen phủ cho các hợp chất sau:
 - a- Propan, propylen, methylacetylen, ceten ($\text{HC}_2=\text{C}=\text{O}$).
 - b- Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan.
 - c- 1,3-Butadien
2. Hãy trình bày một số định nghĩa:
 - a- Thế nào là liên kết cộng hóa trị, liên kết hydro ?
 - b- Thế nào là năng lượng liên kết và năng lượng phân ly, năng lượng cộng hưởng ?
3. Trong hỗn hợp phenol - methanol có bao nhiêu "dạng" liên kết hydro.

Dạng nào bền nhất ? Dạng nào kém bền nhất ? Tại sao ?
4. Alcol và ether, chất nào dễ tan trong nước hơn. Giải thích ?

Chương 2

CÁC HIỆU ỨNG ĐIỆN TỬ TRONG HÓA HỮU CƠ

MỤC TIÊU

1. Nêu được các loại hiệu ứng cảm ứng, hiệu ứng liên hợp, hiệu ứng siêu liên hợp và tính chất của chúng.
2. Biết được một số ứng dụng của các hiệu ứng trên.

NỘI DUNG

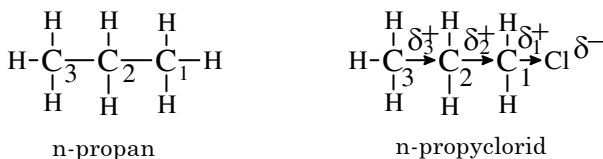
Mật độ điện tử trong liên kết cộng hóa trị thường được phân bố không đồng đều giữa 2 nguyên tử của liên kết, khi ấy phân tử chất hữu cơ bị phân cực. Sự phân cực đó có thể xảy ra ngay ở trạng thái *tĩnh* hoặc cũng có thể chỉ xuất hiện nhất thời ở trạng thái *động* (khi phân tử bị tác động bởi các yếu tố của môi trường). Bản chất của sự phân cực khác nhau còn tùy thuộc vào cấu tạo phân tử (phân tử có hệ thống liên kết như thế nào). Như vậy cấu tạo phân tử có ảnh hưởng đến sự phân bố mật độ điện tử. Ảnh hưởng đó gọi là hiệu ứng điện tử trong phân tử.

Có các loại hiệu ứng:

- Hiệu ứng cảm ứng I
- Hiệu ứng liên hợp C, M
- Hiệu ứng siêu liên hợp H

1. HIỆU ỨNG CẢM ỨNG (Inductive effect): Ký hiệu là I

Khảo sát phân tử n-propan C_3H_8 và phân tử n-propylclorid C_3H_7Cl



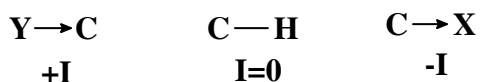
Trong phân tử n-propylclorid, liên kết $C_1 - Cl$ bị phân cực về phía nguyên tử clor vì nguyên tử clor có độ âm điện lớn hơn. Nguyên tử clor mang một phần điện tích âm δ^- và nguyên tử carbon mang một phần điện tích dương δ^+ . Vì C_1 mang điện tích dương nên cặp điện tử liên kết của liên kết $C_2 - C_1$ bị dịch chuyển về phía carbon C_1 . Kết quả là liên kết $C_2 - C_1$ cũng bị phân cực theo. Nguyên tử C_2 mang một phần điện tích dương. Đến lượt liên kết $C_3 - C_2$ cũng chịu ảnh hưởng như vậy và kết quả nguyên tử carbon C_3 mang một phần điện tích dương. Nhưng $\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+$. Các liên kết cũng chịu ảnh hưởng như thế và kết quả có sự phân cực

của liên kết C ← H. Hydro trở nên linh động hơn. Hiện tượng này không chỉ xảy ra với phân tử propan. Như vậy ảnh hưởng sự phân cực của liên kết C -Cl làm cho các liên kết khác bị phân cực theo và toàn phân tử bị phân cực.

Nguyên tử clor là nguyên tử gây ảnh hưởng **cảm ứng**.

Sự phân cực hay sự chuyển dịch mật độ điện tử trong các liên kết σ gọi là hiệu ứng cảm ứng. Hiệu ứng cảm ứng ký hiệu là I hoặc I_σ (chữ đầu của inductive)

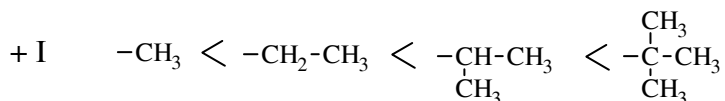
Để phân loại các nhóm nguyên tử theo hiệu ứng cảm ứng người ta quy ước rằng nguyên tử hydro liên kết với carbon trong C — H có hiệu ứng I = 0. Những nguyên tử hay nhóm nguyên tử X có khả năng hút điện tử (C→X) mạnh hơn hydro được coi là có hiệu ứng - I (hiệu ứng cảm ứng âm). Những nguyên tử hay nhóm nguyên tử Y có khả năng đẩy điện tử (Y→C) mạnh hơn hydro được coi là những nhóm có hiệu ứng +I (hiệu ứng cảm ứng dương)



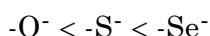
1.1. Hiệu ứng cảm ứng + I

Thường thấy ở các nhóm alkyl (R-) và các nhóm mang điện tích âm.

Trong dãy các nhóm alkyl, hiệu ứng cảm ứng +I tăng theo độ phân nhánh hay là bậc của nhóm .



Trong dãy các nhóm mang điện tích âm, nhóm có độ âm điện nhỏ hơn là nhóm có hiệu ứng + I lớn hơn .

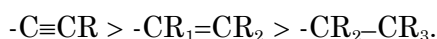


1.2. Hiệu ứng cảm ứng - I

Là hiệu ứng rất phổ biến ở các nhóm không no, các nhóm mang điện tích dương và các nhóm ứng với những nguyên tố có độ âm điện lớn (như các halogen, oxy, nitơ).

Sự biến thiên mức độ mạnh yếu của hiệu ứng - I trong các nhóm nguyên tử tuân theo một số quy luật:

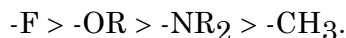
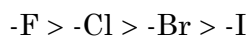
- Nguyên tử carbon lai hóa sp có -I lớn hơn nguyên tử carbon lai hóa sp² và sp³



- Nhóm mang điện tích dương có hiệu ứng -I lớn hơn nhóm có cùng cấu tạo nhưng không mang điện tích.



- Các nguyên tử của những nguyên tố trong cùng một chu kỳ nhỏ hay trong cùng một phân nhóm chính của hệ thống tuần hoàn, hiệu ứng -I càng lớn khi nguyên tố tương ứng càng ở bên phải (trong cùng chu kỳ) hoặc càng ở phía trên trong cùng phân nhóm).



Độ âm điện càng tăng thì hiệu ứng cảm ứng - I càng lớn

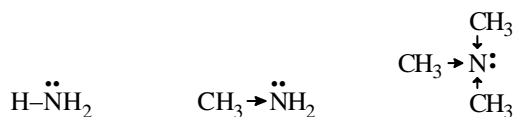
Biểu hiện cụ thể của hiệu ứng cảm ứng là ảnh hưởng của các nhóm thế khác nhau đến lực acid và lực base của các acid carboxylic no và của các amin.

Trên bảng 2-1, người ta nhận thấy rằng nếu thay thế hydro của acid formic bằng các gốc alkyl có +I tăng thì khả năng phân ly của acid giảm. Còn lần lượt thay thế các hydro của amoniac bằng các gốc alkyl có +I tăng thì tính base tăng lên.

Hiệu ứng +I tăng làm cho liên kết O — H kém phân ly.



Khi thay thế hydro của amoniac bằng các nhóm có hiệu ứng +I, mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ tăng lên do đó tính base của amin tăng.

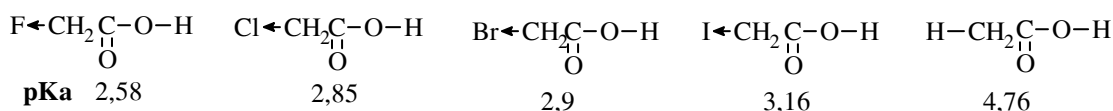


Bảng 2.1. Ảnh hưởng hiệu ứng cảm ứng đến tính acid base

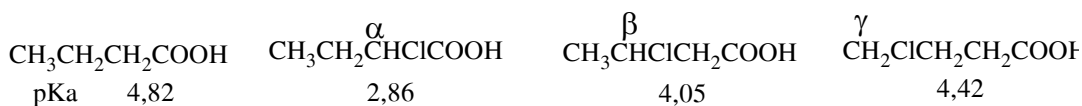
Lực acid giảm khi +I tăng		Lực base tăng khi +I tăng	
Acid hữu cơ	pKa (H ₂ O.25 ⁰)	Base hữu cơ	pKa (H ₂ O.25 ⁰)
HCOOH	3,75	NH ₃	9,10
CH ₃ COOH	4,76	CH ₃ NH ₂	10,62
CH ₃ CH ₂ COOH	4,87	CH ₃ CH ₂ NH ₂	10,63
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	4,82	(CH ₃) ₂ NH	10,77
(CH ₃) ₂ CHCOOH	4,86	(CH ₃) ₃ N	9,8*

Chú ý: *Số dĩ tính base của trimethylamin không tăng là do hiệu ứng không gian.

Hiệu ứng -I tăng, lực acid tăng. Khi thay thế hydro của CH₃ trong acid acetic bằng các halogen có độ âm điện khác nhau thì tính acid thay đổi. Nguyên tử halogen có hiệu ứng -I hút điện tử ảnh hưởng đến sự phân ly của nhóm O — H.



Đặc điểm quan trọng của hiệu ứng cảm ứng là hiệu ứng cảm ứng lan truyền trên mạch liên kết σ và yếu dần khi chiều dài của mạch carbon tăng lên.



2. HIỆU ỨNG LIÊN HỢP (CỘNG HƯỚNG)

2.1. Hệ thống liên hợp

Hệ thống liên hợp là một hệ thống:

- Các liên kết bội (đôi, ba) luân phiên với liên kết đơn.



- Hệ thống chứa nguyên tử còn cặp điện tử p tự do không liên kết trực tiếp với nguyên tử carbon có liên kết bội.

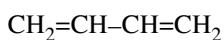


Phân tử chứa hệ thống liên hợp là phân tử liên hợp.

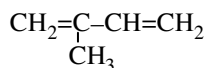
2.1.1. Phân loại hệ thống liên hợp như sau:

- Hệ thống liên hợp $\pi-\pi$

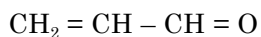
- Hệ thống liên hợp không vòng



1,3-Butadien



2-methyl-1,3-butadien (izopren)



Aldehyd acrylic

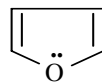


Acrylonitril



Acid acrylic OH

- Hệ thống vòng



- Hệ thống liên hợp $p-\pi$

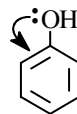
- Hệ thống liên kết liên hợp do tương tác giữa điện tử p tự do với liên kết π .



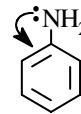
Vinylchlorid



Methylvinyl ether



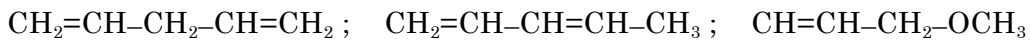
Phenol



Anilin

2.1.2. Đặc điểm của hệ thống liên hợp

Trong phân tử không chỉ có liên kết đôi hoặc liên kết đơn riêng:

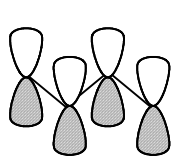


Không liên hợp

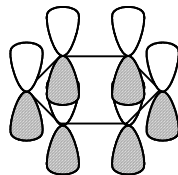
Liên hợp

Không liên hợp

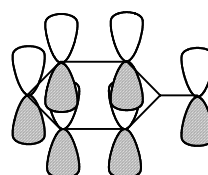
Các nguyên tử tạo hệ liên hợp luôn nằm trong một mặt phẳng và trục của các orbital p song song với nhau và thẳng góc với mặt phẳng chứa các liên kết σ .



Butadien

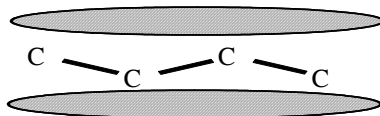


Benzen



phenol

Phân tử liên hợp bao giờ cũng có năng lượng thấp hơn năng lượng của những phân tử không liên hợp tương ứng. Vì mật độ điện tử gần như giải tỏa đồng đều trên các nguyên tử tạo hệ thống liên hợp và tạo thành một orbital π phân tử giải tỏa trên toàn bộ phân tử.



Orbital phân tử trong hệ thống liên hợp rất dễ biến dạng và dễ phân cực khi cấu tạo của phân tử liên hợp có một nguyên tử chênh lệch về độ âm điện.

Như vậy trong hệ liên hợp có sự tương tác giữa các orbital p với nhau. Sự tương tác đó gọi là hiệu ứng liên hợp.

2.2. Hiệu ứng liên hợp C (M)

Hiệu ứng liên hợp là hiệu ứng sinh ra do sự phân cực của liên kết π được lan truyền trong hệ thống liên hợp

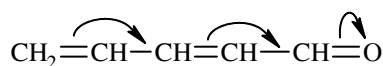
Hiệu ứng liên hợp được ký hiệu là **C** (Conjugate effect) hoặc **M** (Mesomeric effect)

2.2.1. Phân loại hiệu ứng liên hợp

Căn cứ vào sự dịch chuyển điện tử của các điện tử π . Có hai loại hiệu ứng liên hợp: Hiệu ứng liên hợp + C và Hiệu ứng liên hợp - C

- *Hiệu ứng liên hợp - C*

Nếu thay thế nguyên tử hydro trong nhóm CH_2 của butadien bằng nhóm $\text{CH}=\text{O}$, nhóm này tham gia liên hợp với orbital phân tử π của butadien. Nhờ có đặc tính phân cực của nhóm $\text{CH}=\text{O}$ nên toàn bộ orbital π mới hình thành của phân tử bị dịch chuyển một phần về phía nguyên tử oxy.

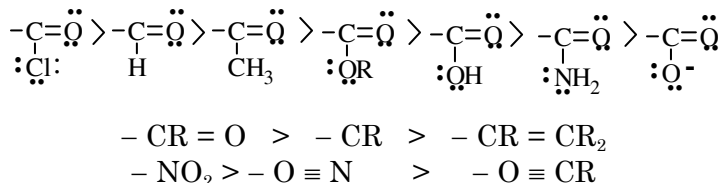


Nhóm $\text{CH}=\text{O}$ có hiệu ứng liên hợp theo cơ chế hút điện tử nên được gọi là nhóm có hiệu ứng - C.

Các nhóm có hiệu ứng - C là những nhóm không no có công thức chung C=Y, C≡Z và một số nhóm khác không chứa carbon như -NO₂, -SO₃H...

Hướng chuyển dịch điện tử trong hệ thống có nhóm với hiệu ứng - C được mô tả bằng mũi tên cong. Nhóm có hiệu ứng -C thường có thêm hiệu ứng cảm ứng - I.

Các nhóm chức có hiệu ứng -C :



• **Hiệu ứng liên hợp +C**

- Các nguyên tử hay nhóm nguyên tử có hiệu ứng liên hợp +C là những nhóm có khả năng đẩy điện tử. Các nhóm này thường có nguyên tử mang cặp điện tử p tự do. Chính cặp điện tử p này đã liên hợp với các liên kết π trong hệ thống liên hợp.



- Các nhóm có hiệu ứng + C : -NH₂ > -OH ; -O⁻ > -OH
 -F > -Cl > -Br > -I
 -NR₂ > -OR > -SR > -SeR

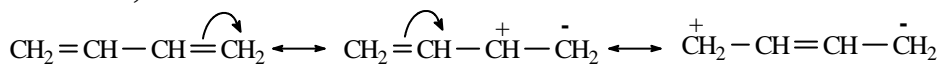
- Các nhóm có hiệu ứng + C thường có thêm hiệu ứng cảm ứng - I.

Hiệu ứng liên hợp được ứng dụng rộng rãi để giải thích cơ chế phản ứng, các cấu tạo trung gian, độ bền của các ion, tính acid-base ...

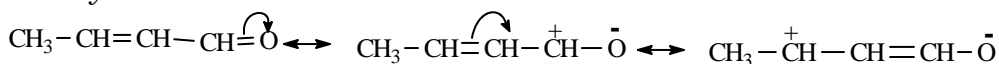
- Hiệu ứng liên hợp có ảnh hưởng đến sự dịch chuyển điện tử. Chúng có các công thức trung gian hay còn gọi là công thức giới hạn như sau:

Ví dụ:

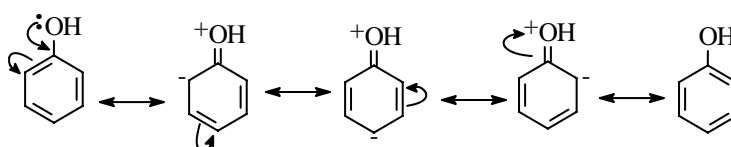
Butadien-1,3:



Aldehyd crotonic:



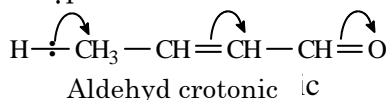
Phenol



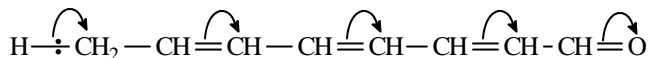
Hợp chất có hệ thống liên hợp càng dài thì có nhiều công thức giới hạn. Độ bền của các công thức giới hạn phụ thuộc vào khoảng cách giữa 2 điện tích trái dấu. Điện tích trái dấu càng xa nhau thì công thức giới hạn càng bền.

- Khác với hiệu ứng cảm ứng, ảnh hưởng của hiệu ứng liên hợp không bị giảm đi khi hệ liên hợp kéo dài.

Ví dụ: Nguyên tử hydro trong nhóm CH_3 của aldehyd crotonic linh động do ảnh hưởng của hiệu ứng liên hợp.

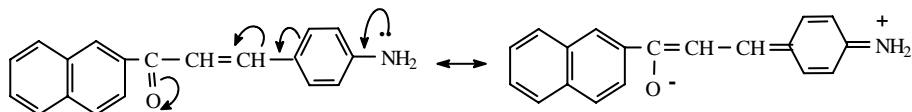


Nếu kéo dài mạch aldehyd crotonic bằng các nhóm vinyl thì hydro của nhóm CH_3 vẫn còn linh động.

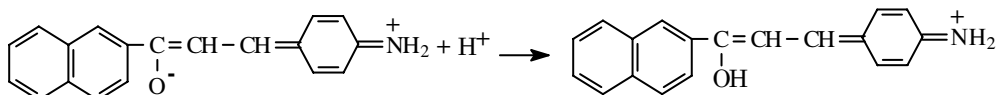


- Hiệu ứng liên hợp làm thay đổi trung tâm phản ứng:

Ví dụ: Có hợp chất sau:

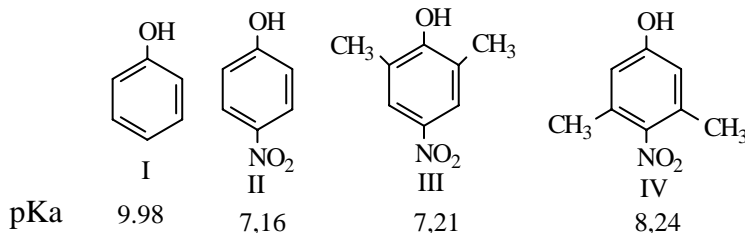


Trong hệ thống liên hợp p - π , cặp điện tử p không liên kết trên nguyên tử N đã liên hợp với hệ thống liên kết π . Nhóm NH_2 đã gây hiệu ứng liên hợp + C. Nhóm NH_2 có tính base có khả năng tác dụng với proton H^+ . Nhưng do hiệu ứng liên hợp, H^+ không tác dụng vào nhóm amin NH_2 mà tác dụng vào nguyên tử oxy của nhóm carbonyl.



- Ảnh hưởng của hiệu ứng liên hợp chỉ xảy ra trong hệ thống phẳng:

Ví dụ: Phenol (I) có tính acid vì nhóm OH có hiệu ứng liên hợp +C. p-Nitrophenol (II) có tính acid mạnh hơn phenol vì nhóm $-\text{NO}_2$ có hiệu ứng liên hợp - C. Thay 2 nhóm CH_3 vào vị trí orto so với nhóm OH được chất (III). Chất (III) có tính acid giảm chút ít so với (II). Nhưng đưa 2 nhóm CH_3 vào vị trí orto so với nhóm NO_2 được chất (IV). Chất (IV) có tính acid yếu hơn (II). Điều đó chứng tỏ 2 nhóm CH_3 làm cho nhóm NO_2 không có hiệu ứng liên hợp - C ảnh hưởng đến chức phenol.

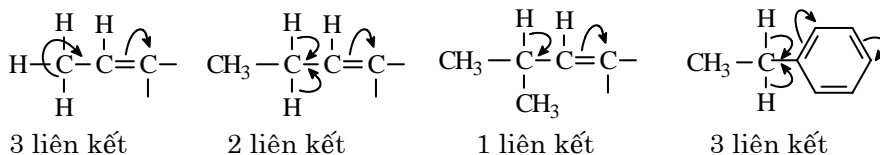


Sở dĩ có điều đó vì trong (III) nhóm NO_2 không nằm trong cùng mặt phẳng với vòng benzen. Hai nhóm CH_3 có cản trở không gian làm cho nhóm NO_2 bị lệch ra khỏi mặt phẳng của vòng benzen. Hiệu ứng liên hợp của nhóm NO_2 không phát huy tác dụng.



3. HIỆU ỨNG SIÊU LIÊN HỢP (Hyperconjugate effect)

Ngoài sự liên hợp π - π và p - π đã nêu ở trên còn có sự liên hợp σ - π giữa các orbital σ của các liên kết C - H trong nhóm alkyl và orbital π của nối đôi, nối ba hay vòng thơm.

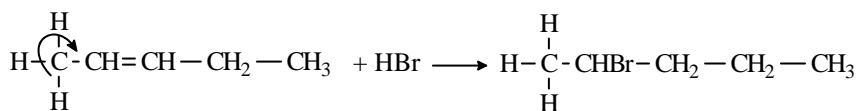


Sự tương tác liên hợp giữa orbital σ của liên kết C - H với orbital π của liên kết đôi, ba hoặc hệ thống liên hợp gọi là hiệu ứng siêu liên hợp.

- Hiệu ứng siêu liên hợp có ký hiệu là H.
- Hiệu ứng siêu liên hợp không những làm thay đổi bản chất của liên kết đôi mà còn làm thay đổi cả tính chất của liên kết đơn C - H.
- Hiệu ứng siêu liên hợp làm thay đổi hướng cộng hợp vào liên kết đôi.

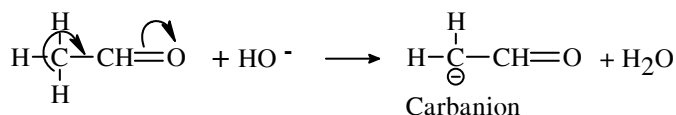
Ví dụ: Trong phân tử 2-penten, nhóm C_2H_5 có hiệu ứng + I lớn hơn nhóm CH_3 .

Phân tử 2-penten cộng hợp với HBr đáng lẽ phải tạo thành 3-bromopentan. Nhưng thực tế thu được 2-bromopentan. Điều đó chứng tỏ ảnh hưởng siêu liên hợp của nhóm CH_3 lớn hơn ảnh hưởng siêu liên hợp của nhóm C_2H_5 đã ảnh hưởng đến hướng cộng hợp.



- Hiệu ứng siêu liên hợp ảnh hưởng đến tính chất linh động của liên kết C - H trong gốc alkyl.

Ví dụ: Nguyên tử hydro trong nhóm CH_3 của aldehyd acetic dễ dàng bị cắt đứt trong môi trường kiềm tạo carbanion.

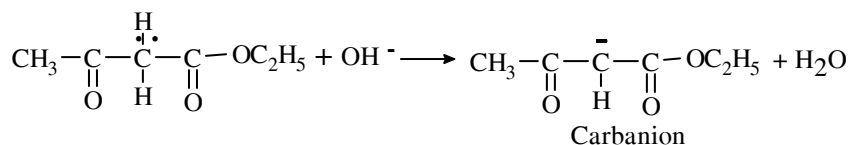


Carbanion tạo thành có hệ thống liên hợp p - π . Vì vậy carbanion này có thể có công thức giới hạn:

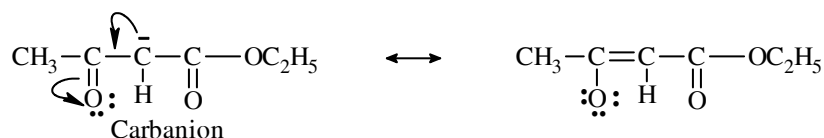


Hiện tượng trên còn thể hiện trong hợp chất ester ethylacetoacetat $CH_3COCH_2COOC_2H_5$. Liên kết C - H của nhóm CH_2 có siêu liên hợp với nhóm

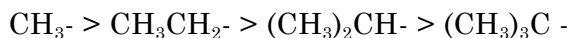
carbonyl C=O. Hydro của CH₂ trở nên linh động và dễ dàng bị cắt đứt trong môi trường base để tạo thành carbanion.



Carbanion tạo thành có hệ thống liên hợp p-π do đó có thể có các công thức giới hạn.



– Hiệu ứng siêu liên hợp tăng theo số lượng liên kết C-H ở vị trí α.



– Hiệu ứng siêu liên hợp và hiệu ứng cảm ứng +I luôn xảy ra cùng hướng.

– Hiện tượng phân bố lại mật độ điện tử còn có thể có trong các trường hợp hệ thống carbanion và carbocation.

Ví dụ: Carbocation allylic CH₂=CH-CH⁺ và carbanion allylic CH₂=CH-CH⁻.



Trong carbocation có hiện tượng dịch chuyển điện tử từ liên kết π đến orbital trống của nguyên tử carbon. Trong carbanion có hiện tượng dịch chuyển cặp điện tử tự do của carbon đến liên kết π.

BÀI TẬP

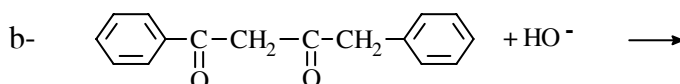
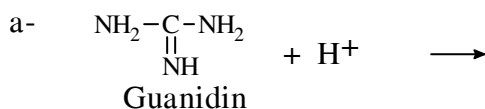
1. Phát biểu định nghĩa về hiệu ứng cảm ứng, hiệu ứng liên hợp và siêu liên hợp.
2. So sánh hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng liên hợp về bản chất, đặc tính và quy luật.
3. Căn cứ vào hiệu ứng điện tử có thể có để so sánh và giải thích tính acid của các chất trong các dãy sau:

a- n-C₄H₈ClCOOH, nguyên tử clo ở các vị trí khác nhau .

b- m-ClC₆H₄(CH₂)_nCOOHn = 0,1,2 .

c- m-ClC₆H₄(CH₂)_nCOOHn = 0,1,2

4. Viết công thức giới hạn của sản phẩm tạo thành khi:



Chương 3

CẤU TRÚC PHÂN TỬ HỢP CHẤT HỮU CƠ ĐỒNG PHÂN VÀ CẤU DẠNG

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Trình bày được các loại đồng phân gặp trong Hóa hữu cơ.
2. Đọc được tên cấu hình các hợp chất hữu cơ dạng Z, E và R,S.
3. Xác định được cấu dạng ghế của dẫn chất cycloalkan.

NỘI DUNG

Các hợp chất hữu cơ được cấu tạo theo một trật tự xác định. Công thức phân tử cho biết thành phần và số lượng nguyên tử có trong một phân tử. Công thức cấu tạo phản ánh bản chất và thứ tự sắp xếp các liên kết trong phân tử. Một công thức phân tử có thể có nhiều công thức cấu tạo khác nhau hoặc những chất khác nhau.

Hiện tượng một công thức phân tử ứng với hai hoặc nhiều công thức cấu tạo khác nhau được gọi là hiện tượng đồng phân (isomery).

Thuật ngữ isomery xuất phát từ tiếng Hy Lạp "isos" có nghĩa là "cùng" và "meros" có nghĩa là "phần".

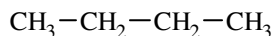
Dựa vào đặc điểm cấu trúc người ta chia thành 2 loại đồng phân: **đồng phân phẳng** và **đồng phân lập thể** (đồng phân không gian)

1. ĐỒNG PHÂN PHẪNG

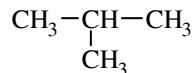
Các nguyên tử và nhóm nguyên tử trong phân tử chất hữu cơ đều cùng nằm trong một mặt phẳng. Các đồng phân chỉ khác nhau về vị trí và thứ tự liên kết giữa các nguyên tử tạo thành phân tử. Đồng phân phẳng có các loại sau:

1.1. Đồng phân mạch carbon

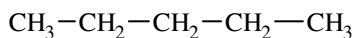
Có mạch carbon sắp xếp khác nhau. Mạch thẳng hoặc phân nhánh.



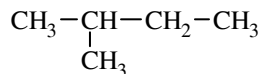
n- Butan



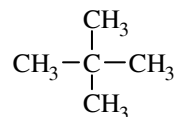
iso Butan



n- Pentan



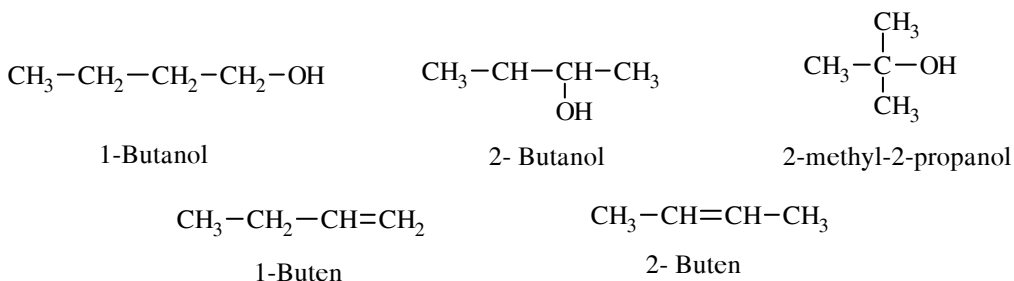
iso Pentan



neo Pentan

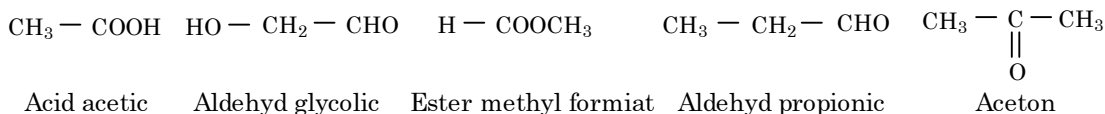
1.2. Đồng phân vị trí nhóm định chức

Nhóm định chức trên mạch carbon ở các vị trí khác nhau. Dùng các chữ số chỉ vị trí nhóm chức trên mạch chính của mạch carbon.



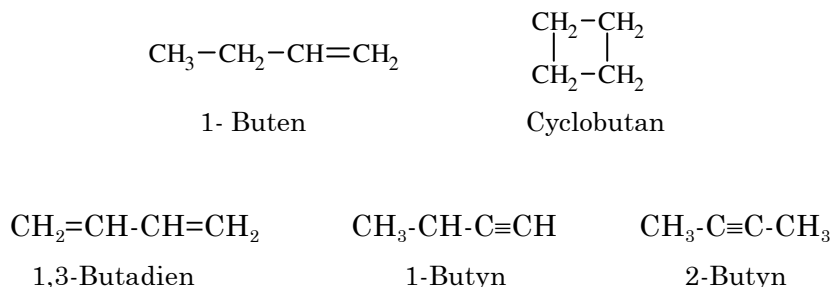
1.3. Đồng phân nhóm chức

Có nhóm chức khác nhau.



1.4. Đồng phân liên kết

Các nguyên tử trong phân tử có cách liên kết khác nhau

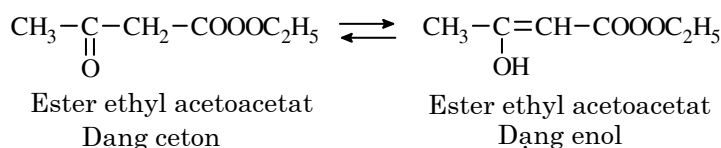


Sự hỗ biến

Có các trường hợp các đồng phân với nhau nhưng chúng không bền trong những điều kiện xác định và chúng có thể thay đổi cho nhau tạo thành hỗn hợp cân bằng.

Hiện tượng này gọi là *sự hỗ biến* (hiện tượng **tautomer - mesomer**)

Ví dụ: Ester ethyl acetoacetat $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ có 2 đồng phân. Hai đồng phân này có thể phân riêng từng chất chỉ ở nhiệt độ -78°C . Hai đồng phân có dạng ceton và dạng enol. Ở nhiệt độ cao hơn không thể phân riêng chúng được. Chúng tồn tại như là một hỗn hợp 2 chất ở trạng thái cân bằng. Dạng ceton luôn biến đổi thành dạng enol và ngược lại. Khi nồng độ các chất trong hỗn hợp được xác định thì chúng đạt đến trạng thái cân bằng. Chúng là 2 *đồng phân hỗ biến* (mesomer).



2. ĐỒNG PHÂN LẬP THỂ - ĐỒNG PHÂN KHÔNG GIAN

Đồng phân lập thể hay còn gọi là đồng phân không gian có cùng công thức cấu tạo nhưng khác nhau về sự phân bố không gian (phân bố lập thể) của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong phân tử. Tính chất và phản ứng của các chất hữu cơ liên quan chặt chẽ với sự phân bố không gian của các nguyên tử trong cấu trúc của chúng.

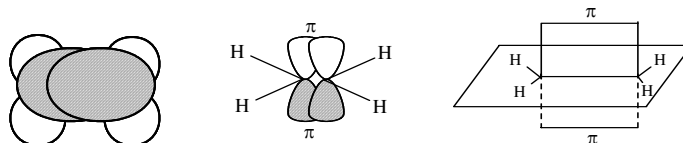
Có các loại đồng phân không gian:

- Đồng phân hình học
- Đồng phân quang học
- Đồng phân cấu dạng

2.1. Đồng phân hình học

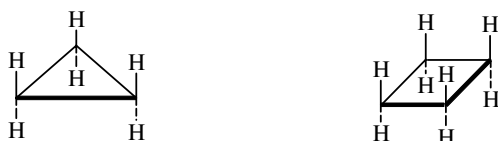
2.1.1. Cấu tạo và danh pháp đồng phân hình học

Có thể biểu diễn công thức của ethylen theo dạng không gian:



Sự phân bố của các nguyên tử hydro nằm về 2 phía của mặt phẳng chứa liên kết π (mặt phẳng π). Các nguyên tử carbon không thể quay tự do xung quanh liên kết σ được vì sự cản trở của mặt phẳng π . Nếu thay thế các nguyên tử hydro của ethylen bằng các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau thì sự phân bố không gian của chúng so với mặt phẳng π sẽ khác nhau.

Sự phân bố về 2 phía của mặt phẳng cũng thường gặp trong hợp chất vòng.

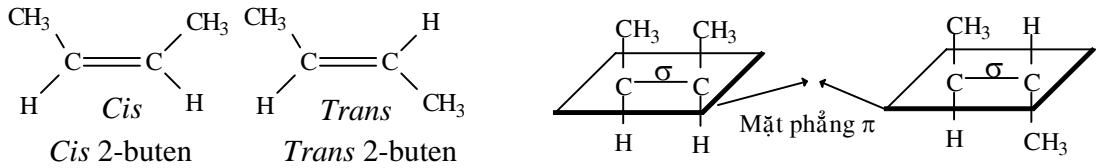


Sự phân bố không gian của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử về 2 phía của mặt phẳng π hay mặt phẳng của vòng làm xuất hiện một loại đồng phân. Đó là đồng phân hình học.

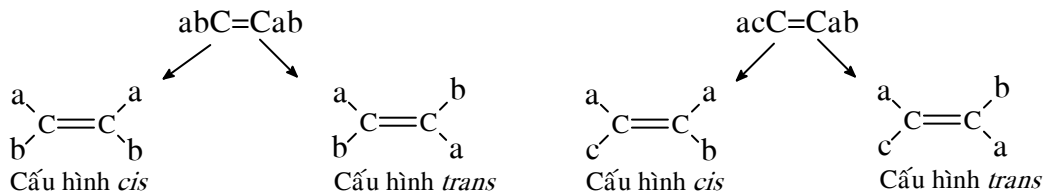
Đồng phân hình học là những hợp chất có cùng công thức phân tử nhưng có vị trí không gian của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác nhau đối với mặt phẳng π hoặc mặt phẳng của vòng.

2.1.2. Phân loại đồng phân hình học

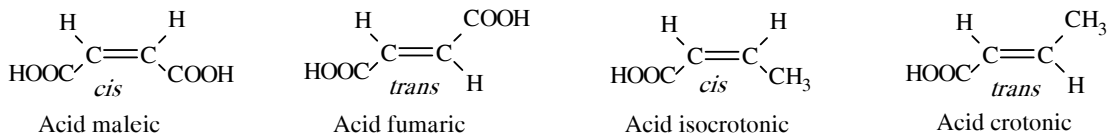
- Có 2 loại đồng phân hình học: Đồng phân *cis* và đồng phân *trans*.
- + Dạng *cis* để chỉ đồng phân có 2 nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử giống nhau ở cùng một phía đối với mặt phẳng π hay mặt phẳng vòng.
- + Dạng *trans* chỉ đồng phân có 2 nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử ở khác phía với mặt phẳng π hay mặt phẳng vòng.



Tổng quát: Hợp chất có liên kết π có dạng $abC=Cab$, $acC=Cab$ luôn tồn tại đồng phân hình học *cis* và *trans*.



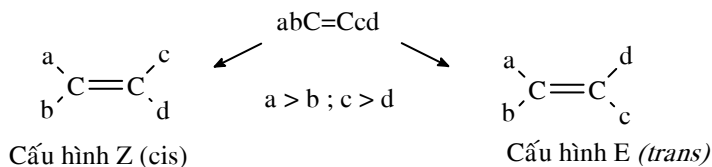
Ví dụ:



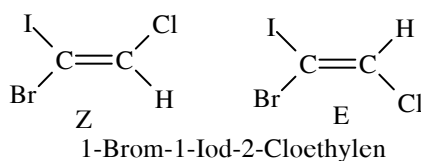
Trường hợp hợp chất có dạng tổng quát $abC=Ccd$ cũng có đồng phân hình học với a,b,c, d là những nguyên tử hay nhóm thế hoàn toàn khác nhau về "độ lớn".

- Sự phân bố không gian các nhóm thế lớn về một phía ta có đồng phân *Z* và khác phía ta có đồng phân *E*. *Z* và *E* là những chữ đầu của *Zusammen* (cùng phía) và *Eintgegen* (khác phía).

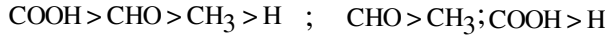
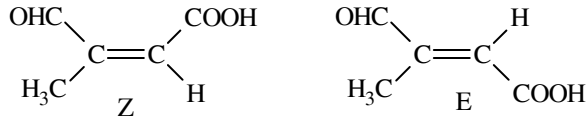
Nếu $a > b$, $c > d$.



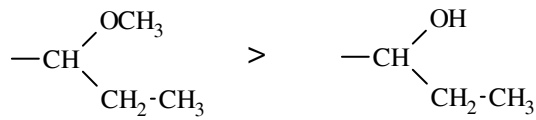
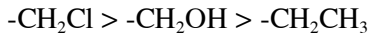
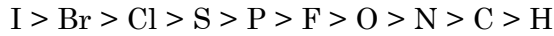
Ví dụ:



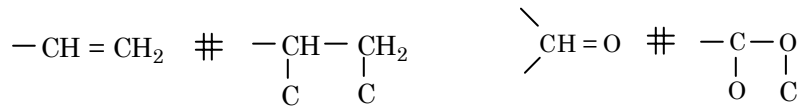
$I > Br > Cl > H$ Vì thế $I > Br ; Cl > E$



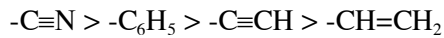
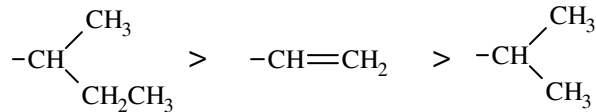
- Nguyên tắc xác định “**độ lớn**” của nguyên tử và nhóm nguyên tử:
- + Nguyên tử có số thứ tự trong bảng tuần hoàn càng lớn thì độ lớn của nó càng lớn



- + Nếu trong một nhóm nguyên tử có một nguyên tử liên kết với nối đôi, nối ba thì xem như nguyên tử đó có 2 lần, 3 lần liên kết với nguyên tử kia.

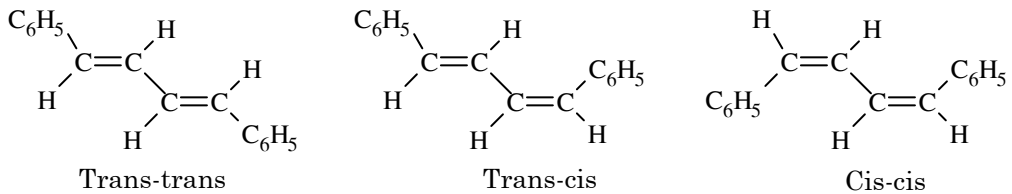


Cho nên:

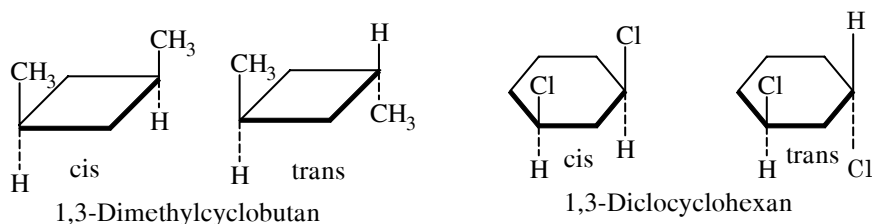


Số đồng phân hình học tăng lên nếu phân tử có nhiều liên kết đôi

Ví dụ: Phân tử 1,4-diphenyl-1, 3-butadien có 3 đồng phân hình học

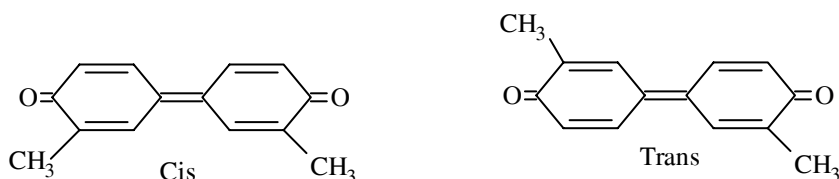


Đồng phân hình học trong các hợp chất vòng

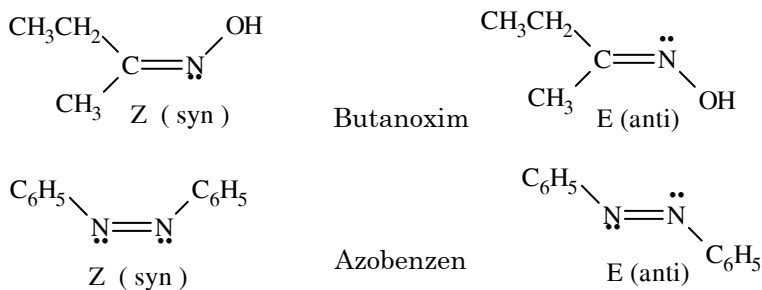


– Các trường hợp khác về đồng phân hình học.

Đồng phân hình học trong hệ thống ethylen phức tạp



Đồng phân hình học trong hợp chất có nối đôi C=N và N=N



Chú ý: Các thuật ngữ *trans*, *cis*, *E*, *Z*, *anti* và *syn* là các hệ thống danh pháp để gọi tên các đồng phân hình học.

2.1.3. Tính chất của các đồng phân hình học

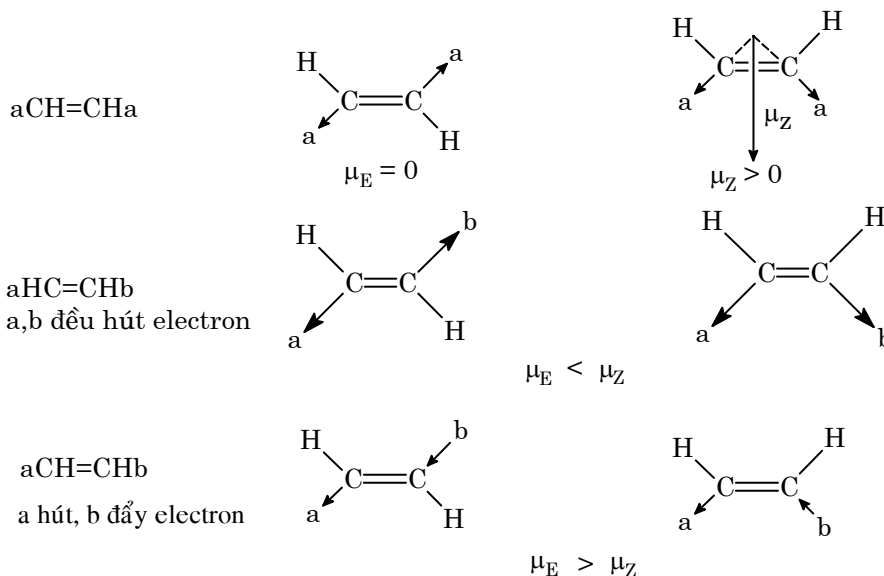
Do sự khác nhau về khoảng cách giữa nhóm thế và mức độ án ngữ không gian, hai đồng phân hình học có nhiều tính chất lý-hóa khác nhau.

• Tính chất vật lý

- Nhiệt độ nóng chảy (t_{nc}°): Đồng phân *trans* (*E*, *anti*) có nhiệt độ nóng chảy **cao hơn** đồng phân *cis* (*Z*, *syn*).
- Nhiệt độ sôi (t_s°): Đồng phân *trans* (*E*, *anti*) có nhiệt độ sôi **thấp hơn** nhiệt độ sôi của đồng phân *cis* (*Z*, *syn*).
- Momen lưỡng cực: Tùy thuộc vào bản chất của các nhóm thế phân bố chung quanh liên kết đôi hoặc vòng, momen lưỡng cực các đồng phân hình học có khác nhau. Nếu hợp chất có dạng $aCH=CHa$ thì momen lưỡng cực của đồng phân *E* (*trans*) bằng không $\mu_E = 0$ và momen lưỡng cực của đồng phân *Z* (*cis*) lớn hơn không $\mu_Z > 0$.

Hợp chất có dạng $aCH=CHb$: Nếu a và b cùng có bản chất điện tử (nghĩa là a và b đều cùng hút hoặc cùng đẩy điện tử thì $\mu_Z > \mu_E$ Nếu a và b khác nhau về bản chất điện tử (a hút điện tử còn b đẩy điện tử hoặc ngược lại) thì $\mu_E > \mu_Z$.

Chú ý: Xác định momen lưỡng cực theo nguyên tắc hình bình hành có thể minh họa như sau:



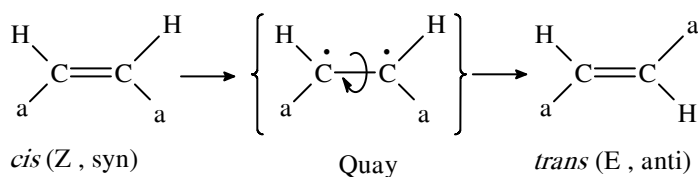
Bảng 3.1. Tính chất vật lý của một số đồng phân hình học

Hợp chất	Nhiệt độ nóng chảy		Nhiệt độ sôi		Momen lưỡng cực	
	Trans (E)	Cis (Z)	Trans(E)	Cis (Z)	Trans(E)	Cis (Z)
$ClCH=CHCl$	$-50^{\circ}C$	$-80,5^{\circ}C$	$48,4^{\circ}C$	$60,2^{\circ}C$	0 D	2,95D
$PhCH=CHCOOH$	—	—	$68,0^{\circ}C$	$134,0^{\circ}C$	—	—
$p-O_2NC_6H_5CH=CHNO_2$	—	—	—	—	0,5D	7,4D
$CH_3CH=CHCl$	—	—	—	—	2,0D	1,7D

– Độ bền

Đồng phân *trans* bền hơn đồng phân *cis* về nhiệt độ. Dưới tác dụng của nhiệt độ đồng phân *cis* có thể chuyển thành đồng phân *trans*.

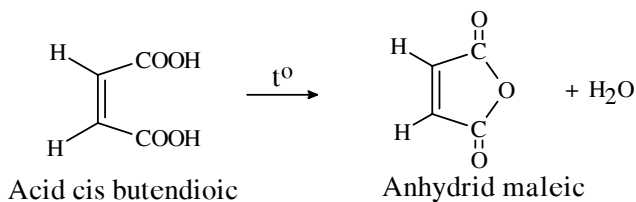
Sự chuyển đổi *cis* → *trans*



Các giá trị phổ tử ngoại, phổ hồng ngoại của các đồng phân hình học cũng khác nhau.

- **Tính chất hóa học**

Đồng phân *cis* dễ tham gia một số phản ứng loại nước, tạo vòng.



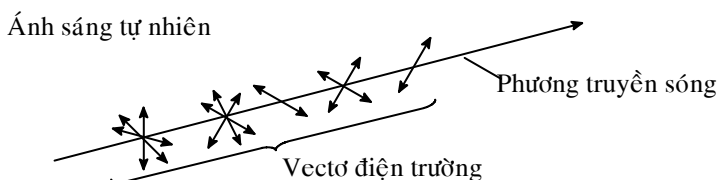
2.2. Đồng phân quang học

Đồng phân quang học là những chất hóa học có tác dụng quay *mặt phẳng ánh sáng phân cực*.

Chất có tác dụng với ánh sáng phân cực là **chất quang hoạt**.

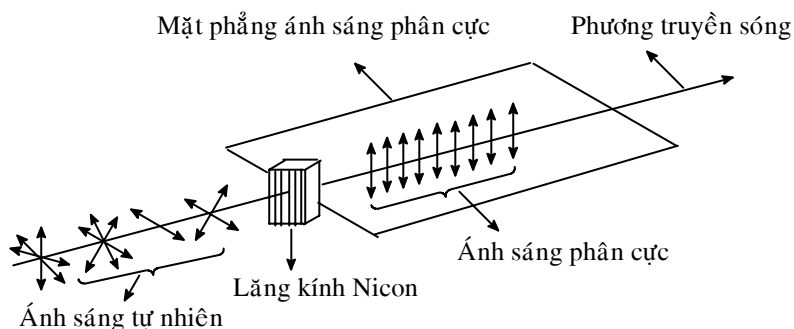
- **Ánh sáng tự nhiên**

Theo lý thuyết về ánh sáng thì ánh sáng tự nhiên gồm nhiều sóng điện từ có vectơ điện trường hướng theo tất cả các hướng trong không gian và thẳng góc với phương truyền sóng.



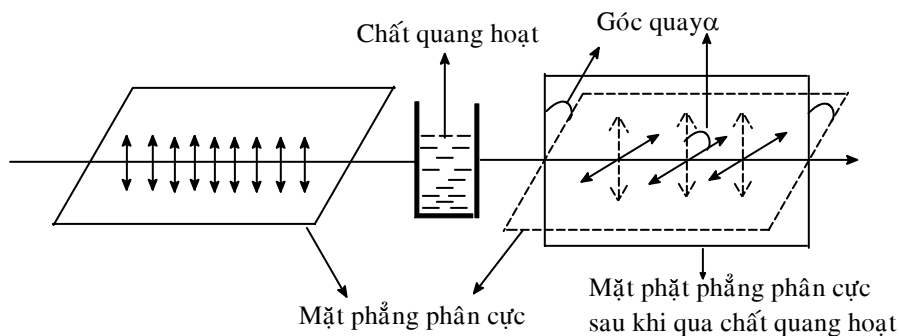
- **Ánh sáng phân cực, mặt phẳng ánh sáng phân cực**

Khi cho ánh sáng tự nhiên đi qua lăng kính Nicol hoặc một chất phân cực nào đó (như HgS, KClO₃....) thì các vectơ điện trường sẽ hướng theo một phương dao động xác định và vuông góc với phương truyền sóng. Ánh sáng đi ra khỏi chất phân cực gọi là **ánh sáng phân cực**. **Mặt phẳng ánh sáng phân cực** (mặt phẳng phân cực) là **mặt phẳng vuông góc với phương dao động** của ánh sáng phân cực.



- **Chất quang hoạt (chất hoạt động quang học)**

Khi cho ánh sáng phân cực qua dung dịch chất hữu cơ hoặc một chất nào đó, nếu chất này làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực một góc có giá trị $+\alpha$ hoặc $-\alpha$ thì gọi chất đó là chất quang hoạt (chất hoạt động quang học).



Để đặc trưng khả năng quang hoạt của một hợp chất quang hoạt người ta dùng đại lượng quay cực riêng hay còn gọi là năng suất quay cực riêng và ký hiệu là $[\alpha]$.

$$[\alpha]_{\lambda}^{t^{\circ}} = 100 \frac{\alpha}{LC}$$

Trong đó:

α là góc quay cực xác định trên máy phân cực kế, có thể có 2 giá trị $\pm \alpha$.

Giá trị $+\alpha$ chỉ mặt phẳng phân cực quay phải.

Giá trị $-\alpha$ chỉ mặt phẳng phân cực quay trái.

L bề dày lớp chất quang hoạt mà ánh sáng phân cực đi qua đơn vị tính là dm.

C là số gam chất hòa tan trong 100ml dung môi.

λ là bước sóng của ánh sáng.

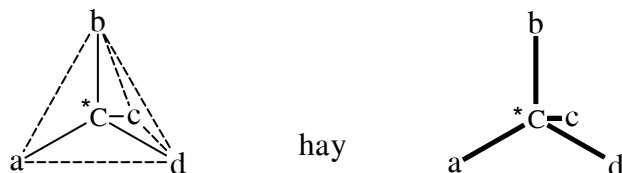
t° là nhiệt độ đo.

Như vậy tính quang hoạt của một chất là tính chất của phân tử gắn liền với cấu trúc phân tử. Sự phân bố không gian làm cho cấu tạo phân tử trở thành **không đối xứng** là nguyên nhân chủ yếu gây ra đồng phân quang học.

2.2.1. Phân tử có nguyên tử carbon không đối xứng

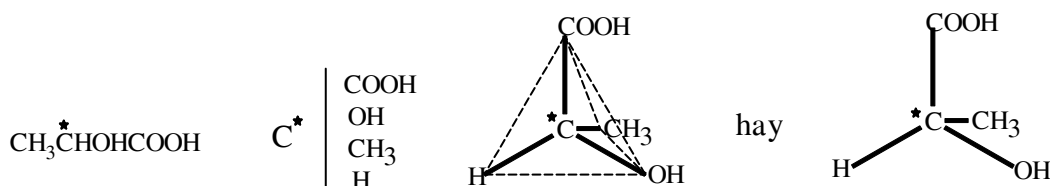
2.2.1.1. Phân tử có nguyên tử carbon bất đối xứng

Nếu nguyên tử carbon liên kết trực tiếp với 4 nguyên tử hoặc 4 nhóm nguyên tử hoàn toàn khác nhau thì gọi là carbon không đối xứng (bất đối xứng, phi đối xứng).

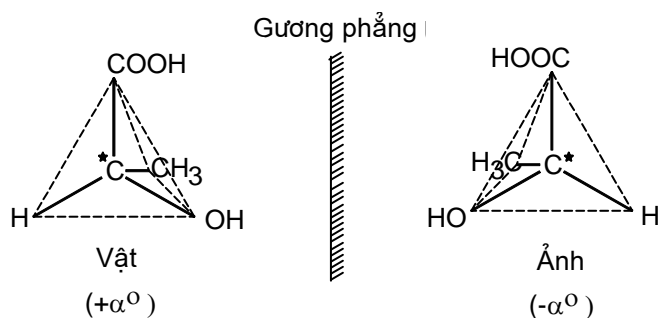


a,b,c, d là các nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác nhau. Carbon không đối xứng ký hiệu là C*. Phân tử có carbon không đối xứng thì không có các yếu tố đối xứng (mặt phẳng đối xứng, tâm đối xứng và trục đối xứng) và phân tử có đồng phân quang học.

Ví dụ: Acid lactic có một carbon bất đối xứng $\text{CH}_3^* \text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$.



Nếu xem mô hình tứ diện của acid lactic là một vật thật thì ảnh của nó qua gương là một vật thể thứ hai. Vật và ảnh không bao giờ **trùng khít** lên nhau khi quay vật hay ảnh chung quanh mặt phẳng một góc 180° .



Ảnh và gương là hai đồng phân quang học của nhau, có cấu tạo hoàn toàn giống nhau, chỉ khác nhau là nếu vật quay mặt phẳng ánh sáng phân cực một góc $+\alpha$ thì ảnh quay mặt phẳng phân cực một góc $-\alpha$.

Quan hệ giữa phân tử (vật) và ảnh gương của nó như bàn tay phải và bàn tay trái.

Vật và ảnh **không trùng lên nhau** (chirality).

Hai đồng phân **vật** và **ảnh** là 2 **đối quang** (2 chất nghịch quang).

2.2.1.2. Phân tử có một nguyên tử carbon bất đối xứng

Các đồng phân đối quang (enantiomer, gốc từ tiếng Hy Lạp enantio là ngược chiều) có khoảng cách giữa các nguyên tử trong phân tử như nhau. Chúng đồng nhất về các tính chất vật lý, chỉ khác nhau về sự tương tác với ánh sáng phân cực.

Hợp chất có một nguyên tử carbon không đối xứng có 2 đồng phân quang học.

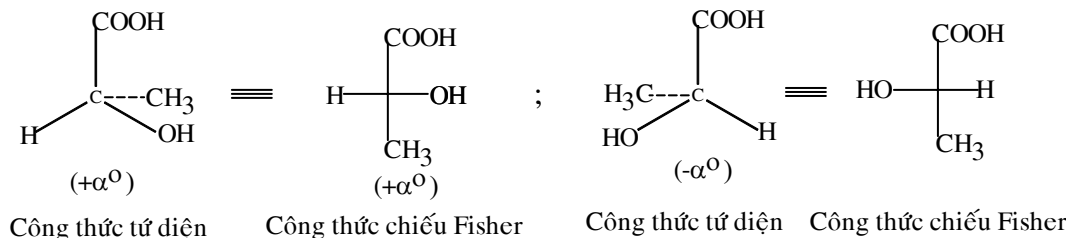
Một đồng phân quay mặt phẳng phân cực bên phải với góc $(+\alpha)$ gọi là đồng phân quay phải (+) hay là đồng phân hữu tuyến (còn gọi là đồng phân d = dextrogyre).

Một đồng phân quay mặt phẳng phân cực về bên trái $(-\alpha)$ gọi là đồng phân quay trái (-) hay là đồng phân tả tuyến (trước đây gọi là đồng phân l = levogyre).

Nếu trộn những lượng bằng nhau của 2 chất đối quang (50% đồng phân quay phải và 50% đồng phân quay trái) sẽ được một hỗn hợp không có khả năng quay mặt phẳng ánh sáng phân cực. Hỗn hợp đó gọi là biến thể **racemic** ký hiệu là (\pm) .

Để thuận tiện khi biểu diễn các đồng phân quang học, người ta biểu diễn công thức theo hình chiếu Fischer (xem mục đồng phân cấu dạng) như sau:

Các đồng phân quang học của acid lactic

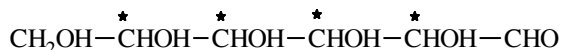


2.2.1.3. Phân tử có nhiều nguyên tử carbon bất đối xứng

Hợp chất có nhiều carbon bất đối xứng thì số đồng phân quang học tăng lên.

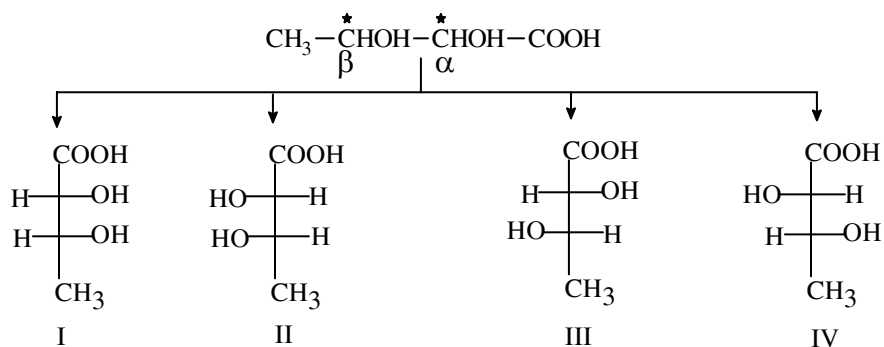
Trong phân tử, các nguyên tử carbon bất đối xứng có cấu tạo khác nhau thì số đồng phân quang học là 2^n ; n là số nguyên tử carbon bất đối xứng.

Ví dụ: Monosachcarid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ với 4 nguyên tử carbon bất đối xứng có $2^4 = 16$ đồng phân quang học. D - Glucose là một trong 16 đối quang đó.



Phân tử acid α, β -dihydroxybutyric có 2 nguyên tử carbon bất đối xứng nên có 4 đồng phân quang học. Có thể minh họa các đồng phân đó như sau:

Các đồng phân quang học của α, β -dihydroxybutyric



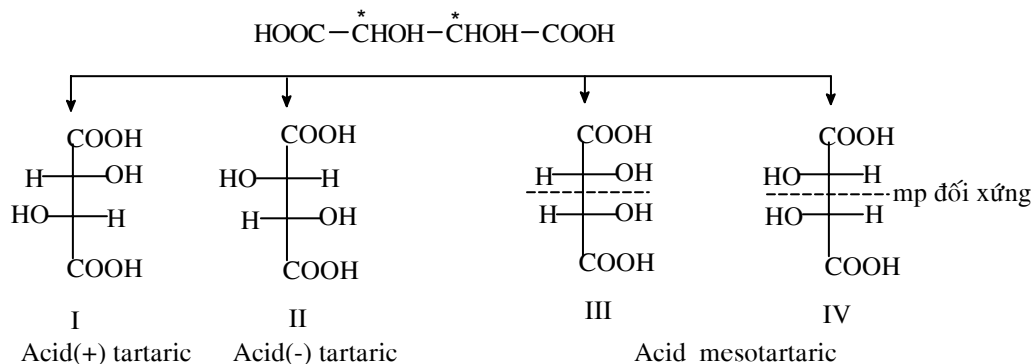
I và II là 2 đối quang, III và IV là 2 đối quang với nhau.

Còn I và III, I và IV, II và III, II và IV là các cặp đồng phân quang học không đối quang với nhau (diastereoisomer).

Trong phân tử, những nguyên tử carbon có cấu tạo giống nhau (tương đương nhau) làm cho phân tử có mặt phẳng đối xứng trong phân tử thì số đồng phân quang học sẽ ít hơn 2^n và có thêm đồng phân meso.

Ví dụ: Phân tử acid tartaric có 2 nguyên tử carbon bất đối xứng giống nhau nên chỉ có 2 đồng phân quang học và một đồng phân meso. Có thể minh họa như sau:

Các đồng phân quang học và đồng phân meso của acid tartaric



Trong đó:

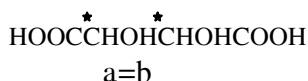
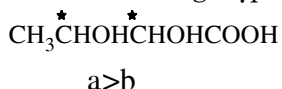
I và II là 2 đối quang (2 đồng phân quang học). III và IV có mặt phẳng đối xứng trong phân tử nên chúng không quay mặt phẳng phân cực, chúng không có tính quang hoạt. Người ta gọi đó là đồng phân meso.

Chú ý: III và IV chỉ là một công thức.

Có thể giải thích số đồng phân trong các trường hợp số carbon bất đối xứng có cấu tạo khác nhau và giống nhau như sau: Carbon bất đối xứng có cấu tạo khác nhau thì góc quay mặt phẳng phân cực khác nhau. Trong trường hợp acid α,β -dihydroxybutyric, giả sử góc quay của mỗi carbon bất đối là a và b, $a > b$. Acid tartaric có 2 carbon bất đối với cấu tạo giống nhau, góc quay mặt phẳng phân cực của mỗi carbon bất đối giống nhau ($a = b$).

Góc quay mặt phẳng phân cực là tổng giá trị góc quay của tất cả carbon bất đối trong phân tử.

Có các trường hợp:



$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= (+a) + (+b) = (+\alpha) \\ \alpha_2 &= (-a) + (-b) = (-\alpha) \\ \alpha_3 &= (+a) + (-b) = (+) \\ \alpha_4 &= (-a) + (+b) = (-) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} 2 \text{ đối quang} \\ 2 \text{ đối quang} \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= (+a) + (+b) = (+\alpha) \\ \alpha_2 &= (-a) + (-b) = (-\alpha) \\ \alpha_3 &= (+a) + (-b) = (0) \\ \alpha_4 &= (-a) + (+b) = (0) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} 2 \text{ đối quang} \\ \text{một đồng phân meso} \end{array}$$

Kết quả: Acid α,β -dihydroxybutyric có 4 đồng phân quang học và acid tartaric chỉ có 2 đồng phân quang học và 1 đồng phân meso.

2.2.2. Danh pháp đồng phân quang học

Danh pháp này dùng để ký hiệu cấu hình của nguyên tử carbon bất đối.

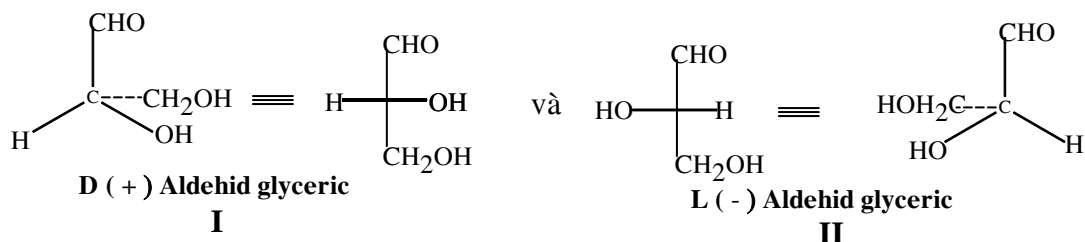
Có 2 loại danh pháp: Danh pháp D, L và danh pháp R, S

2.2.2.1. Danh pháp D, L

Người ta chia các chất quang hoạt thành hai dãy: dãy **D** và dãy **L**. Loại danh pháp này có tính chất so sánh, nghĩa là người ta lấy cấu hình không gian của aldehyd glyceric CHOHCHOHCHO để làm chuẩn so sánh.

Aldehyd glyceric có một carbon bất đối xứng có 2 đồng phân quang học. Cấu hình của chúng được mô tả dưới đây:

Cấu hình chuẩn của aldehyd glyceric



Công thức tứ diện Công thức chiếu Fisher Công thức chiếu Fisher Công thức tứ diện

Trong công thức I nhóm OH ở bên phải người ta quy ước nó có cấu hình D.

Trong công thức II nhóm OH ở bên trái, quy ước nó có cấu hình L.

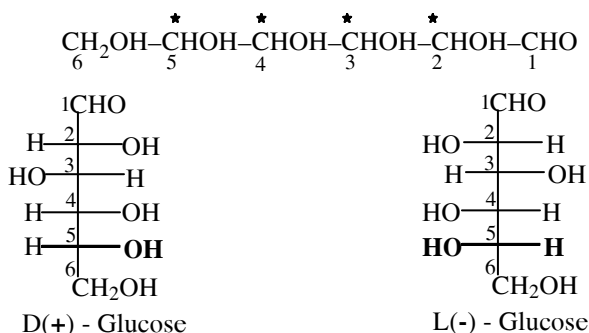
Những hợp chất quang hoạt có carbon bất đối xứng với số thứ tự cao nhất có cấu hình giống cấu hình của D - aldehyd glyceric thì chúng thuộc dãy D.

Những hợp chất quang hoạt có carbon bất đối xứng với số thứ tự cao nhất có cấu hình giống cấu hình của L - aldehyd glyceric thì chúng thuộc dãy L .

Ví dụ: D- Glucose và L - Glucose có cấu hình như sau:

Trong phân tử glucose carbon bất đối xứng số 5 (số thứ tự cao nhất của C^{*}) có cấu hình giống D - aldehyd glyceric được gọi là D - Glucose và giống L -aldehyd glyceric là L -Glucose.

Cấu hình của D - Glucose và L - Glucose



Dấu (+) và dấu (-) chỉ chiều quay mặt phẳng ánh sáng phân cực.

Danh pháp D, L cũng áp dụng cho cách gọi tên của các acid amin.

2.2.2.2. Danh pháp R, S (danh pháp Cahn - Ingold-Prelog).

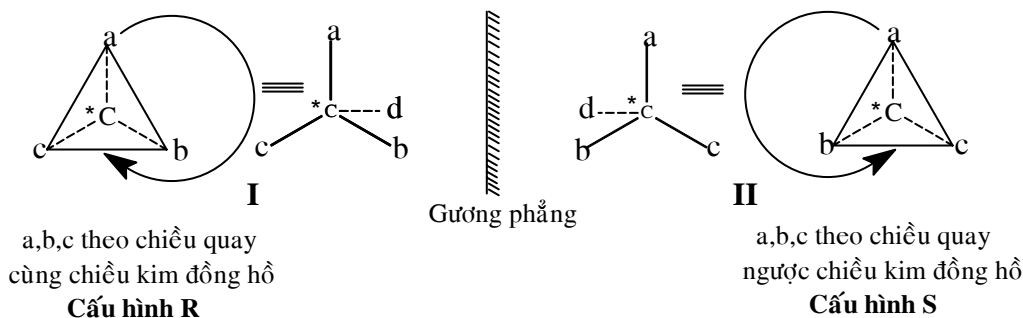
R từ chữ *Rectus* (phải), S từ chữ *Sinister* (trái).

Danh pháp D, L có nhiều hạn chế là không chỉ rõ hết cấu hình của các nguyên tử carbon trong phân tử và có tính chất so sánh. Danh pháp R, S khắc

phục điều đó. Theo hệ danh pháp này thì 4 nhóm thế chung quanh nguyên tử carbon bất đối xứng được sắp xếp theo thứ tự giảm dần về “**độ lớn**”.

Ví dụ: $C^*abcd \quad a > b > c > d$

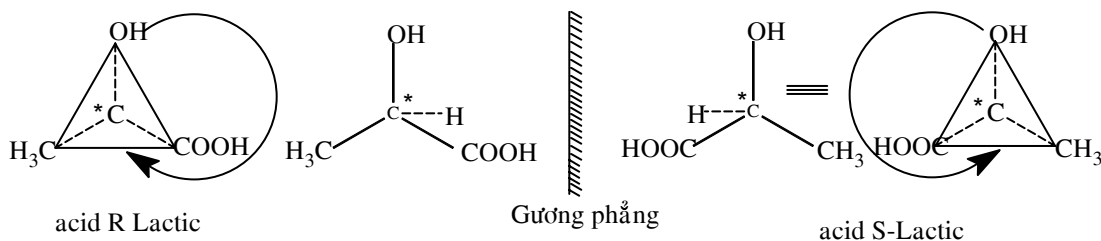
Xét sự phân bố các nhóm thế a,b,d,c chung quanh carbon bất đối xứng của vật và ảnh trên hình tứ diện sao cho nhóm thế nhỏ nhất d ở vào đỉnh tứ diện xa nhất so với mắt người nhìn và ba nhóm thế a,b,c còn lại chiếm 3 góc của đáy tứ diện. Nếu theo thứ tự “**độ lớn**” của 3 nhóm thế a,b, c theo **chiều quay kim đồng hồ** ta có cấu hình R, nếu thứ tự đó **ngược chiều kim đồng hồ** ta có cấu hình S.



Ví dụ: Phân tử acid lactic có 2 đồng phân: acid R- Lactic và acid S –Lactic



Độ lớn các nhóm thế $\text{OH} > \text{COOH} > \text{CH}_3 > \text{H}$



Đối với các hợp chất có nhiều carbon bất đối xứng để có danh pháp theo hệ thống R, S người ta lần lượt xác định cấu hình của từng carbon bất đối.

Ví dụ: Đối với acid tartaric $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ ta có các đồng phân:

acid (2R, 3R)-tartaric

acid (2S, 3S)-tartaric

acid (2R, 3S)-tartaric (aid mesotartaric).

- Phương pháp xác định cấu hình R,S
 - Chuyển công thức dạng tứ diện về hình chiếu Fischer.
 - Xét lần lượt từng carbon bất đối xứng với 4 nhóm thế có độ lớn khác nhau.

Theo qui tắc:

- Nếu thay đổi vị trí nhóm thế 1 lần thì cấu hình thay đổi.
- Nếu thay đổi vị trí nhóm thế 2 lần thì không thay đổi cấu hình.

(Chú ý thay đổi sao cho nhóm thế bé nhất về phía dưới).

- Xét chiều theo thứ tự giảm dần độ lớn của các nhóm thế.

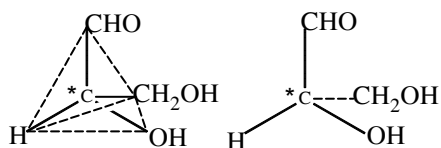
Ví dụ: Xét cấu hình của aldehyd D - Glyceric $\text{HOCH}_2 - \text{C}^*\text{HOH} - \text{CHO}$.

Có một carbon bất đối và 4 nhóm thế chung quanh

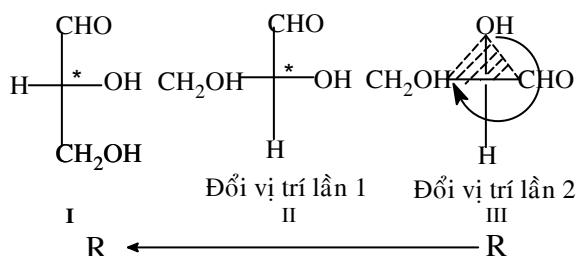
C^* là $\text{HO} > \text{CHO} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{H}$



Công thức tứ diện



Công thức chiếu Fisher



Từ công thức tứ diện chuyển về công thức chiếu Fischer (I). Cấu hình I là cấu hình của aldehyd D -glyceric. Từ (I) thay đổi vị trí lần 1 thu được (II). Đổi vị trí tiếp tục lần 2 ta được (III). Cho H là nhóm thế bé nhất về phía dưới. Cấu hình của (III) là cấu hình của (I)

Xét chiều quay của 3 nhóm thế OH, CHO, CH_2OH . Ta có $\text{OH} \rightarrow \text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$ theo chiều kim đồng hồ. (III) có cấu hình R và suy ra (I) phải có cấu hình R.

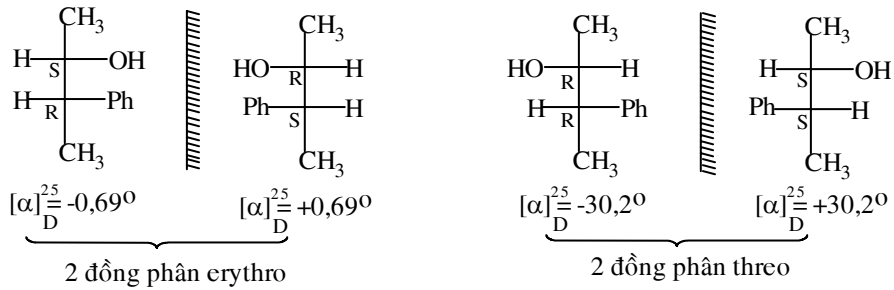
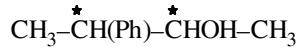
Vậy D- aldehyd glyceric là R - aldehyd glyceric .

2.2.2.3. Danh pháp Erythro và Threo

Để phân biệt các đồng phân quang học không đối xứng của các hợp chất quang hoạt có 2 nguyên tử carbon bất đối xứng người ta gọi tên theo danh pháp erythro và threo.

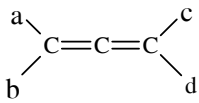
Dạng erythro là dạng trong đó 2 đôi nhóm thế tương tự nhau có thể đưa về vị trí che khuất, còn dạng threo chỉ có một đôi nhóm thế tương tự nhau có thể ở vị trí che khuất

Ví dụ: 2-Phenyl -2-butanol có dạng đồng phân erythro và threo như sau:

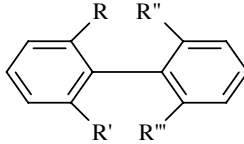


2.2.3. Các đồng phân quang học không có carbon bất đối xứng

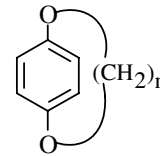
Có một số hợp chất trong phân tử không có carbon bất đối xứng, nhưng do sự cản quay làm cho phân tử trở thành bất đối xứng nên phân tử có tính quang hoạt (có đồng phân quang học). Các hợp chất thuộc dãy allen, diphenyl, paracyclophan, thuộc loại chất quang hoạt không có carbon bất đối xứng.



Hợp chất allen



Hợp chất diphenyl



Hợp chất paracyclophan

2.3. Đồng phân cấu dạng

Cấu dạng hay còn gọi là hình thể (Conformation) của một phân tử dùng để chỉ các dạng cấu trúc không gian có thể hình thành khi các nhóm thế quay tự do chung quanh liên kết đơn.

Một chất hữu cơ có thể được trình bày theo các dạng công thức sau:

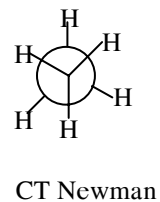
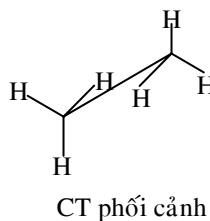
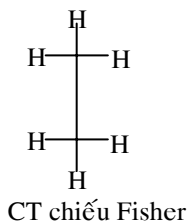
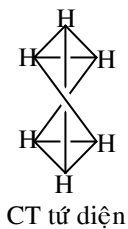
Công thức tứ diện

Công thức chiếu Fischer

Công thức phối cảnh

Công thức Newman

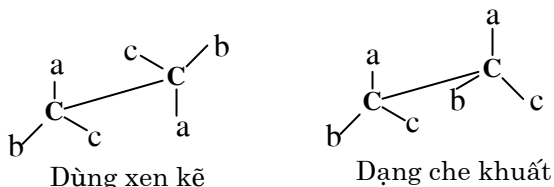
Ví dụ: Phân tử etan có thể được trình bày các dạng công thức:



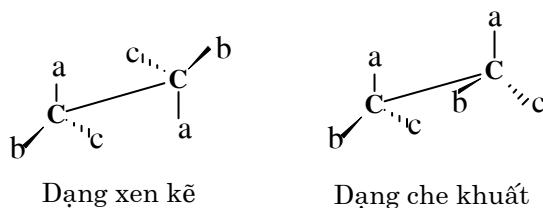
Công thức phối cảnh và công thức Newman thường được dùng để biểu diễn cấu dạng các chất hữu cơ.

Công thức phối cảnh được mô tả trong không gian 3 chiều, liên kết giữa 2 nguyên tử carbon hướng theo đường chéo từ trái sang phải và xa dần người quan sát.

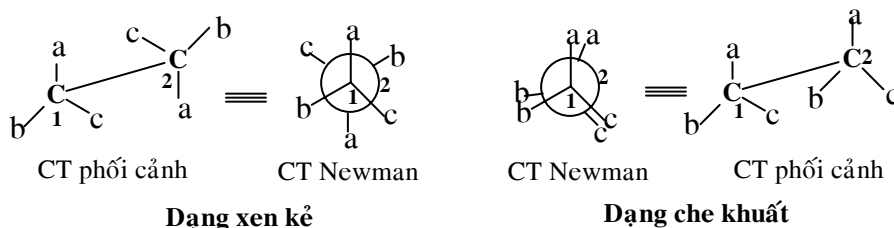
Có 2 loại công thức phối cảnh là dạng **xen kẽ** và dạng **che khuất**.



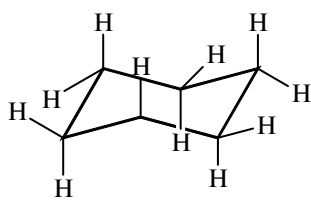
a,b,c là những nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử phân bố chung quanh nguyên tử carbon. Cũng có thể mô tả theo đường đậm nét (—), đường chấm chấm (⋯⋯) và đường nét đứt (---). Đường đậm nét chỉ rõ liên kết hướng về phía trước mặt phẳng. Đường chấm chấm hướng về phía sau mặt phẳng. Đường nét đứt nằm trong mặt phẳng.



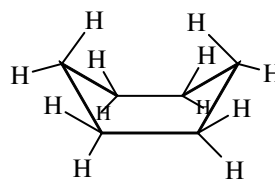
Cấu dạng xen kẽ có năng lượng thấp hơn (bền hơn) cấu dạng che khuất (kém bền). Từ công thức phối cảnh có thể mô tả theo công thức Newman bằng cách nhìn phân tử theo dọc trục liên kết $C_1 - C_2$. Ta biểu diễn C_2 bị che khuất bằng vòng tròn, còn C_1 ở tâm vòng tròn. Ba liên kết xuất phát từ mỗi nguyên tử carbon tạo nên những góc 120° trên mặt phẳng giấy.



Trong các hợp chất vòng các nguyên tử không phân bố trên cùng mặt phẳng. Chúng có các cấu dạng khác nhau. Phân tử cyclohexan có hai loại cấu dạng: cấu dạng ghế và cấu dạng thuyền.



Cấu dạng ghế



Cấu dạng thuyền

Ở dạng ghế các nguyên tử hydro trên 2 carbon cạnh nhau phân bố theo cách xen kẽ. Còn ở dạng thuyền các nguyên tử hydro trên 2 carbon cạnh nhau phân bố theo cách che khuất. Vì vậy cấu dạng ghế bền hơn cấu dạng thuyền (xem ở phần cycloalkan).

2.4. Tác dụng sinh học của các đồng phân quang học

Các đồng phân quang học đóng vai trò quan trọng trong đời sống tự nhiên của con người và thế giới sinh vật. Các chất chuyển hóa, các chất men là những hệ thống hợp chất quang hoạt. Thay đổi các dạng đối quang dẫn đến sự thay đổi quá trình và cơ chế của sự chuyển hóa.

Acid Lactic tồn tại (+) Lactic, (-) Lactic và L (\pm) Lactic (racemic). Chúng có các tác dụng sinh học khác nhau. D -(+)-glucose là đường có tác dụng sinh học làm chất tiêm truyền. Ngược lại L -(-)-glucose hoàn toàn không có tính chất đó ...

BÀI TẬP

- 1- Công thức phân tử một hydrocarbon là C_7H_{14} . Bao nhiêu đồng phân có thể có ?
- 2- Công thức phân tử C_5H_{12} . Bao nhiêu đồng phân có thể có?
- 3- Viết công thức cấu tạo các đồng phân hình học của các chất sau:
 - a- 2-Penten ; b- 2-Phenyl-2-buten ; c- 1,2-Dimethylcyclopentan.
 - d- 1-Phenyl-1-clo-2,3,3-trimethyl-1-buten.

Cho biết danh pháp cấu hình của các đồng phân đó.
Dạng đồng phân nào bền hơn. Giải thích.
- 4- Có hợp chất $CH_2Cl-CHOH-CHOH-CH_2Cl$.
 - a- Hợp chất này có bao nhiêu nguyên tử carbon đối xứng, bất đối xứng .
 - b- Hợp chất đó có bao nhiêu đối quang và có loại đồng phân nào.
 - c- Vẽ công thức tứ diện, công thức chiếu Fischer, công thức phối cảnh và công thức Newman .
 - d- Gọi tên các đồng phân đó theo danh pháp D, L; danh pháp R, S và danh pháp Erythro -Threo .
- 5- Vẽ các cấu dạng ghế và thuyền của các chất sau đây:

a- <i>cis</i> -1,2-dimethylcyclohexan	b- <i>trans</i> -1,2-dimethylcyclohexan.
c- <i>cis</i> -1,3-dimethylcyclohexan	d- <i>trans</i> -1,3-dimethylcyclohexan
e- <i>cis</i> -1,4-dimethylcyclohexan	f- <i>trans</i> -1,4-dimethylcyclohexan

Chương 4

KHÁI NIỆM ACID -BASE TRONG HÓA HỮU CƠ

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Trình bày được các quan niệm về acid và base trong hóa hữu cơ.
2. Giải thích và so sánh được độ mạnh tương đối tính acid hoặc base của một số hợp chất hữu cơ.
3. Nắm được khái niệm acid -base liên quan đến phản ứng của các hợp chất hữu cơ.
4. Sử dụng khái niệm acid -base của Bronsted - Lowry và Lewis trong hoá hữu cơ để giải thích về tính acid -base của các chất và cơ chế phản ứng.

NỘI DUNG

1. KHÁI NIỆM ACID - BASE THEO BRONSTED -LOWRY (1923)

Acid là những tiểu phân có khuynh hướng cho proton. Base là những tiểu phân có khuynh hướng nhận proton. Ví dụ có chất HA cho proton H^+ .



Theo phương trình trên thì sự phân ly tạo H^+ là một quá trình thuận nghịch.

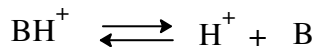
HA là acid vì cho proton H^+ . A^- tạo thành gọi là base, vì A^- nhận proton để tạo thành acid HA. Vì vậy có thể gọi HA là **acid liên hợp** của base A^- và A^- là **base liên hợp** của acid HA. Trong bảng 4-1 trình bày một số acid -base liên hợp.

Bảng 4.1. Sự phân ly của cặp acid – base liên hợp

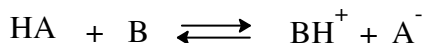
$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

Acid liên hợp	Proton	Base liên hợp
CH_3COOH	H^+	CH_3COO^-
CH_3OH	H^+	CH_3O^-
NH_4^+	H^+	$\ddot{N}H_3$
$CH_3-\overset{+}{O}-CH_3$ H	H^+	$CH_3-\ddot{O}-CH_3$

Theo bảng trên khi BH^+ phân ly tạo thành base không có điện tích (-)

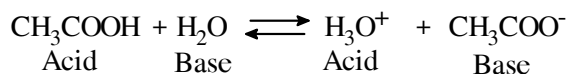


Kết hợp cả 2 trường hợp ta có

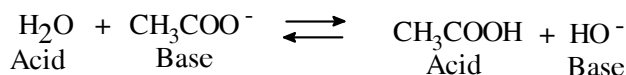


Vậy phản ứng giữa một acid HA và một base B là sự chuyển dịch proton từ acid sang base hay là phản ứng proton hóa. Tính chất của acid hoặc base không phụ thuộc điện tích của tiểu phân. Như vậy có những phân tử acid không mang điện (H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH), có phân tử acid tích điện dương (NH_4^+ , $[CH_3OCH_3]H^+$), có phân tử base mang điện tích âm (CH_3COO^- , CH_3O^-), có phân tử base không có điện tích (NH_3 , CH_3OCH_3).

Acid hòa tan vào nước có sự tương tác acid base: Nước là dung môi có tính base.



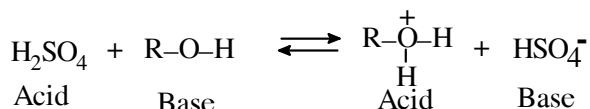
Hoà tan muối của acid hữu cơ vào nước, có sự tương tác acid -base : Nước là dung môi có tính acid.



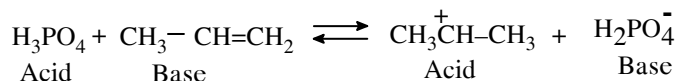
⇒ Nước là một dung môi lưỡng tính phụ thuộc vào tính chất của chất hòa tan.

Một số phản ứng hóa học có xúc tác acid, thực chất là sự tương tác acid - base.

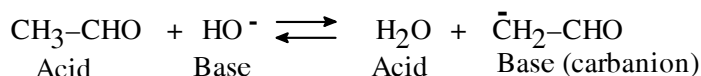
Ví dụ: Phản ứng tạo ether từ alcol có xúc tác acid là sự tương tác acid (H^+) với base (alcol) để tạo chất trung gian không bền trước khi hình thành ether.



Phản ứng cộng hợp nước vào olefin có xúc tác acid cũng là quá trình tương tác acid -base, tạo carbocation trung gian trước lúc tạo thành alcol.

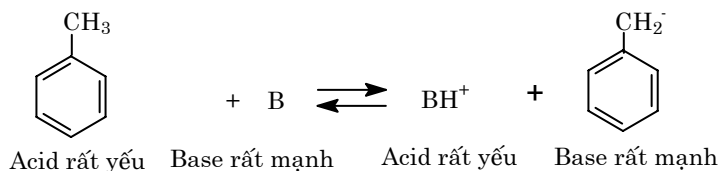


Một số phản ứng có xúc tác base cũng có quá trình tương tác acid base để tạo carbanion trung gian.



Chú ý: Một acid rất mạnh thì base liên hợp của nó là một base rất yếu.

Một acid rất yếu thì base liên hợp của nó là một base rất mạnh.



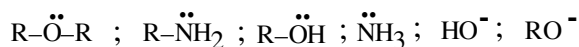
HO⁻, CH₃O⁻ là những base mạnh

H₂O, CH₃OH là những acid yếu

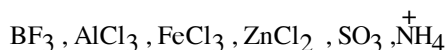
2. KHÁI NIỆM ACID - BASE THEO LEWIS (1923)

Base là phân tử có khả năng cung cấp cặp điện tử (có cặp điện tử không liên kết). Acid là phân tử có nguyên tử mà điện tử ở lớp ngoài cùng chưa đầy đủ (có khả năng kết hợp với cặp điện tử của base).

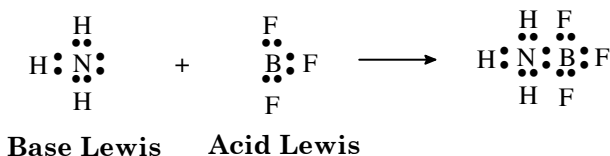
Các chất sau đây là những base Lewis:



Các chất sau đây là acid Lewis:



Acid Lewis có khả năng tạo liên kết cộng trị (liên kết phối trí cũng là một dạng của liên kết cộng trị) với các base Lewis như H₂O, R₂O, NH₃.

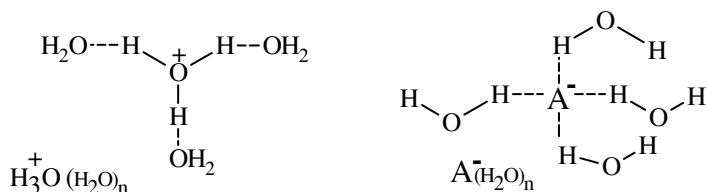


3. HẰNG SỐ CÂN BẰNG ACID - BASE

Acid phân ly trong nước. Các ion bị hydrat hóa (solvat hóa)



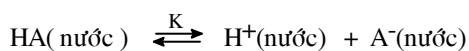
Sự solvat hóa H⁺ (nước) và A⁻ (nước) có thể minh họa:



Bảng 4.2. Giá trị pK_a của một số chất hữu cơ

Hợp chất	Acid liên hợp	pK _a
CH ₃ CONH ₂	$\text{CH}_3-\overset{+\text{OH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	00
H ₂ O	$\text{H}_3\overset{+}{\text{O}}$	-1.7
CH ₃ OH	$\text{CH}_3\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$	-2.2
(CH ₃ CH ₂) ₂ O	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	-3.6
CH ₃ COOH	$\text{CH}_3-\overset{+\text{OH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	-6.0
CH ₃ COOC ₂ H ₅	$\text{CH}_3-\overset{+\text{OH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	-6.5
CH ₃ CHO	$\text{CH}_3-\overset{+\text{OH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-8.0
CH ₃ COCl	$\text{CH}_3-\overset{+\text{OH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	-9.0
CH ₃ CN	$\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\equiv\text{NH}$	-10.7

Hằng số cân bằng của phản ứng:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

K_a > 1 thuộc những acid mạnh

K_a < 10⁻⁴ thuộc những acid yếu

Giá trị K_a rất bé thuộc những acid rất yếu

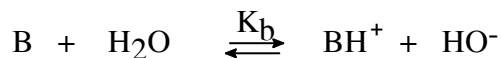
Sử dụng đại lượng pK_a = -logK_a để đánh giá độ mạnh yếu của acid

pK_a càng bé thì acid càng mạnh và ngược lại

pK_a < -1 thuộc acid mạnh .

pK_a > 3 thuộc acid yếu.

Tương tự ta có hằng số cân bằng của base.



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{B}]} \text{ vì } [\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ M}$$

Sử dụng đại lượng pK_b = -logK_b để đánh giá độ mạnh của base.

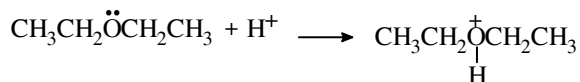
K_b càng lớn thì tính base càng yếu

pK_b càng lớn thì tính base càng mạnh và ngược lại

Bảng 4.3. Ảnh hưởng của các hiệu ứng đến tính acid

Acid	K_a, M	pK_a
CH ₃ COOH	1,8.10 ⁻⁵	4,74
FCH ₂ COOH	2,6.10 ⁻³	2,59
F ₃ CCOOH	0,59	0,23
ClCH ₂ COOH	1,4.10 ⁻³	2,86
Cl ₂ CHCOOH	5,5.10 ⁻²	1,26
Cl ₃ CCOOH	0,23	0,64
BrCH ₂ COOH	1,3.10 ⁻³	2,90
ICH ₂ COOH	6,7.10 ⁻⁴	3,18
HOCH ₂ COOH	1,5.10 ⁻⁴	3,83
CH ₃ OCH ₂ COOH	2,9.10 ⁻⁴	3,54
CH ₂ =CHCH ₂ COOH	4,5.10 ⁻⁵	4,35
HC≡CCH ₂ COOH	4,8.10 ⁻⁴	3,32
CH ₃ CH ₂ COOH	1,3.10 ⁻⁵	4,87
NCCH ₂ COOH	3,4.10 ⁻³	2,46
C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	4,9.10 ⁻⁵	4,31

Chú ý: Tính acid và tính base của một chất là mối quan hệ biện chứng. Một chất có tính acid mạnh thì nó là một base yếu. Một chất có tính base mạnh thì nó là một acid yếu. Ether ethylic C₂H₅OC₂H₅ là một base yếu, vì vậy nó chỉ tác dụng với một số acid mạnh .



4. YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TÍNH ACID -BASE CỦA CHẤT HỮU CƠ

Cấu trúc điện tử của phân tử ảnh hưởng đến tính acid -base

Các nguyên tử, nhóm nguyên tử gây ảnh hưởng cảm ứng, ảnh hưởng liên hợp, ảnh hưởng siêu liên hợp có ảnh hưởng đến tính acid -base.

Hiệu ứng - I, - C làm cho tính acid của một chất tăng (tính base giảm).

Hiệu ứng + I, + C làm cho tính acid của một chất giảm (tính base tăng).

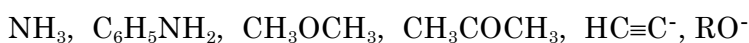
Các số liệu ghi trong bảng 4-3 chứng tỏ điều đó.

BÀI TẬP

1- Viết công thức của các base liên hợp của các acid sau:



2- Viết công thức các acid liên hợp của các base sau:



3- Vì sao AlCl₃, ZnCl₂, NH₄⁺, BF₃ là những acid.

Chương 5

CÁC LOẠI PHẢN ỨNG TRONG HÓA HỮU CƠ VÀ KHÁI NIỆM VỀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Trình bày được các cơ chế phản ứng thường gặp trong hóa hữu cơ.
2. Viết và giải thích được các cơ chế phản ứng: thế (S), cộng hợp (A), tách loại (E)

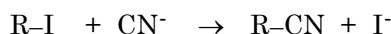
NỘI DUNG

Có nhiều phương pháp phân loại phản ứng trong hóa hữu cơ. Trong giáo trình này các phản ứng được phân loại theo hướng phản ứng. Có các loại phản ứng như sau:

1. CÁC LOẠI PHẢN ỨNG TRONG HÓA HỮU CƠ

1.1. Phản ứng thế (Substitution)

Phản ứng thế (ký hiệu S) là phản ứng trong đó một nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong phân tử được thay thế bằng một nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác.

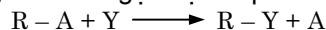


A là nhóm bị thế (nhóm đi ra) $A = I^-, Li^+, \dots$

Y là nhóm thế (nhóm đi vào) $Y = CN^-, H^+$

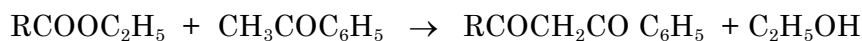
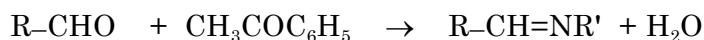
Trong hóa hữu cơ tên gọi của một số phản ứng được liệt kê trong bảng 5-1.

Bảng 5.1. Tên gọi một số phản ứng thế



Nhóm thế Y	Sản phẩm thế R-Y	Tên phản ứng
Halogen X	R-X	Phản ứng halogen hóa
NO ₂	R-NO ₂	Phản ứng nitro hóa
SO ₃ H	R-SO ₃ H	Phản ứng sulfonic hóa.
R'	R-R'	Phản ứng alkyl hóa
Ar	R-Ar	Phản ứng aryl hóa
R'CO	R'CO-R	Phản ứng acyl hóa
CHO	R-CHO	Phản ứng formyl hóa
N=N-Ar	R-N=N-Ar	Phản ứng azo hóa
R'COO	R'COO-R	Phản ứng ester hóa

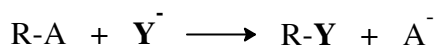
Một số phản ứng thế có kèm theo sự loại nước, alcol, amoniac ...còn gọi là phản ứng ngưng tụ. Ví dụ:



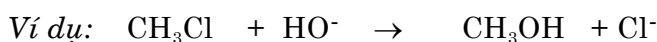
Tuỳ theo cơ chế phản ứng và tác nhân phản ứng, phản ứng thế còn chia thành các loại phản ứng thế khác nhau:

- Phản ứng thế ái nhân.
- Phản ứng thế gốc tự do.
- Phản ứng thế ái điện tử.

1.1.1. Phản ứng thế ái nhân S_N



Y^- gọi là tác nhân ái nhân



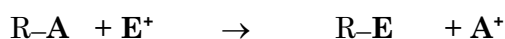
1.1.2. Phản ứng thế gốc tự do S_R



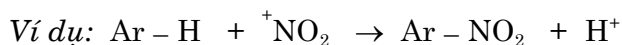
R^\bullet là gốc tự do (những gốc có một điện tử)



1.1.3. Phản ứng thế ái điện tử S_E



E^+ là tác nhân ái điện tử

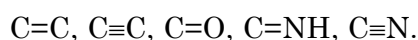


Trong phần cơ chế phản ứng sẽ đề cập về các quá trình xảy ra phản ứng thế.

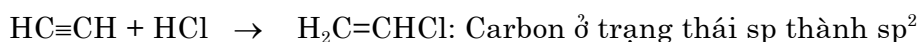
1.2. Phản ứng cộng hợp (Addition)

Phản ứng cộng hợp (ký hiệu Ad) là phản ứng trong đó hai phân tử (hoặc ion) kết hợp với nhau thành một phân tử (hoặc ion) chất mới.

Phản ứng thường xảy ra trong các hợp chất có nối đôi, nối ba:



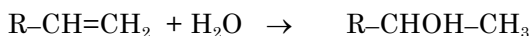
Phản ứng cộng hợp xảy ra có sự thay đổi trạng thái lai hóa của nguyên tử carbon.



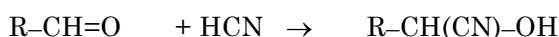
Tùy theo cấu tạo chất phản ứng, người ta chia phản ứng cộng hợp thành các loại:

- Phản ứng cộng hợp ái điện tử P (Ad_E, A_E)
- Phản ứng cộng hợp ái nhân P (Ad_N, A_N)
- Phản ứng cộng hợp gốc P (Ad_R, A_R)

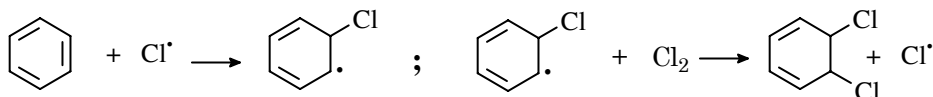
1.2.1. Phản ứng cộng hợp ái điện tử (Ad_E, A_E)



1.2.2. Phản ứng cộng hợp ái nhân (Ad_N, A_N)



1.2.3. Phản ứng cộng hợp gốc (Ad_R, A_R)



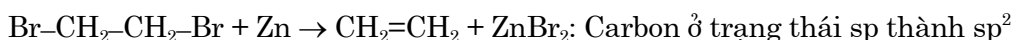
Phản ứng cộng gốc có ánh sáng làm xúc tác là phản ứng dây chuyền.

Phản ứng cộng hợp hydro vào liên kết đôi, ta còn có thể gọi là phản ứng hydro hóa hay phản ứng khử.

1.3. Phản ứng tách loại (Elimination)

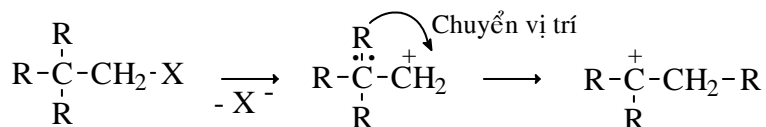
Phản ứng tách loại (ký hiệu E) là phản ứng mà 2 nguyên tử hay nhóm nguyên tử tách ra khỏi phân tử và không có nguyên tử hay nhóm nguyên tử nào thay thế.

Phản ứng xảy ra có sự thay đổi trạng thái lai hóa của nguyên tử carbon.



1.4. Phản ứng chuyển vị (Rearrangement)

Trong các loại phản ứng đã kể ở trên có lúc có thể xảy ra sự *chuyển vị* làm chuyển chỗ một nguyên tử hay nhóm nguyên tử nào đó trong phân tử. Phản ứng xảy ra có sự chuyển đổi vị trí trong phân tử gọi là **phản ứng chuyển vị**.



Một số phản ứng thế, tách loại, cộng hợp có thể xem là phản ứng oxy hóa - khử. Vì trong quá trình phản ứng có sự thay đổi số oxy hóa của một hay nhiều nguyên tử trong phân tử. Các phản ứng có sự tăng và giảm số oxy hóa (hay sự nhường và thu điện tử) gọi là **phản ứng oxy - hóa khử**.

2. KHÁI NIỆM VỀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

Phương trình hóa học thông thường chỉ trình bày các chất đầu và cuối của hệ phản ứng mà không cho biết quá trình hóa học được thực hiện bằng cách nào và tiến trình diễn biến của phản ứng.

Cơ chế phản ứng hóa học là con đường chi tiết mà hệ các chất phản ứng phải đi qua để tạo ra sản phẩm. Các quá trình phản ánh các bước cơ bản của phản ứng, sự cắt đứt liên kết, sự hình thành liên kết mới, hình thành chất trung gian và phức hoạt động (trạng thái chuyển tiếp); tiến trình lập thể, sự solvat hóa ...

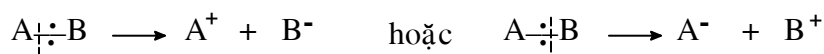
2.1. Cắt đứt liên kết và hình thành các tiểu phân phản ứng

Một liên kết có thể bị cắt đứt theo kiểu *dị ly* hoặc *đồng ly*.

Ví dụ có liên kết cộng hóa trị giữa hai nguyên tử hoặc hai nhóm nguyên tử A và B:

2.1.1. Sự cắt đứt dị ly

Khi liên kết bị cắt đứt, cặp điện tử liên kết thuộc A hoặc B



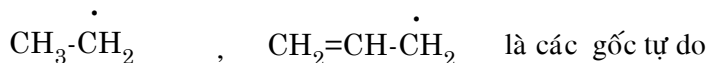
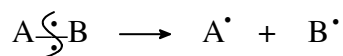
A^+ và B^- là các ion.

- Nếu tiểu phân tạo thành A^+ hoặc B^+ là R^+ thì tiểu phân đó gọi là carbocation.
- Nếu tiểu phân B^- hoặc A^- là R^- thì tiểu phân đó gọi là **carbanion**.

Carbocation và carbanion là những tiểu phân đóng vai trò quan trọng trong các phản ứng thế, cộng hợp và tách loại.

2.1.2. Sự cắt đứt đồng ly

Khi liên kết bị cắt đứt, cặp điện tử được phân đôi. Trên mỗi tiểu phân mang một điện tử tự do. Các tiểu phân đó gọi là gốc tự do.



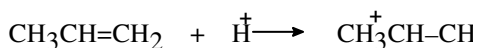
Các gốc tự do tham gia các phản ứng theo cơ chế gốc.

2.1.3. Cấu tạo và tính chất tiểu phân tạo thành khi cắt đứt liên kết

• Carbocation

Carbocation (ký hiệu R^+) là những cation mà trung tâm điện tích dương ở nguyên tử carbon (trên orbital p không có electron - orbital trống).

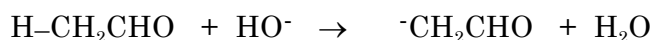
Carbocation được tạo thành khi cắt đứt dị ly liên kết cộng trị hoặc khi cộng hợp proton H^+ vào nối đôi, nối ba.



Carbocation có cấu trúc phẳng. Ba liên kết của carbon C⁺ nằm trong một mặt phẳng. Orbital trống (không có điện tử) có trục đối xứng thẳng góc với mặt phẳng đó.

- *Carbanion*

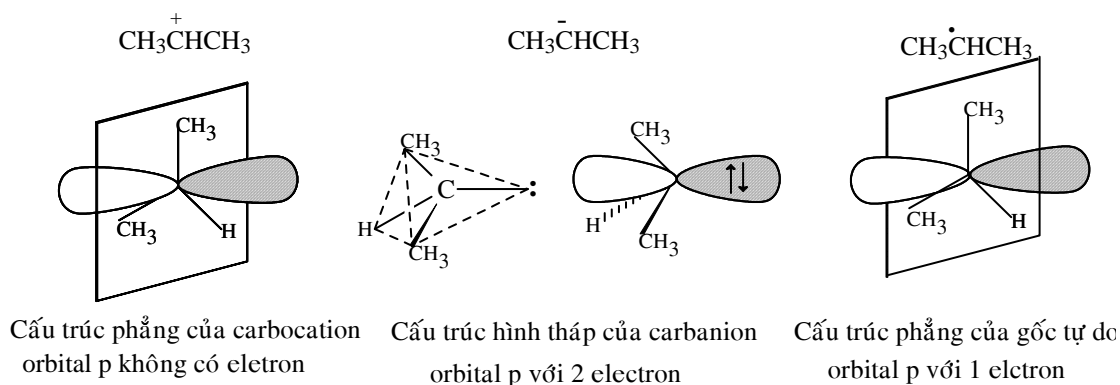
Carbanion (ký hiệu R⁻) là những anion mà điện tích âm (2 điện tử) tập trung chủ yếu ở nguyên tử carbon (trên orbital p có 2 điện tử). Carbanion được tạo thành khi cắt đứt dị ly liên kết cộng hóa trị .



Carbanion có cấu trúc hình tháp, tâm là nguyên tử carbon và 4 đỉnh là 3 nhóm thế và cặp điện tử.

- *Gốc tự do*

Gốc tự do (ký hiệu R[•]) là những tiểu phân có chứa 1 điện tử tự do (không cặp đôi) ở nguyên tử carbon (trên orbital p có 1 điện tử). Gốc tự do được tạo thành do sự cắt đứt đồng ly liên kết cộng trị dưới tác dụng của ánh sáng hoặc nhiệt. Gốc tự do có cấu trúc phẳng. Ba liên kết của carbon C[•] nằm trong một mặt phẳng. Orbital p chứa một điện tử thẳng góc với mặt phẳng đó. Hình 5.1 minh họa trạng thái không gian của carbocation, carbanion và gốc tự do.



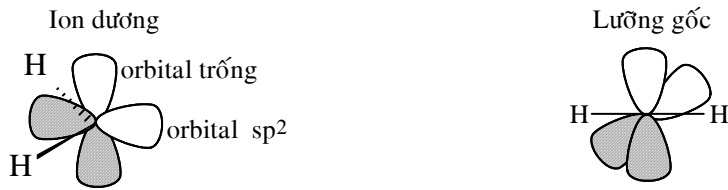
Hình 5.1. Cấu trúc không gian của carbocation, carbanion và gốc tự do.

- *Carben*

Carben ký hiệu RR'C: là tiểu phân có 2 điện tử không liên kết ở lớp ngoài cùng của nguyên tử carbon .

Ví dụ: H₂C: , Cl₂C: , CH₂=CHCH:

Nếu 2 điện tử phân phối trên 2 orbital p, carben ở dạng lưỡng gốc. Nếu 2 điện tử cùng phân phối trên một orbital p, trên carbon có một orbital p trống không có điện tử. Carben có dạng một ion dương đóng vai trò một tác nhân ái điện tử .



Hình 5.2. Cấu trúc của carben H_2^+C : và lưỡng gốc CH_2

- **Độ bền của các tiểu phân**

Độ bền của các tiểu phân phụ thuộc vào cấu trúc điện tử. Mật độ điện tích trên carbocation và carbanion càng giảm thì năng lượng của chúng càng thấp và chúng càng bền (dễ tồn tại trong các quá trình phản ứng).

Các hiệu ứng electron **I**, **C** và **H** làm **giảm mật độ điện tích** có ảnh hưởng quyết định đến độ bền vững của các tiểu phân.

Carbocation bền vững khi điện tích dương được giải tỏa. Các hiệu ứng ^+I và ^+C có tác dụng làm cho carbocation bền vững hơn.

Ví dụ: $\text{CH}_3^+ < \text{CH}_3\text{CH}_2^+ < (\text{CH}_3)_2\text{CH}^+ < (\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ do hiệu ứng ^+I của CH_3 .

$\text{CH}_3^+ < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+ < (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^+ < (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ do hiệu ứng ^+C của C_6H_5

Carbanion bền vững khi có các nhóm hút điện tử. Hiệu ứng $-\text{I}$ và $-\text{C}$ làm tăng độ bền của carbanion.

Ví dụ: $\text{CH}_3^- < (\text{CF}_3)_2\text{CH}^- < (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^-$

$\text{CH}_3^- < \text{CH}_2\text{CH}_2^- < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^- < (\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}^-$

Các gốc tự do kém bền và có khả năng phản ứng cao. Các nhóm alkyl, aryl làm tăng độ bền. Gốc phenyl C_6H_5 - có khả năng có hiệu ứng ^+C hoặc $-\text{C}$

Ví dụ: $\text{CH}_3\cdot < \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot < (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot < (\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$

$\text{CH}_3\cdot < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot < (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot < (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot$

Các nhóm thế có hiệu ứng **I**, **C** và **H** ở vị trí para trong gốc $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\cdot$ làm cho độ bền của gốc tăng lên.

2.2. Tốc độ phản ứng

Tốc độ v của phản ứng $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ có thể được thể hiện qua phương trình .

$$v = k [\text{A}].[\text{B}] = k c$$

Trong đó: $c = [\text{A}].[\text{B}]$

k là hằng số tốc độ phản ứng .

$[\text{A}], [\text{B}]$ là nồng độ của các chất A và B .

Theo phương trình Arrhenius ta có .

$$k = P.Z . e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

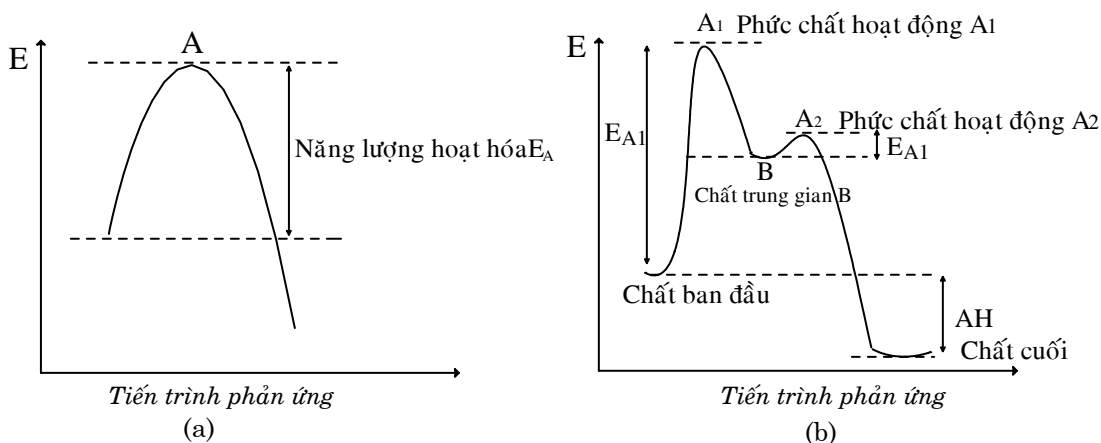
Theo đó thì k tỉ lệ thuận với số va chạm Z . Nhưng không phải tất cả các va chạm đều dẫn đến phản ứng hóa học. Vì vậy cần có một năng lượng tối thiểu E_A gọi là năng lượng hoạt hóa để đưa các phân tử đến "trạng thái kích thích" làm cho các phân tử thành các tiểu phân giàu năng lượng (carbocation, carbanion, gốc tự do).

Để xảy ra phản ứng, số các tiểu phân có năng lượng tối thiểu bằng năng lượng hoạt hóa E_A được xác định bởi định luật phân bố năng lượng Boltzmann. Kết quả là tốc độ phản ứng phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ T . Theo phương trình trên, khi nhiệt độ tăng lên khoảng 10°C thì tốc độ các phản ứng hóa học tăng lên gấp 2 đến 3 lần.

Khi các tiểu phân đủ năng lượng cần thiết thì chỉ có những va chạm của các tiểu phân ở những vị trí không gian thích hợp mới làm cho phản ứng xảy ra. Trị số k thực nghiệm thường nhỏ hơn rất nhiều so với giá trị tính toán được từ E_A , T và Z . Giá trị k lý thuyết và k thực nghiệm khác nhau bởi một đại lượng P . Đại lượng P được gọi là hệ số không gian hay là hệ số xác suất.

Khi nghiên cứu về cơ chế phản ứng, tốc độ phản ứng còn được tính toán theo lý thuyết *phức chất hoạt động* (hay còn gọi là *trạng thái chuyển tiếp*) để giải thích các trạng thái động học của phản ứng.

Lý thuyết này giả thiết rằng trên bước đường đến sản phẩm cuối cùng, các phân tử tham gia phản ứng hợp lại với nhau thành một *phức chất hoạt động* (hay là *trạng thái chuyển tiếp*). *Trạng thái chuyển tiếp* được đặc trưng bằng một cực đại năng lượng (điểm A trong hình 5-3a) của các phân tử tham gia phản ứng. Phức chất hoạt động không phải là một chất trung gian vì nó không có cực tiểu năng lượng. Cực tiểu năng lượng của chất trung gian trình bày trên hình 5-3b (điểm B).



Hình 5.3. Biểu đồ năng lượng và tiến trình phản ứng

Có thể xem năng lượng hoạt hóa E_A tương đương với entanpi hoạt hóa ΔH^\ddagger . Mức độ trật tự không gian ở trạng thái chuyển tiếp được đặc trưng bởi đại lượng Entropi ΔS^\ddagger hoạt hóa. Giá trị ΔS^\ddagger hoạt hóa của trạng thái chuyển tiếp càng âm sẽ phản ánh mức độ các chất phản ứng tương tác đa phân tử hay đơn phân tử. Biết giá trị ΔS^\ddagger và ΔH^\ddagger tức là biết được tiến trình về cơ chế phản ứng xảy ra.

Thực tế không phải năng lượng hoạt hóa E_A mà là năng lượng tự do ΔF^\ddagger hoạt hóa mới là yếu tố quyết định để chuyển phân tử từ trạng thái đầu lên trạng thái chuyển tiếp.

$$\Delta F^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

2.3. Cơ chế phản ứng thế

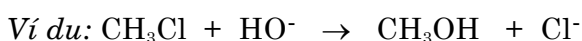
2.3.1. Cơ chế phản ứng thế ái nhân

Phản ứng thế ái nhân xảy ra theo 2 cơ chế chính.

Cơ chế lưỡng phân tử S_{N2} và cơ chế đơn phân tử S_{N1} .

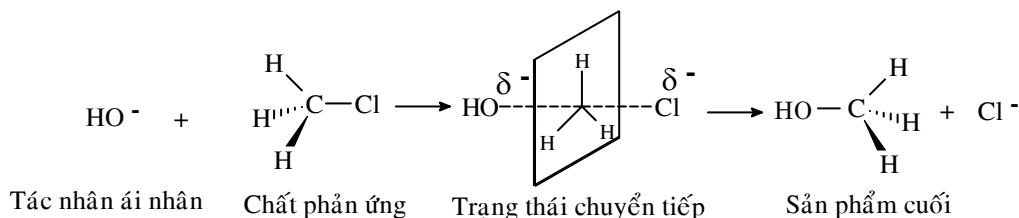
- Cơ chế S_{N2}

Cơ chế lưỡng phân tử S_{N2} thể hiện trong phương trình tốc độ phản ứng có nồng độ của 2 chất phản ứng. Phản ứng xảy ra một giai đoạn và có trạng thái chuyển tiếp giữa chất phản ứng và tác nhân ái nhân Y^- .



Phương trình tốc độ phản ứng: $v = k [CH_3Cl] [HO^-]$

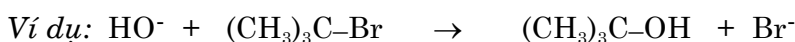
Trạng thái chuyển tiếp:



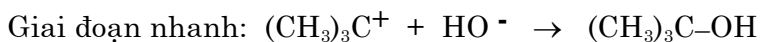
Ở trạng thái chuyển tiếp liên kết cũ sắp bị cắt đứt và liên kết mới sắp tạo thành. Tác nhân ái nhân HO^- (tổng quát Y^-) tấn công vào carbon từ phía sau của Cl (nhóm đi ra X) Sản phẩm của phản ứng có thay đổi cấu hình. Nếu chất phản ứng ban đầu có cấu hình R thì sản phẩm phản ứng sẽ có cấu hình S và ngược lại.

- Cơ chế S_{N1}

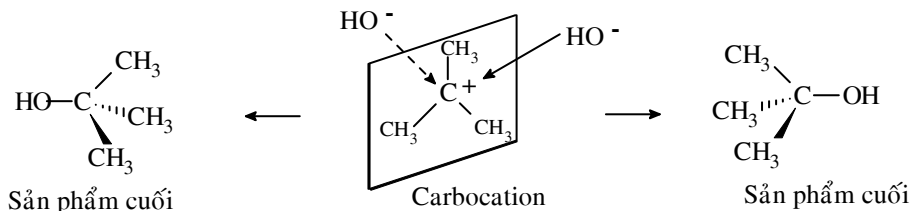
Xảy ra theo 2 giai đoạn. Giai đoạn chậm là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng. Trong phương trình tốc độ phản ứng chỉ có nồng độ của chất phản ứng. Giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn tạo ra carbocation trung gian R^+ .



Phương trình tốc độ phản ứng: $v = k [(CH_3)_3C-Br]$



Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_{N1} có sự racemic hóa. Có sự racemic hóa vì carbocation R^+ tạo ra ở giai đoạn chậm có cấu trúc phẳng và tác nhân ái nhân HO^- tấn công vào carbon về 2 phía của mặt phẳng với khả năng như nhau. Vì vậy có 2 sản phẩm với cấu hình ngược nhau đã được tạo thành và có sự racemic hóa. Có thể minh họa quá trình lập thể như sau:



Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_{N1} , có carbocation R^+ hình thành nên khả năng có sự chuyển vị và tạo thành sản phụ là thể hoặc tách loại (xem thêm ở phần alcol).

Các tác nhân ái nhân Y^- trong phản thế ái nhân có thể là anion (HO^- , Cl^- , Br^- , I^-), carbanion ($-CH_2CHO \dots$), các tiểu phân có cặp điện tử liên kết (anion $CH_3O^- \dots$), hoặc các phân tử có cặp điện tử không liên kết ($NH_3 \dots$)

Chú ý: Tính base của Y^- càng mạnh thì tính ái nhân của Y^- càng mạnh.

Ngược lại tính ái nhân của Y^- mạnh không nhất thiết nó là một base mạnh.

Ví dụ: HO^- là một base mạnh đồng thời HO^- cũng là một tác nhân ái nhân mạnh.

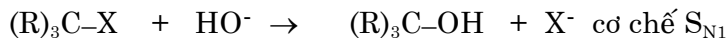
Ngược lại ion I^- là một base rất yếu nhưng nó là một tác nhân ái nhân mạnh.

Cơ chế phản ứng thế S_{N1} xảy ra có tính chất ion giữa tác nhân ái nhân Y^- và carbocation R^+ (hình thành ở giai đoạn chậm).

Phản ứng thế nhóm X trong phân tử $R-X$ và tác nhân ái nhân Y^- , nếu X gắn trực tiếp với carbon bậc nhất RCH_2-X phản ứng chủ yếu xảy ra theo cơ chế S_{N2}



Phản ứng thế nhóm X trong phân tử $R-X$ và tác nhân ái nhân Y^- , nếu X gắn trực tiếp với carbon bậc ba $(R)_3C-X$ phản ứng chủ yếu xảy ra theo cơ chế S_{N1}



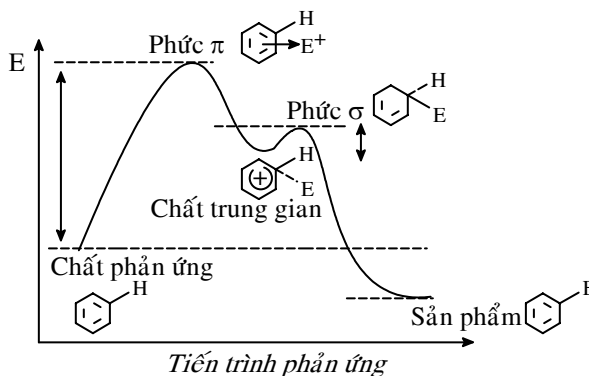
Phản ứng thế nhóm X trong phân tử $R-X$ và tác nhân ái nhân Y^- , nếu X gắn trực tiếp với carbon bậc hai $(R)_2CH-X$ phản ứng xảy ra theo cơ chế S_{N1} hoặc S_{N2} phụ thuộc vào các yếu tố cấu trúc hoặc dung môi.



Dung môi có ảnh hưởng đến cơ chế phản ứng. Dung môi phân cực làm cho phản ứng ưu tiên xảy ra theo cơ chế S_{N1} . Dung môi không hoặc ít phân cực làm cho phản ứng ưu tiên xảy ra theo cơ chế S_{N2} .

2.3.2. Cơ chế phản ứng thế ái điện tử S_E

Phản ứng thế ái điện tử chủ yếu xảy ra ở các hợp chất của hydrocarbon thơm và dị vòng thơm (xem thêm ở phần hydrocarbon thơm và dị vòng). Tác nhân ái điện tử Y^+ là những tác nhân mang điện tích dương ($^+NO_2$, Br^+) hoặc phân tử thiếu điện tử (SO_3 , CO_2 ...). Chất phản ứng là những hợp chất vòng có cấu trúc thơm $Ar-H$ (phù hợp với công thức Huckel) .

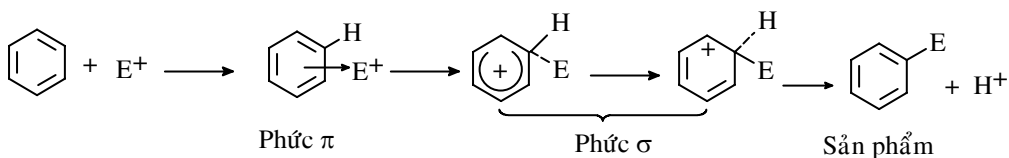


Hình 5.4: Các quá trình của phản ứng thế ái điện tử

Phản ứng thế ái điện tử xảy ra qua nhiều giai đoạn.

- Giai đoạn tương tác giữa E^+ và $Ar-H$ để tạo phức π .
- Giai đoạn chuyển phức π để hình thành phức σ .
- Giai đoạn tạo sản phẩm cuối cùng.

Thực tế trong phản ứng thế ái điện tử thường có vai trò của xúc tác (xem phần hydrocarbon thơm).



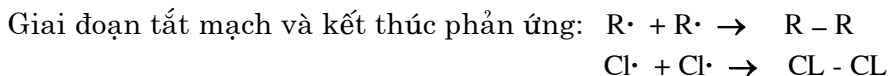
Từ chất phản ứng ban đầu đến sản phẩm cuối đã trải qua sự hình thành các phức hoạt động (trạng thái chuyển tiếp ứng với các cực đại năng lượng trên giản đồ năng lượng (hình 5-4).

2.3.3. Cơ chế phản ứng thế gốc tự do S_R

Phản ứng thế theo cơ chế gốc là phản ứng dây chuyền có ba giai đoạn:

- Giai đoạn khơi mào.
- Giai đoạn phát triển mạch và tạo sản phẩm.
- Giai đoạn tắt mạch và kết thúc phản ứng .

Ví dụ: Phản ứng clor hóa alkan xảy ra như sau .



Giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn phát triển mạch .

Gốc tự do có cấu trúc phẳng, phân tử Cl_2 tấn công từ 2 phía của mặt phẳng (tương tự cơ chế thế $\text{S}_{\text{N}}1$) vì vậy sản phẩm phản ứng dẫn đến sự racemic hóa.

2.4. Cơ chế phản ứng cộng hợp (ký hiệu Ad)

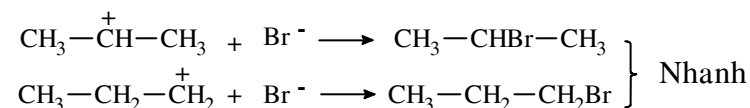
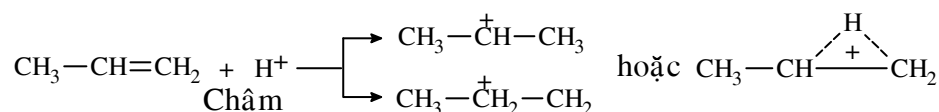
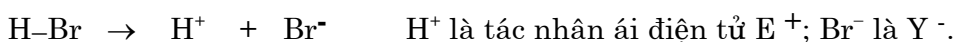
2.4.1. Cơ chế phản ứng cộng hợp ái điện tử Ad_E

Phản ứng cộng hợp xảy ra giữ phân tử $\text{E}-\text{Y}$ và chất phản ứng có liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$ và liên kết ba $\text{C}\equiv\text{C}$ là phản ứng cộng hợp ái điện tử có các giai đoạn:

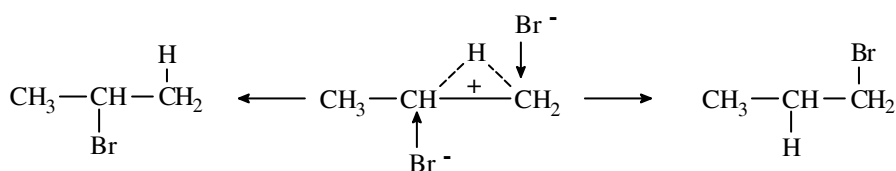
- Giai đoạn tạo tác nhân ái điện tử E^+ và anion Y^- từ phân tử $\text{E}-\text{Y}$
- Tương tác của E^+ với chất phản ứng có nối đôi, ba tạo thành carbocation R^+
- Tương tác giữa carbocation R^+ và Y^- và tạo thành sản phẩm cộng hợp.

Tương tác của E^+ với chất phản ứng có nối đôi, ba tạo thành carbocation R^+ xảy ra chậm nên nó là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng.

Ví dụ: Phản ứng cộng hợp của HBr vào propylen $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ xảy ra như sau:



Carbocation tạo thành là vòng tam giác cấu tạo phẳng. Mật độ điện tích dương trên hai nguyên tử carbon là như nhau. Y^- (Br^-) tấn công về hai phía của mặt phẳng với xác suất như nhau. Vì vậy cùng lúc hai sản phẩm cộng hợp được tạo thành. Giải thích điều đó theo sơ đồ dưới đây:



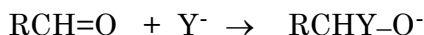
Dung môi và cấu tạo phân tử E -Y có ảnh hưởng quyết định đến sự hình thành tác nhân ái điện tử E⁺.

2.4.2. Cơ chế phản ứng cộng hợp ái nhân

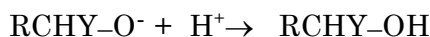
Phản ứng cộng hợp ái nhân thường xảy ra giữa tác nhân ái nhân Y⁻ với các hợp chất có nối đôi C=O, C=N-

Phản ứng có các giai đoạn như sau:

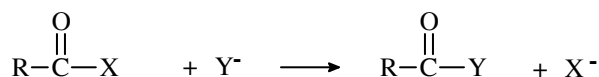
- Sự tương tác giữa tác nhân ái nhân Y⁻ vào trung tâm mang điện tích dương của carbon trong nhóm carbonyl (C=O ↔ ⁺C - O⁻) để tạo thành ion mang điện tích âm trên oxy.



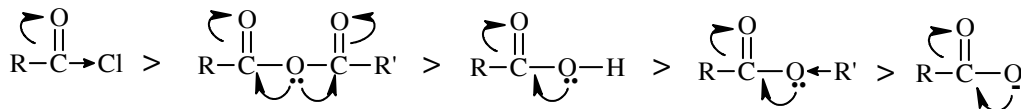
- Ion âm tạo thành sẽ kết hợp ion dương (H⁺) để tạo thành sản phẩm cuối cùng.



Nhiều hợp chất có chứa nhóm chức carbonyl tham gia phản ứng cộng hợp ái nhân và đồng thời kèm theo sự tách loại. Có thể xem loại phản ứng này như là một loại phản ứng thế hoặc “phản ứng cộng và tách”



Điện tích dương trên nguyên tử carbon của C=O càng lớn thì khả năng phản ứng càng cao. Thay X bằng nhóm thế có ảnh hưởng điện tử thì khả năng phản ứng thay đổi.



2.5. Cơ chế phản ứng tách loại (ký hiệu E)

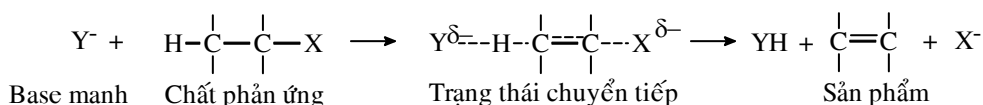
Phản ứng tách loại tạo liên kết đôi xảy ra theo 2 cơ chế: cơ chế **luồng phân tử E₂** và cơ chế **đơn phân tử E₁**.

2.5.1. Cơ chế tách loại E₂

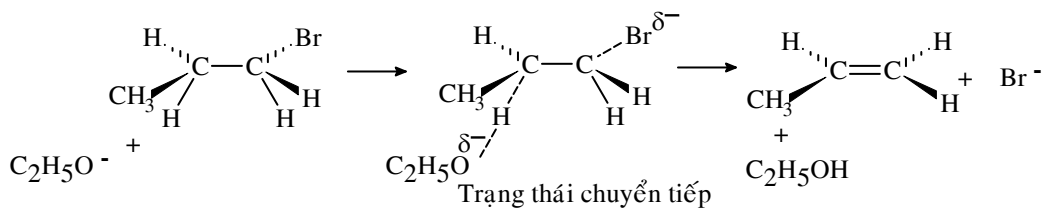
Phản ứng xảy ra theo các giai đoạn.

- Tương tác giữa một base mạnh với chất phản ứng hình thành trạng thái chuyển tiếp.
- Sự tách loại xảy ra và tạo sản phẩm có liên kết đôi.

Tổng quát:

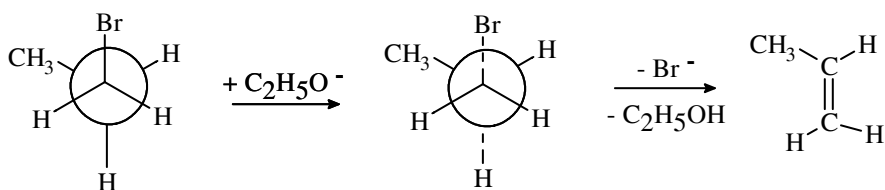


Ví dụ: Phản ứng tách loại HBr từ ethylbromid dưới tác dụng của $C_2H_5O^-$ là một base mạnh để tạo thành ethylen có cơ chế như sau:



Điều kiện về hóa lập thể cho cơ chế E_2 xảy ra khi 4 trung tâm phản ứng ($H - C - C - Br$) ở trên một mặt phẳng. H và Br ở vị trí *trans* với nhau (vị trí *anti*).

Minh họa cơ chế theo cách biểu diễn hình chiếu Newman:

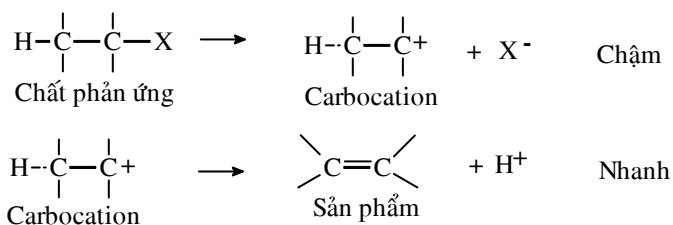


2.5.2. Cơ chế tách loại E_1

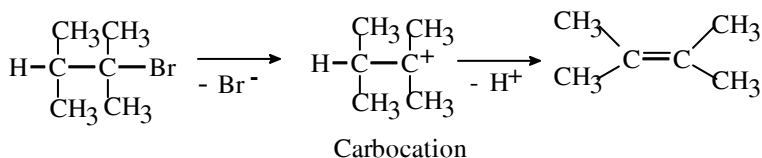
Phản ứng xảy ra theo 2 giai đoạn.

- Chất phản ứng tạo carbocation R^+ là giai đoạn chậm.
- Tách H^+ và tạo nối đôi là giai đoạn nhanh.

Tổng quát:



Ví dụ: Tách HBr khỏi 2-Brom-2,3-dimethylbutan .



Các phản ứng có sự cạnh tranh lẫn nhau. Khi tiến hành phản ứng thế thường kèm theo phản ứng tách loại. Các điều kiện như dung môi, nồng độ, nhiệt độ có ảnh hưởng đáng kể đến cơ chế phản ứng.

Chương 6

CÁC PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC VÀ VẬT LÝ XÁC ĐỊNH CẤU TẠO CHẤT HỮU CƠ

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. *Hiểu và biết cách sử dụng các phương pháp hóa học và vật lý để xác định cấu trúc của phân tử*
2. *Ứng dụng của quang phổ tử ngoại, hồng ngoại và cộng hưởng từ hạt nhân trong việc xác định cấu trúc phân tử.*

NỘI DUNG

Một chất hữu cơ được ứng dụng trong thực tế phải bảo đảm độ tinh khiết, phải thỏa mãn về thành phần các nguyên tố hóa học và công thức cấu tạo. Xác định công thức cấu tạo của một chất hữu cơ tách/chiết được từ nguồn gốc thiên nhiên hay tổng hợp được là công việc rất cần thiết và quan trọng trong hóa hữu cơ. Có thể xác định cấu tạo chất hữu cơ bằng phương pháp hóa học hay vật lý.

1. PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC

Ứng dụng phương pháp hóa học để xác định công thức phân tử và nhóm chức hóa học bằng các phản ứng đặc trưng.

1.1. Định tính và định lượng nguyên tố

Định tính và định lượng các chất hữu cơ là xác định sự hiện diện các nguyên tố và thành phần định lượng của các nguyên tố trong một chất hữu cơ.

1.1.1. Định tính các nguyên tố và nhóm chức

Để xác định sự có mặt các nguyên tố có trong chất hữu cơ, thường tiến hành vô cơ hóa, nghĩa là chuyển các nguyên tố về dạng ion và dùng các phản ứng định tính để xác định các ion đó.

Ví dụ: Vô cơ hóa hợp chất hữu cơ thì carbon sẽ chuyển thành CO_2 hoặc CO_3^{2-} , nguyên tử halogen (X) chuyển thành X^- , nguyên tử N chuyển thành CN^- ... Dùng các phản ứng định tính đặc trưng để xác định các ion CO_3^{2-} , ion X^- , ion CN^- .

Định tính các nhóm chức bằng các phản ứng đặc trưng. Ví dụ: Chức OH alcol tác dụng với natri có hydro thoát ra. Chức aldehyd cho phản ứng tráng gương với thuốc thử Tollens...

Ngày nay có các phương pháp vật lý để xác định các nhóm chức một cách nhanh chóng và chính xác.

1.1.2. Định lượng các nguyên tố

Xác định thành phần phần trăm về khối lượng các nguyên tố trong chất hữu cơ theo 2 phương pháp chủ yếu sau:

- *Phương pháp Dumas*

Định lượng các nguyên tố C, H, N, S và halogen có trong các chất hữu cơ.

Nguyên tắc: Đốt cháy chất hữu cơ bằng một luồng khí oxy. Các nguyên tố chuyển thành CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2 , X_2 . Hấp thu các khí sinh ra vào các chất thích hợp. Xác định khối lượng các khí đó và suy ra thành phần phần trăm các nguyên tố có trong hợp chất hữu cơ. Ngày nay có các máy móc tinh vi để định lượng chính xác các nguyên tố.

- *Phương pháp Kjendall*

Ứng dụng phương pháp Kjendall để định lượng nguyên tố nitơ có trong các chất hữu cơ. Phương pháp này rất phổ biến để xác định nitơ trong các chất amin và acid amin. Nguyên tắc của phương pháp Kjendall là chuyển nitơ về dạng NH_3 hay NH_4^+ sau đó dùng phương pháp chuẩn độ xác định hàm lượng NH_3 hay NH_4^+ và suy ra thành phần phần trăm của nitơ có trong chất hữu cơ.

2. PHƯƠNG PHÁP VẬT LÝ

Ứng dụng các phương pháp vật lý để xác định các tiêu chuẩn về độ tinh khiết và xác định các nhóm chức, các liên kết có trong hợp chất hữu cơ.

2.1. Các tiêu chuẩn vật lý

2.1.1. Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi

- *Nhiệt độ nóng chảy*

Các chất hữu cơ dạng rắn tinh khiết có nhiệt độ nóng chảy xác định. Nhiệt độ nóng chảy của một chất là nhiệt độ mà tương rắn và tương lỏng nóng chảy của chất đó ở trạng thái cân bằng với nhau. Nhiệt độ mà tất cả các tinh thể đều nóng chảy được coi là điểm kết thúc của khoảng nhiệt độ nóng chảy.

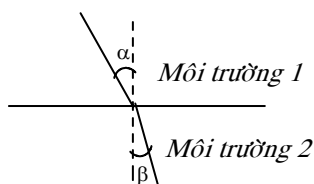
- *Nhiệt độ sôi*

Chất hữu cơ lỏng tinh khiết được đặc trưng bằng nhiệt độ sôi. Nhiệt độ sôi của một chất là nhiệt độ mà tại đó chất lỏng biến thành hơi. Tương lỏng và tương hơi ở trạng thái cân bằng. Nhiệt độ sôi của chất lỏng phụ thuộc vào áp suất. Chất lỏng tinh khiết luôn có nhiệt độ sôi xác định.

Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi là những tiêu chuẩn xác định độ tinh khiết của chất rắn hoặc chất lỏng.

2.1.2. Chỉ số khúc xạ

Chỉ số khúc xạ là một tiêu chuẩn để đánh giá độ tinh khiết của chất lỏng. Theo định luật Snellius, nếu ánh sáng đơn sắc bị khúc xạ tại bề mặt ranh giới giữa hai môi trường ta có:



$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{C_1}{C_2}$$

C_1 và C_2 là tốc độ ánh sáng trong môi trường 1 và 2

Thường người ta lấy không khí làm môi trường so sánh. Chỉ số khúc xạ phụ thuộc vào nồng độ, nhiệt độ và bước sóng của ánh sáng.

2.2. Các phương pháp sắc ký

Sử dụng các phương pháp sắc ký để tách riêng các chất trong hỗn hợp và còn dùng phương pháp sắc ký để xác định độ tinh khiết của một chất.

Sắc ký là một phương pháp vật lý dùng để tách các thành phần ra khỏi hỗn hợp bằng cách phân bố chúng thành 2 pha: một pha có bề mặt rộng gọi là pha cố định và pha kia là một chất lỏng hoặc chất khí gọi là pha di động, di chuyển đi qua pha cố định. Có 2 loại sắc ký: sắc ký lỏng và sắc ký khí.

2.2.1. Sắc ký lỏng

Sắc ký lỏng là phương pháp sắc ký dùng chất lỏng làm pha di động. Trong sắc ký lỏng có các kỹ thuật:

- *Sắc ký giấy*: Pha tĩnh (pha cố định) là giấy.
 - Sắc ký lớp mỏng: Pha tĩnh là một lớp mỏng chất hấp phụ được tráng bằng phẳng và đều đặn trên một tấm kính hoặc kim loại.
 - Sắc ký cột: Pha tĩnh là chất rắn được nhồi thành cột. Trong kỹ thuật sắc ký cột, tùy theo bản chất của chất rắn làm cột còn được chia thành:
 - + Cột cố định: Cột đơn giản với chất hấp phụ thông thường vô cơ hoặc hữu cơ.
 - Cột trao đổi ion: Cột là chất trao đổi ion âm (anion) hoặc dương (cation).
 - + Cột gel hoặc lọc gel (gel filtration) : Pha cố định là một loại gel tổng hợp có lỗ xốp xác định dùng để lọc các chất có kích thước phân tử khác nhau.
- *Sắc ký lỏng cao áp* (high pressure liquid chromatography) còn gọi là sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC (high performance liquid chromatography).

2.2.1. Sắc ký khí

Sắc ký khí là phương pháp sắc ký dùng chất khí làm pha di động. Dựa vào pha cố định, còn chia ra:

- *Sắc ký khí -rắn*: Pha cố định là chất rắn.
- *Sắc ký khí -lỏng*: Pha cố định là chất lỏng.

2.3. Các phương pháp phổ

Khi một chất hữu cơ hấp thụ năng lượng bức xạ điện từ thì phân tử có thể trải qua nhiều dạng kích thích. Các kích thích có thể là kích thích chuyển dịch điện tử, kích thích quay, kích thích làm thay đổi spin hạt nhân nguyên tử, kích thích làm biến dạng liên kết, nếu năng lượng cao có thể gây ion hóa phân tử.

Bảng 6.1: Vùng bức xạ điện từ

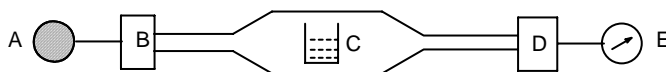
Vùng phổ điện từ	Độ dài sóng	Năng lượng kích thích	Dạng kích thích
Bức xạ gama, tia X Và tia vũ trụ	< 100 nm	> 286 Kcal	
- Tia tử ngoại Xa (vùng chân không) Gần (vùng thạch anh)	100-200 nm 200-300 nm	286 - 143 Kcal 143 - 82 Kcal	Điện tử Điện tử
- Khả kiến	350-800nm	82 - 86 Kcal	Điện tử
- Hồng ngoại Hồng ngoại gần Hồng ngoại Hồng ngoại xa	0,8-2,0 μm 2-16,0 μm 16,0-300 μm	36 - 14,3 Kcal 14,3 - 1,8 Kcal 1,8 - 0,1 Kcal	Biến dạng liên kết -nt- -nt-
- Vi sóng	cm	10^{-4} Kcal	Quay
- Tần số radio	mét	10^{-6} Kcal	Thay đổi spin hạt nhân

Mỗi dạng kích thích đều cần đến một năng lượng nhất định và sự hấp thụ tương ứng với mỗi mức năng lượng sẽ xảy ra ở mỗi vùng khác nhau trên phổ điện từ.

Bảng 6-1 liệt kê vùng phổ electron, độ dài sóng, năng lượng kích thích và dạng kích thích khi chiếu bức xạ vào chất hữu cơ.

Nếu chúng ta vẽ đồ thị phụ thuộc của năng lượng bức xạ được truyền qua với tần số (ν), số sóng ($\bar{\nu}$), bước sóng (λ), chúng ta nhận được một phổ hấp thụ. Các phân tử hữu cơ có cấu tạo khác nhau thì có phổ hấp thụ khác nhau. Vì vậy quang phổ hấp thụ là phương pháp xác định cấu trúc phân tử rất chính xác và hiệu quả.

Ghi những phổ hấp thụ được tiến hành bằng những thiết bị (máy quang phổ) gồm có những bộ phận chủ yếu là nguồn bức xạ A, một cuvet đo B để đựng chất khảo sát, một máy đơn sắc C (cách tử hay lăng kính) và một thiết bị phát hiện bức xạ D với máy ghi các tín hiệu đã được phóng đại E.



Hình 6.1: Sơ đồ một quang phổ kế

Tùy thuộc vào vị trí tần số hấp thụ trong dải tần số của bức xạ điện từ mà ta gọi chúng là quang phổ Rơnghen, quang phổ electron, quang phổ hồng ngoại hay quang phổ vi sóng. Ngày nay quang phổ tử ngoại (UV), quang phổ hồng ngoại (IR), quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) và khối phổ là những phương tiện quan trọng và chính xác để xác định cấu tạo các chất hữu cơ.

2.3.1. Quang phổ tử ngoại (UV)

Sự hấp thụ trong vùng tử ngoại và khả kiến phụ thuộc vào cấu trúc điện tử của phân tử. Sự hấp thụ ấy gây ra sự chuyển dịch các điện tử từ orbital cơ bản lên orbital có năng lượng cao hơn ở trạng thái kích thích.

Phổ tử ngoại chỉ áp dụng để xác định cấu trúc của phân tử có hệ thống liên kết π - π và p - π . Trên phổ tử ngoại các vị trí băng (hay còn gọi là dải) hấp thụ được đo bằng độ dài sóng λ (lam- da).

Đơn vị độ dài sóng trong vùng tử ngoại thường được biểu thị bằng nanomet ($1\text{nm} = 10^{-7}\text{cm}$). Cường độ hấp thụ được biểu thị bằng độ hấp thụ phân tử ϵ_{max} hoặc $\log \epsilon_{\text{max}}$. Sự hấp thụ có nhiều ứng dụng trong quang phổ tử ngoại là trong vùng từ 200 - 380 nm, gọi là vùng tử ngoại gần.

Năng lượng của một phân tử là tổng các năng lượng electron, năng lượng dao động và năng lượng quay của chúng. Độ lớn các năng lượng này giảm theo thứ tự:

Năng lượng điện tử > Năng lượng dao động > Năng lượng quay

Năng lượng hấp thụ trong vùng tử ngoại gây ra sự biến đổi năng lượng electron, do sự chuyển dịch điện tử hóa trị trong phân tử từ orbital trong trạng thái cơ bản (thường là orbital p không liên kết hoặc orbital π liên kết) lên orbital có năng lượng cao hơn (orbital phản liên kết π^* hoặc σ^*).

Bảng 6.2: Trình bày cấu trúc điện tử và sự chuyển dịch của chúng trong một số hợp chất hữu cơ.

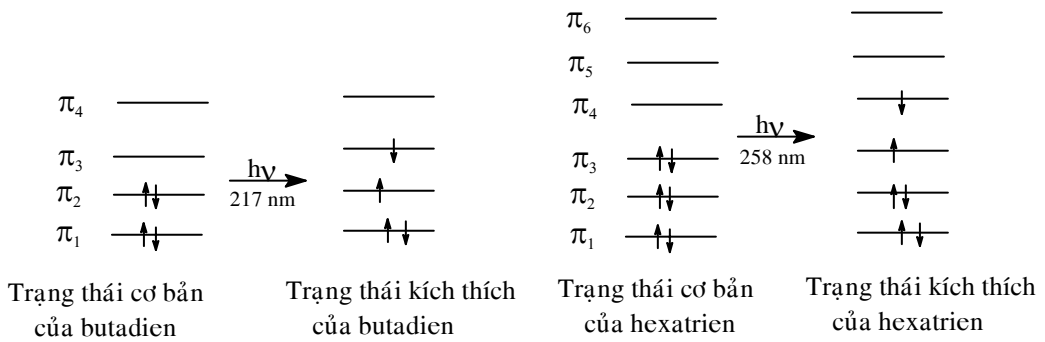
Cấu trúc electron	Hợp chất	Chuyển dịch electron	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}	Băng hấp thụ
σ	Etan	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	-	-
n	H_2O Methanol	$n \rightarrow \sigma^*$	167	7.000	-
		$n \rightarrow \sigma^*$	183	500	-
π	Ethylen Acetylen	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	10.000	-
		$\pi \rightarrow \pi^*$	173	6.000	-
π và n	Aceton	$\pi \rightarrow \pi^*$	150	-	-
		$n \rightarrow \sigma^*$	188	1.860	-
		$n \rightarrow \pi^*$	279	15	R
π - π	1,3-Butadien	$\pi \rightarrow \pi^*$	217	21.000	K
π và n	Acrolein	$\pi \rightarrow \pi^*$	210	11.500	K
π thơm	Benzen	$\pi \rightarrow \pi^*$ thơm	180	60.000	E_1
		$\pi \rightarrow \pi^*$ thơm	200	8.000	E_2
		$\pi \rightarrow \pi^*$ thơm	255	215	B
π - σ	Toluen	$\pi \rightarrow \pi^*$ thơm	208	2.460	E_2
		$\pi \rightarrow \pi^*$ thơm	262	174	B
π -n thơm	Phenol	$\pi \rightarrow \pi^*$ thơm	210	6.200	E_2
		$\pi \rightarrow \pi^*$ thơm	270	1.450	B

Một số thuật ngữ thường dùng trong quang phổ tử ngoại:

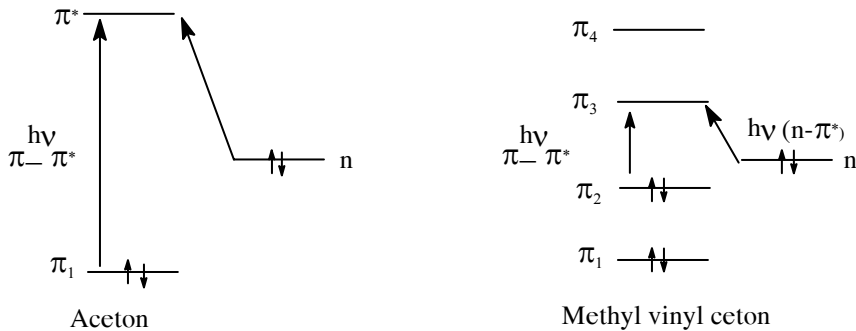
- **Nhóm mang màu (Chromophore):** là những nhóm không no gây ra hấp thụ điện tử. Các nhóm mang màu có: C=C, C=O, NO₂.
- **Nhóm tăng màu (Auxochrome):** là những nhóm chức no hoặc có điện tử p không liên kết. Các nhóm chức này có tác dụng kéo dài hệ thống liên hợp. Khi gắn các nhóm này với nhóm mang màu thì ảnh hưởng đến độ dài sóng hấp thụ và cường độ hấp thụ.

Các nhóm tăng màu thường gặp: -OH, -NH₂, -Cl

- **Hypochromic (Hypochromic):** là sự tăng cường độ hấp thụ.
 - **Hypochromic (Hypochromic):** là sự giảm cường độ hấp thụ.
 - **Chuyển vị hướng hồng hay chuyển vị bathochromic (Bathochromic shift):** là sự chuyển dịch băng hấp thụ sang bước sóng dài hơn do có các nhóm thế hoặc ảnh hưởng của dung môi.
 - **Chuyển vị hướng lam hay chuyển vị hypsochromic (Hypsochromic shift):** là sự chuyển dịch băng hấp thụ sang bước sóng ngắn hơn do các nhóm thế hoặc dung môi. Có thể trình bày sự chuyển dịch điện tử trong một số hợp chất như sau:
- + Sự chuyển dịch điện tử của phân tử butadien và hexatrien được mô tả theo mô hình dưới đây:



+ Sự chuyển dịch điện tử của phân tử acetone và methylvinylceton:



- Hấp thụ đặc trưng của một số nhóm chức hữu cơ.
- + Các hợp chất no chỉ có liên kết σ hoặc electron không liên kết (n hoặc p) không cho các băng hấp thụ trong vùng tử ngoại gần. Vì vậy alcol thường được dùng làm dung môi trong việc đo quang phổ tử ngoại.
- + Các hợp chất hữu cơ chứa nhóm chức có liên kết π (C=C, C=N-, C=O, N=O, S=O) thường có các băng hấp thụ đặc trưng trên phổ tử ngoại. Các nhóm chức này gọi là nhóm mang màu.

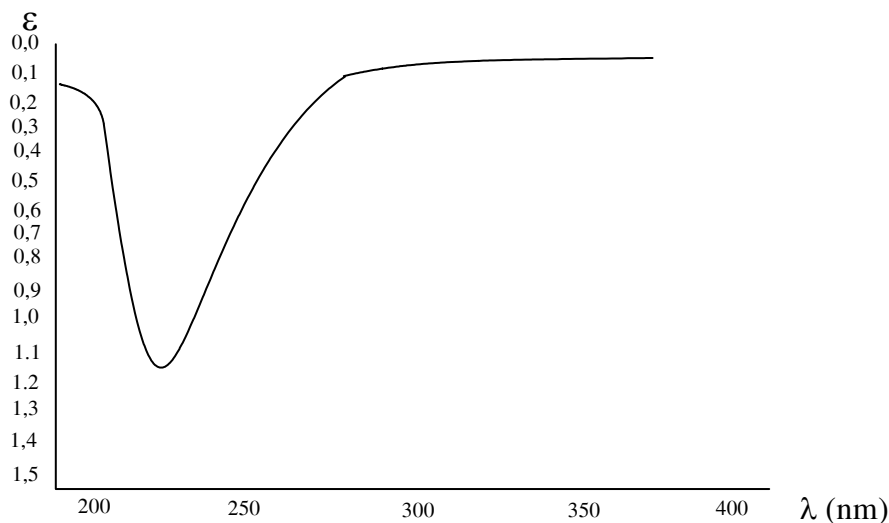
Bảng 6.3: Độ dài sóng và chuyển dịch điện tử các nhóm mang màu

Nhóm mang màu	Cấu tạo	Ví dụ	λ max (nm)	ϵ max	Chuyển dịch electron
Ethylenic	RCH=CHR	CH ₂ =CH ₂	165	15.00	$\pi - \pi^*$
			193	10.00	$\pi - \pi^*$
Acetylenic	RC \equiv CR	CH \equiv CH	173	6.000	$\pi - \pi^*$
Carbonyl	RR ₁ C=O	CH ₃ COCH ₃	188	900	$\pi - \pi^*$
	RCH=O	CH ₃ CHO	279	15	$n - \pi^*$
			290	16	$n - \pi^*$
Carboxyl	RCOOH	CH ₃ COOH	204	60	$n - \pi^*$
Amid	RCONH ₂	CH ₃ CONH ₂	208	-	$n - \pi^*$
Azometin	C=N-	(CH ₃) ₂ C=N-OH	190	5.000	$\pi - \pi^*$
Nitril	-C \equiv N	CH ₃ C \equiv N	160	-	$\pi - \pi^*$
Azo	-N=N-	CH ₂ -N=N	347	4.500	$n - \pi^*$
Nitroso	-N=O	C ₄ H ₉ -N=O	300	100	
Nitrat	-ONO ₂	C ₂ H ₅ ONO ₂	270	12	$n - \pi^*$
Nitrit	-ONO	C ₅ H ₁₁ NO	218	1.120	$\pi - \pi^*$
Nitro	-NO ₂	CH ₃ NO ₂	271	18.60	$n - \pi^*$
Sulfon	-SO ₂ -	(CH ₃) ₂ SO ₂	180	-	

- + Nếu trong phân tử có nhóm tăng màu hoặc có hệ thống liên hợp thì bước sóng λ sẽ tăng lên. Ví dụ:

Bảng 6.4: Ảnh hưởng các nhóm tăng màu đến bước sóng

Hợp chất	λ_1	λ_2	λ_3
CH ₃ COOH	204	-	-
CH ₃ (CH=CH) ₂ COOH	254	-	-
C ₆ H ₆	204	256	-
C ₆ H ₅ Cl	210	265	-
C ₆ H ₅ OH	210	270	-
C ₆ H ₅ NO ₂	252	280	330

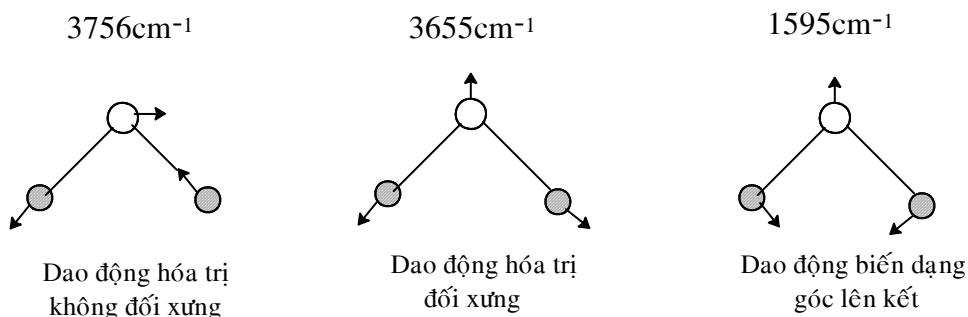


Hình 6.2: Phổ tử ngoại của ceton oxyd mesityl $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$

2.3.2. Quang phổ hồng ngoại (IR)

Các chất hữu cơ hấp thụ bức xạ hồng ngoại ở những tần số trong vùng từ $10.000 - 100\text{cm}^{-1}$ ($1-100\mu\text{m}$) và biến thành năng lượng dao động của phân tử. Trong những dao động của phân tử, các nguyên tử có thể chuyển động theo chiều của liên kết gọi là dao động hóa trị hoặc chuyển động của nguyên tử làm biến dạng (quay) liên kết gọi là dao động biến dạng. Năng lượng dao động biến dạng thấp hơn năng lượng dao động hóa trị.

Phân tử H_2O có các dao động như sau:



Hình 6.3: Các dao động của phân tử nước

Tần số hay độ dài sóng hấp thụ của mỗi chất phụ thuộc vào khối lượng tương đối của các nguyên tử, vào hằng số lực liên kết, vào cấu trúc hình học của phân tử.

$$v_{\text{dd}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

ν là tần số dao động của liên kết.

μ là khối lượng rút gọn

m_1 và m_2 là khối lượng của 2 nguyên tử liên kết với nhau

K là hằng số lực liên kết.

Vị trí dải hấp thụ được đo bằng độ dài sóng λ hoặc bằng số sóng $\bar{\nu}$.

Đơn vị độ dài sóng λ sử dụng trong vùng hồng ngoại là micromet - μm ($\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$). Đơn vị số sóng được dùng là cm^{-1} .

$$\text{cm}^{-1} = \frac{1}{\mu\text{m}} 10^4$$

Cường độ hấp thụ được biểu thị bằng độ truyền ánh sáng (Transmittance) viết tắt là T, hoặc bằng độ hấp thụ (Absorbance) viết tắt là A.

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$

Xuất hiện một số dải hấp thụ nhất định trong phổ hồng ngoại là đặc trưng sự có mặt của một số nhóm chức xác định trong phân tử. Vì vậy phổ hồng ngoại có ý nghĩa để phân tích cấu trúc phân tử các chất hữu cơ. Các chất hữu cơ thường hấp thụ trong vùng hồng ngoại từ $4.000 - 400\text{cm}^{-1}$ ($2,5-25\mu\text{m}$).

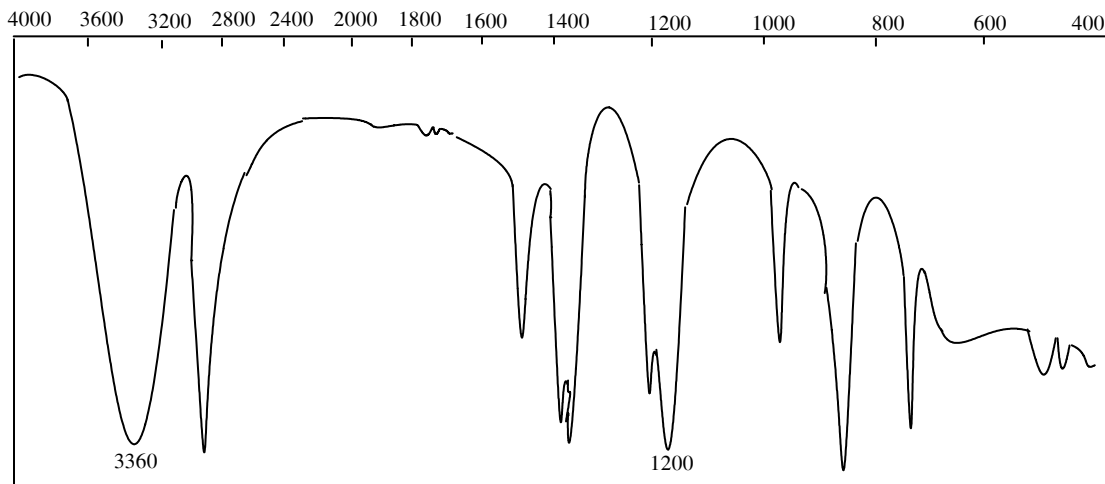
Bảng 6.5: Tần số đặc trưng các chức hữu cơ

Hợp chất	Tần số cm^{-1}	Cường độ	Dao động liên kết
Alkan	2850-3000	s	C-H dao động hoá trị
	1450-1470	s	
	1370-1380	s	CH_2 và CH_3 biến dạng
	720 - 725	m	
Alken $\text{RCH}=\text{CH}_2$	3080-3140	m	=C-H
	1800-1860	m	
	1645	m	
	990	s	C=C
	910	s	C-H
	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	3080-3140	m
1750-1800		m	
1650		m	C=C
890		f	C-H
Alkyn $\text{RC}\equiv\text{CH}$	3300	f	$\equiv\text{C-H}$
	2100-2140	m	$\text{C}\equiv\text{C}$
	600-700	f	$\equiv\text{C-H}$
$\text{RC}\equiv\text{CR}$	2190-2260	tf	$\text{C}\equiv\text{C}$

Bảng 6.5 (tiếp)

Hợp chất	Tần số cm^{-1}	Cường độ	Dao động liên kết
Alkyl halogenid			
R-F	1000-1350	tf	C-F
R-Cl	700-850	f	C-Cl
R-Br	500-600	f	C-Br
R-I	200-500	f	C-I
Alcol			
RCH ₂ OH	3600	v	O-H
	3400	f	O-H
	1050	f	C-O
R ₂ CHOH	3600	v	O-H
	3400	f	O-H
	1150	f	C-O
R ₃ COH	3600	v	O-H
	3400	f	O-H
	1200	f	C-O
Ether	1070-1150	f	C-O
Acid R-COOH	2500-3300	v	O-H
	1760	f	C=O
Aldehyd R - CHO	1725	f	C=O
	2720, 2820	m	C-H

Hình 6.4 là phổ hồng ngoại IR của phân tử 2-methylpropanol



Hình 6.4: Phổ hồng ngoại (IR) của phân tử 2-methylpropanol.

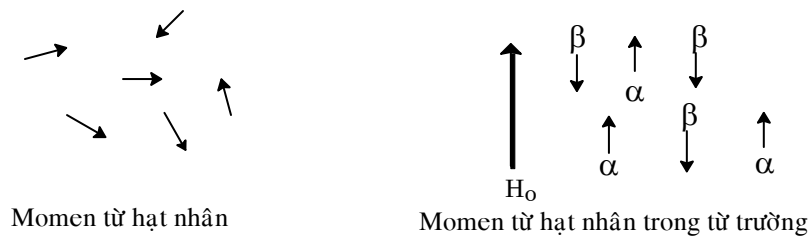
2.3.3. Quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân (RMN)

Các hạt nhân nguyên tử có proton và nơtron. Những hạt nhân có số lẻ proton hoặc số lẻ nơtron đều có momen từ μ .

Bảng 6.6: Từ tính của một vài hạt nhân nguyên tử

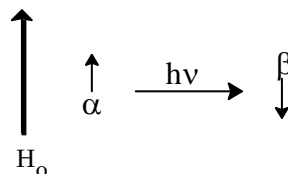
Hạt nhân	Số proton	Số neutron	Spin	Momen từ
^1H	1	0	1/2	2,79267
^{12}C	6	6	0	0,00
^{13}C	6	7	1/2	0,70216
^{14}N	7	7	1	0,40357
^{16}O	8	8	0	0,00
^{19}F	9	10	1/2	2,6275
^{31}P	15	16	1/2	1,1306
^{32}S	16	16	0	0,00

Nếu một hạt nhân như vậy nằm trong một từ trường ứng dụng H_0 (từ trường tĩnh, từ trường cố định, từ trường bên ngoài) thì momen từ μ của hạt nhân có hai khả năng định hướng khác nhau. Khả năng định hướng của μ phụ thuộc vào số lượng tử spin của hạt nhân. Định hướng thứ nhất song song với hướng của từ trường ứng dụng H_0 ký hiệu là spin α . Định hướng thứ hai đối song với từ trường ứng dụng ký hiệu spin β .



Hình 6.5: Sự định hướng của momen từ hạt nhân

Spin ở trạng thái định hướng song song - spin α có mức năng lượng thấp. Nếu tác dụng một tần số bức xạ thích hợp lên phân tử hữu cơ đang đặt trong từ trường H_0 , proton có spin α hấp thụ năng lượng, bị kích thích và chuyển dịch lên mức năng lượng cao hơn làm thay đổi định hướng thành spin β . Hiện tượng đó gọi là sự cộng hưởng từ hạt nhân. Ghi lại những tín hiệu cộng hưởng, thu được phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR).

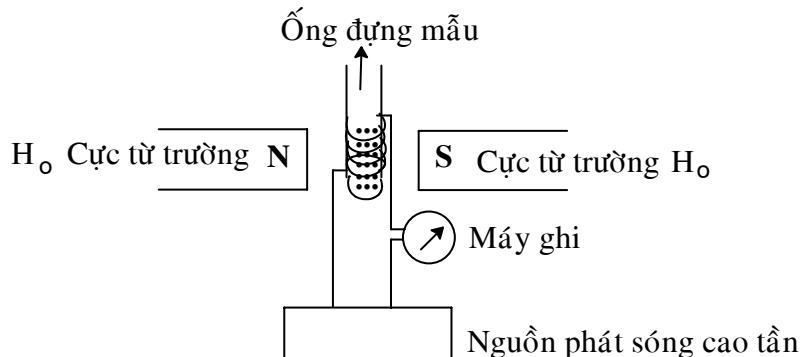


Hình 6.6: Sự thay đổi định hướng spin do hấp thụ năng lượng

Để đo trường hợp cộng hưởng, người ta đưa mẫu hợp chất khảo sát (chất lỏng hay rắn) vào từ trường không đổi H_0 (trường ứng dụng). Hợp chất được bao quanh bởi một bobin cảm ứng tạo ra một trường xoay chiều cao tần có tần số ν .

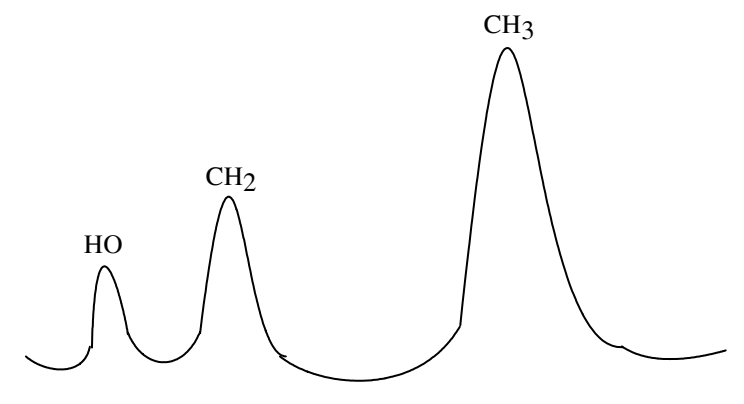
Cường độ H_0 của trường được thay đổi cho đến khi thu được trường hợp cộng hưởng. Mẫu tiếp nhận năng lượng của trường xoay chiều và nhận biết bởi sự biến thiên của nguồn phát sóng cao tần. Sự biến thiên dòng điện được đo và ghi lại bởi máy ghi.

Sơ đồ máy cộng hưởng từ hạt nhân được trình bày trên hình 6-7



Hình 6.7: Sơ đồ máy cộng hưởng từ hạt nhân

Hình 6.8 là phổ cộng hưởng từ hạt nhân của ethanol với độ phân giải thấp



Hình 6.8: Phổ RMN của ethanol với độ phân giải thấp.

• **Các thông số phân tích phổ RMN:**

– *Hằng số chắn và độ chuyển dịch hóa học*

Nếu hạt nhân bị che chắn bởi một vỏ điện tử thì vỏ điện tử làm yếu từ trường chung quanh hạt nhân. Ta có biểu thức:

$$H_{\text{hiệu dụng}} = H_0 - \sigma H_0$$

σ là hằng số che từ (hằng số chắn)

Tín hiệu cộng hưởng chỉ xuất hiện ở một cường độ từ trường bên ngoài H_0 lớn hơn so với một hạt nhân không bị che chắn. Hiệu ứng này được gọi là chuyển dịch hóa học (Chemical shift), bởi vì nó phụ thuộc vào thuộc tính điện tử bao quanh hạt nhân (cấu trúc hóa học). Độ chuyển dịch hóa học ký hiệu là δ .

Để xác định vị trí của mỗi dạng proton trên phổ NMR người ta dùng một chất làm chuẩn. Chất chuẩn thường dùng là TMS (tetramethyl silan $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$). Mức độ chênh lệch về vị trí hấp thụ giữa proton chất thử và proton chất chuẩn là độ chuyển dịch hóa học của chất thử. Đơn vị dùng để biểu thị độ chuyển dịch hóa học là δ (delta) hoặc ppm (phần triệu).

Nếu pic của TMS tại vị trí hấp thụ 60 Hz (ν 60) trong tần số bức xạ điện từ 60MHz thì δ sẽ là 1, 00 hoặc 1, 00 ppm.

$$\delta \text{ (hoặc ppm)} = \frac{60}{60.10^6} \cdot 10^6 = 1,00$$

Trong hệ thống đơn vị δ (hoặc ppm) người ta qui ước vị trí hấp thụ của TMS là 0 Hz ($\delta = 0$ ppm). Độ chuyển dịch hóa học của proton chất thử sẽ được so sánh với trị số này.

Còn có hệ thống đơn vị khác gọi là τ (tao) cũng được sử dụng để đo độ chuyển dịch hóa học. Theo hệ thống đơn vị này thì trị số hấp thụ của TMS là 10.

$$\tau = 10,00 - \delta$$

Phổ NMR của ethanol (hình 6-8) có 3 tín hiệu cộng hưởng tương đương với nhân hydro của nhóm OH, CH_2 và nhóm CH_3 , vì proton của các nhóm trên có miền phụ cận khác nhau về mặt hóa học. Các proton của nhóm methyl bị che chắn mạnh nhất, proton của nhóm OH bị che chắn yếu nhất.

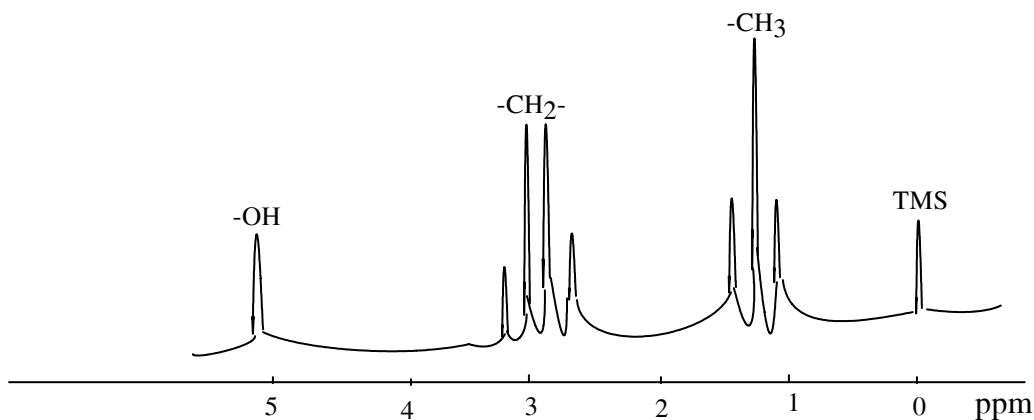
– *Sự tương tác spin - spin và hằng số tương tác spin -spin J*

Không phải lúc nào mỗi dạng proton đương lượng cũng cho một đỉnh riêng biệt. Nhiều trường hợp, một dạng proton lại thể hiện sự hấp thụ của nó bằng một vạch hấp thụ nhiều đỉnh. Có hiện tượng đó là do các proton đứng cạnh nhau tương tác spin - spin với nhau.

Hiện tượng tương tác spin -spin xảy ra là vì các điện tử liên kết có xu hướng ghép đôi spin của nó với spin của proton gần nhất bên cạnh. Spin ghép đôi này lại ảnh hưởng đến proton bên cạnh tiếp theo và gây nên các từ trường của các hạt nhân bên cạnh. Từ trường này tác động lên proton và xuất hiện sự cộng hưởng đồng thời cho các tín hiệu. Các tín hiệu này chính là các đỉnh đôi (doublet), đỉnh ba (triplet), đỉnh tư (quartet)..., đỉnh đa (multiplet) trên phổ NMR. Khoảng cách giữa 2 đỉnh tách ra được đo bằng Hz gọi là hằng số tương tác spin -spin kí hiệu **J** (còn gọi là hằng số ghép spin).

Căn cứ vào các giá trị δ và **J** thu được trên phổ NMR người ta biện luận và tìm công thức cấu tạo phù hợp của chất hữu cơ.

Ví dụ: Đo ethanol trên máy có độ phân giải cao, phổ NMR của ethanol có các đỉnh 3, đỉnh 4., (hình 6-9).

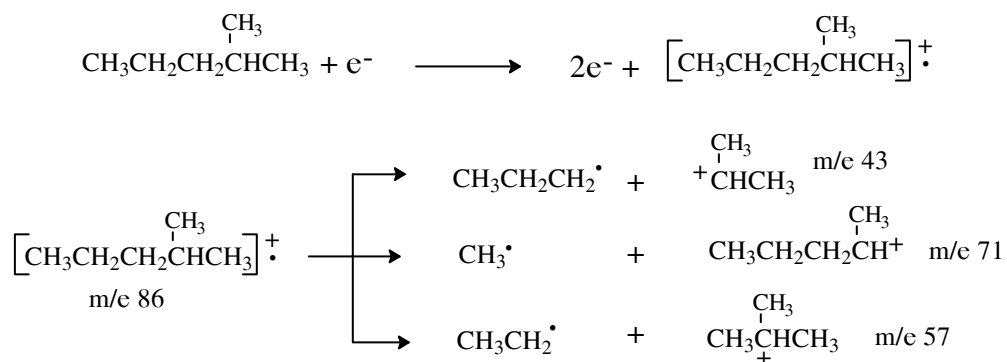


Hình 6.9: Phổ RMN của C₂H₅OH với độ phân giải cao

2.3.4. Phổ khối (MS)

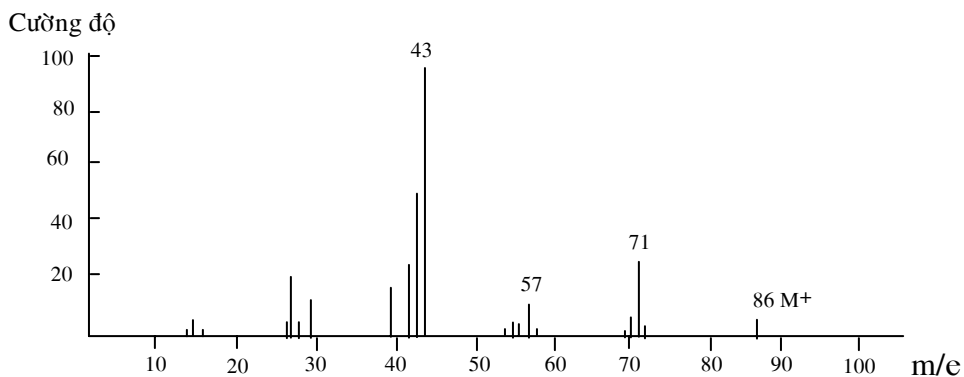
Phổ khối là phương pháp phân tích sử dụng một chùm điện tử có năng lượng cao (70 von electron) bắn vào chất cần xác định cấu trúc, phá chúng thành từng mảnh (fragmentation) ion mang điện tích dương. Máy phát hiện các ion này và ghi thành pic với cường độ khác nhau tương ứng với khối lượng của chúng. Đó là khối phổ.

Ví dụ: Các mảnh ion tạo thành khi bắn chùm điện tử vào phân tử 2-methylpentan. Trước tiên phân tử mất một điện tử và bị ion hóa. Phân tử ion này bị phân chia thành các mảnh mang điện tích dương có khối lượng tương ứng:



Các tín hiệu về khối lượng và cường độ của các mảnh được ghi lại trên phổ khối. Hình 6-10 là khối phổ của phân tử 2-methylpentan.

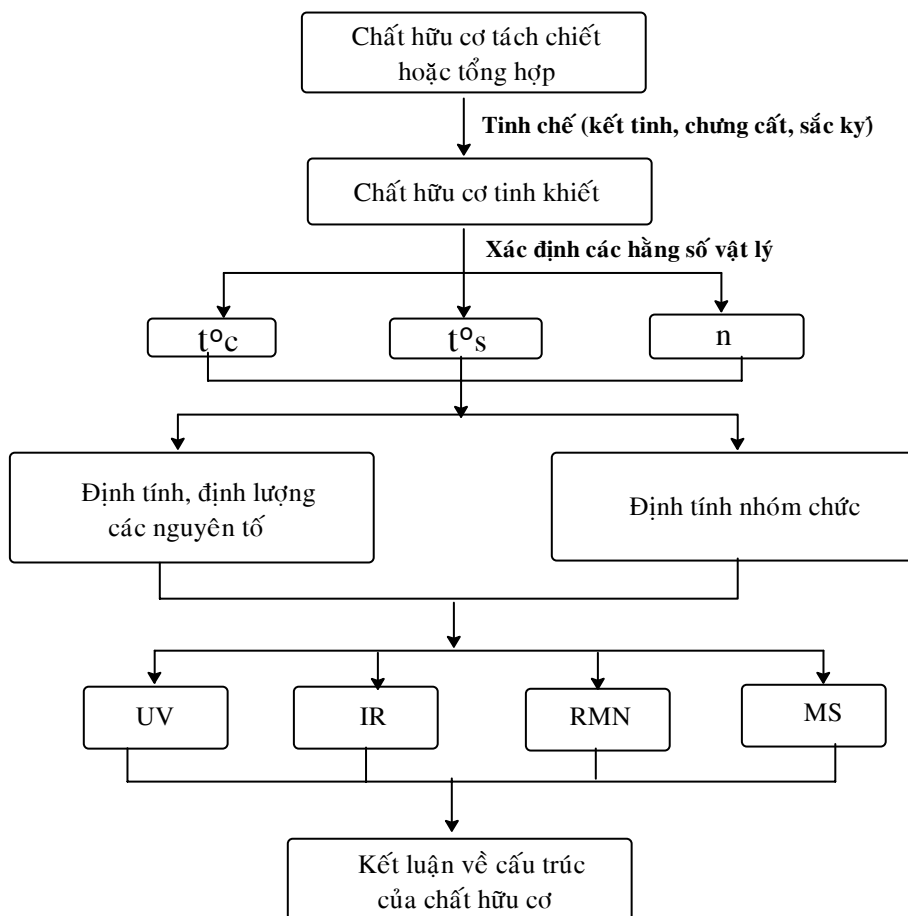
Ngày nay các máy quang phổ có thêm các bộ phận máy tính, cho nên các quá trình tính toán và vẽ phổ đều được tự động và kết quả phân tích ngày càng được hoàn thiện hơn.



Hình 6.10: Phổ khối của 2-methylpentan

Trên đây chỉ trình bày khái quát các phương pháp hóa học và phương pháp vật lý để xác định cấu trúc chất hữu cơ. Có nhiều tài liệu chuyên sâu về lĩnh vực này. Có thể tóm tắt các giai đoạn xác định cấu tạo chất hữu cơ theo sơ đồ sau:

Sơ đồ các giai đoạn xác định cấu tạo chất hữu cơ



Chương 7

ALKAN - HYDROCARBON NO



MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Đọc được tên các alkan thông dụng
2. Nêu được hóa tính của alkan và ứng dụng của chúng trong cuộc sống.

NỘI DUNG

1. NGUỒN GỐC THIÊN NHIÊN - CẤU TẠO, ĐỒNG PHÂN, CẤU DẠNG

1.1. Nguồn gốc thiên nhiên

Alkan là nguyên liệu tự nhiên có từ dầu mỏ, khí thiên nhiên.

Khí thiên nhiên chứa các khí với thành phần không cố định, thường chứa 75% metan, 15% etan, 5% propan, phần còn lại là các alkan cao hơn và nhiều chất khác. Khí thiên nhiên được dùng làm nhiên liệu và trong quá trình kỹ nghệ.

Nguồn alkan chủ yếu là dầu mỏ, thường thu được các chất sau:

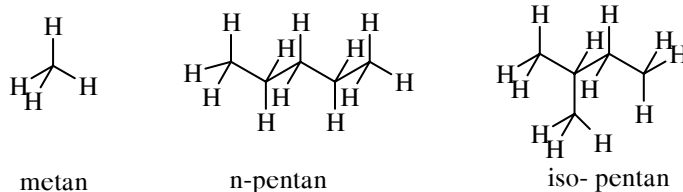
Bảng 7.1: Các alkan trong dầu mỏ

Các chất	Thành phần	t° sôi
Khí	$C_1 - C_4$	< 20
Ether dầu hỏa	$C_5 - C_6$	20-60
Xăng	$C_6 - C_8$	60-200
Ligroin	C_7	60-90
Gazolin	$C_6 - C_{12}$	85-200
Kerolin	$C_{12} - C_{15}$	200-300
Dầu mazut	$C_{16} - C_{23}$	200-400
Dầu bôi trơn	$C_{18} - C_{22}$	300

Atphan dùng phương pháp hydro hóa than nâu bằng cách nghiền nhỏ than với dầu nặng có xúc tác sắt và H_2 ở nhiệt độ $450^\circ C$, áp suất 200-300 atm, thu được sản phẩm thô, sau khi chưng cất thu được khí, xăng và sản phẩm dầu nặng.

1.2. Cấu tạo

Alkan là hydrocarbon no (hydrocarbon bão hòa, parafin) có công thức chung $C_n H_{2n+2}$. Chất đơn giản nhất là metan CH_4 . Cấu tạo mạch thẳng hay phân nhánh.



1.3. Đồng phân

Alkan có đồng phân mạch thẳng và phân nhánh. Số đồng phân tăng khi số carbon tăng.

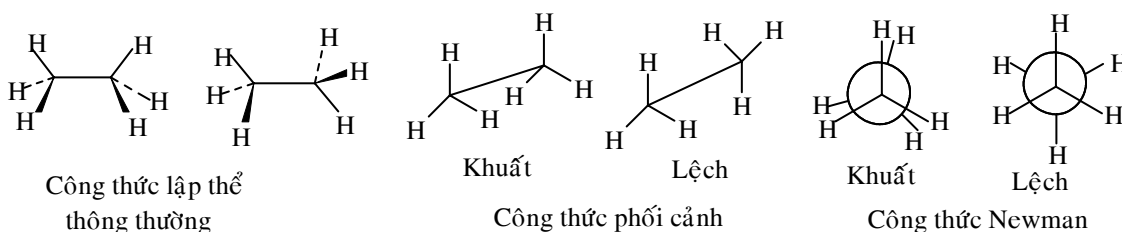
Bảng 7.2: Số đồng phân của một số alkan

Số carbon	Tên chất	Số đồng phân	Số carbon	Tên chất	Số đồng phân
1	Metan	1	7	Heptan	9
2	Etan	1	8	Octan	18
3	Propan	1	9	Nonan	35
4	Butan	2	10	Decan	75
5	Pentan	3	20	Eicozan	366319
6	Hexan	5	30	Tricozan	4,11.10 ⁹

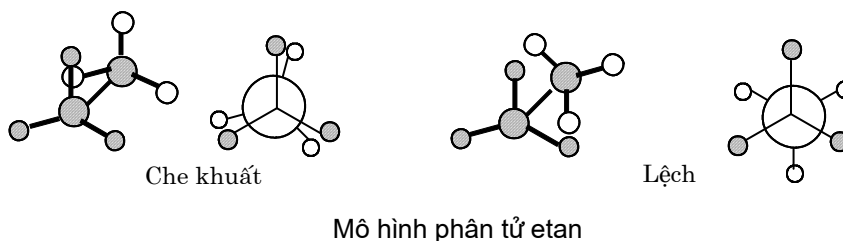
1.4. Cấu dạng

Do tính chất đối xứng trục của liên kết σ , hai nguyên tử carbon liên kết với nhau có thể quay tự do quanh trục liên kết. Sự quay tự do đó kèm theo sự tiêu hao năng lượng. Chính vì có sự quay tự do quanh trục liên kết C – C nên các alkan có các đồng phân cấu dạng (đồng phân hình thể - conformer).

Etan tồn tại dưới nhiều cấu dạng khác nhau. Hai dạng cấu dạng thông thường nhất là dạng che khuất (ít bền) và dạng lệch (bền), hình 7-1

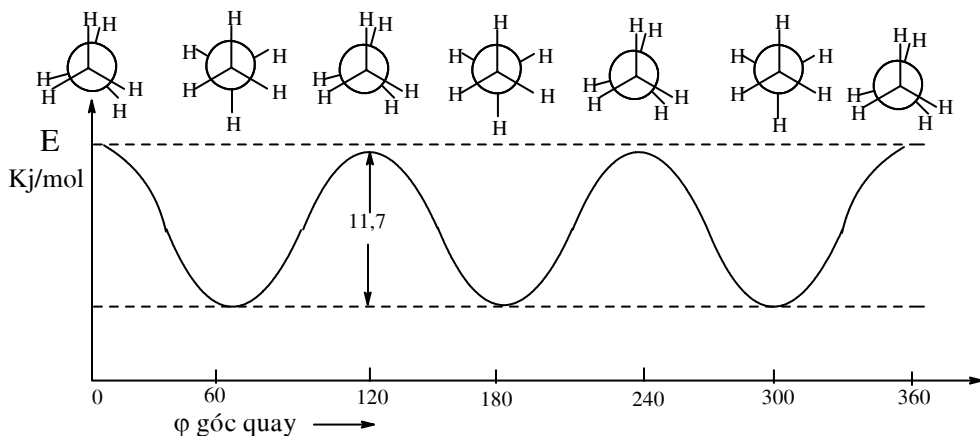


Hình 7.1: Cách biểu diễn các cấu dạng của etan

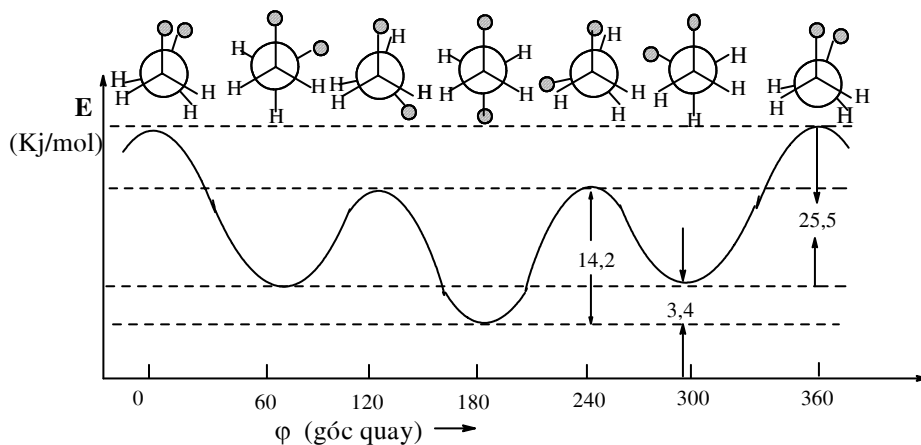


Khi góc nhị diện bằng 0° ; 120° ; 240° ; 360° có các dạng che khuất.

Khi góc nhị diện bằng 60° ; 180° ; 300° có các dạng lệch.



Hình 7.2: Biểu đồ phụ thuộc năng lượng và góc quay của các cấu dạng của etan



Hình 7.3: Biểu đồ phụ thuộc năng lượng và góc quay các cấu dạng của n-butan

CH_3 ký hiệu là \odot

Dạng che khuất có năng lượng cao hơn dạng lệch.

Sự phụ thuộc năng lượng được biểu diễn trên hình 7-2. Etan có một cực đại và một cực tiểu năng lượng. Sự chênh lệch đó có giá trị $11,7 \text{ kJ/mol}$

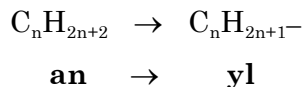
Phân tử butan tồn tại nhiều cấu dạng và biểu đồ năng lượng cũng phức tạp hơn.

Biểu đồ năng lượng của phân tử butan $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ trình bày trên hình 7-3

2. DANH PHÁP

Các hydrocarbon no đều có tiếp vĩ ngữ là “ α an”

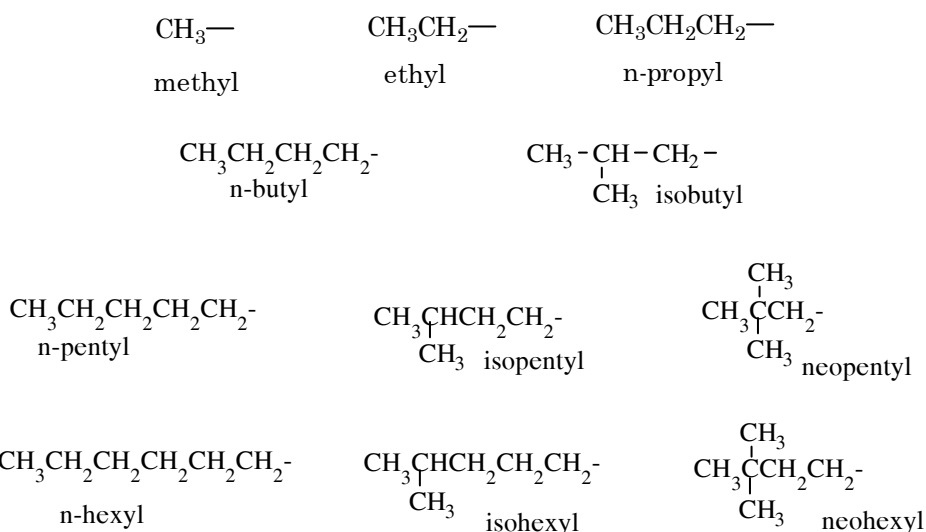
2.1. Tên gọi các gốc hydrocarbon thường gặp



Nguyên tắc:

Thay vĩ ngữ "an" trong tên gọi của hydrocarbon no bằng tiếp vĩ ngữ "yl"

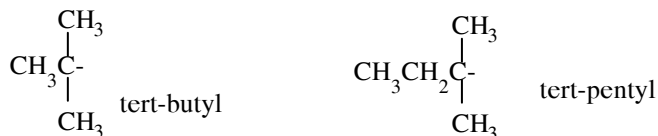
• Các gốc bậc 1



• Các gốc bậc hai



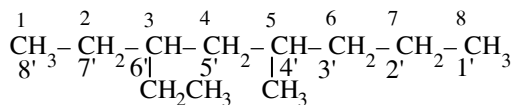
• Các gốc bậc ba



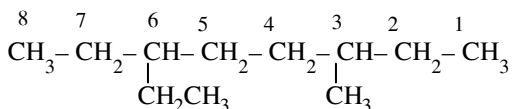
2.2. Danh pháp quốc tế

- Chọn mạch chính là mạch thẳng dài nhất.
- Đánh số carbon trên mạch chính sao cho tổng các chữ số chỉ vị trí của nhóm thế là một số nhỏ nhất (theo IUPAC). Nếu mạch nhánh khác nhau ở khoảng cách như nhau so với hai carbon đầu mạch chính thì phải đánh số từ đầu nào có mạch nhánh với số carbon ít nhất (theo danh pháp Genève).

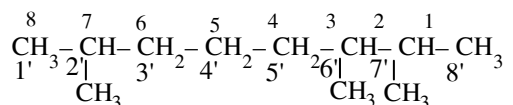
- Nếu mạch nhánh có sự phân nhánh thì phải đánh số mạch nhánh bắt đầu từ vị trí gần với mạch chính.



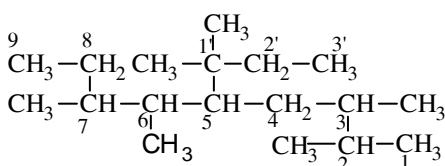
Đánh số theo nguyên tắc tổng số nhỏ nhất
 $3+5 < 4'+6'$
 3-ethyl-5-methyl octan



Nhóm methyl quyết định vị trí đánh số
 3-methyl ,6-ethyl octan

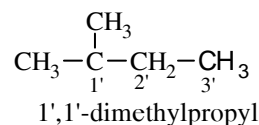


Đánh số theo nguyên tắc tổng số nhỏ nhất
 $2+3+7 < 2'+6'+7'$
 2,3,7-trimethyl octan



Chọn mạch chính là mạch dài nhất
 và đánh số theo quy tắc tổng số nhỏ nhất
 $2+3+6+7 < 3+4+5+7$
 Mạch nhánh có phân nhánh và đánh số
 mạch nhánh tại vị trí gần vào mạch chính

2,3,6,7-tetramethyl -5-(1',1'-dimethylpropyl) nonan



Cách gọi tên:

- Tên các gốc (mạch nhánh) và chữ số chỉ vị trí các gốc gắn vào mạch chính.
- Tên gốc (mạch nhánh) lần lượt từ đơn giản đến phức tạp.

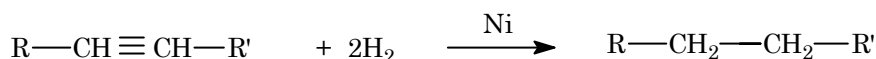
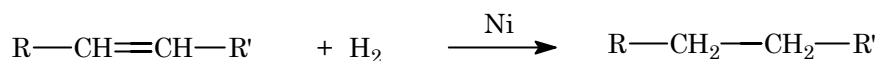
Dùng các từ Hylạp (di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octa) để chỉ số lượng các nhóm thế giống nhau và gọi tên của hydrocarbon no có số carbon tương ứng với số carbon trong mạch chính.

3. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ ALKAN

3.1. Phương pháp giữ nguyên mạch carbon

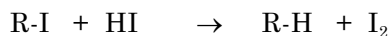
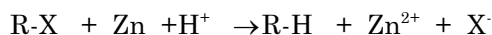
3.1.1. Khử hóa hydrocarbon chưa no

Tác nhân khử là hydro phân tử với xúc tác có hoạt tính cao như kim loại Pt, Pd, Ni. Phản ứng có thể xảy ra ở nhiệt độ thường.



3.1.2. Khử hóa dẫn xuất halogen

Tác nhân khử có thể là Zn /H⁺ hoặc acid hydroiodic đặc (HI)

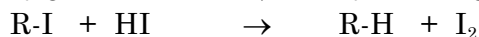
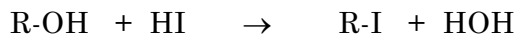


3.1.3. Khử hoá alcol

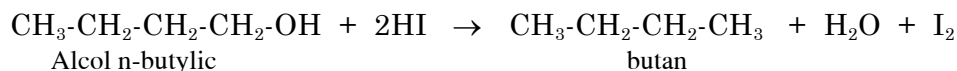
Tác nhân khử là HI đặc (80%), nhiệt độ 180-200°C và có mặt phosphor đỏ



Ban đầu alcol chuyển thành sản phẩm trung gian là dẫn xuất iod và chất này lại bị khử ở nhiệt độ cao hơn thành alkan



Ví dụ:



Sự có mặt của phosphor đỏ làm tăng cường khả năng khử hóa của HI. Phosphor tác dụng iod tạo phosphor triiodid PI₃ và chất này khi tác dụng với nước lại tái tạo HI.

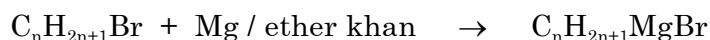
3.1.4. Khử hóa acid và dẫn xuất acid



Phản ứng dùng điều chế alkan có mạch carbon lớn.

Khử ester dễ hơn acid.

3.1.5. Thủy phân hợp chất cơ kim



3.2. Phương pháp làm tăng mạch carbon

3.2.1. Phản ứng Wurtz

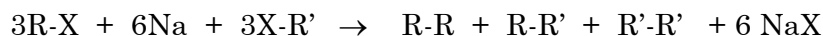
Dẫn xuất halogen tác dụng natri kim loại sẽ tạo hydrocarbon no do hai gốc của dẫn xuất halogen kết hợp lại nên mạch carbon sẽ tăng gấp đôi.



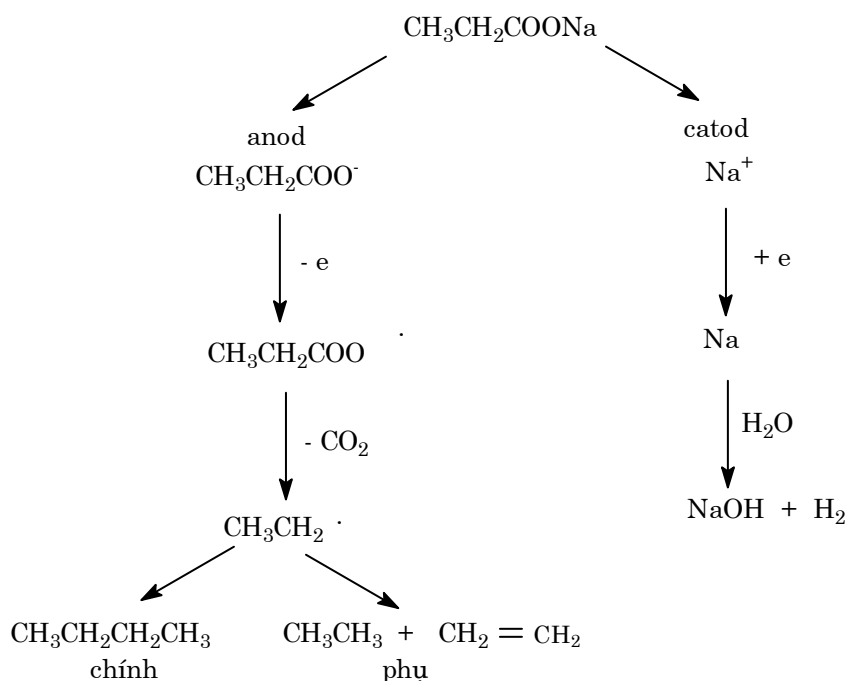
Ví dụ:



Phản ứng dùng hạn chế trong tổng hợp các dẫn xuất đối xứng. Nếu dùng hai dẫn xuất khác nhau sẽ thu được hỗn hợp sản phẩm:



3.2.2. Phản ứng điện phân dung dịch muối acid (phản ứng Kolbe)



3.3. Phương pháp làm giảm mạch carbon

Cắt khan muối kiềm, kiềm thổ của acid carboxylic với vôi tôi, xút sẽ thu được hydrocarbon có mạch giảm 1 carbon so với acid carboxylic.



4. TÍNH CHẤT LÝ HỌC

Nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy tăng dần khi số carbon tăng.

Các alkan phân nhánh có nhiệt độ sôi thấp. Alkan không tan trong nước. Dễ tan trong ether, trong các hydrocarbon khác và trong các dẫn xuất halogen.

Phổ hồng ngoại:

- Các tần số dao động hóa trị :

Liên kết C-H có dao động hóa trị trong khoảng 2850-3000 cm^{-1} ; liên kết C-C có dao động yếu và thay đổi.

- Các tần số dao động biến dạng

Gốc methyl $-\text{CH}_3$ và methylen $-\text{CH}_2-$ có dao động biến dạng đặc trưng của C-H từ 1400-1700 cm^{-1}

Bảng 7.3: Tính chất vật lý của một số alkan

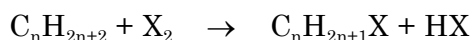
Hydrocarbon	Nhiệt độ sôi	Nhiệt độ chảy	Tỷ khối
Metan CH ₄	-161,7	-182,0	-
Etan C ₂ H ₆	- 88,6	-183,3	-
Propan C ₃ H ₈	42,6	-187,7	0,5005
Butan C ₄ H ₁₀	- 0,5	-138,3	0,5787
Pentan C ₅ H ₁₂	6,1	-129,8	0,5572
Hexan C ₆ H ₁₄	68,7	- 95,3	0,6603
Heptan C ₇ H ₁₆	98,4	- 90,6	0,6837
Octan C ₈ H ₁₈	125,7	- 56,8	0,7026
Nonan C ₉ H ₂₀	150,8	- 53,5	0,7177
Decan C ₁₀ H ₂₂	170,4	- 29,7	0,7299
Undecan C ₁₁ H ₂₄	195,8	- 25,6	0,7402
Dodecan C ₁₂ H ₂₆	216,3	- 9,6	0,7487
Tridecan C ₁₃ H ₂₈	235,4	- 5,5	0,7564
Tetradecan C ₁₄ H ₃₀	253,7	5,9	0,7628
Pentadecan C ₁₅ H ₃₂	270,6	10,0	0,7685
Eicosan C ₂₀ H ₄₂	343,0	36,8	0,7886
Triacontan C ₃₀ H ₆₂	449,7	65,8	0,8097

5. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Trong phân tử alkan chỉ có 2 loại liên kết: C–H và C–C. Chúng là những liên kết hầu như không phân cực.

5.1. Phản ứng thế - Tính chất của liên kết C - H

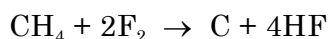
5.1.1. Phản ứng halogen hóa - Tác dụng với halogen



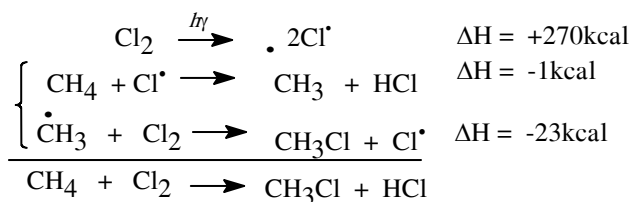
Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc tự do, có xúc tác ánh sáng hoặc ở nhiệt độ cao.

Khả năng phản ứng của halogen sắp xếp theo $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$.

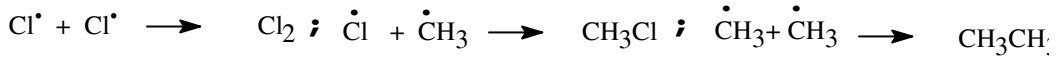
Khả năng phản ứng của C–H bậc 3 > C–H bậc 2 > C–H bậc 1



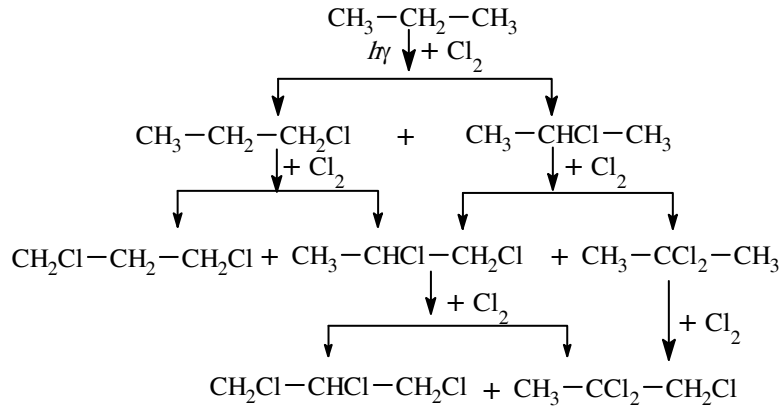
Phản ứng clor hóa metan xảy ra qua các giai đoạn sau:



Thực tế phản ứng tạo thành hỗn hợp sản phẩm CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4
 Phản ứng sẽ ngừng hẳn khi các gốc tự do kết hợp với nhau.

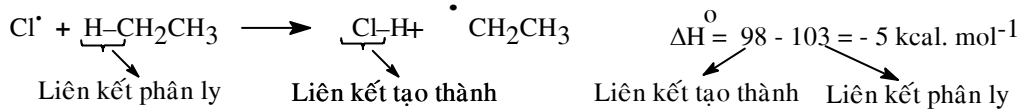


Phản ứng clor hóa phân tử propan tạo ra nhiều chất:



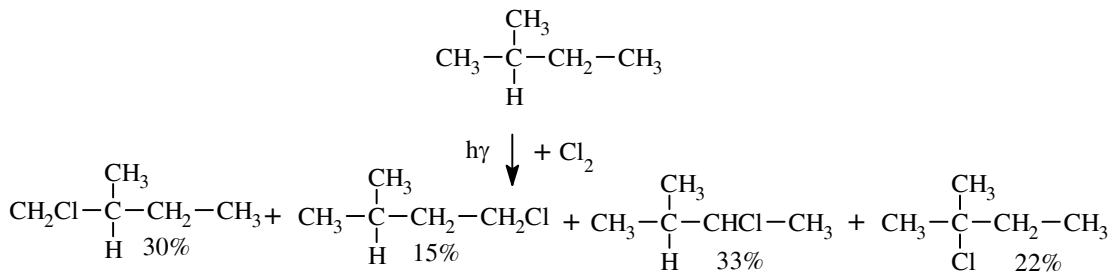
Brom hóa có tính chọn lọc cao hơn quá trình clor hóa. Khi clor hóa isopentan thu được hỗn hợp sản phẩm. Còn khi brom hóa isopentan sản phẩm thế brom chủ yếu xảy ra ở liên kết C-H bậc 3.

Theo định luật Hess, hiệu ứng nhiệt ΔH_0 là hiệu số năng lượng liên kết mới được tạo thành trong phản ứng và năng lượng phân ly của liên kết bị phân cắt.

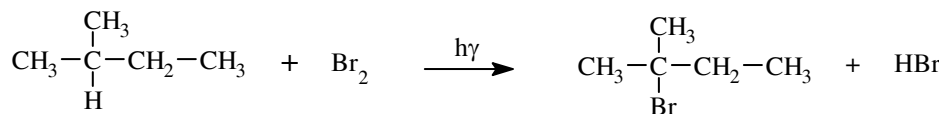


Liên kết H-Cl bền vững hơn liên kết C-H. Phản ứng của gốc F^\bullet với một liên kết C-H có hiệu ứng nhiệt lớn, nghĩa là phản ứng xảy ra mãnh liệt. Phản ứng giữa gốc brom Br^\bullet với liên kết C-H xảy ra chậm hơn. Như vậy chứng tỏ rằng hoạt tính halogen càng lớn thì độ chọn lọc càng nhỏ và ngược lại.

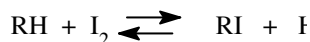
• Clor hóa:



- **Brom hóa:**



Phản ứng iod hóa alkan là quá trình thuận nghịch:

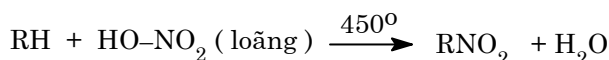


Trong điều kiện thường, phản ứng có khuynh hướng chuyển về phía trái tái tạo alkan. Người ta thêm một chất oxy hóa như acid iodic HIO_3 để tách HI và phản ứng chuyển về phía tạo iodoalkan.

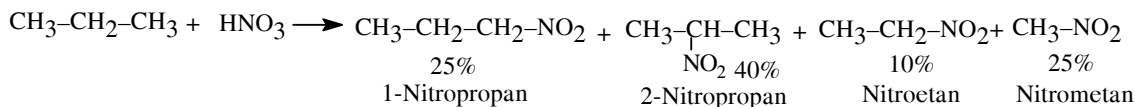
5.1.2. Phản ứng nitro hóa - Tác dụng với HNO_3

Phản ứng nitro hóa là phản ứng thế nguyên tử hydro của alkan bằng gốc NO_2^\bullet .

Ở nhiệt độ thường alkan không phản ứng với acid nitric. ở nhiệt độ cao (150-450°C) alkan tác dụng với acid nitric loãng hoặc khí NO_2 để tạo thành dẫn xuất nitro. Nếu dùng acid nitric đặc thì alkan bị oxy hóa.

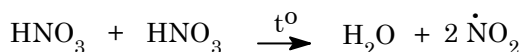


Trong phản ứng nitro hóa ngoài sản phẩm thế, có thể xảy ra sự cắt mạch carbon. Ví dụ khi nitro hóa propan tạo thành hỗn hợp sản phẩm sau:



Phản ứng nitro hóa xảy ra ưu tiên thế vào hydro ở carbon bậc cao.

Gốc NO_2^\bullet sinh ra do tác dụng của nhiệt độ:

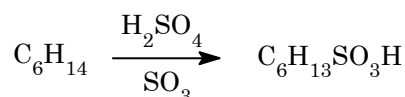


Vai trò của gốc NO_2^\bullet trong phản ứng nitro hóa giống vai trò X^\bullet trong phản ứng halogen hoá.

5.1.3. Phản ứng sulfon hóa

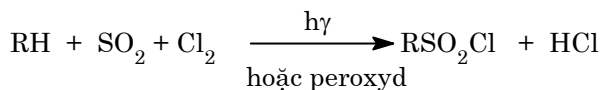
- **Tác dụng với acid sulfuric**

Acid H_2SO_4 đậm đặc ở nhiệt độ thường không tác dụng với alkan. Acid sulfuric bốc khói (có hoà tan SO_3 - oleum) tác dụng với những alkan có mạch 6- 8 carbon và tạo thành alkansulfoacid.

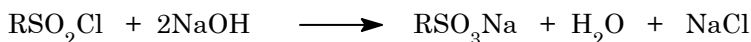


- *Tác dụng với SO₂ và Cl₂ - Phản ứng sulfochlor hóa*

Alkan tác dụng trực tiếp với hỗn hợp SO₂ và Cl₂ ở nhiệt độ 20 - 30°C có chiếu sáng bằng đèn tử ngoại hoặc có peroxyd làm chất khơi mào thì thu được alkansulfochlorid.

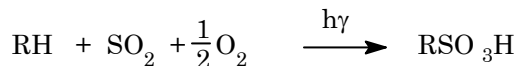


Khi thủy phân hợp chất alkansulfochlorid có mạch carbon lớn (> 10 carbon) bằng NaOH sẽ thu được các muối sulfonat là những chất có tác dụng tẩy rửa tốt.



- *Sulfo oxy hóa*

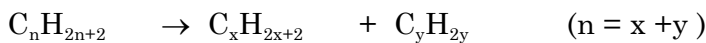
Khi cho hỗn hợp SO₂ và O₂ với tỉ lệ đẳng phân tử tác dụng với alkan có mạch 6- 8 carbon ở nhiệt độ 20-30°C, có chiếu sáng sẽ thu được hợp chất alkansulfoacid.



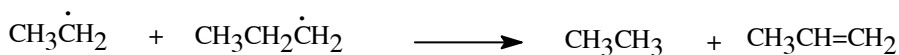
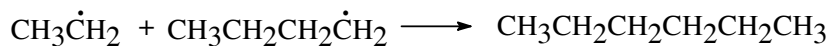
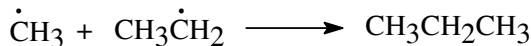
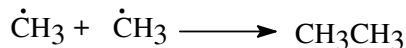
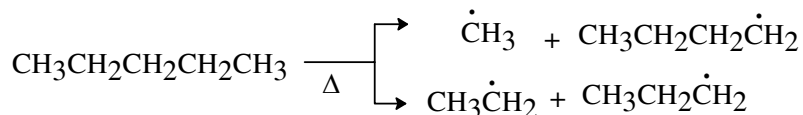
5.2. Các phản ứng thuộc liên kết C-C

5.2.1. Nhiệt phân và cracking

Ở nhiệt độ cao không có oxy không khí, các phân tử alkan bị phân hủy hoặc bẻ gãy mạch carbon tạo thành alkan và hydrocarbon chưa no có mạch carbon ngắn hơn. Quá trình đó gọi là quá trình cracking.

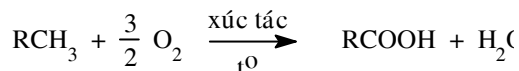


Khi cracking n-pentan, phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc.

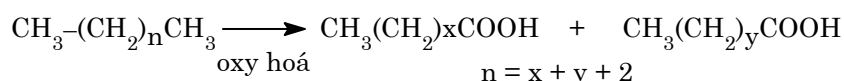


5.2.2. Oxy hóa và đốt cháy

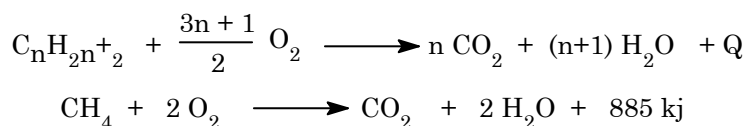
Ở điều kiện bình thường, alkan không tác dụng với oxy không khí và các chất oxy hóa mạnh như H_2SO_4 đặc, $KMnO_4$. Nhưng ở nhiệt độ cao, alkan bị oxy hóa tạo thành các sản phẩm chứa oxy. Khi đun nóng có xúc tác, các alkan bị oxy hóa bởi oxy không khí tạo thành acid hữu cơ tương ứng.



Nếu oxy hóa mạnh hơn có thể xảy ra sự cắt đứt liên kết C-C và sau đó oxy hóa tiếp để tạo thành các acid có số nguyên tử carbon ít hơn.



Khi đốt cháy alkan tạo CO_2 và hơi nước đồng thời giải phóng năng lượng.

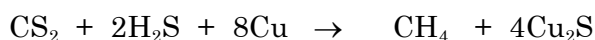
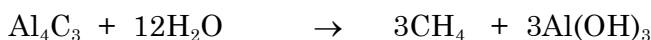
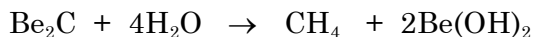


Chính vì vậy các alkan như metan, butan, octan ... được dùng làm nhiên liệu.

6. CHẤT ĐIỂN HÌNH

Metan CH_4

Tổng hợp metan:



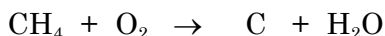
Trong phòng thí nghiệm, điều chế metan bằng cách nhiệt phân muối acetat kim loại kiềm



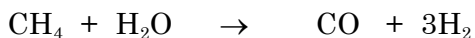
Tính chất và ứng dụng:

Metan là khí không màu, không mùi, ít tan trong nước, cháy cho ngọn lửa xanh nhạt và tỏa nhiều nhiệt (8560 kcal/m^3) vì vậy lượng lớn metan được dùng làm nhiên liệu.

Đốt metan trong điều kiện thiếu không khí và trong thiết bị đặc biệt tạo ra carbon ở dạng bột mịn dùng làm chất độn trong sản xuất cao su.



Cho metan qua hơi nước xúc tác Ni ở 850°C thu được hỗn hợp hydro và carbon monooxyd dùng làm nguyên liệu trong tổng hợp.



Metan còn dùng làm nguyên liệu tổng hợp acetylen, các dẫn xuất clorometan, acid cyanhydric. . .

BÀI TẬP

1. Những tên gọi sau đây có đúng không :

a- 2-Ethylhexan

b- 2,2,5-Trimethylheptan

c- 3-Ethylheptan

d- 2-Methyl,3-isopropylpentan

e- 1-Methyl,3- ethylnonan

Hãy viết lại những tên gọi đúng.

2- Etan phản ứng với clor theo tỷ lệ thể tích và trọng lượng nào khi điều chế ethylclorid ?

3- Khi nitro hóa và clor hóa các hydrocarbon sau:

Butan, isobutan, n-pentan, 3-methylbutan thì có bao nhiêu dẫn xuất một lần thế có thể được tạo thành ? .

Chương 8

CYCLOALKAN

MỤC TIÊU

1. Gọi được tên các loại cycloalkan: 1 vòng, 2 vòng.
2. Viết và trình bày được cấu dạng của cyclohexan.

NỘI DUNG

Cycloalkan là những hydrocarbon no mạch vòng. Nguyên tử carbon ở trạng thái lai hóa sp^3 . Có nhiều loại hợp chất vòng no.

Hợp chất đơn vòng: Monocycloalkan

Hợp chất đa vòng: Polycycloalkan.

Phân chia hợp chất đa vòng thành các loại sau:

Hợp chất đa vòng ngưng tụ,

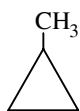
Hợp chất đa vòng có mạch cầu carbon,

Hợp chất đa vòng spiran.

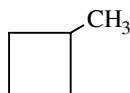
1. MONOCYCLOALKAN

1.1. Danh pháp

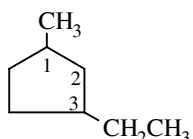
- Gọi tên alkan tương ứng và thêm tiếp đầu ngữ "**cyclo**"
- Nếu trong phân tử có mạch nhánh thì gọi tên mạch nhánh từ đơn giản đến phức tạp.
- Đánh số các nguyên tử carbon trên mạch vòng xuất phát từ mạch nhánh đơn giản và đánh số theo chiều sao cho tổng số các chữ số chỉ mạch nhánh là nhỏ nhất.



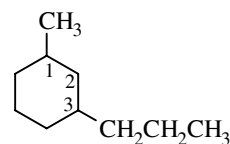
Methylcyclopropan



Methylcyclobutan



1-Methyl 3-ethylcyclopentan

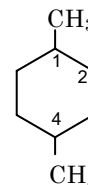
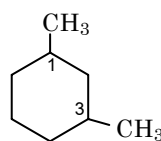
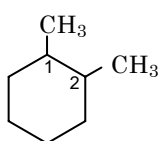
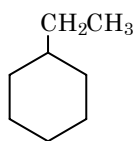


1-Methyl, 3-(n-propyl) cyclohexan

1.2. Đồng phân

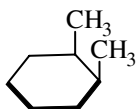
Monocycloalkan có số đồng phân nhiều hơn số đồng phân của alkan có số carbon tương ứng. Ví dụ: C_8H_{16} có các đồng phân vòng 3, 4, 6, 7, 8 cạnh.

Trên mỗi loại đồng phân vòng có các mạch nhánh nên số đồng phân tăng lên.

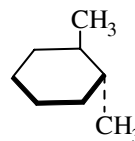


Ethylcyclohexan 1,2-dimethylcyclohexan 1,3-dimethylcyclohexan 1,4-dimethylcyclohexan

Khác với các alkan, cycloalkan có đồng phân hình học *cis* - *trans*



cis 1,2-dimethylcyclohexan



trans 1,2-dimethylcyclohexan

1.3. Độ bền vững của vòng

Các hợp chất có vòng 3, 4 cạnh kém bền hơn so với vòng 5, 6 cạnh. Để giải thích hiện tượng đó, Bayer đưa ra giả thuyết rằng: Tất cả các vòng đều có cấu tạo phẳng. Góc liên kết bị biến dạng (có độ lớn khác $109^{\circ}28'$ - góc tứ diện) và xuất hiện sức căng của vòng (Sức căng Bayer). Độ biến dạng của góc liên kết càng lớn thì sức căng Bayer càng lớn. Vì vậy vòng có năng lượng cao nên kém bền.

Góc biến dạng được tính như sau:

$$\theta = \frac{1}{2} [109^{\circ}28' - \varphi \text{ (góc liên kết trong vòng phẳng)}]$$

Bảng 8.1: Sức căng Bayer của một số cycloalkan

Hợp chất	φ	θ	ΔH° (*)
Cyclopropan	60°	$+24^{\circ}64'$	+12,7
Cyclobutan	90°	$+9^{\circ}64'$	+6,8
Cyclopentan	108°	$+0^{\circ}64'$	-18,4
Cyclohexan	120°	$-5^{\circ}36'$	-29,5
Cycloheptan	$128^{\circ}34'$	$-9^{\circ}53'$	-28,2
Cyclooctan	135°	$-12^{\circ}86'$	-29,7

(*) kcal.mol⁻¹

Theo thuyết sức căng Bayer thì cyclopentan là hợp chất bền nhất, từ cyclohexan tính bền giảm dần. Điều này không phù hợp vì thực tế cyclohexan là hợp chất rất bền vững. Cyclohexan không có cấu tạo phẳng, chứng tỏ rằng thuyết sức căng Bayer chỉ đúng với những chất có cấu tạo phẳng.

Độ bền của hợp chất vòng còn phụ thuộc nhiều yếu tố khác đặc biệt là cấu hình và nhiệt tạo thành. Nhiệt tạo thành càng thấp thì vòng càng bền.

Các hợp chất ở cấu hình lệch có năng lượng thấp. Do đó nếu các nhóm CH_2 kề nhau của vòng không ở cấu hình lệch mà ở cấu hình che khuất thì phải có sự tương tác lẫn nhau. Sự tương tác đó gọi là Sức căng Pitzer.

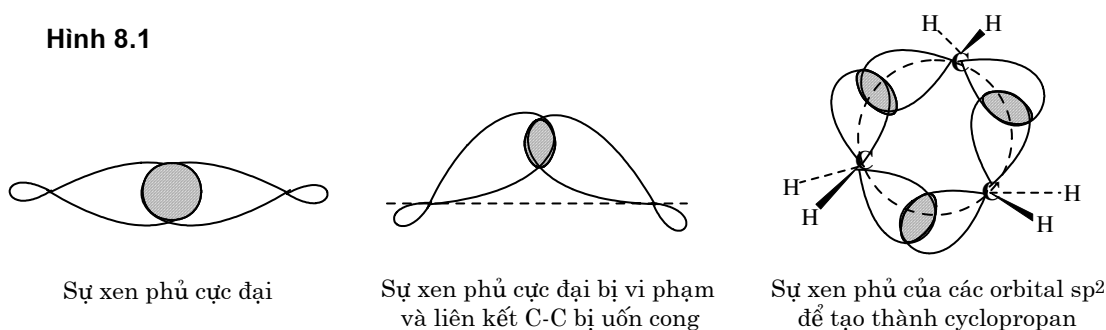
Để giảm bớt sức căng Bayer, sức căng Pitzer, hợp chất vòng có xu hướng phân bố không đồng phẳng sao cho thuận lợi về năng lượng (năng lượng thấp nhất).

1.4. Cấu dạng của cycloalkan

1.4.1. Cyclopropan

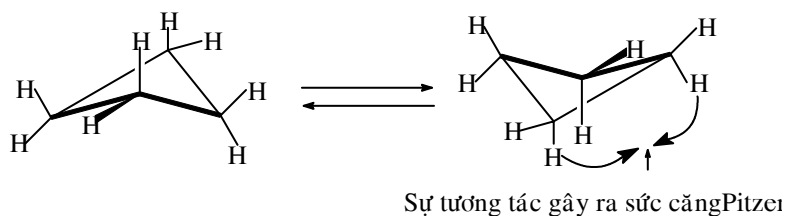
Ba nguyên tử carbon cùng nằm trên một mặt phẳng. Bayer giải thích tính không bền của vòng bằng sự biến dạng của liên kết. Trong cyclopropan các liên kết $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ tạo thành góc 120° . Do đó người ta cho rằng các liên kết $\text{C}-\text{C}$ bị uốn cong và sự xen phủ cực đại bị vi phạm một phần (hình 8-1).

Hình 8.1



1.4.2. Cyclobutan

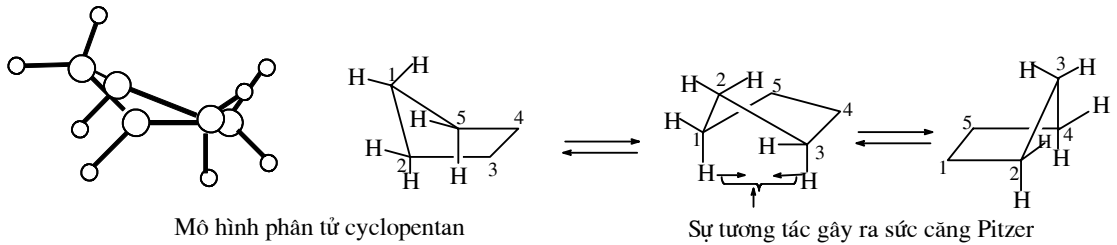
Cyclobutan có cấu dạng gãy gấp - cấu dạng xếp (hình 8-2)



Hình 8.2: Cấu tạo không đồng phẳng của phân tử cyclobutan

1.4.3. Cyclopentan

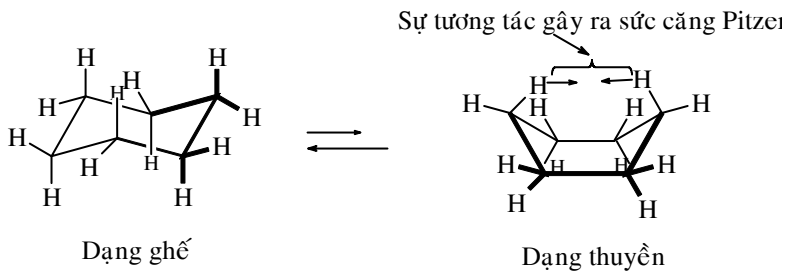
Cyclopentan có cấu tạo không phẳng. Bốn nguyên tử carbon của cyclopentan nằm trên một mặt phẳng. Nguyên tử carbon thứ 5 nằm ngoài mặt phẳng này. Vòng cyclopentan có hiện tượng " giả quay " (*pseudorotation*) (hình 8-3).



Hình 8.3: Sự biến đổi của phân tử cyclopentan

1.4.4. Cyclohexan

Cyclohexan có 2 cấu dạng: dạng ghế và dạng thuyền (hình 8- 4) .

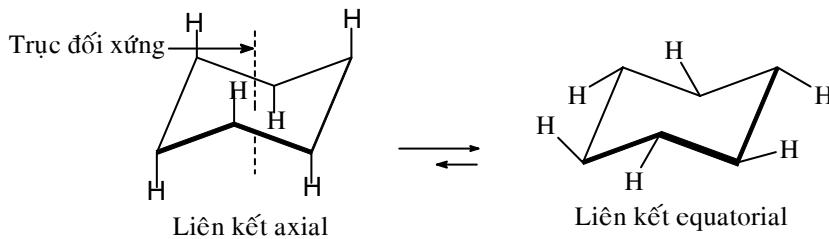


Hình 8.4

Trong cấu dạng ghế của cyclohexan không có sức căng Bayer và sức căng Pitzer, vì vậy dạng ghế có năng lượng thấp và bền vững hơn cyclohexan cấu dạng thuyền. Các liên kết C – H trong cấu dạng ghế được chia thành 2 loại.

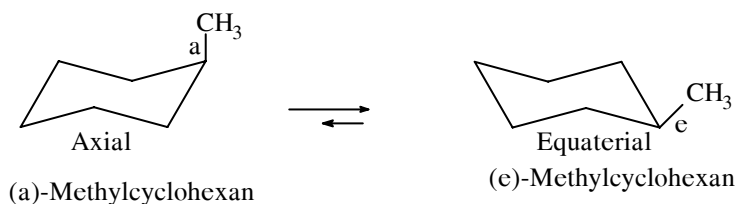
Sáu liên kết C – H song song với trục đối xứng gọi là liên kết **axial** (**a**, liên kết trục).

Sáu liên kết C – H sắp xếp gần song song với mặt phẳng trung bình gọi là liên kết **equatorial** (**e**, liên kết xích đạo, liên kết vành) (hình 8-5).



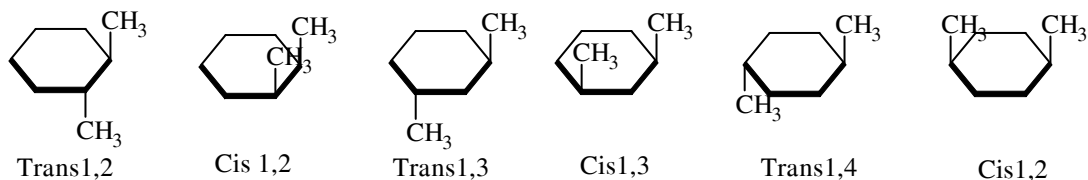
Hình 8.5. Liên kết axial và liên kết equatorial

Liên kết equatorial có năng lượng thấp và bền vững hơn liên kết axial (hình 8-6).



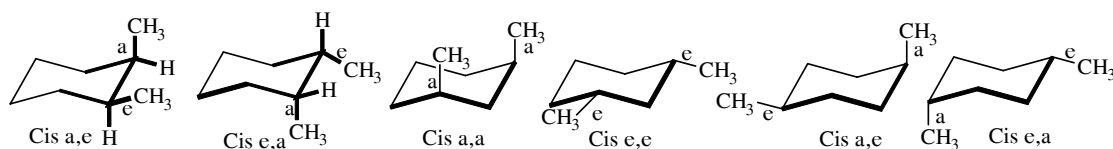
Hình 8.6: Sự chuyển đổi liên kết axial thành liên kết equatorial

Các nhóm thế có thể tích lớn và cấu tạo phức tạp thường tồn tại ở dạng equatorial. Hợp chất thế 2 lần của cyclohexan tồn tại các đồng phân hình học.



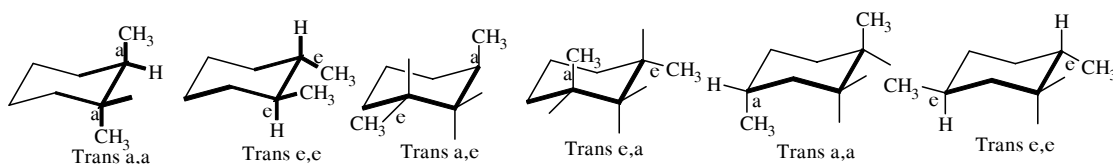
Hình 8.7: Các đồng phân hình học của dimethylcyclohexan

Từ các đồng phân hình học (hình 8-7) lại có các cấu dạng khác nhau.



Hình 8.8: Các đồng phân cấu dạng của cis - dimethylcyclohexan

Trên hình 8-8 là các cấu dạng của *cis*-dimethylcyclohexan ở các vị trí khác nhau. Tương tự cũng có các cấu dạng *trans*-dimethylcyclohexan (hình 8-9)

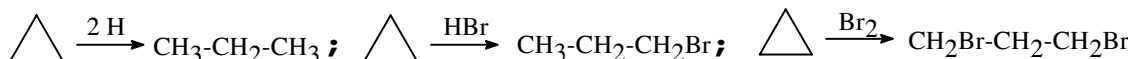


Hình 8.9: Các đồng phân cấu dạng của trans - dimethylcyclohexan

1.5. Tính chất hóa học của cycloalkan

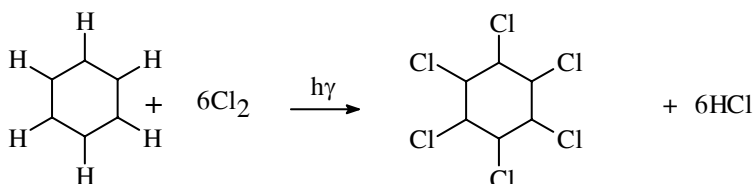
Các vòng 3, 4 cạnh thể hiện tính chất chưa no. Phản ứng cộng hợp và vòng bị phá vỡ.

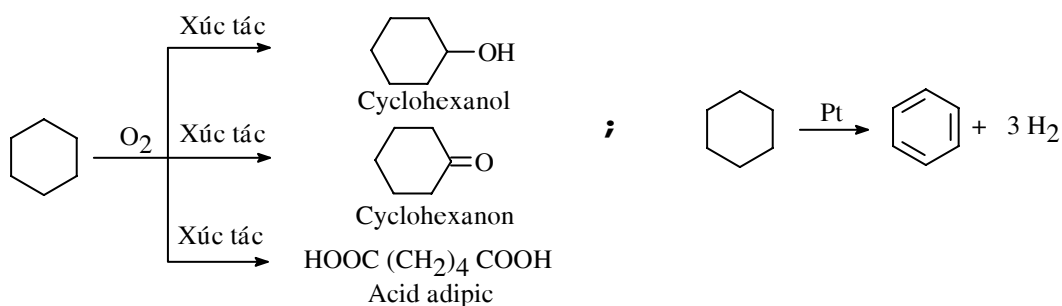
Các cyclopropan không tác dụng với kali permanganat và ozon.



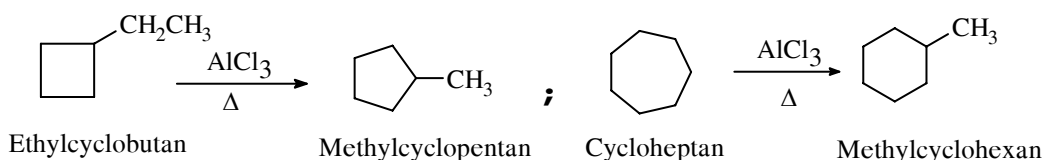
Các cyclohexan thể hiện tính chất của hydrocarbon no. Có phản ứng thế halogen khi có xúc tác là ánh sáng. Khi có mặt xúc tác thích hợp, cyclohexan có thể bị oxy hóa tạo thành cyclohexanol, cyclohexanon hoặc vòng bị phá vỡ tạo acid adipic.

Cyclohexan bị dehydro hóa khi có xúc tác là Pt hoặc Pd.





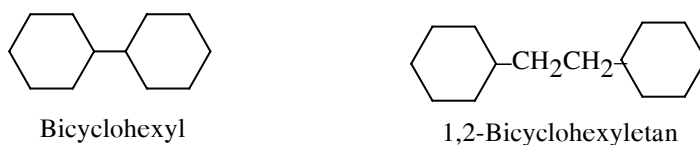
Tính chất đặc biệt của các hợp chất cycloalkan là có thể tham gia phản ứng chuyển vị để tăng hay giảm độ lớn của vòng.



2. HỢP CHẤT ĐA VÒNG

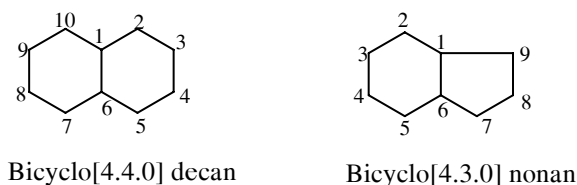
2.1. Hợp chất đa vòng cô lập

Hợp chất có 2 vòng cô lập liên kết với nhau trực tiếp hoặc bởi một mạch carbon.



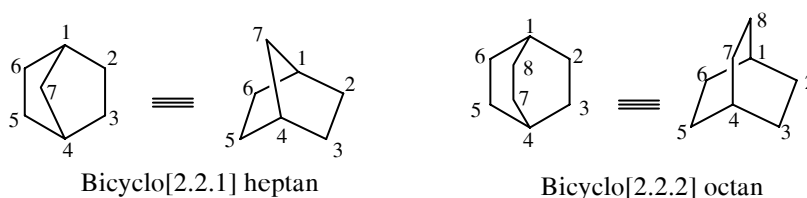
2.2. Danh pháp hợp chất vòng ngưng tụ

Hợp chất vòng ngưng tụ là những hợp chất mà các vòng có cạnh chung với nhau.

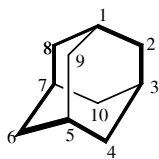


2.3. Hợp chất đa vòng có mạch cầu carbon

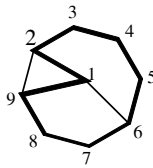
Hợp chất vòng có cầu là hợp chất không có cạnh chung nhưng có các nguyên tử carbon **chung** cho các vòng. Nguyên tử carbon chung là nguyên tử **đầu cầu**.



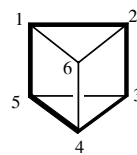
Có thể có hợp chất 3, 4 vòng



Tricyclo[3.3.1.3,7] decan



Tricyclo[3.3.1.0^{2,9}] decan



Tetracyclo[2.1.1.0^{2,6}.0^{3,5}] hexan

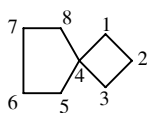
Chú ý: 1^{3,7} chỉ rõ mạch có 1 carbon và 2 carbon đầu cầu là carbon số 3 và số 7; 0^{2,6} chỉ rõ mạch không có carbon và 2 carbon đầu cầu là carbon số 2 và số 6.

Hệ thống hợp chất đa vòng có danh pháp phức tạp. Theo danh pháp IUPAC, để gọi tên hợp chất đa vòng phải xác định số mạch carbon. Số mạch carbon tương ứng với số vòng (bicyclo, tricyclo, tetracyclo). Tìm vòng chính có số carbon nhiều nhất. Chọn mạch cầu là mạch dài nhất tạo bicyclo chính. Đánh số trên vòng bicyclo chính xuất phát từ carbon đầu cầu và đến đầu cầu kia từ mạch cầu dài nhất đến ngắn nhất (chú ý nguyên tắc tổng số nhỏ nhất). Sau đó xác định tiếp các mạch cầu còn lại và chỉ rõ số nguyên tử carbon có trên mạch cầu đó. Số nguyên tử carbon trên mỗi mạch cầu (không kể carbon đầu cầu) được đặt trong ngoặc vuông theo thứ tự từ lớn đến nhỏ. Tên của hợp chất đa vòng là tên của hydrocarbon có tổng số carbon tạo vòng.

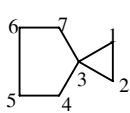
2.4. Hợp chất vòng spiran

Từ "spiro" có nghĩa là xoắn. Hydrocarbon no loại này chỉ rõ các vòng liên kết với nhau bằng nguyên tử carbon chung. Nguyên tử carbon này gọi là carbon spiro. Có hợp chất spiro, dispiro, trispiro ...

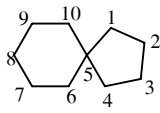
Đánh số carbon xuất phát từ vòng bé và bắt đầu ở carbon gần carbon spiro và theo chiều sao cho carbon spiro (carbon chung) có số bé nhất. Số carbon trên mỗi mạch đặt trong dấu móc và theo chiều đánh số.



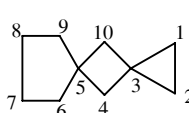
Spiro[3.4] octan



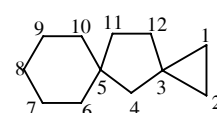
Spiro[2.4] heptan



Spiro[4.5] decan



Dispiro[2.1.4.1] decan



Dispiro[2.1.5.2] dodecan

BÀI TẬP

1. Vẽ các đồng phân hình học có thể có của các đồng phân của cyclohexan có CTPT C₉H₁₈. Gọi tên các đồng phân đó.

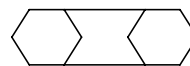
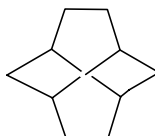
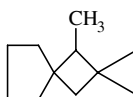
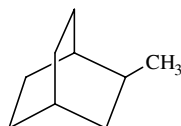
2. Vẽ các cấu dạng có thể có của dicyclohexan.

3. Viết CTCT của các chất có tên gọi sau:

a. Bicyclo[4.1.0] heptan; b-Bicyclo[3.2.0]heptan ; c-Tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan

d. Spiro [3.3] heptan; e-Spiro [4.4] nonan; f- Dispiro [5.1.6.2] hexadecan

4. Gọi tên theo danh pháp IUPAC của các chất có công thức sau:



Chương 9

ALKEN - HYDROCARBON ETYLENIC



MỤC TIÊU HỌC TẬP

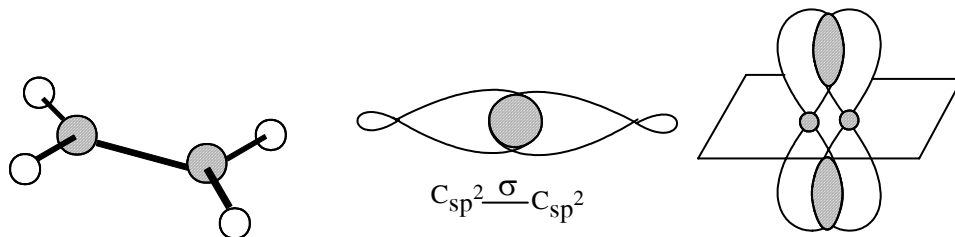
1. Trình bày được cấu tạo alken, xác định đồng phân hình học và danh pháp Z -E của chúng.
2. Nêu được các tính chất hóa học của alken.

Alken còn gọi là olefin. Chúng là những hydrocarbon chưa no, không vòng, trong phân tử có một nối đôi. Alken có công thức tổng quát $C_n H_{2n}$.

Đối với hợp chất vòng có một nối đôi có công thức tổng quát $C_n H_{2n-2}$ và gọi là cycloalken, cycloolefin, hydrocarbon vòng chưa no.

1. CẤU TẠO CỦA ALKEN

Sáu nguyên tử của phân tử ethylen nằm trong một mặt phẳng. Liên kết σ của C - C tạo thành do xen phủ của orbital sp^2 . Liên kết π được tạo thành do 2 orbital p tự do xen phủ với nhau. Mặt phẳng chứa liên kết π thẳng góc với mặt phẳng chứa các nguyên tử carbon và hydro của ethylen. Orbital s của hydro và orbital sp^2 của carbon xen phủ với nhau tạo thành liên kết σ của H - C (hình 9-1).



Hình 9.1: Các nguyên tử H, C của ethylen nằm trên một mặt phẳng

Liên kết σ tạo thành do 2 carbon lai hóa sp^2

Liên kết π tạo thành do 2 orbital p tự do

Độ dài liên kết của H - C là $1,076 \text{ \AA}$, của C = C là $1,330 \text{ \AA}$

Góc liên kết H - C - H là $116,6^\circ$. Góc liên kết H - C = C là $121,7^\circ$.

2. ĐỒNG PHÂN

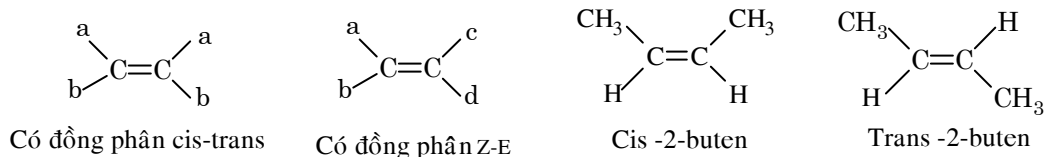
2.1. Đồng phân cấu tạo

Ngoài đồng phân về mạch carbon, alken còn có các đồng phân do vị trí của nối đôi. Do đó alken có số đồng phân cấu tạo nhiều hơn alkan có cùng số carbon tương ứng.

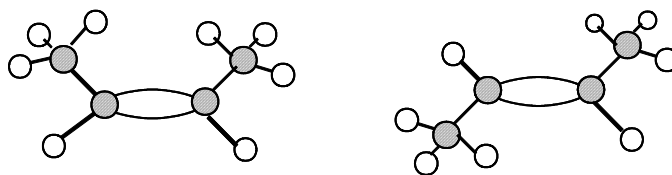
Alken	Số đồng phân	Alkan	Số đồng phân
Buten C ₄ H ₈	3	Butan C ₄ H ₁₀	2
Penten C ₅ H ₁₀	5	Pentan C ₅ H ₁₂	3
Hexen C ₆ H ₁₂	12	Hexan C ₆ H ₁₄	5

2.2. Đồng phân hình học - Đồng phân *cis-trans*

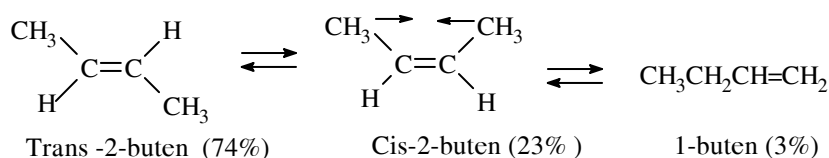
Các nhóm thế không thể quay tự do chung quanh liên kết đôi mà tồn tại một cách tương đối về hai phía của liên kết đôi. Do đó alken có đồng phân hình học. Hai nhóm thế cùng phía so với mặt phẳng π thì gọi là đồng phân *cis*. Hai nhóm thế khác phía so với mặt phẳng π thì gọi là đồng phân *trans*.



Có thể hình dung mô hình phân tử 2-buten như sau.



Dạng *trans* bền hơn dạng *cis* vì dạng *trans* có năng lượng thấp. Trong dạng *cis* các nhóm thế cùng phía có tác dụng đẩy nhau.



Đồng phân *cis-trans* tồn tại khi các nhóm thế chung quanh liên kết đôi có $a \neq b$

Các nhóm thế chung quanh liên kết đôi có $a \neq b \neq c \neq d$ thì có đồng phân Z - E.

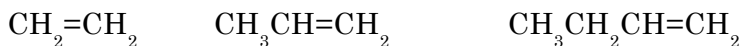


Chú ý: Các từ *cis - trans* hoặc Z (*zusammen - cùng phía*) - E (*eintgegen - khác phía*) là các danh pháp để chỉ đồng phân hình học trong các trường hợp khác nhau.

3. DANH PHÁP

3.1. Danh pháp thông thường

Gọi tên alken bằng cách lấy tên alkan có số carbon tương ứng thay tiếp vĩ ngữ "an" thành "ylen".

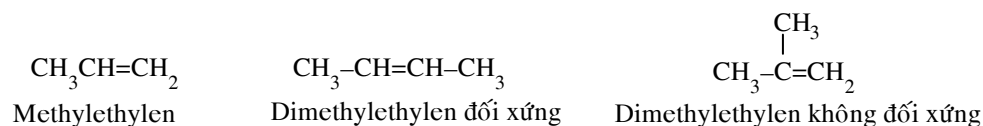


Ethylen Propylen Butylen

Danh pháp này chỉ để gọi tên những alken đơn giản

3.2. Danh pháp ethylen

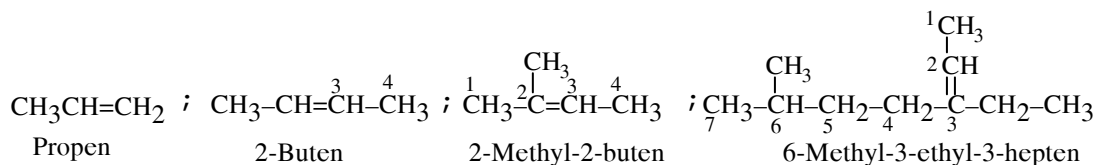
Có thể xem các alken đơn giản như là dẫn xuất của ethylen. Nguyên tử hydro của ethylen lần lượt được thay thế bởi các gốc alkyl. Sự thay thế này có thể đối xứng hoặc không đối xứng ở hai đầu liên kết đôi.



3.3. Danh pháp IUPAC

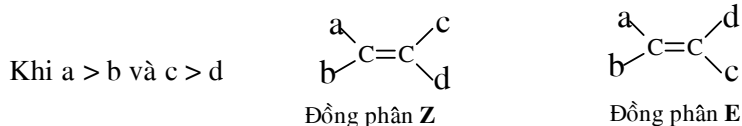
- Gọi tên như hydrocarbon no và thay vĩ ngữ "an" bằng vĩ ngữ "en"
- Chọn mạch chính là mạch dài nhất chứa liên kết đôi.
- Đánh số carbon trên mạch chính sao cho nối đôi có số bé nhất.

Vị trí nhánh + Tên nhánh + Số chỉ vị trí nối đôi + Tên mạch chính + en



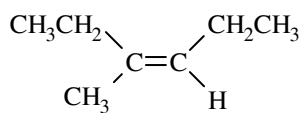
3.4. Danh pháp Z - E

Danh pháp **Z - E** dùng để gọi tên các đồng phân hình học mà các nhóm thế chung quanh liên kết đôi hoàn toàn khác nhau. Theo quy ước 2 nhóm thế trên 2 carbon của liên kết đôi có độ lớn nhất sắp xếp về một phía của mặt phẳng thì gọi là đồng phân Z và ngược lại gọi là đồng phân E.

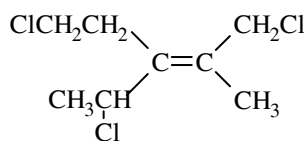


Xác định độ lớn nhóm thế theo quy ước Cahn -Ingold-Prelog, danh pháp **R,S**

R- Rectus - bên phải, **S** - Sinister - bên trái



Z -3-methyl-3-hexen



E -1,4-diclo,2-methyl-3-(2-cloethyl) -2-penten

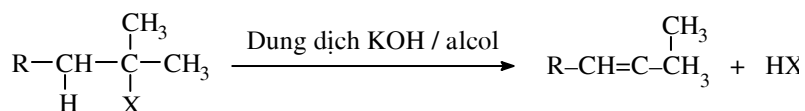
4. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

4.1. Tách hydro halogenid từ các dẫn xuất monohalogen

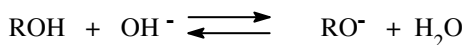
Các dẫn xuất monohalogen no, đặc biệt là dẫn xuất bậc ba, khi tương tác với các dung dịch base mạnh như KOH, NaOH, EtONa trong alcol và đun nóng sẽ bị tách một phân tử hydrohalogenid tạo ra alken tương ứng. Tùy cấu tạo của dẫn xuất halogen no, alken thu được có thể là một hỗn hợp đồng phân và một lượng nhỏ sản phẩm của phản ứng thế ái nhân là ether.

Sự tách loại HX theo khả năng: R-I > R-Br > R-Cl > R-F.

Vì năng lượng liên kết: C-I 51 kcal.mol⁻¹; C-Br 58 ; C-Cl 81 ; C-F 116



Dung dịch KOH/alcol khi đun nóng đã xảy ra sự cân bằng sau:

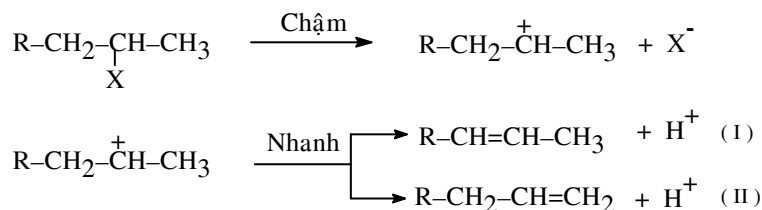


Sự tách loại HX tuân theo **qui tắc Zaixep**.

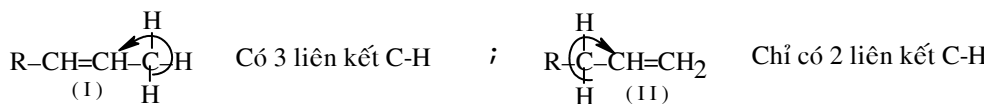
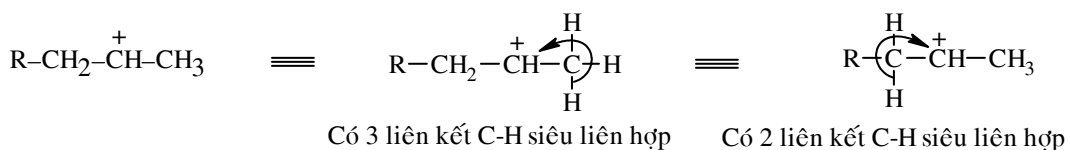
Khi tách HX khỏi dẫn xuất halogen, X sẽ bị tách cùng với nguyên tử hydro gắn tại nguyên tử carbon ở liền bên cạnh có bậc cao nhất.

Qui tắc Zaixep đúng cả trong hai trường hợp tách loại E₁ và E₂.

4.1.1. Phản ứng tách loại E₁ ở alkylhalogenid

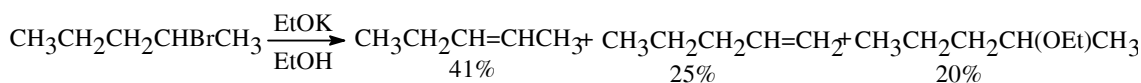


Nếu X cùng tách loại với H ở bậc cao hơn sẽ hình thành olefin (I). Olefin (I) có năng lượng thấp hơn so với olefin (II) vì hiệu ứng siêu liên hợp của CH₃ với liên kết đôi C=C có số liên kết C-H nhiều hơn.



4.1.2. Phản ứng tách loại E₂ ở alkylhalogenid

Phản ứng E₂ xảy ra trong điều kiện có base mạnh và dung môi kém phân cực.

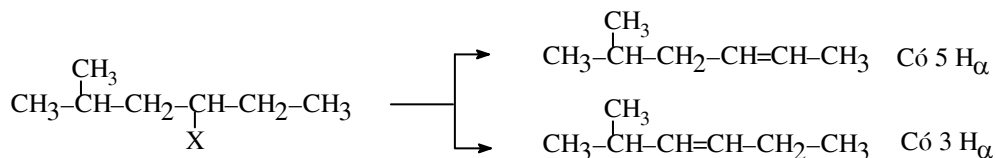


Trong cơ chế E₂ có thể hình thành trạng thái chuyển tiếp sau:

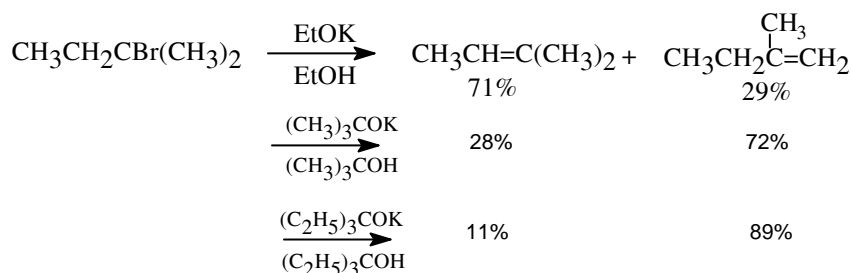


Trong trường hợp tách loại theo cơ chế E₂ (cũng như E₁) sản phẩm tạo thành tuân theo quy tắc:

Khi tách HX khỏi dẫn xuất halogen sẽ thu được olefin có số nguyên tử H_α đối với liên kết đôi là lớn nhất



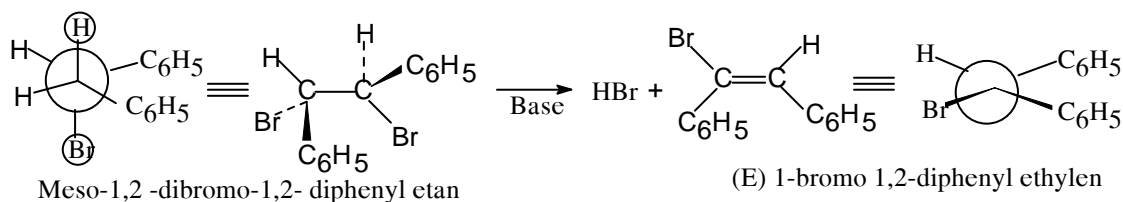
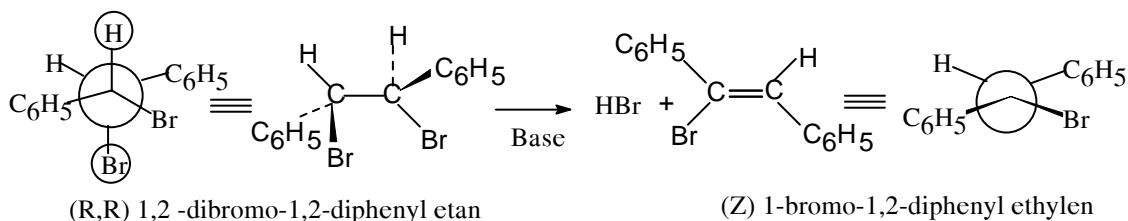
Hiệu suất olefin thu được phụ thuộc vào điều kiện phản ứng .



Tốc độ phản ứng E₂ phụ thuộc vào nồng độ của alkylhalogenid, nồng độ base và phụ thuộc vào bản chất của nhóm X.

Phản ứng có ảnh hưởng bởi các liên kết: Liên kết C-X dễ bị cắt đứt hơn liên kết C-H.

Phản ứng có tính lập thể: Nguyên tử hydro và nguyên tử X bị tách phải luôn luôn ở trên cùng một mặt phẳng.

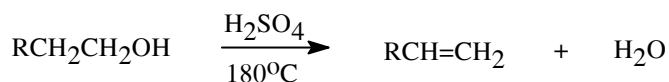


4.2. Tách loại nước từ alcol

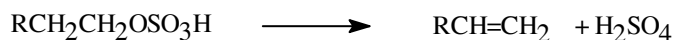
Có thể tiến hành tách loại nước khỏi alcol no theo 2 phương pháp:

4.2.1. Ở pha lỏng

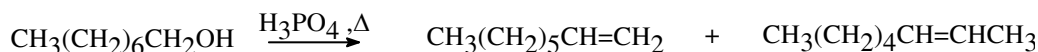
Đun nóng alcol với acid mạnh (H_2SO_4 , H_3PO_4) hoặc với $KHSO_4$ sẽ tạo alken.



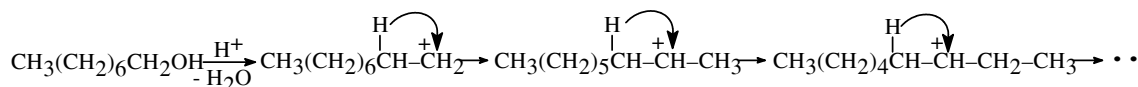
Phản ứng xảy ra qua giai đoạn tạo ester vô cơ sau đó sẽ hình thành alken hoặc sản phẩm phụ là ether .



Đối với những alcol bậc 1 có số carbon $n \geq 4$ thì tạo hỗn hợp các alken. Ví dụ khi loại nước khỏi 1- octanol có thể tạo thành hỗn hợp các alken:

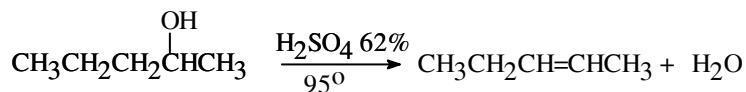


Có hiện tượng trên là do sự chuyển vị của hydro trong carbocation tạo thành.

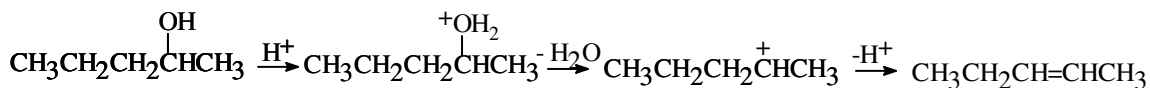


Phương pháp này được dùng để thay đổi vị trí của chức alcol.

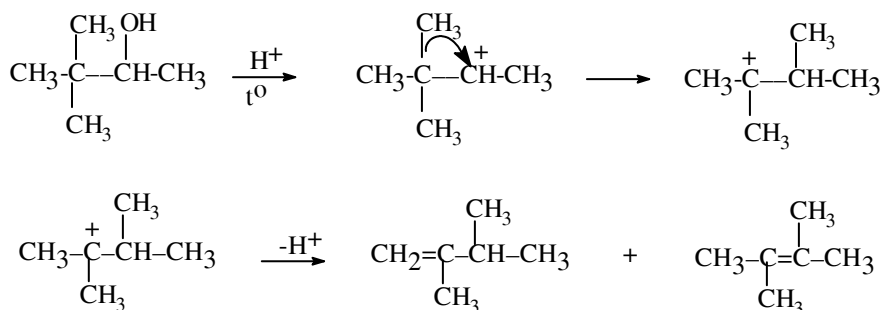
Alcol bậc 2, bậc 3 dễ loại nước trong môi trường acid. Phản ứng theo cơ chế E₁.



Cơ chế E₁

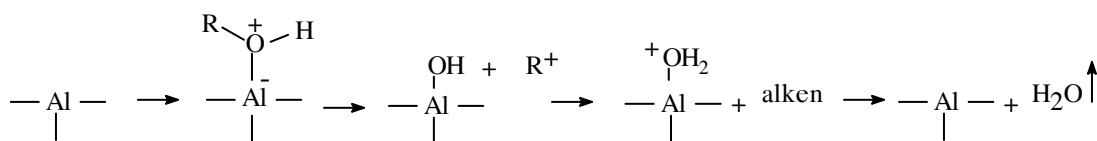
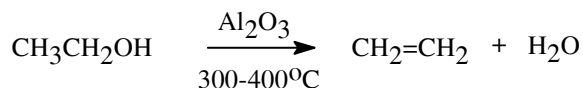


Có trường hợp xảy ra sự chuyển vị:



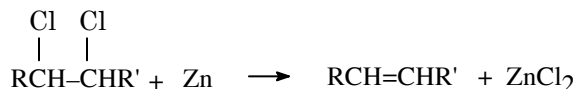
4.2.2. Ở pha hơi

Alcol dưới tác dụng của Al₂O₃ ở 350 - 400°C cũng tạo alken theo cơ chế:



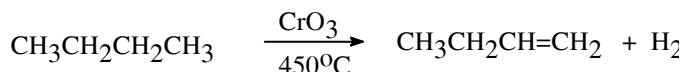
4.3. Từ dẫn xuất dihalogen

Sự tương tác giữa dihalogen trên 2 carbon liền nhau với bột kim loại (Zn, Cu) sẽ thu được alken.

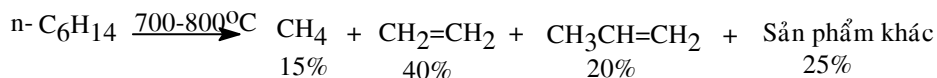


4.4. Phương pháp dehydro hoá, cracking hydrocarbon no

Trong công nghiệp các alken thường được điều chế bằng cách dehydro hóa các alkan dưới tác dụng của xúc tác thích hợp (Ví dụ crom trioxyd ở 450°C). Từ butan, isobutan điều chế được buten và isobutylen.



Các alken cũng được tạo thành khi nhiệt phân C, cracking các hydrocarbon no.



Propen là nguyên liệu để sản xuất polypropylen. Alken quan trọng trong công nghiệp là buten và ethylen được điều chế bằng phương pháp dehydro hóa hoặc cracking nguyên liệu thu được từ dầu mỏ.

5. TÍNH CHẤT LÝ HỌC

Ba thành phần đầu tiên của dãy đồng đẳng ở điều kiện thường là các chất khí. Các thành phần trung bình là những chất lỏng. Các thành phần cao hơn là chất rắn. Tính chất vật lý đặc trưng của một vài chất hữu cơ được trình bày trong bảng 9-1.

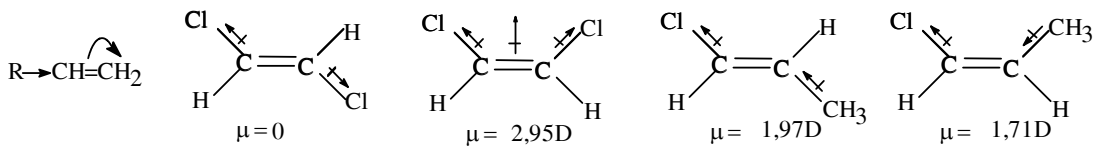
Bảng 9: Tính chất lý học của các alken

Công thức	Tên gọi	t ^o chảy	t ^o sôi	Tỷ khối
CH ₂ =CH ₂	Ethylen	-169,4	-103,9	0,566
CH ₃ CH=CH ₂	Propylen	-185,2	-47,0	0,609
CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂	1-Buten	-130,0	-5,0	0,668
CH ₃ CH=CHCH ₃	cis 2-Buten	-139,0	-3,5	0,635
CH ₃ CH=CH ₂ CH ₃	isoButylen	-140,0	-6,0	0,566
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	1-Penten	-138,0	+29,9	0,640
CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₃	2-Penten	-139,0	+36,4	0,651
CH ₃ CH=CH ₂ CH ₃	3-Methyl-1-buten	-135,0	+25,0	0,648
CH ₃ CH=CH ₂ CH ₃	2-Methyl-2-buten	-124,0	+38,4	0,668

Phổ hồng ngoại:

Liên kết C=C- alken có vạch hấp thụ gần 1650 cm⁻¹. Tuy nhiên cường độ và trị số của vạch này còn phụ thuộc vào cấu tạo phân tử của alken (liên hợp với C=C- hoặc -C=O). Các vạch hấp thụ do dao động của liên kết C-H của nhóm -CH=CH₂ có tần số khoảng 3100, 1420 và 915 cm⁻¹

- Liên kết đôi dễ bị phân cực. Phân tử alken có momen lưỡng cực thay đổi tùy thuộc vào cấu tạo của alken.

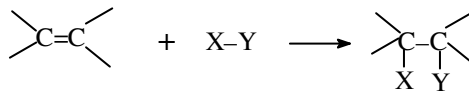


6. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Trong liên kết đôi, năng lượng liên kết σ lớn hơn năng lượng liên kết π . Độ chênh lệch vào khoảng 20 kcal.mol^{-1} . Điều này giải thích tính kém bền của liên kết π và khả năng phản ứng cao của liên kết đôi. Liên kết đôi là trung tâm phản ứng của alken. Các phản ứng quan trọng nhất đối với alken là phản ứng cộng, phản ứng oxy hóa và phản ứng trùng hợp.

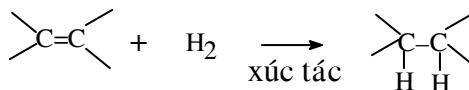
6.1. Phản ứng cộng hợp

Liên kết π bị bẻ gãy và kết hợp với hai nguyên tử hoặc 2 nhóm nguyên tử mới tạo hợp chất no. Liên kết đôi -C=C- có tính ái nhân. Sơ đồ chung của phản ứng cộng hợp vào nối đôi như sau:

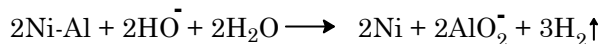


6.1.1. Phản ứng hydro hoá có xúc tác

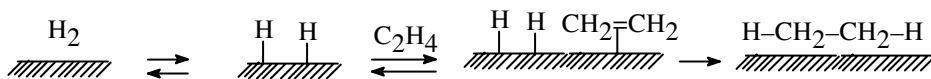
Cộng hợp hydro vào alken tạo alkan. Phản ứng chỉ xảy ra khi có xúc tác. Xúc tác thường dùng là Pt, Pd hoặc Ni. Phản ứng tỏa nhiệt ($\Delta H^0 = -32,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$).



Dạng nickel hoạt động mạnh là "nickel Raney". Nickel Raney được điều chế từ hợp kim nickel -nhôm. Khi chế hóa hợp kim này với dung dịch NaOH, nhôm bị hòa tan. Nickel thu được ở trạng thái bột rất mịn và dễ bốc cháy. Nickel Raney hình thành theo phản ứng.

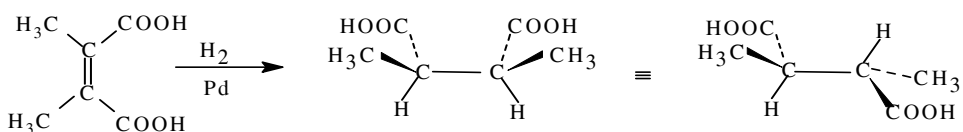


Các hợp chất của lưu huỳnh, phosphor, arsen làm mất tác dụng hoạt hóa của các xúc tác. Phản ứng hydro hóa alken xảy ra trên bề mặt của xúc tác và theo cơ chế cộng hợp *cis*.



Bề mặt xúc tác

Sự cộng hợp *cis* vào liên kết đôi có thể trình bày trong phản ứng sau:



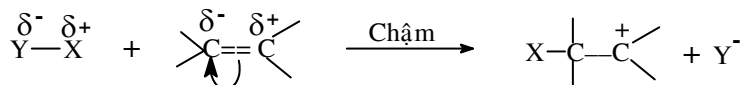
Phản ứng hydro hóa có xúc tác do Sabachie và Sendoren phát minh năm 1899 và trở thành phương pháp quan trọng và phổ biến của hóa hữu cơ.

6.1.2. Phản ứng cộng hợp ái điện tử (A_E)

Phản ứng xảy ra giữa alken và tác nhân ái điện tử (electrophile). Có 2 giai đoạn sau:

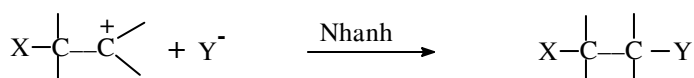
Giai đoạn I

Tác nhân ái điện tử kết hợp với carbon của liên kết đôi giàu điện tử π hơn để hình thành ion carboni. Đây là giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng.

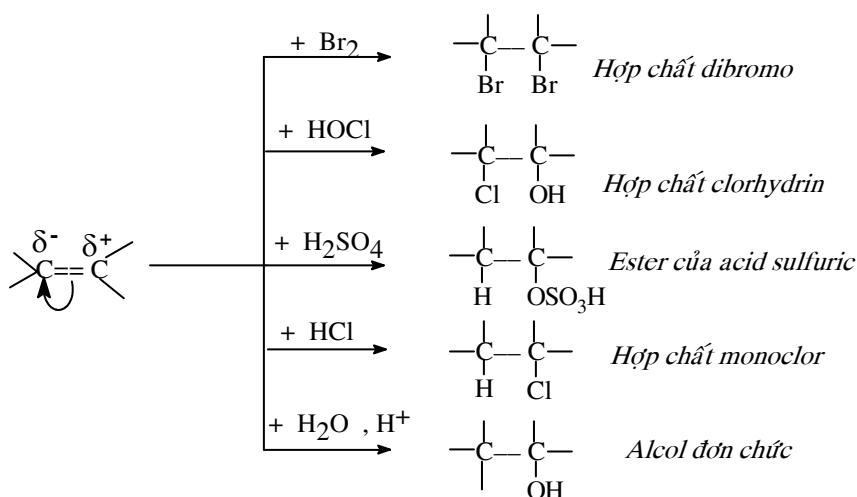


Giai đoạn II

Ion carboni kết hợp với phần còn lại của tác nhân tích điện âm.

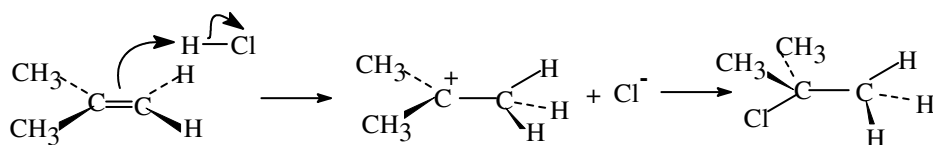


Các tác nhân phản ứng halogen X_2 (Cl_2 , Br_2 , I_2), các hydrohalogenid HX (HCl , HBr), các acid hypohalogenơ HOX ($HOCl$, $HOBr$), nước, acid sulfuric đều cộng hợp vào liên kết đôi của alken theo cơ chế ái điện tử và tạo thành hợp chất no tương ứng.



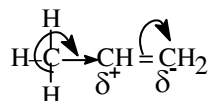
• Cộng hợp HX

2-Methylpropen cộng hợp với HCl . Trước tiên liên kết đôi tác dụng với proton H^+ tạo thành carbocation trung gian. Sau đó carbocation kết hợp với ion clorid Cl^- và tạo thành tert-butylclorid.



Mật độ điện tử π dịch chuyển về phía nhóm CH_2 (carbon bậc thấp) và nhóm này mang một phần điện tích âm δ^- , còn nhóm methyl $\equiv\text{CH}$ mang một phần điện tích dương δ^+ .

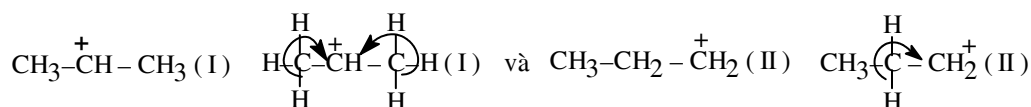
Do đó sự phân bố mật độ điện tử trong phân tử propylen có thể trình bày như sau.



Khi cho H^+Cl^- tác dụng với propylen, phân cation H^+ (tác nhân ái điện tử) sẽ tấn công vào carbon mang điện tích âm δ^- và phân anion Cl^- tấn công vào carbon có điện tích dương δ^+ .

- **Trạng thái động**

Vì phản ứng xảy ra theo cơ chế cộng hợp ái điện tử (A_E), giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn của H^+ tấn công vào phân tử propylen. Giả thiết có 2 carbocation tạo thành:



Phản ứng xảy ra theo quá trình nào là phụ thuộc vào năng lượng và độ bền của carbocation trung gian. Carbocation có năng lượng càng thấp và độ bền càng lớn khi điện tích dương trên nguyên tử carbon của carbocation càng được giải tỏa.

Điều đó xảy ra khi điện tích dương của carbon liên hợp với càng nhiều điện tử σ của các liên kết C-H.

Carbocation có độ bền càng lớn thì thời gian tồn tại càng lâu và dễ hình thành.

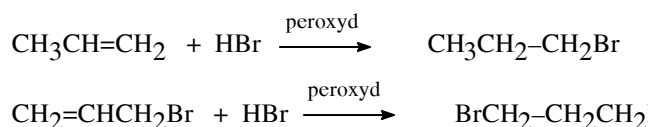
Carbocation (I) liên hợp với 6 liên kết $\sigma_{\text{C-H}}$. Carbocation (II) chỉ liên hợp với 2 liên kết $\sigma_{\text{C-H}}$. Do đó ion (I) bền và dễ hình thành hơn ion (II).

Điều đó giải thích vì sao khi cộng hợp HCl vào propylen thì isopropylchlorid là sản phẩm chủ yếu. Trên cơ sở giải thích sự cộng hợp vào alken theo quan điểm trạng thái động, có thể phát biểu quy tắc Markonikov như sau:

Phản ứng cộng hợp ái điện tử vào alken xảy ra chủ yếu qua dạng ion carboni trung gian có độ bền lớn nhất

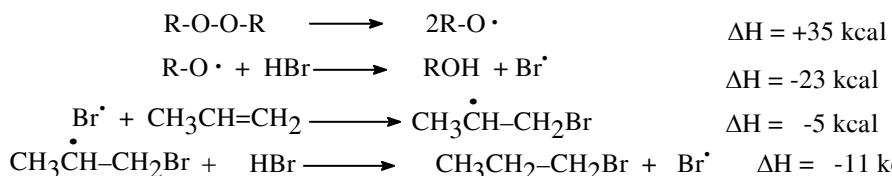
- **Phản ứng cộng trái qui tắc Markonikov - Hiệu ứng Kharasch**

Khi cộng hợp HBr vào hợp chất có nối đôi với sự có mặt của một ít peroxyd thì sản phẩm tạo thành trái quy tắc Markonikov



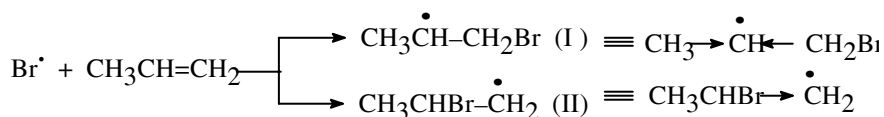
Các peroxyd như dibenzoylperoxyd $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$, Peracetic CH_3COOOH .

Ảnh hưởng của peroxyd đối với phản ứng cộng hợp gọi là hiệu ứng peroxyd hoặc hiệu ứng Kharasch. Phản ứng xảy ra theo cơ chế cộng hợp gốc qua các giai đoạn sau:

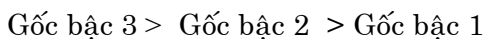


Phản ứng kết thúc khi các gốc tự do kết hợp với nhau $\text{Br}\cdot + \text{Br}\cdot \rightarrow \text{Br}_2$

Có thể giải thích sự tạo ra sản phẩm trái với sản phẩm Markonikov bằng độ bền của gốc tự do tạo thành. Khi nguyên tử brom $\text{Br}\cdot$ tác dụng với alken có khả năng tạo ra 2 gốc tự do (I) và (II). Gốc tự do (I) bền và dễ hình thành hơn (II). Gốc tự do (I) chịu ảnh hưởng của 2 gốc đẩy điện tử về phía carbon mang điện tử đơn độc.

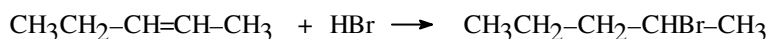


Khả năng tạo thành và độ bền của gốc tự do giảm dần theo thứ tự:



• Quy tắc Wagner

Tác nhân không đối xứng tác dụng với alken, trong đó hai nguyên tử carbon mang nối đôi là đồng bậc liên kết với 2 gốc alkyl khác nhau là methyl thì phần anion X^- của tác nhân sẽ kết hợp với carbon của nối đôi mang nhóm methyl.

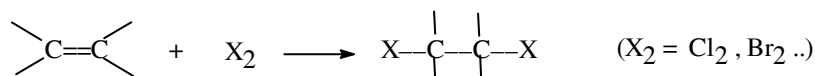


Có thể giải thích quy tắc trên theo quan niệm:

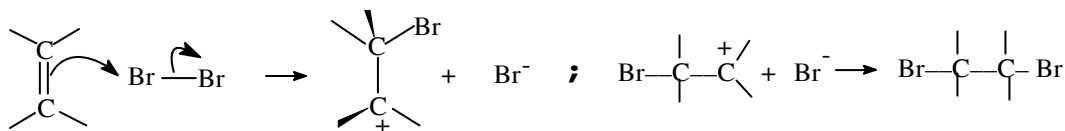
- Tạo carbocation trung gian bền vững.
- Giải thích theo hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng siêu liên hợp.

• Cộng hợp Halogen

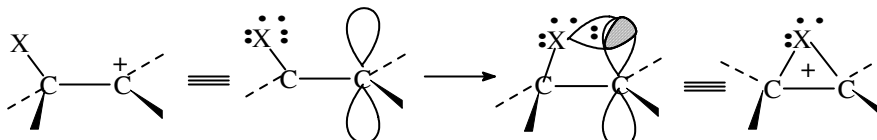
Là phản ứng quan trọng của liên kết đôi



Phản ứng xảy ra nhanh. Có thể xem phản ứng này như là một phản ứng thế ái nhân vào nguyên tử halogen. Alken là tác nhân ái nhân. Phân tử alken tấn công vào phân tử halogen theo sơ đồ sau:

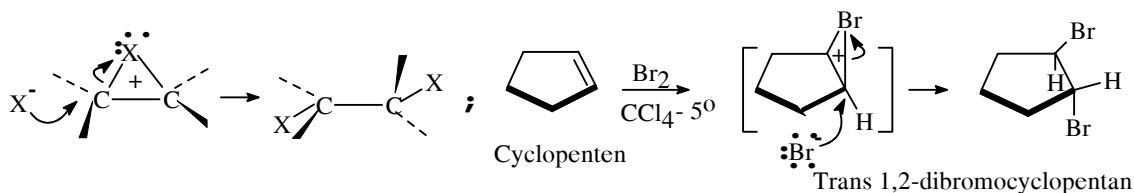


Trên carbocation có nguyên tử carbon thiếu điện tử và nguyên tử halogen có 3 cặp điện tử không liên kết. Chúng có khả năng tạo thành ion halonium vòng.



Sự tạo thành ion halonium vòng

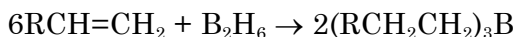
Vì vậy sự cộng hợp halogen có tính lập thể. Anion halogen X^- tương tác với vòng halonium từ phía ngược với halogen trong vòng. Sự cộng hợp halogen thường tạo thành sản phẩm *trans*. Điều đó thường thấy trong các hợp chất vòng chưa no.



Sản phẩm cộng hợp halogen với alken là chất trung gian trong tổng hợp hữu cơ.

6.2. Hydroboran hóa

Phản ứng của liên kết đôi với diboran B_2H_6 là một phản ứng quan trọng của alken. Liên kết B-H cộng vào liên kết đôi với hiệu suất cao và nhanh để tạo thành trialkylboran



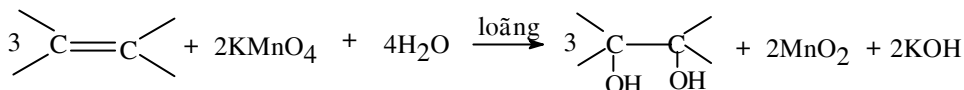
6.3. Phản ứng oxy hóa

Alken bị oxy hóa bởi các chất oxy hóa khác nhau.

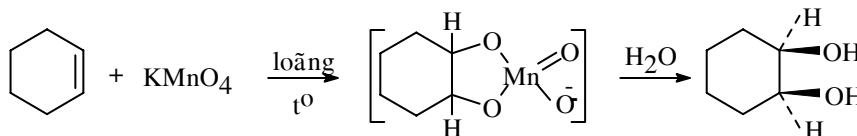
6.3.1. Với KMnO_4

Alken tác dụng nhanh với kali permanganat KMnO_4 . Sản phẩm tạo thành phụ thuộc vào nồng độ của các chất phản ứng.

Với dung dịch kali permanganat loãng thì tạo thành diol cạnh nhau (glycol)



Phản ứng xảy ra theo cơ chế cộng hợp *cis*

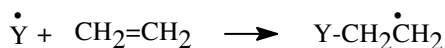


Tùy theo bản chất và điều kiện phản ứng, sự trùng hợp xảy ra theo các cơ chế khác nhau. Polymer tạo thành có cấu tạo khác nhau và hệ số trùng hợp khác nhau. Cơ chế phản ứng trùng hợp có thể là cơ chế gốc, cơ chế ion (anion hoặc cation)

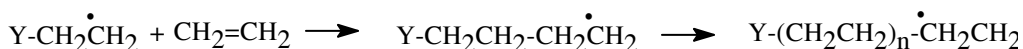
6.4.1. Phản ứng polymer hóa theo cơ chế gốc tự do

Xảy ra qua các giai đoạn.

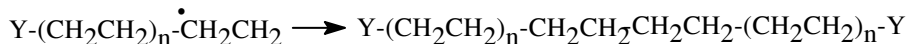
- Sự tạo gốc tự do:



- Sự phát triển mạch:



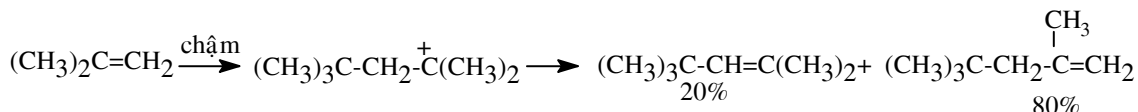
- Sự kết thúc phản ứng:



6.4.2. Phản ứng polymer hoá theo cơ chế cation

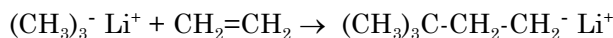
Có các quá trình

- Quá trình tạo cation: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+$
- Quá trình phát triển mạch polymer.
- Quá trình kết thúc
- Trong quá trình trùng hợp có các dimer, trimer được tạo thành



6.4.3. Phản ứng theo cơ chế anion

Xúc tác tạo anion thường là các hợp chất cơ kim.



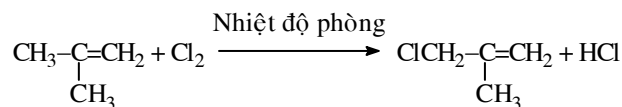
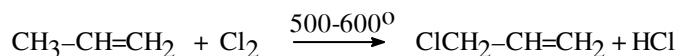
Hỗn hợp gồm $\text{R}_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$ gọi là xúc tác Ziegler -Natta được sử dụng trong phản ứng polymer hóa theo cơ chế anion.

Các polymer thường gặp: Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Teflon X-(CF-CF) $_n$ -Y, Polystyren.

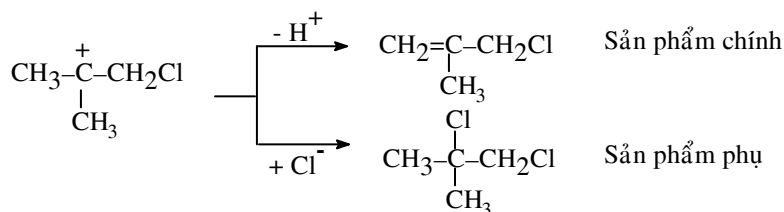
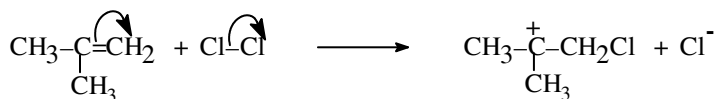
6.5. Phản ứng thế

6.5.1. Thế ở vị trí allyl

Tùy theo cấu tạo sự thế vào vị trí allyl xảy ra ở các điều kiện khác nhau

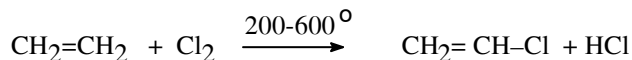


Phản ứng xảy ra theo cơ chế như sau:



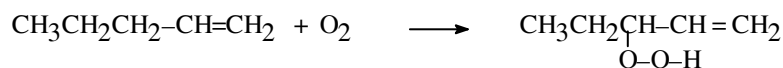
6.5.2. Thế vào vị trí vinyl

Xảy ra ở điều kiện khó hơn sự thế vào vị trí allyl. Nguyên tử hydro liên kết với carbon có nối đôi (gọi là hydro vinyl) bằng liên kết $\sigma_{\text{C-H}}$. Liên kết $\sigma_{\text{C-H}}$ có năng lượng liên kết lớn hơn nhiều so với các liên kết C-H khác. Phản ứng theo cơ chế gốc.



Sự thế ở vị trí allyl còn thể hiện qua phản ứng tự oxy hóa

Các alken dễ xảy ra phản ứng oxy hóa tại vị trí allyl và tạo thành các peroxyd. Sự oxy hóa xảy ra ở nhiệt độ thường và bằng oxy không khí. Phản ứng này là nguyên nhân các dầu, mỡ bị oxy hóa.



7. CHẤT ĐIỂN HÌNH

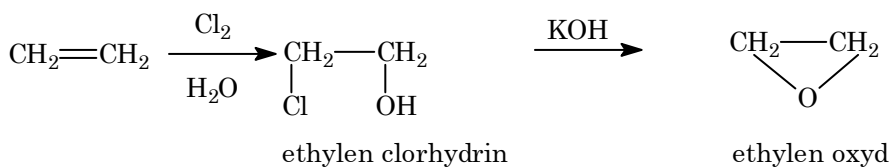
Ethylen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

Chất khí không màu, không mùi, hầu như không tan trong nước, hóa lỏng ở -105°C . Ethylen cháy cho ngọn lửa sáng hơn metan, tạo thành CO_2 và hơi nước

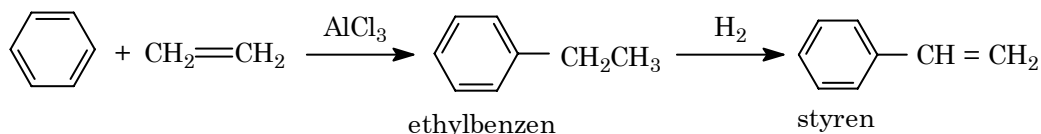
Hỗn hợp ethylen và oxy nổ mạnh vì phản ứng đốt cháy tỏa nhiều nhiệt, có thể dùng hỗn hợp này để cắt hàn kim loại như acetylen.

Ethylen kết hợp với nước tạo alcol ethylic.

Ethylen tác dụng với dung dịch clor trong nước tạo ethylen clorhydrin và từ clorhydrin có thể điều chế ethylen oxyd



Ethylen tác dụng với benzen xúc tác AlCl_3 tạo ethylbenzen, từ ethylbenzen tạo styren dùng sản xuất polystyren và cao su tổng hợp BuNa -S.



Trùng hợp ethylen tạo polyethylen là hợp chất cao phân tử có nhiều ứng dụng trong kỹ thuật và đời sống

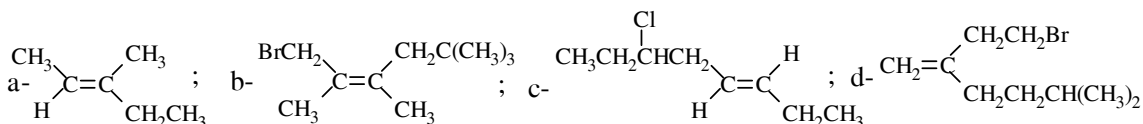
Ethylen có tác dụng kích thích sự hoạt động của các enzym làm quả mau chín, được dùng để dấm chín quả xanh như cà chua, chuối . . . ở nồng độ rất loãng.

BÀI TẬP

1. Viết công thức cấu tạo của các chất sau:

- a. 3-Methyl-1-penten; c. 2,2-Dimethyl-3-ethyl-1-octen.
 b. 2,4-dimethyl-1-penten; d. Dipropylethylen không đối xứng.
 e. Diisopropylethylen đối xứng.

Gọi tên theo IUPAC của các chất có CTCT dưới đây:



2. Khi đun nóng 3- bromo-2-methyl pentan với kiềm rượu thu được một hydrocarbon chưa no. Viết phương trình phản ứng. Trong các điều kiện ấy sẽ nhận được hydrocarbon nào, nếu đi từ:

- a. Isobutyl iodid. d. 4- Bromo-2,2 -dimethyl pentan.
 b. 2-bromopentan. e. 2- Bromo-2-methyl butan.
 c. 3-cloropentan.

3. Những hợp chất nào được tạo thành khi oxy hóa các chất dưới đây bằng dung dịch KMnO_4 loãng ở nhiệt độ thấp:

- a. 2-Hepten. b. Metyl isopropyl ethylen đối xứng. c. Trimethylethylen.

4. Hãy viết CTCT của các hydrocarbon ethylenic biết rằng ozonid của chúng bị thủy phân trong môi trường acid thì tạo thành các chất:

- a. Formaldehyd HCHO và aldehyd methylacetic $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
 b. Aceton và aldehyd propionic $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
 c. Methylisopropylceton $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ và formaldehyd.

Chương 10

ALKYN - HYDROCARBON ACETYLENIC



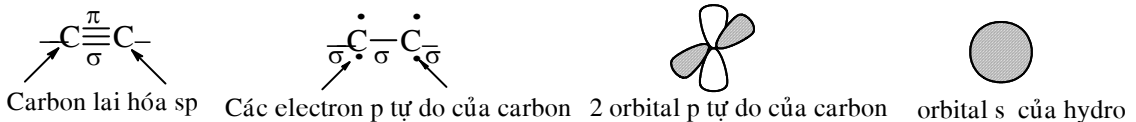
MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Trình bày được cấu tạo và gọi tên các alkyn.
2. Nêu được các tính chất hóa học của alkyn.
3. Viết được sơ đồ các phản ứng chuyển hóa tạo thành sản phẩm.

Alkyn hoặc hydrocarbon acetylenic là hợp chất không vòng chưa no có chứa một liên kết ba ứng với công thức chung $C_n H_{2n-2}$

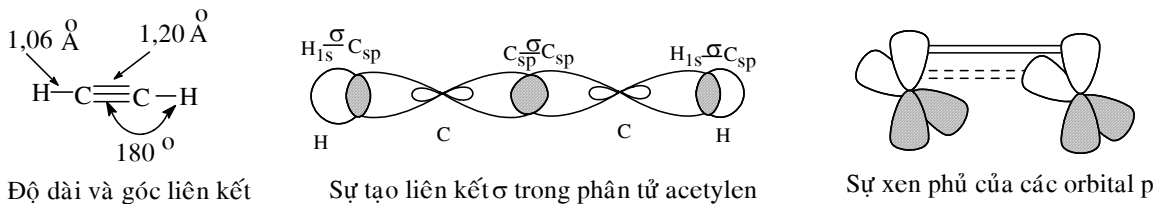
1. CẤU TRÚC ĐIỆN TỬ

Alkyn là những chất chứa liên kết ba $-C\equiv C-$. Nguyên tử carbon của nối ba ở trạng thái lai hóa **sp**. Liên kết ba gồm một liên kết σ và 2 liên kết π . Liên kết σ C-C được tạo thành do sự xen phủ với nhau của 2 orbital lai hóa sp của carbon. Sự xen phủ của orbital lai hóa sp của carbon với orbital s của hydro tạo thành liên kết σ C-H. Liên kết π của alkyn được tạo thành do sự xen phủ từng đôi một của các orbital p tự do của nguyên tử carbon lai hóa **sp**. Hai liên kết π của alkyn nằm trong 2 mặt phẳng thẳng góc với nhau.



Acetylen có cấu tạo thẳng. Độ dài liên kết $C\equiv C$ ($1,2\text{\AA}$) ngắn hơn liên kết C-C.

Liên kết C-H ($1,06\text{\AA}$) ngắn hơn liên kết C-H trong ethylen ($1,08\text{\AA}$) và trong etan ($1,10\text{\AA}$). Hình dưới đây mô tả sự tạo thành liên kết ba:



Năng lượng liên kết:

Đối với liên kết ba là $199,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$, của liên kết đôi là $145,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ và của liên kết đơn là $82,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Mật độ điện tử π tập trung chủ yếu ở khoảng

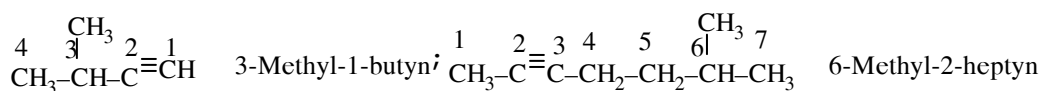
giữa hai hạt nhân của 2 nguyên tử carbon. Độ âm điện của carbon lai hóa $C_{sp} > C_{sp^2} > C_{sp^3}$. Điều đó giải thích khả năng phản ứng cộng hợp ái điện tử của liên kết ba kém hơn so với liên kết đôi.

2. DANH PHÁP VÀ ĐỒNG PHÂN

2.1. Danh pháp IUPAC

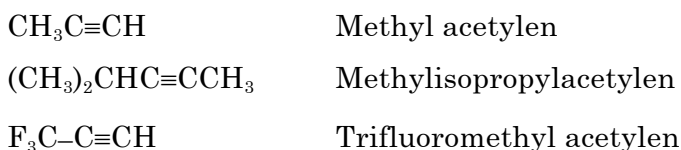
Các alkyne đều có tận cùng là **yn**. Mạch chính là mạch dài nhất có liên kết ba. Đánh số mạch chính sao cho liên kết ba có số nhỏ nhất.

Vị trí nhánh + Tên nhánh + Vị trí liên kết ba + Tên mạch chính + yn

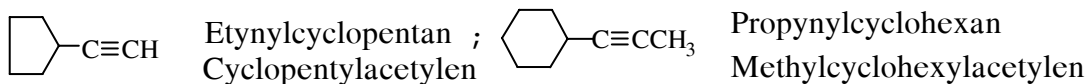


2.2. Danh pháp hợp lý - Danh pháp acetylen

Các alkyne đơn giản được xem như dẫn xuất của acetylen



2.3. Tên các gốc

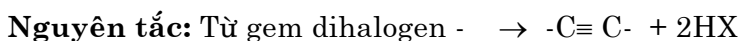


2.4. Đồng phân

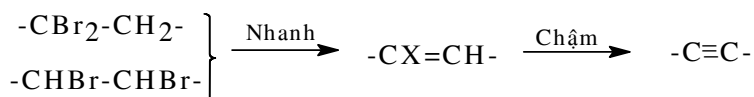
Các alkyne có đồng phân cấu tạo về mạch carbon và đồng phân có vị trí của nối ba. Khác với alken, các alkyne không có đồng phân lập thể.

3. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

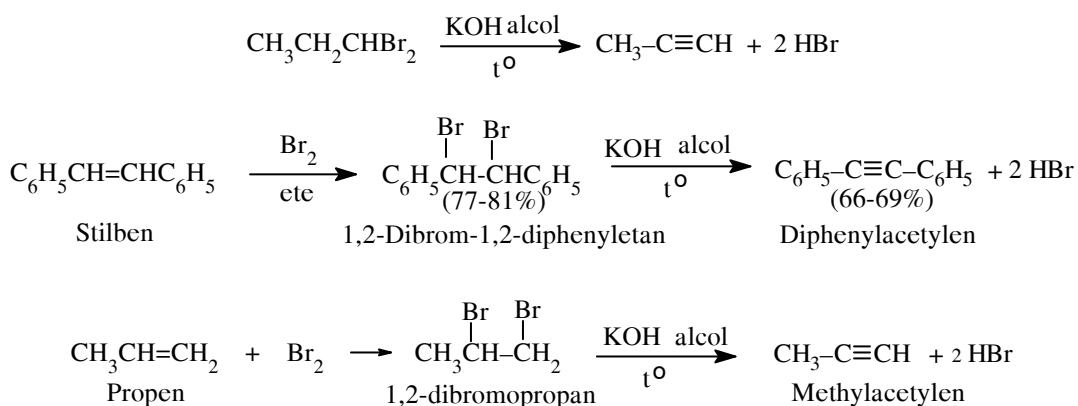
3.1. Tách loại 2 phân tử HX từ hợp chất gem và vic -dihalogen



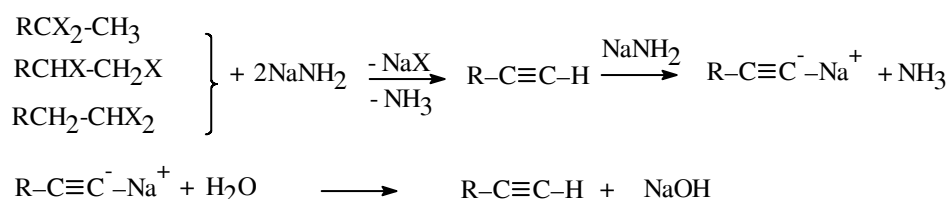
Phản ứng xảy ra qua 2 giai đoạn:



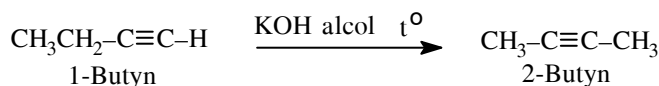
Sự tách loại xảy ra khi có mặt của KOH hoặc NaOH trong alcol và nhiệt độ .



Natri amidid NaNH_2 là một base mạnh có thể sử dụng để tách HX trong phản ứng điều chế các 1-alkyn.

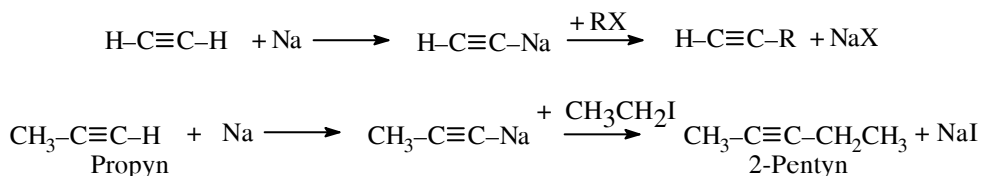


Phản ứng tách HX trong điều kiện có một base mạnh và nhiệt độ thường có thể xảy ra sự chuyển vị của nối ba.

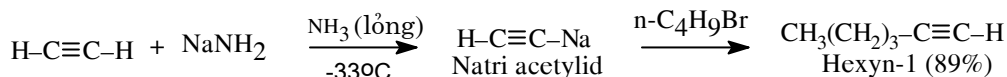


3.2. Phương pháp alkyl hóa acetylen

Anion acetylid là một tác nhân ái nhân mạnh (một base mạnh) dễ dàng tác dụng với alkyhalogenid để tạo thành alkyn có mạch carbon dài hơn.

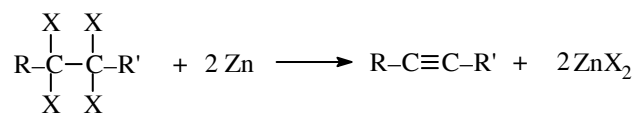


Có thể sử dụng natri amidid để tạo acetylid trong phản ứng alkyl hóa acetylen.



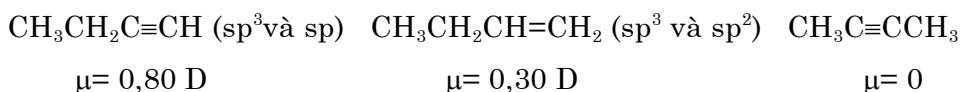
3.3. Từ hợp chất tetrahalogen

Các hợp chất có 4 halogen gắn trên 2 carbon cạnh nhau tác dụng với bột Zn kim loại trong điều kiện thích hợp cũng tạo được liên kết ba.



4. TÍNH CHẤT LÝ HỌC

Sự tạo thành liên kết σ C-C \equiv được tạo thành do xen phủ của orbital lai hóa Csp³ của metyl và orbital lai hóa của carbon acetylenic. Một orbital sp có tính chất của orbital s nhiều hơn orbital sp³. Kết quả là liên kết có chênh lệch về độ âm điện. Mật độ điện tử trên liên kết σ C-C \equiv là không đối xứng và xuất hiện momen lưỡng cực.



Hợp chất alkyn không có đồng phân hình học như hợp chất alken vì acetylen có cấu trúc thẳng.

Một vài tính chất vật lý của alkyn được trình bày ở bảng 10-1.

Bảng 10: Tính chất vật lý của các hợp chất alkyn

Hợp chất	t° sôi	t° nóng chảy	Tỷ khối
Etyln	- 84,0	- 8,9	
Propyn	- 23,2	- 102,7	
Butyn-1	8,1	- 122,5	
Butyn-2	27,0	- 32,3	
Pentyn-1	39,3	- 90,0	
Pentyn-2	55,5	- 10,0	
Hexyn-1	71,0	-132,0	0,7152
Hexyn-2	84,0	- 88,0	0,7317
Hexyn-3	81,0	-105,0	0,7231
Phenylacetylen	143,0	- 43,0	
Diphenylacetylen	300,0	- 63,5	

5. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

5.1. Tính acid của alkyn

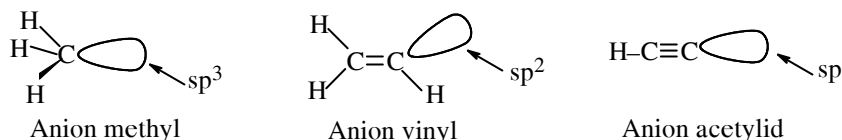
Liên kết C-H phân cực mạnh về phía carbon của liên kết ba $\text{C}\equiv\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ làm tăng momen lưỡng cực của liên kết và tăng khả năng tách hydro dưới dạng proton. Do đó tính acid của acetylen lớn hơn so với etylen và etan.

Giá trị pKa của một số chất sau đây:

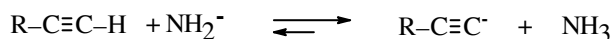
Hợp chất	H ₂ O	Alcol	Acetylen	NH ₃	Etylen	Metan
pK _a	15,7	16-19	25	35	44	50



Tính base của các anion khác nhau vì nguyên tử carbon mang điện tích âm ở các trạng thái lai hóa khác nhau.



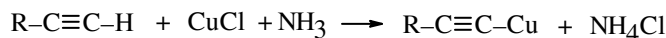
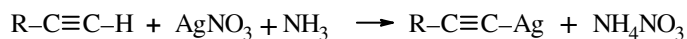
Các alkyn có nối ba ở đầu mạch (các 1-alkyn) cũng rất dễ tạo carbanion khi tác dụng với anion amidid trong amoniac lỏng.



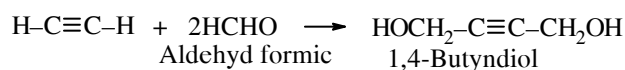
Các carbanion $\text{RC}\equiv\text{C}^-$, $\text{CH}_2=\text{CH}^-$ và H_3C^- có độ bền khác nhau.

• Nguyên tử hydro trong liên kết $\equiv\text{C}-\text{H}$ còn thể hiện các phản ứng sau đây:

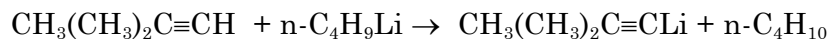
- Acetylen và 1-alkyn tác dụng với kim loại kiềm, CuCl trong amoniac, AgNO_3 trong amoniac đều tạo thành acetylid hoặc alkynylid kim loại.



- Acetylen cộng hợp với aldehyd formic như là một tác nhân ái nhân.



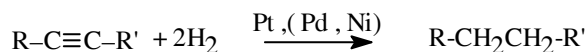
- Alkyl lithium tách proton khỏi alkyn.



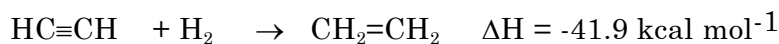
5.2. Phản ứng cộng hợp

5.2.1. Cộng hợp với hydro

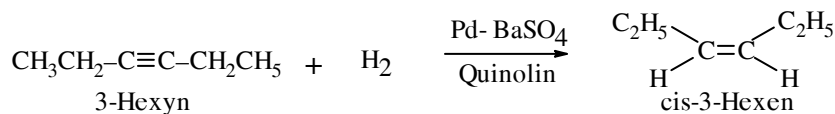
Alkyn tác dụng với hydro có xúc tác tạo thành alkan



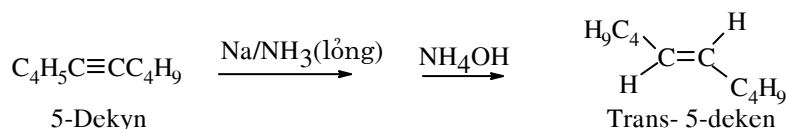
Phản ứng thường xảy ra 2 giai đoạn. Giai đoạn một toả nhiệt hơn giai đoạn hai.



Sự hydro hóa có thể dừng lại ở giai đoạn tạo alken khi dùng xúc tác đã được làm giảm khả năng hoạt hóa một phần. Hỗn hợp xúc tác đó là Pd-CaCO₃, Pd-BaSO₄-Quinolin.

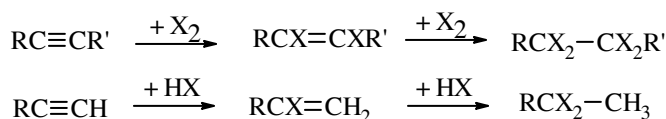


Sự cộng hydro cũng có thể xảy ra khi sử dụng natri kim loại trong amoniac lỏng.

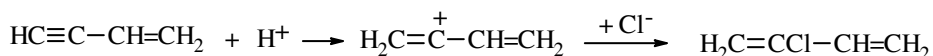
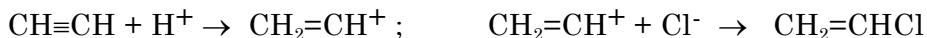


5.2.2. Phản ứng cộng hợp ái điện tử

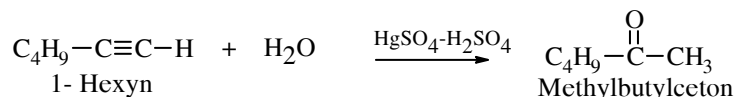
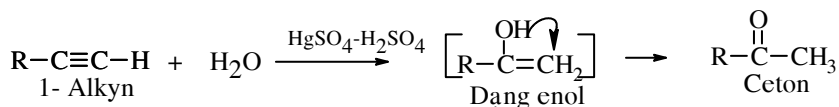
Phản ứng cộng hợp ái điện tử xảy ra tại liên kết ba theo 2 giai đoạn và tuân theo qui tắc Markonikov. Các tác nhân cộng ái điện tử có thể là X₂ (halogen), HX, H₂O.



Khi cộng hợp vào nối ba, carbocation dạng vinylic R-C⁺=CH₂ được tạo thành và dễ dàng tác dụng với các tác nhân ái nhân có trong môi trường phản ứng. Ví dụ sự tạo thành vinyl clorid:

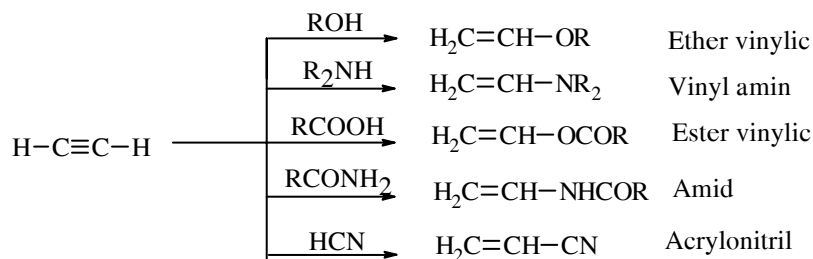


Phản ứng cộng hợp với nước có xúc tác xảy ra qua giai đoạn tạo chất trung gian **enol**. Enol không bền dễ bị chuyển vị để tạo thành aldehyd hoặc ceton.



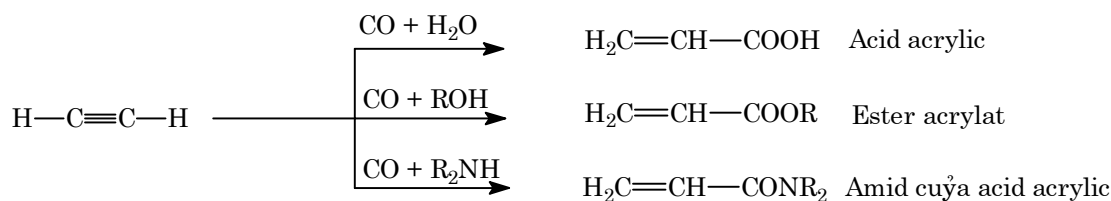
5.2.3. Cộng hợp ái nhân

Khác với alken, các alkyn tham gia phản ứng cộng hợp với các chất ái nhân như alcol, amin, acid carboxylic, amid, HCN để tạo thành các hợp chất tương ứng.



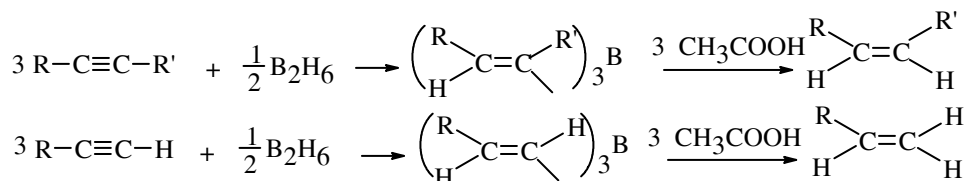
5.2.4. Phản ứng carbonyl hoá vào liên kết ba

Khi có xúc tác là các carbonyl kim loại và áp suất, acetylen tương tác với hỗn hợp gồm carbon oxyd (CO) và các chất có hydro linh động (nước, alcol, amin bậc một và hai) thì tạo các chất như acid, ester, amid...

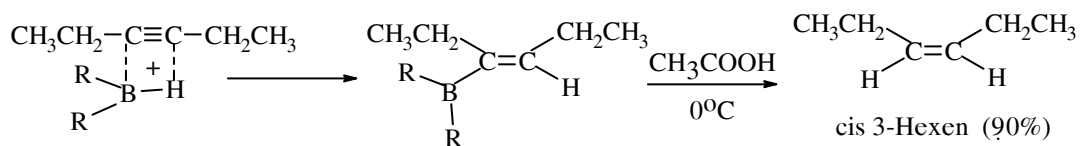


5.2.5. Phản ứng với diboran B_2H_6

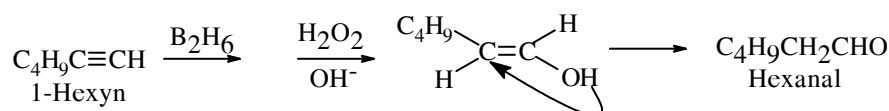
Alkyn tác dụng diboran ở 0°C tạo các chất trung gian trivinyloboran. Khi có mặt của acid acetic thì tạo thành alken ở dạng *cis*.



Phản ứng cũng có thể xảy ra với bor dialkyl và theo cơ chế cộng *cis*

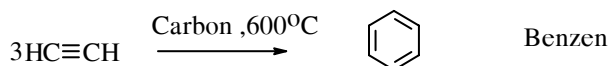


Liên kết C-B trong hợp chất vinylboran dễ bị oxy hóa bởi nước oxy già (H_2O_2) để tạo thành enol và sau đó chuyển vị thành aldehyd hoặc ceton.

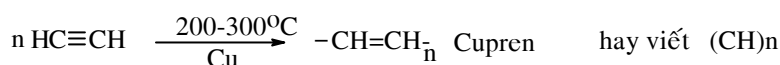


5.3. Phản ứng trùng hợp

Ở các điều kiện thích hợp về xúc tác, nhiệt độ và áp suất, các alkyn có thể bị nhị hợp, tam hợp để tạo thành các chất tương ứng.



Ở 200 - 300°C khi có bột đồng làm xúc tác, acetylen bị trùng hợp tạo polyacetylen còn gọi là chất cao phân tử Cupren.



6. CHẤT ĐIỂN HÌNH

Acetylen C_2H_2

Điều chế

– Thủy phân carbur calci (đất đèn)



– Từ khí thiên nhiên: Phản ứng quan trọng trong công nghiệp để điều chế acetylen là điện cracking và cracking oxy hóa nhiệt metan.

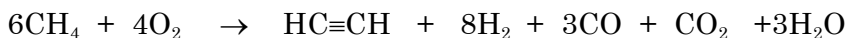
+ Điện cracking:

Cho CH_4 đi qua các điện cực, điện thế một chiều 8000V, nhiệt độ phản ứng 1600°C, tốc độ dòng khí 1000 m/s. Hỗn hợp khí thoát ra được làm lạnh ngay.



Hỗn hợp khí chứa 13% acetylen

+ Cracking oxy hóa nhiệt



Tỷ lệ $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0.65$. Nhiệt độ lò phản ứng 1500°C, tốc độ khí đi qua lò rất lớn. Làm nhanh sẽ thu được hỗn hợp khí với khoảng 8% acetylen.

Tính chất và ứng dụng.

Acetylen là chất khí không màu, nguyên chất không mùi, nhẹ hơn không khí, ít tan trong nước, tan nhiều trong các dung môi hữu cơ như alcol, ether, tan rất nhiều trong acetone.

Acetylen không bền về mặt nhiệt động, nó có thể bị phân hủy tạo C và H_2 kèm theo hiện tượng nổ. Phản ứng nổ toả nhiều nhiệt, $\Delta H_{298}^0 = -54.9 \text{ kcal/mol}$, nhiệt độ khí lúc đó lên tới hàng ngàn độ.

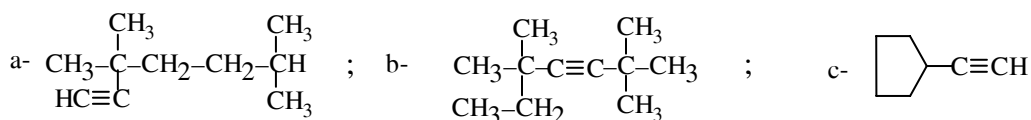
Acetylen cháy trong không khí cho ngọn lửa sáng, tạo CO_2 và nước, nhiệt lượng tỏa ra rất lớn. Khi dùng hỗn hợp $\text{C}_2\text{H}_2\text{-O}_2$ làm khí hàn, cắt kim loại màu, muốn hàn tốt phải dùng khí trơ (Argon) để oxy không tiếp xúc trực tiếp lên bề mặt kim loại hàn.

BÀI TẬP

1. Viết công thức cấu tạo của hydrocarbon sau:

a- 2- butyn; b- 2- methyl-3-hexyn; c- 2,2,5-trimethyl-4-hexyn; d- isopropylacetylen.

2. Gọi tên những hợp chất sau:



3. Viết phương trình phản ứng giữa dung dịch iốt - rượu dư với các chất dưới đây:

a- 1,1- dibromobutan;

b- 2,2- dibromo-3,3- dimethylbutan;

c- 2,2- diclopentan

4. Viết phương trình phản ứng giữa $\text{B}_2\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2$ - OH^- với các chất sau:

a- 1-butyn; b- 2-butyn; c- 2- pentyn; d- methylisopropylacetylen.

5. Viết sơ đồ phản ứng của acetylen với những chất sau:

a- alcol ethylic;

b- acid cyanhydric;

c- aldehyd formic;

d- aldehyd acetic;

e - aceton .

Chương 11

AREN - HYDROCARBON THƠM

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Giải thích cấu tạo của nhân thơm.
2. Gọi tên được các hydrocarbon thơm.
3. Trình bày các tính chất hóa học của benzen: cơ chế S_E .

Aren hay là hydrocarbon mà trong phân tử có mặt của một hay nhiều nhân benzen. Aren còn gọi là hydrocarbon thơm - hydrocarbon hương phượng

1. BENZEN VÀ NHÂN THƠM

1.1. Cấu tạo benzen

Benzen có công thức phân tử C_6H_6 . Năm 1825 lần đầu tiên Faraday M. phát hiện benzen trong khí đốt. Năm 1834 Mitscherlich E. A. điều chế benzen từ acid benzoic thu được từ cây *Styrax benzoin*. Năm 1845 Hofmann tìm thấy benzen trong nhựa than đá. Benzen có một số tính chất đặc trưng gọi là " **tính thơm** ". Để giải thích tính chất đặc trưng đó các nhà hóa học đã đưa ra các dạng công thức cấu tạo của benzen.

1.1.1. Các dạng công thức cổ điển



Các công thức trên không giải thích đầy đủ tính chất hóa học đặc trưng của benzen. Công thức benzen theo Kekule có 3 liên kết đôi suy ra benzen dễ tham gia phản ứng cộng hợp hơn phản ứng thế và benzen không bền với tác nhân oxy hóa. Trên thực tế benzen dễ tham gia phản ứng thế, khó cộng hợp và rất bền với các chất oxy hóa.

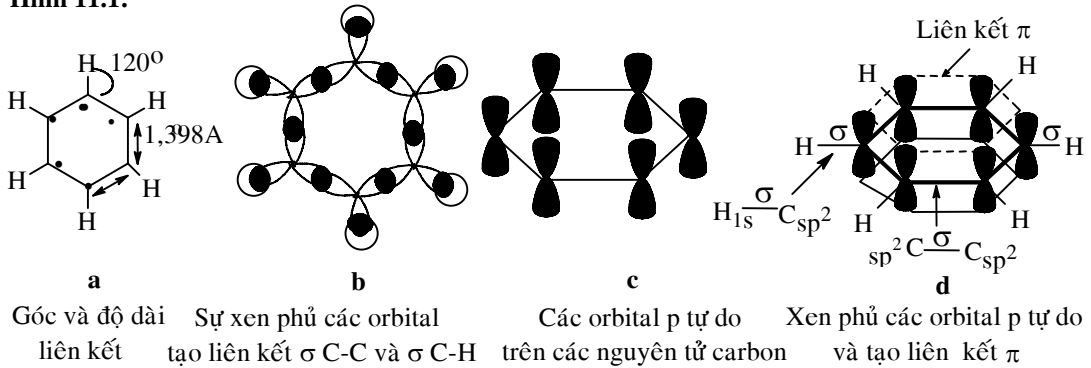
Các công thức Closs, Ladenburg, Armstrong, Dewar và Thiele đều chưa thỏa mãn đầy đủ các tính chất hóa - lý của benzen như độ dài liên kết và khả năng phản ứng.

1.1.2. Khái niệm hiện đại về cấu tạo benzen

Bằng các phương pháp vật hiện đại: phương pháp Rơnghen, quang phổ và nhiễu xạ điện tử, cấu tạo của benzen đã được xác định như sau:

- Benzen có cấu tạo vòng phẳng, 6 nguyên tử carbon và 6 nguyên tử hydro đều nằm trong một mặt phẳng. Vòng benzen hoàn toàn đối xứng.
- Khoảng cách giữa các nguyên tử carbon trong vòng đều bằng nhau $1,398 \text{ \AA}$ là đại lượng trung gian giữa độ dài liên kết đơn thuần túy và (1,54) và liên kết đôi ($1,35 \text{ \AA}$). Góc giữa các liên kết C-C-C và C-C-H đều bằng nhau và có giá trị 120° (hình 11-1 a)

Hình 11.1:



- Mỗi nguyên tử carbon tạo 3 liên kết σ . Trong đó có 2 liên kết σ do sự xen phủ của 2 orbital lai hóa sp^2 giữa carbon-carbon bên cạnh nhau. Còn một liên kết σ giữa C-H do xen phủ của orbital lai hóa sp^2 của carbon và của orbital s của hydro (hình 11.1b).

- Trên mỗi nguyên tử carbon còn một orbital p chưa lai hóa.
- Trục các orbital này thẳng góc với mặt phẳng của vòng benzen (hình 11.1c).

Tất cả các orbital này xen phủ lẫn nhau tạo thành một *orbital phân tử π* chung duy nhất (hình 11.1d). Như vậy các orbital p trong vòng benzen đã liên hợp với nhau thành một hệ thống liên hợp hoàn chỉnh. Do hệ thống liên hợp này mà khoảng cách giữa các nguyên tử carbon trong vòng benzen hoàn toàn đồng nhất.

Benzen trở nên bền vững, khó tham gia phản ứng cộng hợp, khó bị oxy hóa và dễ tham gia phản ứng thế. Tính chất đặc trưng này của benzen gọi là "*tính thơm*".

Vậy: "Tính thơm" là khả năng của một hợp chất: Dễ cho phản ứng thế, khó cho phản ứng cộng hợp và phản ứng oxy hóa

Có thể tượng trưng công thức cấu tạo của benzen như sau:

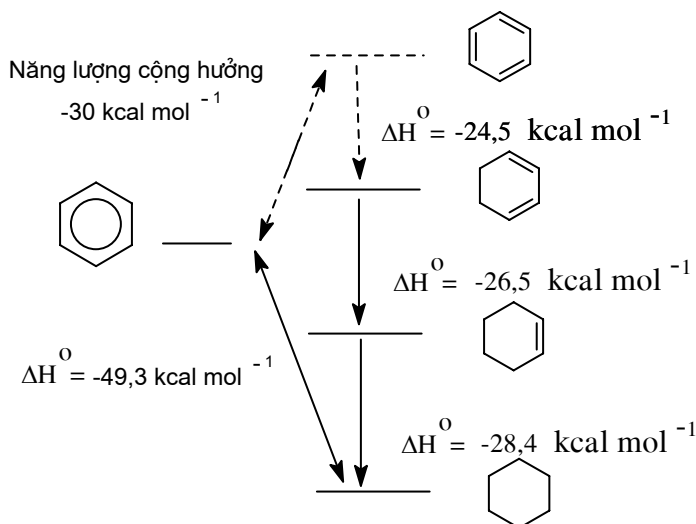


1.2. Năng lượng cộng hưởng của benzen

Nếu dehydro hóa cyclohexan để tạo thành cyclohexatrien phải cần năng lượng $81,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Nếu chuyển hóa cyclohexan thành benzen thì chỉ cần một năng lượng là $49,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Điều đó khẳng định rằng benzen không phải là cyclohexatrien.

Hệ thống liên hợp hoàn chỉnh của benzen là nguyên nhân giảm năng lượng ở trên. Hiệu số năng lượng của 2 trường hợp trên gọi là năng lượng cộng hưởng của benzen (hay còn gọi năng lượng thơm hóa, năng lượng liên hợp) $\Delta_E = 81,4 - 49,3 = 32,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (hình 11-2).



Hình 11.2: Biểu đồ năng lượng cộng hưởng của benzen

1.3. Nhân thơm

Benzen là hợp chất có tính thơm cơ bản nhất.

Những hợp chất khác có cấu tạo vòng phẳng, chứa no và liên hợp có số electron p tạo hệ thống liên hợp thỏa mãn với công thức Huckel $4n+2$ đều có tính thơm tương tự benzen. Trong công thức Huckel, n là số tự nhiên $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Những phân tử hoặc ion thỏa mãn công thức trên gọi là *nhân thơm*. Các ion có thể là carbocation hoặc carbanion.

Ví dụ: Về các nhân thơm với các giá trị n khác nhau.

