

LỜI NÓI ĐẦU

Cuốn sách Đại cương hóa hữu cơ được biên soạn theo nội dung của chương trình đào tạo hệ chính quy môn học này ở bậc đại học và cao đẳng đã được giảng dạy trong nhiều năm ở trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng.

Nội dung cuốn sách gồm có 6 chương: Mở đầu; Cấu trúc không gian phân tử hợp chất hữu cơ; Liên kết trong hóa học hữu cơ; Hiệu ứng cấu trúc phân tử hợp chất hữu cơ; Các axit – bazơ hữu cơ; Phản ứng hữu cơ. Sau mỗi chương có một số câu hỏi, bài tập cho sinh viên tự giải nhằm củng cố thêm các kiến thức về lý thuyết.

Cuốn sách là tài liệu học tập cho sinh viên các chuyên ngành hóa học sư phạm, hóa dược, hóa sinh môi trường...; làm tài liệu tham khảo cho cán bộ làm công tác giảng dạy, nghiên cứu khoa học, cho các học viên cao học, nghiên cứu sinh các chuyên ngành hóa học.

Trong quá trình biên soạn chắc chắn còn nhiều thiếu sót chưa thật làm hài lòng bạn đọc; Chúng tôi rất mong nhận được những ý kiến đóng góp để hoàn thiện hơn.

Tác giả

CHƯƠNG 1: MỞ ĐẦU

1.1. Đối tượng của hoá học hữu cơ

Hoá học hữu cơ là môn khoa học nghiên cứu thành phần và tính chất các hợp chất của cacbon. Trong thành phần của các hợp chất hữu cơ, ngoài cacbon còn chứa nhiều nguyên tố khác như: H, O, N, S, P, halogen... Nhưng cacbon được coi là nguyên tố cơ bản cấu tạo nên các hợp chất hữu cơ.

Hoá học hữu cơ nhanh chóng trở thành một ngành khoa học riêng vì các nguyên nhân dưới đây:

- Số lượng các hợp chất hữu cơ tăng lên nhanh chóng và đạt tới con số khổng lồ khoảng trên 5 triệu chất, trong đó có những chất đóng vai trò vô cùng quan trọng đối với sự sống như protein, axit nucleic, hocmon...

- Nguyên nhân dẫn đến sự tồn tại một số lượng rất lớn các hợp chất hữu cơ là ở chỗ các nguyên tử cacbon có khả năng đặc biệt là vừa có thể liên kết với các nguyên tử của các nguyên tố khác và vừa có thể liên kết với nhau thành mạch cacbon các kiểu khác nhau. Do đó, ở các hợp chất hữu cơ xuất hiện các hiện tượng đồng đẳng, đồng phân, hổ biến và những biểu hiện phong phú về hoá lập thể.

- Các liên kết chủ yếu trong hoá hữu cơ là liên kết cộng hoá trị nên có tính chất lý học và hoá học khác các hợp chất vô cơ. Các hợp chất hữu cơ mẫn cảm với nhiệt hơn, không bền ở nhiệt độ cao, đa số cháy được, ít tan trong nước, số tan được thường ít hoặc không phân li thành ion. Các phản ứng thường chậm, thuận nghịch và theo nhiều hướng.

1.2. Sơ lược lịch sử phát triển của hoá học hữu cơ

Từ thời xa xưa, người ta đã biết điều chế và sử dụng một số chất hữu cơ trong đời sống như giấm, một số chất màu hữu cơ, rượu etylic,... Thời kỳ giả kim thuật, các nhà hoá học đã biết điều chế một số chất hữu cơ như ete etylic, urê...

Vào khoảng cuối thế kỷ XVIII, đầu thế kỷ XIX, các nhà hoá học đã chiết tách được từ động thực vật nhiều axit hữu cơ như axit oxalic, axit xitric, axit lactic... và một số bazơ hữu cơ. Năm 1806, lần đầu tiên Berzelius đã dùng danh từ hoá học hữu cơ để chỉ ngành hoá học nghiên cứu các hợp chất có nguồn gốc động thực vật. Thời điểm này có thể xem là điểm mốc đánh dấu sự ra đời của môn hoá học hữu cơ.

Năm 1815, Berzelius đã đưa ra thuyết “lực sống”, một luận thuyết duy tâm, cho rằng các hợp chất hữu cơ chỉ có thể tạo ra trong cơ thể động, thực vật nhờ một “lực sống” đặc biệt mà bàn tay con người không thể điều chế được trong các bình, lọ, ống nghiệm như đối với các chất vô cơ. Thuyết “lực sống” đã thống trị hoá học hữu cơ trong nhiều năm. Sau đó thuyết này dần dần bị đánh đổ nhờ các công trình tổng hợp các chất hữu cơ từ các chất vô cơ. Năm 1824, Wohler đã tổng hợp được axit oxalic, một axit hữu cơ điển hình (bằng cách thủy phân dician là một chất vô

cơ). Năm 1828, cũng chính Wohler đã tổng hợp được ure (vốn có trong nước tiểu động vật) từ amoni xyanat, cũng là một chất vô cơ:



Chính phát minh này đã làm sụp đổ bức tường ngăn cách trước đó giữa hoá học vô cơ và hoá học hữu cơ, làm cho các nhà hóa học tin rằng có thể tự tổng hợp được các chất hữu cơ trong phòng thí nghiệm mà không cần có sự tham gia của một “lực sống” nào cả. Tiếp theo đó, Bectôlê đã tổng hợp được chất béo năm 1854 và Bulerôp đã tổng hợp được đường glucoza từ formalin năm 1861. Cho đến nay, hàng triệu chất hữu cơ đã được tổng hợp trong các phòng thí nghiệm và trong công nghiệp. Không những con người đã bắt chước được thiên nhiên trong nhiều lĩnh vực mà con người còn sáng tạo ra được nhiều vật liệu hữu cơ, nhiều chất hữu cơ cực kỳ quan trọng, quý giá không có trong tự nhiên.

Tuy nhiên, tên gọi “hợp chất hữu cơ” vẫn được duy trì, nhưng không phải với nghĩa như trước đây là các chất có nguồn gốc động, thực vật mà nó đã mang một nội dung mới, đó là các hợp chất của cacbon.

1.3. Những quan điểm về cấu tạo của hợp chất hữu cơ

Cấu tạo của hợp chất hữu cơ là sự phân bố của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử trong không gian của một phân tử.

1.3.1. Thuyết gốc (*Radial, ký hiệu R*)

Thuyết cấu tạo hoá học của các hợp chất hữu cơ được phát triển mạnh ở đầu thế kỷ XIX. Từ những công trình hoá học của Lavoisier, Berzelius, Wohler, Liebig cho thấy trong những phản ứng hữu cơ có những phần chất có cấu trúc không thay đổi chuyển từ chất đầu sang chất cuối gọi là gốc. Quan niệm này đã cho ra đời thuyết cấu tạo hoá học đầu tiên là thuyết gốc. Thuyết gốc cho rằng: phân tử hữu cơ gồm 2 phần:

- Gốc là phần không biến đổi trong các quá trình chuyển hóa hóa học

Ví dụ: Gốc axetyl: $\text{CH}_3\text{CO}-$

Gốc benzoyl: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$

- Phần kết hợp với gốc đó là các nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác nhau

Ưu điểm: Phân loại được một số các hợp chất hóa học hữu cơ theo gốc cấu tạo, từ đó có thể dự đoán được tính chất của các nhóm hữu cơ.

Nhược điểm: Chỉ phân biệt được những hợp chất đơn giản, không có ý nghĩa đối với các hợp chất phức tạp do đó phạm vi ứng dụng bé.

1.3.2. Thuyết kiểu

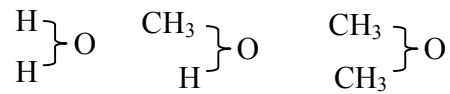
Thuyết “kiểu” của Dumas ra đời chia ra làm hai dạng:

- Dạng hoá học: gồm những chất có tính chất hoá học giống nhau như axit axetic và axit cloaxetic.

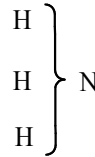
- Dạng cơ học: gồm những chất có cùng số nguyên tử như nhau nhưng tính chất khác nhau như axit axetic và rượu etylic.

Theo thuyết “kiểu” này, người ta đã thiết lập được nhiều “kiểu” hợp chất hữu cơ như:

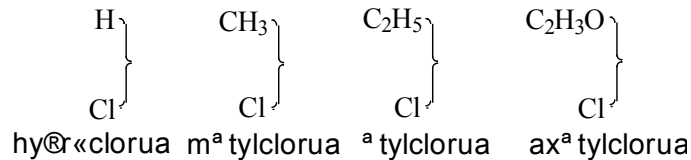
- Kiểu nước của Williamson:



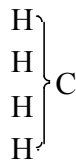
- Kiểu amin của Wurtz và Hofmann:



- Kiểu clorua hidro của Gerhardt:



Trong đó quan trọng nhất là kiểu metan của Kêkulê:



Người ta xác định được rằng, các hợp chất hữu cơ được đặc trưng bằng những phản ứng “kiểu” xác định.

Ưu điểm:

+ Thuyết “kiểu” đã có đóng góp to lớn vào việc phân loại các hợp chất hữu cơ, thuận lợi cho việc tìm kiếm.

+ Nghiên cứu những phân không thay đổi trong các chuyển hoá hoá học và cũng giải thích được phần nào sự thay đổi đó.

Nhược điểm:

+ Do số kiểu nhiều nên rất phức tạp trong vấn đề phân loại, hạn chế trong việc sử dụng.

+ Có những hợp chất hữu cơ không thể sắp xếp theo một kiểu nào cả.

1.3.3. Thuyết Butlerop

Nội dung của thuyết cấu tạo hoá học của Butlerop bao gồm các luận điểm:

- Tất cả các nguyên tử trong hợp chất hữu cơ kết hợp với nhau theo một trật tự xác định. Trong việc kết hợp đó, các nguyên tử đã tiêu phí một phần ái lực hoá học của mình. Trật tự kết hợp của các nguyên tử và đặc tính của các liên kết trong phân tử là cấu tạo hoá học.

- Nguyên tử của các nguyên tố tạo nên phân tử liên kết với nhau theo đúng hoá trị của mình. Trong phân tử chất hữu cơ, cacbon bao giờ cũng có hoá trị 4. Các nguyên tử cacbon chẳng những có thể liên kết với các nguyên tử của các nguyên tố khác mà còn có thể liên kết với nhau thành mạch.

- Tính chất của các chất không chỉ phụ thuộc vào thành phần và số lượng nguyên tử của các nguyên tố mà còn phụ thuộc vào cấu tạo hoá học của hợp chất.

- Cấu tạo hoá học của các chất có thể xác định được khi nghiên cứu tính chất của chúng. Cấu tạo hoá học của mỗi chất có thể biểu diễn bằng một công thức xác định là công thức cấu tạo. Công thức cấu tạo vừa phản ánh cấu tạo hoá học của phân tử vừa thể hiện những tính chất cơ bản của hợp chất.

- Tính chất hoá học của mỗi nguyên tử và nhóm nguyên tử trong phân tử không phải là bất biến mà thay đổi tùy thuộc vào các nguyên tử và nhóm nguyên tử liên kết trực tiếp với nhau mạnh hơn ảnh hưởng gián tiếp.

Thử thách qua thời gian, thuyết cấu tạo hoá học tỏ ra đúng đắn và sâu sắc. Từ những luận điểm sơ giản ấy, ngày nay đã phát triển thành những thuyết hiện đại về cấu tạo và liên kết, về hiệu ứng, về hoá học lập thể,...

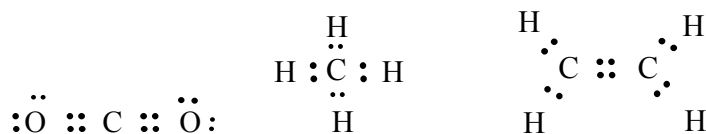
1.4. Cách biểu diễn công thức cấu tạo hợp chất hữu cơ

Công thức cấu tạo phẳng biểu diễn cấu trúc của phân tử quy ước trên một mặt phẳng, thường là mặt phẳng giấy.

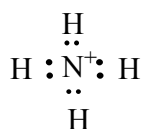
1.4.1. Công thức Lewis

Công thức Lewis biểu diễn các liên kết giữa các phân tử hay số electron hoá trị của mỗi nguyên tử bằng số electron. Số electron là bằng tổng electron của các nguyên tử đóng góp vào và các nguyên tử có xu hướng tạo trạng thái electron lớn nhất có thể có để có vòng electron bền vững của khí trơ.

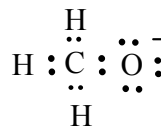
Ví dụ:



Các công thức có thể mang điện tích, thường gọi là điện tích hình thức hay quy ước:

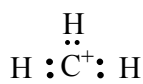


Ion amoni

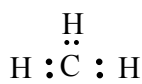


Ion metoxit

Khi những tiểu phân không có đủ vòng bát tử thì thường đó là những tiểu phân trung gian không bền, có khả năng phản ứng cao và trong phản ứng có xu hướng nhanh tạo thành cấu trúc electron bát tử.



Cation metyl



Gốc metyl

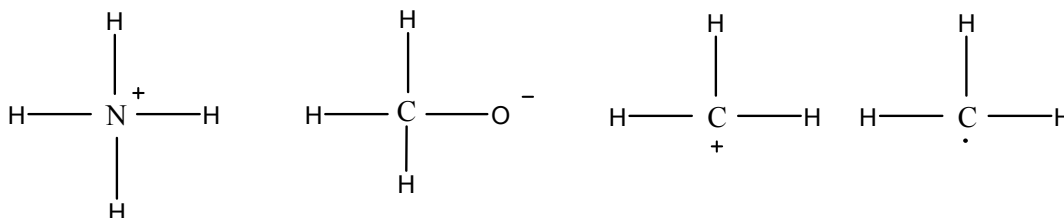
Ưu điểm: Dễ kí hiệu, cho thấy được bản chất của quá trình phân tích.

Nhược điểm: Phức tạp cho quá trình biểu diễn, dễ gây sai sót. Trong một số trường hợp không biểu diễn được.

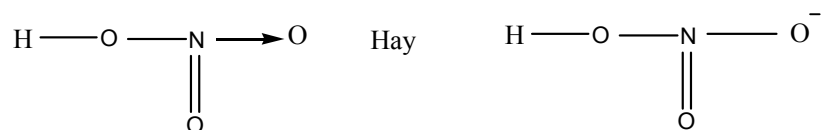
1.4.2. Công thức Kekule

Để đơn giản trong cách biểu diễn của Lewis, người ta quy ước biểu diễn các liên kết trong phân tử bằng vạch ngang thay cho cặp electron liên kết.

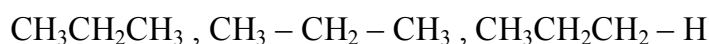
Ví dụ:



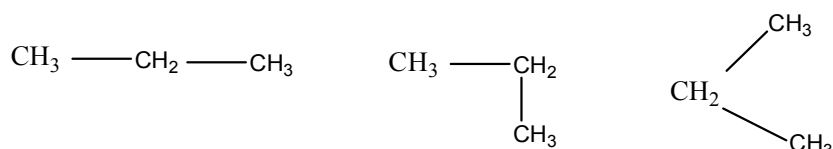
Trong các hợp chất có mang điện tích cũng có thể thay thế liên kết bằng mũi tên từ chất cho tới chất nhận:



Để đơn giản trong cách biểu diễn công thức, có thể ẩn các gạch liên kết, ẩn một phần hay toàn phần tùy thuộc vào yêu cầu cách biểu diễn, đồng thời cũng bỏ qua các cặp electron không liên kết, gọi là công thức rút gọn:



Ngoài ra, một chất có thể biểu diễn dưới nhiều dạng công thức, chẳng hạn:



Ưu điểm: Khắc phục nhược điểm của công thức Lewis, đơn giản và phản ánh thật bản chất của liên kết.

Nhược điểm: Không thấy sự góp chung electron. Trong trường hợp phân cắt dị ly thì không thấy được hiện tượng.

Chú ý: Trong một số trường hợp đặc biệt các hợp chất hữu cơ mạch vòng, người ta thường không biểu diễn kí hiệu của các nguyên tử cacbon và hidro.

1.5. Danh pháp hợp chất hữu cơ

Có 4 loại danh pháp chủ yếu:

1.5.1. Danh pháp thông thường

Là tên được gọi theo nguồn gốc thu nhận được chất đó, theo tên của người tìm ra nó hay ý muốn của người tìm ra nó, theo phương pháp thu nhận được chất đó.

Ví dụ: Axit fomic: HCOOH (Fomica: Kiến)

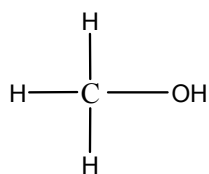
Axit axetic: CH₃COOH (Acetus: Giấm)

Mentol: C₁₀H₂₀O (Mentha piperita: Bạc hà)

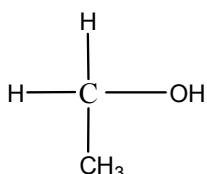
1.5.2. Danh pháp hợp lý

Lấy tên của một hợp chất hữu cơ làm tên gọi đầu sau đó gọi tên của các hợp chất hữu cơ khác tương tự theo tên của các chất hữu cơ đầu.

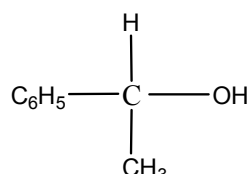
Ví dụ:



Cacbinol



Metyl Cacbinol



Metyl Phenyl Cacbinol

Nhược điểm: Đối với các hợp chất phức tạp thì không thể gọi tên được.

1.5.3. Danh pháp thương mại

Là tên của các hợp chất hoá học hữu cơ được sử dụng trên thị trường do các hãng sản xuất đặt tên.

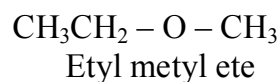
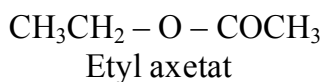
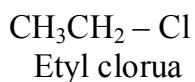
Ví dụ: Các loại thuốc nhộm: Rongalit C ($\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): dùng để in hoa
Rongal P (Dẫn xuất của axit sunfonic): dùng để nhuộm huyền phù.

1.5.4. Danh pháp IUPAC (Hiệp hội hoá học quốc tế: International Union Pure And Application Chemistry)

1.5.4.1. Tên gốc - chức

TÊN PHẦN GỐC	TÊN PHẦN ĐỊNH CHỨC
--------------	--------------------

Ví dụ:

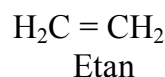
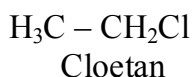


1.5.4.2. Tên thay thế

➤ Tên không đầy đủ:

TÊN PHẦN THẾ (có thể không có)	TÊN MẠCH CACBON CHÍNH (bắt buộc phải có)	TÊN PHẦN ĐỊNH CHỨC (bắt buộc phải có)
-----------------------------------	---	--

Ví dụ:



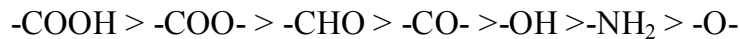
* Tên nhóm thế:

Các nguyên tử của các nguyên tố thì gọi tên theo từng nguyên tố

—OH	: Hidroxyl
—OR	: Ancoxyl
CH ₃ O—	: Metoxyl
C ₆ H ₅ O—	: Phenolxyl
CH ₃ CO—	: Axetyl
C ₆ H ₅ —	: Phenyl
C ₆ H ₅ CH ₂ —	: Benzyl
—NO ₂	: Nitro
—NH ₂	: Anmino
—CN	: Nitryl
—SH	: Mecaptan
—SO ₃ H	: Sunfonic
R -	: Ankyl

- Chọn mạch chính: Chọn mạch cacbon dài nhất chứa các nguyên tử cacbon liên kết cacbon làm mạch chính. Chọn một nhóm chức có độ ưu tiên nhất làm nhóm chức chính, các chức còn lại là phân thể.

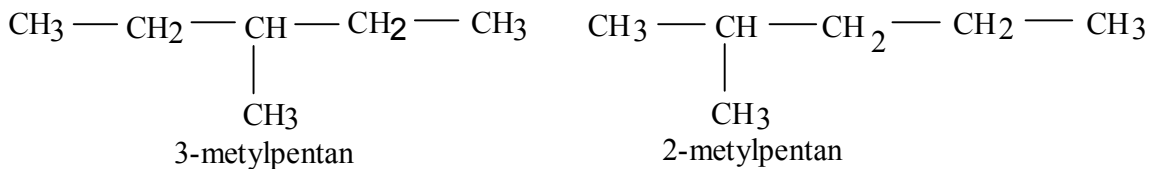
Độ ưu tiên nhóm chức:



- Đánh số thứ tự:

Ta đánh số thứ tự từ bên phải sang bên trái hoặc trái qua sao cho tổng các chỉ số của các nhóm thế là nhỏ nhất. Trường hợp khi đánh số từ đầu này đến đầu kia mà thu được một số dãy chỉ số của các nhóm mạch nhánh khác nhau thì phải sắp xếp chúng lại theo thứ tự tăng dần. Dãy có tổng các chỉ số nhỏ nhất được xem là dãy có chỉ số đầu nhỏ nhất.

Ví dụ:



* Tên phân định chức: An, en, in, ol, al, on, oic...

➤ Tên đầy đủ: Cấu hình + dấu quang hoạt + tên gọi không đầy đủ

Để gọi tên hợp chất hữu cơ, cần thuộc tên các số đếm và tên mạch cacbon như sau:

SỐ ĐẾM	MẠCH CACBON CHÍNH	
1: mono	C	met
2: đi	C – C	et
3: tri	C – C – C	prop
4: tetra	C – C – C – C	but
5: penta	C – C – C – C – C	pent
6: hexa	C – C – C – C – C – C	hex
7: hepta	C – C – C – C – C – C – C	hep
8: octa	C – C – C – C – C – C – C – C	oct
9: nona	C – C – C – C – C – C – C – C – C	non
10: deca	C – C – C – C – C – C – C – C – C – C	dek

1.6. Phân loại các hợp chất hữu cơ

Hợp chất hữu cơ được phân thành hidrocarbon và dẫn xuất của hidrocarbon.

- Hidrocarbon là những hợp chất được tạo thành từ hai nguyên tố C và H.

Gồm 3 loại:

+ Hidrocarbon no (Ankan): CH_4 , C_2H_6

+ Hidrocarbon không no gồm anken: C_2H_4 và ankin: C_2H_2

+ Hidrocarbon thơm (Aren): C_6H_6

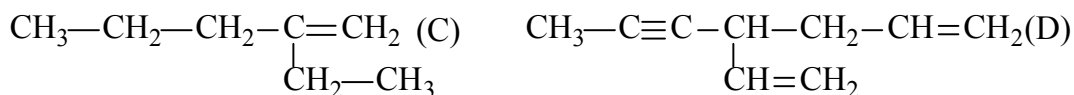
- Dẫn xuất của hidrocarbon là những hợp chất mà trong phân tử ngoài C, H ra còn có một hay nhiều nguyên tử của các nguyên tố khác như O, N, S, halogen...bao gồm: dẫn xuất halogen như CH_3Cl , ancol như: CH_3OH , axit như: CH_3COOH ,...

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

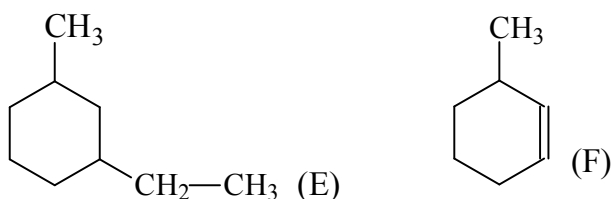
Bài 1. Hãy nêu những quan điểm về cấu tạo của hợp chất hữu cơ?

Bài 2. Hãy trình bày các cách biểu diễn công thức cấu tạo hợp chất hữu cơ?

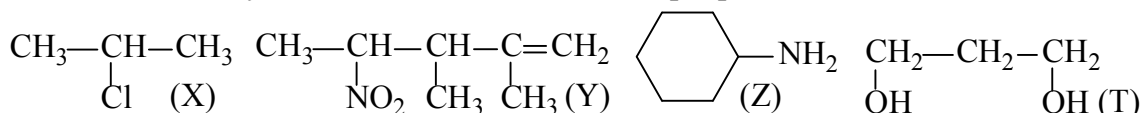
Bài 3. Gọi tên thay thế các hydrocarbon sau theo danh pháp IUPAC:



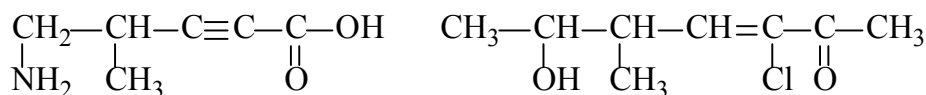
Bài 4. Gọi tên thay thế các hydrocarbon sau theo danh pháp IUPAC:



Bài 5. Gọi tên thay thế các HCHC sau theo danh pháp IUPAC:



Bài 6. Gọi tên thay thế các HCHC sau theo danh pháp IUPAC:



Bài 7. Viết CTCT của các hợp chất hữu cơ sau:

- a. 5-etyl-3-methylhept-3-en-1-in b. 2-methylxiclopenta-1,3-đien
c. 4-brombut-3-enal d. 3-clo-2,4-đimethylpentan-1-ol

Bài 8. Viết CTCT của hợp chất cacbonyl chứa vòng benzen có CTPT C₈H₈O?

Bài 9. Hãy phân loại hợp chất hữu cơ?

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan Tổng Sơn, Trần Quốc Sơn, Đặng Như Tại, *Cơ sở lý thuyết hoá hữu cơ*, tập 1,2, NXB Đại học và trung học chuyên nghiệp Hà Nội, 1980
2. Trần Quốc Sơn, Đặng Văn Liễu *Giáo trình cơ sở hóa học hữu cơ, Tập 1, 2*, NXB Đại học sư phạm, 2007.
3. Thái Doãn Tĩnh, *Cơ sở hoá học hữu cơ, Tập 1, 2*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2006.
4. Thái Doãn Tĩnh, *Cơ chế và phản ứng hóa học hữu cơ (tập 1,2,3)*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 2008.
5. Đặng Như Tại, *Cơ sở lý thuyết hóa lập thể*, NXB Giáo dục, Hà Nội, 1998.
6. Hoàng Trọng Yên, *Hoá học hữu cơ*, NXB Khoa học & Kỹ thuật, Hà Nội, 2002.

CHƯƠNG 2: CẤU TRÚC KHÔNG GIAN PHÂN TỬ HỢP CHẤT HỮU CƠ

2.1. Chiết tách và tinh chế hợp chất hữu cơ

Các hợp chất hữu cơ khi mới điều chế được hoặc tách từ động thực vật, thường ở dạng hỗn hợp không tinh khiết. Vì vậy muốn nghiên cứu chúng, muốn phân tích định tính hay định lượng chúng thì nhiệm vụ trước tiên là phải tách chúng thành từng chất riêng biệt, ở dạng tương đối nguyên chất.

2.1.1. Tinh chế chất rắn

2.1.1.1. Phương pháp kết tinh

a. Khái niệm

Kết tinh là một quá trình biến đổi pha của một chất từ rắn sang lỏng khi hoà tan chất rắn trong một dung dịch bão hoà, sau đó làm lạnh dung dịch bão hoà đó thu được chất rắn kết tinh

b. Cơ sở lý thuyết

Phương pháp kết tinh được dùng để tách và tinh chế các chất hữu cơ rắn, dựa trên nguyên tắc là các chất khác nhau có độ hoà tan khác nhau trong cùng một dung môi. Dung môi thích hợp được lựa chọn thường là dung môi trong đó độ hoà tan của chất cần tinh chế tăng khá nhanh theo nhiệt độ, tan kém ở nhiệt độ thường; không tan trong tạp chất, không có lực tương tác về mặt hoá học đối với chất kết tinh và sau khi kết tinh lại phải dễ bay hơi. Dung môi lựa phải dễ kiếm, rẻ tiền.

Bằng cách tạo dung dịch bão hoà ở nhiệt độ cao (thường là nhiệt độ sôi của dung môi), sau đó để nguội dung dịch thu được, chất cần tinh chế sẽ lắng xuống đáy bình (hay đáy cốc), các tạp chất sẽ ở lại trong dung dịch. Bằng cách kết tinh lại một số lần trong cùng một dung môi, hoặc trong các dung môi khác nhau, người ta có thể thu được tinh thể chất cần tinh chế ở dạng khá tinh khiết. Cũng có khi người ta dùng một dung môi có độ hoà tan với tạp chất nhiều hơn để loại tạp chất khỏi chất rắn cần tinh chế. Dung môi thường dùng là nước, alcol etylic, alcol metylic hay một alcol thích hợp khác, axeton, axit axetic, ete, benzen, clorofom, etyl axetat...hoặc đôi khi hỗn hợp giữa chúng.

Khi cần tách hai hay nhiều chất có chứa trong hỗn hợp với những lượng tương đương nhau, người ta dùng phương pháp kết tinh phân đoạn. Chất kết tinh lại có hạt đều và trắng. Khi đã có chất rắn kết tinh, ta cần xác định nhiệt độ nóng chảy của nó bằng ống mao quản gắn với nhiệt kế nhúng trong một dung môi có nhiệt độ sôi cao, hoặc cách không khí, hoặc nhờ một máy chuyên dùng rồi đối chiếu với hằng số vật lý của chất đã cho, để biết được chất đó tinh khiết hoàn toàn chưa.

2.1.1.2. Phương pháp thăng hoa

a. Khái niệm

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

b. Cơ sở lý thuyết

Một số chất như iốt, long não, naphthalen, menton, clorua sắt (III),... có khả năng thăng hoa, vì vậy người ta có thể dùng phương pháp thăng hoa ở áp suất thường hoặc áp suất thấp để tinh chế chúng.

Phương pháp tiến hành: Gia nhiệt một chất rắn để bay hơi, làm lạnh hơi của chất rắn đó thì ta sẽ thu được chất rắn kết tinh có độ tinh khiết cao, còn tạp chất không thăng hoa thì nằm lại ở đáy bình.

Ưu điểm: Đơn giản, thời gian ngắn, độ tinh khiết cao, giá thành rẻ.

Nhược điểm: Trong thực tế không có nhiều chất thăng hoa.

2.1.2. Tinh chế chất lỏng

2.1.2.1. Phương pháp chưng cất

a. Khái niệm

Chưng cất là quá trình làm bay hơi chất lỏng, sau đó làm lạnh và thu chất lỏng có độ tinh khiết cao hơn.

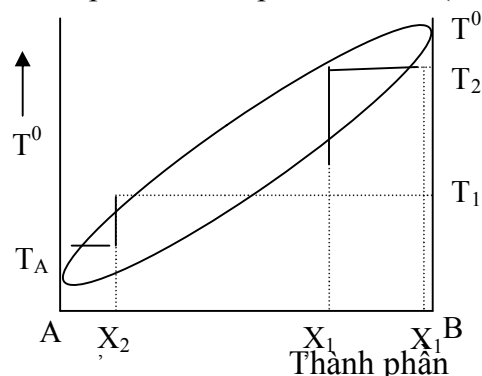
b. Các phương pháp chưng cất

- Chưng cất đơn giản

Trong trường hợp cần tinh chế một chất lỏng, tách nó ra khỏi tạp chất rắn không bay hơi, ta chỉ cần tiến hành chưng cất đơn giản nghĩa là chuyển nó sang pha hơi trong một bình cất có nhánh rồi ngưng tụ hơi của nó bằng ống sinh hàn vào một bình hứng khác.

- Chưng cất phân đoạn

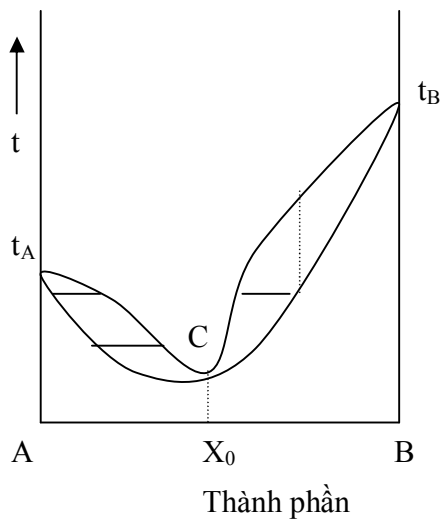
Phương pháp chưng cất phân đoạn dùng để tách hai hay nhiều chất lỏng có nhiệt độ sôi khác nhau tan lẫn hoàn toàn trong nhau dựa trên nguyên tắc có sự phân bố khác nhau về thành phần các cấu tử giữa pha lỏng và pha hơi ở trạng thái cân bằng (ở cùng nhiệt độ). Nếu hai chất lỏng không tương tác với nhau, có thể biểu diễn sự phụ thuộc của nhiệt độ sôi của chất lỏng và nhiệt độ ngưng tụ của hơi phụ thuộc vào thành phần hỗn hợp hai chất đó (hình 2.1)



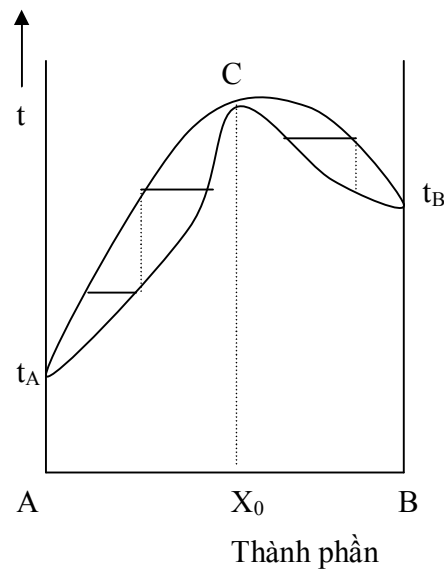
Hình 2.1

Qua hình 2.1 nhận thấy rằng, bằng cách lặp đi lặp lại nhiều lần quá trình bay hơi - ngưng tụ, bay hơi - ngưng tụ lại,... ta dần dần có thể thu được cấu tử A có nhiệt độ sôi thấp hơn ở dạng gần như tinh khiết. Vì vậy, người ta dùng phương pháp tinh luyện bằng cách lắp trên bình ngưng một cột cao có nhiều đĩa giúp cho việc tái tạo quá trình bay hơi - ngưng tụ trên. Nhờ vậy, chất lỏng A dễ bay hơi dần dần thoát lên trên ở trạng thái ngày càng tinh khiết, còn chất lỏng B có nhiệt độ sôi cao hơn, ngưng tụ trở lại bình cất. Có thể dùng loại cột lắp đầy các ống thủy tinh hay sứ thay cho cột đã nói trên và hiệu quả của cột được tính bằng “số đĩa lý thuyết”.

Trong trường hợp có tương tác yếu giữa hai chất lỏng (solvat hoá hay tổ hợp) thì thu được hai dạng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ sôi và ngưng tụ vào thành phần hỗn hợp: một dạng với nhiệt độ sôi của hỗn hợp đẳng phí cực tiểu (hình 2.2a) và một dạng với nhiệt độ sôi cực đại (hình 2.2b).



Hình 2.2a



Hình 2.2b

Trong trường hợp hỗn hợp đẳng phí có nhiệt độ sôi cực tiểu (thấp hơn hai cấu tử ban đầu), càng lên phía trên của cột cất, hỗn hợp hơi và lỏng càng gần thành phần của hỗn hợp đẳng phí, trong bình cất sẽ còn lại chất A hay B nguyên chất tùy theo ta xuất phát từ hỗn hợp có thành phần phía bên trái hay bên phải hình 2.2a. Trong hỗn hợp đẳng phí có nhiệt độ sôi cực đại, càng lên phía trên của cột cất thì càng giàu cấu tử A hoặc B, còn lại trong bình sẽ là hỗn hợp càng gần với thành phần của hỗn hợp đẳng phí (hình 2.2b).

- Chung cất chân không (hay giảm áp)

Khi cần chung cất một chất lỏng dễ bị phân huỷ ở nhiệt độ cao, người ta phải dùng phương pháp cất chân không, tức là dùng bơm hút để giảm áp suất trên bề mặt chất lỏng. Vì chất lỏng sẽ sôi khi áp suất hơi riêng phần đạt đến áp suất khí quyển, nên bằng phương pháp này, người ta có thể giảm được nhiệt độ sôi của nó một cách đáng kể, tránh hiện tượng phân huỷ hay cháy nổ. Nhờ phương trình Clapayron - Clausius, người ta có thể tính được sự phụ thuộc của áp suất hơi một chất vào nhiệt độ. Tuy nhiên, có thể áp dụng qui luật thực nghiệm gần đúng như sau: khi áp suất khí quyển trên bề mặt một chất lỏng giảm đi một nửa, nhiệt độ sôi của nó hạ thấp đi khoảng 15°C .

- Chung cất lôi cuốn hơi nước

Ta cũng có thể tinh chế một chất lỏng không hoà tan trong nước, bằng phương pháp cất lôi cuốn theo hơi nước để hạ điểm sôi của nó.

Phương pháp này dựa trên nguyên tắc: Khi hai hay nhiều chất lỏng không trộn lẫn với nhau nằm trong một hỗn hợp, áp suất chung p của chúng bằng tổng áp suất riêng phần $p_1 + p_2$, nghĩa là nó luôn luôn lớn hơn áp suất hơi riêng phần của từng cấu tử bất kỳ nào. Do đó, nhiệt độ sôi của hỗn hợp sẽ thấp hơn nhiệt độ sôi của cấu tử sôi thấp nhất. Tỷ lệ hơi cất sang bình ngưng (về số mol) sẽ bằng tỷ lệ áp suất hơi riêng phần của chúng ở nhiệt độ sôi của hỗn hợp. Nhờ vậy ta có thể tính toán được lượng nước cần thiết để lôi cuốn hết chất cần tinh chế.

Sau khi đã dùng phương pháp cất lôi cuốn theo hơi nước, thường ta phải chiết tách các chất cần tinh chế ra khỏi nước bằng một dung môi thích hợp, rồi lại tiến hành cất phân đoạn để tách dung môi. Cuối cùng chung lấy chất tinh khiết bằng bình cất có gắn nhiệt kế dưới áp suất thường hay giảm áp, với sự kiểm tra nhiệt độ của chất cần tinh chế.

- Phương pháp chiết

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

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

nguyên chất lại tiếp tục được cất lên. Quá trình được tiếp tục cho đến khi sự chiết tách được hoàn toàn.

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

2.1.3. Phương pháp sắc ký

2.1.3.1. Khái niệm

Phương pháp sắc ký được Xvét phát minh ra để tách các chất bằng hấp phụ từ đầu thế kỷ này (1903), đến nay đã trở thành một phương pháp tinh chế, định tính, định lượng rất quan trọng trong hoá học hữu cơ, được phát triển mạnh mẽ và được sử dụng rộng rãi trong hầu hết các phòng thí nghiệm hiện đại.

Nguyên tắc chung của phương pháp sắc ký như sau: hỗn hợp chất nghiên cứu ở pha lỏng (dung dịch) hay pha khí được cho đi qua bề mặt chất hấp phụ ở pha rắn hay pha lỏng khó bay hơi. Do khả năng tương tác với pha tĩnh khác nhau nên các chất khác nhau trong hỗn hợp nghiên cứu chuyển động với vận tốc khác nhau và dần được phân tách ra từng cấu tử riêng biệt.

2.1.3.2. Sắc ký cột (sắc ký hấp phụ)

Trong phương pháp sắc ký cột, người ta dùng các cột thuỷ tinh hay đôi khi bằng kim loại, có kích thước thông thường là 15x1; 25x2; 40x3 hoặc 60x4 cm; dùng các chất hấp phụ ở dạng bột, thường là nhôm oxyt, silicagel, tinh bột, bari sunfat... hoặc một chất bất kỳ khác không tương tác với chất nghiên cứu và dung môi. Hỗn hợp chất nghiên cứu được hoà tan trong một dung môi trơ thích hợp và cho chảy qua cột. Các chất trong hỗn hợp nghiên cứu dần dần tách khỏi nhau và chúng chiếm các vị trí khác nhau trên cột hấp phụ. Vì lúc đầu người ta tiến hành trên cột thí nghiệm với các chất màu, khi chúng ta tách ra tạo thành các khoanh màu khác nhau trên ống hấp phụ nên phương pháp này được gọi là phương pháp sắc ký. Sau đó người ta tách riêng từng chất hoặc bằng cách cắt cột hấp phụ thành từng đoạn ứng với từng chất, hoặc liên tục đổ thêm dung môi, các chất sẽ lần lượt được rửa trôi và thoát ra bình hứng ở các thời điểm khác nhau.

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

2.1.3.3. Sắc ký giấy

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

biết được bằng mắt thường hoặc bằng chất chỉ thị. Tỷ số R_t giữa độ dịch chuyển của chất nghiên cứu và dung môi được gọi là hằng số sắc ký, hằng số này là đại lượng quan trọng đặc trưng cho từng chất.

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

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

2.1.3.4. Sắc ký lớp mỏng

Phương pháp này được Izmailop và Schreiber đề nghị từ năm 1938, được Stan phát triển và hoàn thiện (1955), khiến nó có ứng dụng rất rộng rãi.

Người ta tráng một lớp mỏng chất hấp phụ (Al_2O_3 , silicagen) lên một tấm kính kích thước khoảng 10x12 cm hoặc 20x20 cm, chấm một giọt chất nghiên cứu lên một đầu bản (cách mép khoảng 2cm) rồi cho dung môi chạy như sắc ký giấy.

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

2.1.3.5. Sắc ký khí lỏng

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

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

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

2.2. Công thức phân tử hợp chất hữu cơ

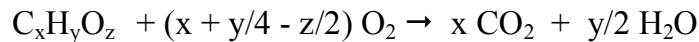
Để xác định được công thức phân tử các chất hữu cơ, người ta tiến hành xác định các thành phần nguyên tố và khối lượng phân tử của chúng.

2.2.1. Phân tích nguyên tố

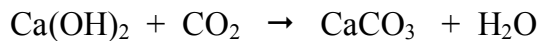
Các chất hữu cơ ngoài cacbon còn thường có hydro, oxy, nitơ, halogen, lưu huỳnh,... Để xác định sự có mặt và hàm lượng của chúng, người ta sử dụng các phương pháp định tính và định lượng riêng.

2.2.1.1. Xác định cacbon và hydro

Sự có mặt của cacbon và hydro trong một hợp chất thường được xác định bằng cách đốt cháy hợp chất đó trong oxi, với xúc tác là CuO:



CO₂ thoát ra được nhận biết bằng phản ứng làm đục nước vôi trong:



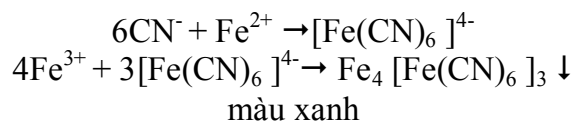
H₂O được nhận biết bằng cách ngưng tụ trên phần lạnh của ống đốt hay bằng CuSO₄ khan.

Để định lượng cacbon và hydro, người ta đốt cháy một lượng cân chính xác chất nghiên cứu bằng dòng oxy có mặt CuO trong ống thạch anh, rồi hấp thụ hơi nước thoát ra bằng perchlorat magie (MgClO₄); CO₂ hấp thụ bằng bông tẩm sút (NaOH). Các chất hấp thụ này đựng trong ống chữ U và khối lượng của chúng được cân chính xác trước và sau khi thí nghiệm kết thúc. Hiệu số khối lượng giữa hai lần cân cho ta biết khối lượng H₂O và CO₂ bị hấp thụ.

Nếu trong thành phần chất nghiên cứu có halogen, lưu huỳnh, nitơ, chúng có thể tạo ra các oxit của nitơ, của lưu huỳnh, halogen và các oxit halogen hydric và chúng có thể ảnh hưởng đến kết quả cân các ống hấp thụ. Để loại trừ chúng, trong ống nung ở phần cuối, người ta dùng các sợi bạc để giữ halogen và oxit lưu huỳnh, dùng P₂O₅ để phân huỷ oxit nitơ.

2.2.1.2. Xác định nitơ

Để xác định sự có mặt của nitơ trong hợp chất nghiên cứu, ta có thể đốt nóng mẫu thử với natri kim loại, nitơ cùng cacbon trong mẫu thử sẽ chuyển thành NaCN, hoà tan sản phẩm tạo thành trong nước cất, lọc lấy dung dịch; thêm lần lượt các ion Fe²⁺, Fe³⁺, axit hoá sẽ tạo thành kết tủa màu xanh:



Để định lượng nitơ, người ta dùng phương pháp Dumas hoặc Kjeldahl.

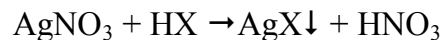
Nguyên lý của phương pháp Dumas là oxy hoá hợp chất hữu cơ bằng CuO rồi lôi cuốn sản phẩm bằng một dòng CO₂ tinh khiết. Nitơ trong chất hữu cơ sẽ chuyển thành N₂ tự do. Ta có thể thu N₂ thoát ra bằng một buret úp ngược trong chậu chứa dung dịch KOH đậm đặc. H₂O sẽ ngưng tụ trong dung dịch; CO₂ hoàn toàn bị hấp thụ bởi KOH; N₂ thoát lên được và ta có thể đo được thể tích của nó một cách dễ dàng.

Phương pháp Kjeldahl tuy không phổ biến bằng phương pháp Dumas song trong nhiều trường hợp cũng rất thuận tiện, nó cho phép xác định nhanh hàm lượng nitơ trong mẫu thử. Bằng cách vô cơ hoá hợp chất nghiên cứu khi nung nóng trong H₂SO₄ đậm đặc có xúc tác selen (khi cần có thể thêm chất oxy hoá) ta chuyển nitơ thành muối amon sunfat, sau đó kiềm hoá dung dịch thu được rồi lôi cuốn NH₃ theo hơi nước sang một bình khác và chuẩn độ lượng NH₃ tạo thành.

2.2.1.3. Xác định halogen

Sự có mặt của halogen trong hợp chất hữu cơ được xác định bằng cách tẩm mẫu giấy vào sợi dây đồng rồi đốt, nếu hợp chất có chứa halogen sẽ tạo ra ngọn lửa màu xanh lục.

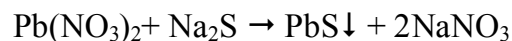
Người ta định lượng halogen bằng cách oxy hoá mẫu chất trong bình chứa oxy nguyên chất, có xúc tác Pt, khi đó sẽ tạo halogenua hydro, hấp thụ bằng dung dịch HNO₃ và sau đó xác định bằng phản ứng nitrat bạc:



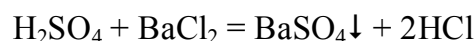
Bằng cách so độ đục hoặc chuẩn độ lượng Ag⁺ dư, người ta tính được hàm lượng halogen trong mẫu chất nghiên cứu.

2.2.1.4. Xác định lưu huỳnh

Khi đun chảy hợp chất hữu cơ với kim loại, lưu huỳnh sẽ chuyển thành Na₂S, sau đó ta có thể dễ dàng nhận biết được bằng cách phản ứng tạo kết tủa PbS hay Ag₂S:



Để định lượng lưu huỳnh, người ta oxy hoá mẫu chất hữu cơ bằng HNO₃ bốc khói trong ống hàn kín ở 200 ÷ 300°C, sau vài giờ lưu huỳnh trong mẫu chất sẽ chuyển hoá thành H₂SO₄, ta có thể định bằng phản ứng với BaCl₂, rồi xác định lượng BaSO₄↓ bằng phương pháp trọng lượng:



2.2.1.5. Xác định các nguyên tố khác

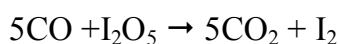
Ngoài các nguyên tố kể trên, trong một số trường hợp cháy hữu cơ có thể còn chứa P, Si, một số kim loại khác...

Ta cũng oxy hoá hợp chất hữu cơ bằng HNO₃ bốc khói trong ống hàn kín hoặc nung chảy nó với hỗn hợp NaNO₃ và Na₂CO₃. Các nguyên tố nói trên sẽ chuyển hoá thành các hợp chất vô cơ tương ứng (thường với hoá trị dương cao nhất), sau đó ta định lượng chúng bằng các phương pháp vô cơ thông thường.

2.2.1.6. Xác định oxy

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

Ta cũng có thể xác định một cách trực tiếp bằng cách chuyển oxy trong hợp chất hữu cơ thành CO rồi oxy hoá bằng I₂O₅:



Chuẩn độ lượng I₂, CO₂ được giải phóng ra hoặc chuẩn độ lượng I₂O₅ dư, ta tính được lượng CO hình thành.

Tóm lại, nhờ những phân tích chế tạo cực kỳ chính xác, nhờ những thiết bị phân tích ngày càng hoàn thiện, người ta có thể tiến hành phân tích vi lượng hoặc bán vi lượng, với những chất nhỏ (vài mg) cũng đủ cho ta kết quả đáng tin cậy. Từ những năm 60, người ta đã phát hiện và sử dụng các phương pháp siêu vi lượng, chỉ cần cân mẫu chất (trên cân điện tử tự động) còn các sản phẩm đốt cháy được xác định bằng những thiết bị tinh vi trên cơ sở đo độ dẫn nhiệt của các chất khí nhờ bộ phát điện Detector. Với phương pháp này, người ta có thể xác định đồng thời C, H, N hoàn toàn tự động trong vòng 10 phút, lượng mẫu chỉ cần khoảng 1 mg.

2.2.2. Thiết lập công thức tổng quát của hợp chất

Sau khi xác định thành phần khối lượng (hoặc thành phần trăm khối lượng) của từng nguyên tố trong chất nghiên cứu, bằng cách chia cho nguyên tử lượng của các nguyên tố tương ứng, ta sẽ được tỷ lệ giữa số nguyên tử từng nguyên tố trong phân tử, từ đó thiết lập được công thức tổng quát của các chất đã cho dưới dạng (C_xH_yO_zN_t)_n

Ví dụ:

Đốt cháy 1,5 mg một chất A tạo thành 0,9 mg H₂O; 1,76 mg CO₂ và 0,224 ml N₂ (đktc). Ta tính khối lượng từng nguyên tố trong mẫu chất như sau:

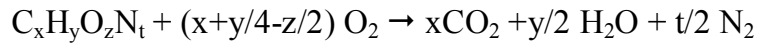
$$0,9 \text{ mg H}_2\text{O} \approx 0,0009 / 18 \text{ ptg} \approx (0,0009/18) \times 2 = 0,0001 \text{ g H} = 0,1 \text{ mg H}$$

$$1,76 \text{ mg CO}_2 \approx 0,00176 / 44 \text{ ptg} \approx (0,00176/44) \times 12 = 0,00048 \text{ g C} = 0,48 \text{ mg C}$$

$$0,224 \text{ ml N}_2 \approx 0,224 / 22,4 \text{ ptg} \approx (0,224/22,4) \times 28 = 0,28 \text{ mg N}$$

Lượng oxy: $m_O = 1,5 \cdot (0,48 + 0,1 + 0,28) = 0,64 \text{ mg}$

Ta có:



Và $x : y : z : t = 0,48/12 : 0,1/1 : 0,64/16 : 0,28/14 = 2 : 5 : 2 : 1$

Vậy công thức tổng quát của chất nghiên cứu là $(C_2H_5O_2N)_n$.

Để xác định n ta phải xác định khối lượng phân tử chất đã cho hoặc đôi khi không thực hiện được trong điều kiện đó thì phải biện luận.

2.2.3. Xác định khối lượng phân tử của một chất

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

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

$$pV = nRT = (m/M)RT$$
$$M = mRT/pV$$

Trong đó :

- p - áp suất;
- V - thể tích hơi chất nghiên cứu;
- m - khối lượng chất bay hơi;
- T - nhiệt độ tuyệt đối;
- R - hằng số khí.

b. Nếu đo được tỷ khối hơi của chất đã cho đối với một chất khí nào đó, ta có thể tính được phân tử gam của nó một cách dễ dàng.

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

$$M = 25 \times 2 = 50.$$

c. Dựa vào định luật Raoult

Dung dịch một chất khó bay hơi trong một dung môi nào đó có luôn có nhiệt độ sôi cao hơn, nhiệt độ đông đặc thấp hơn so với dung môi nguyên chất và độ tăng điểm sôi hay độ hạ điểm kết tinh luôn tỷ lệ với nồng độ chất tan.

$$\Delta t = KC$$

K - hệ số tỷ lệ, được gọi là hằng số nghiệm sôi hay nghiệm lạnh, đặc trưng cho từng loại dung môi;

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

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

Người ta hay dùng campho làm dung môi, vì hằng số nghiệm lạnh của nó khá cao (khi hoà tan một phân tử gam chất tan trong 1000 g campho, điểm đông đặc hạ đi $\Delta t = 37,7^\circ\text{C}$).

d. Các phương pháp khác

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

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

$$0,92 / (0,224 \times 2) / 22,4 = 46$$

2.2.4. Thiết lập công thức nguyên của một hợp chất

Sau khi xác định được công thức tổng quát của chất nghiên cứu khối lượng phân tử của nó, ta dễ dàng tìm ra được trị số của n và do đó thiết lập công thức nguyên của hợp chất.

Ví dụ, đã lập được công thức tổng quát của chất A dưới dạng $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_n$ như ví dụ ở trên, đồng thời bằng một trong các phương pháp vừa nêu ta xác định được phân tử lượng của chất A là 75, ta tính được:

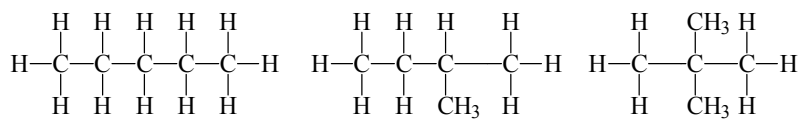
$$(2 \times 12 + 5 \times 1 + 2 \times 16 + 1 \times 14)n = 75$$
$$75n = 75 \rightarrow n = 1$$

Vậy công thức nguyên của A phải là $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$.

Tuy vậy, nhiều khi trong điều kiện thực nghiệm không cho phép ta thực hiện tất cả các bước trên, có nghĩa là phải giải bài toán tìm công thức nguyên khi số phương trình toán học lập được ít hơn số ẩn số, trong khi trường hợp này ta phải biện luận. Phương pháp biện luận phải dựa vào đặc điểm của hợp chất đã cho để xác định trị số n trong công thức tổng quát, hoặc dựa vào các bất phương trình phản ánh mối tương quan giữa số nguyên tử của các nguyên tố cơ bản.

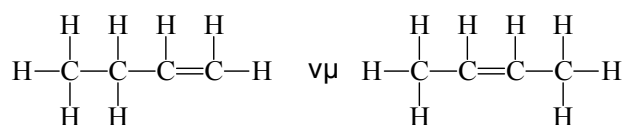
Ví dụ, một hydrocacbon có tỷ khối đối với hydro là 21. Hãy tìm công thức của nó.

Ta có khối lượng phân tử là $21 \times 2 = 42$. Nếu gọi công thức của hydrocacbon đó là C_xH_y , ta có:



Khi số lượng của nguyên tử cacbon trong phân tử hydrocacbon tăng lên thì số lượng các đồng phân cấu tạo tăng rất nhanh. Ví dụ C₆ có 5 đồng phân, C₇₋₉, C₈₋₁₈, C₂₀₋₃₆₆ 319, C_{40-62.491.178.805.831} đồng phân.

Một loại đồng phân cấu tạo khác xuất hiện khi phân tử của các hợp chất hydrocacbon có chứa các liên kết bội. Ví dụ hợp chất hydrocacbon C₄H₈ tồn tại dưới 2 dạng đồng phân sau:



Phân loại: Loại đồng phân này thường gặp các dạng sau:

- Đồng phân về mạch cacbon, nghĩa là chỉ khác nhau về cách sắp xếp mạch cacbon:



ancol n - butylic



ancol isobutylic

- Đồng phân về vị trí của nhóm chức. Các hợp chất này có cùng nhóm chức nhưng khác nhau về sự phân bố vị trí của nhóm chức:

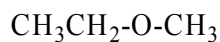


Butan-2-ol



Butan-1-ol

- Đồng phân về nhóm chức:

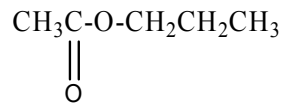


ete

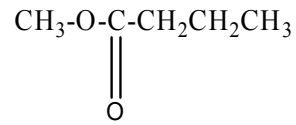


ancol

- Đồng phân về cách chia đoạn mạch của nhóm chức:



axetat n - propyl



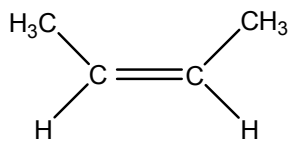
butyrat metyl

Hai chất đều thuộc este, nhưng xuất phát từ hai cặp axit và ancol khác nhau, axetat n - propyl hình thành từ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, còn este butyrat metyl hình thành từ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$.

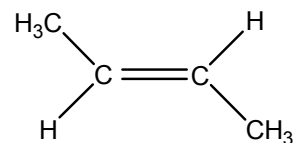
b. Đồng phân hình học

Khái niệm: Là đồng phân cấu hình do sự sắp xếp khác nhau của các nhóm thế ở 2 bên nối đôi hay mặt phẳng vòng no. Sự sắp xếp các nhóm thế ở hai bên nối đôi thực chất là hai bên mặt phẳng π . Mặt phẳng π và mặt phẳng vòng là những mặt phẳng cố định. Nếu hai nhóm thế giống nhau hay gần giống nhau ở cùng phía của mặt phẳng gọi là đồng phân *cis*, khác phía là đồng phân *trans*.

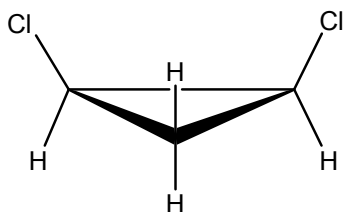
Ví dụ:



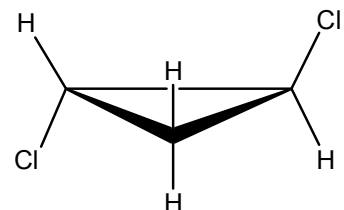
cis-but-2-en



trans-but-2-en



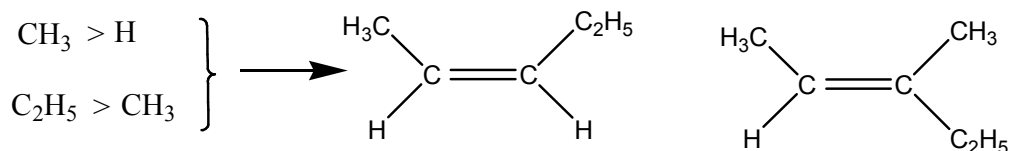
cis-đicloxyclopropan



trans-đicloxyclopropan

Cách qui định vị trí hai nhóm thế giống nhau trên đây chỉ là trường hợp đặc biệt trong cách qui định tổng quát về vị trí của 2 nhóm thế trong mạch chính.

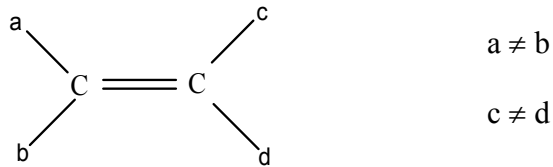
Ví dụ:



Điều kiện cần và đủ để xuất hiện đồng phân hình học

- Điều kiện cần: Phân tử phải có nối đôi hay vòng no nằm trên một mặt phẳng.

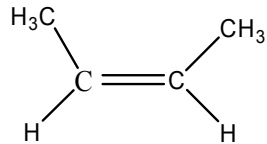
- Điều kiện đủ: 2 nhóm thế ở mỗi cacbon ở nối đôi hay ở vòng no phải khác nhau.



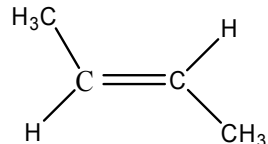
Phân loại: có 3 loại

- Đồng phân cis – trans

+ Đồng phân cis-trans xuất hiện ở các nối đôi C-C khi có hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử nằm cùng phía hoặc khác phía của mặt phẳng π .



cis-2-buten

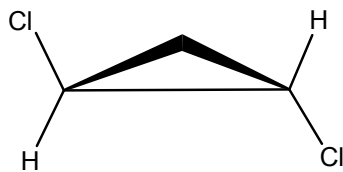


trans-2-buten

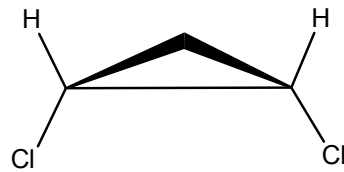
+ Trường hợp phần cứng nhắc của phân tử là một nối đơn hoặc một phần vòng trong các hợp chất vòng:

➤ Dẫn xuất có 2 lần thế:

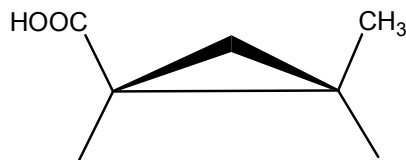
Xiclopropan có 2 đồng phân hình học



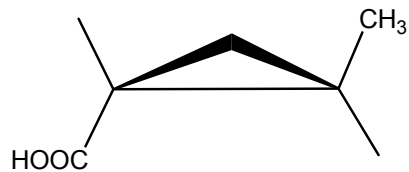
trans



cis

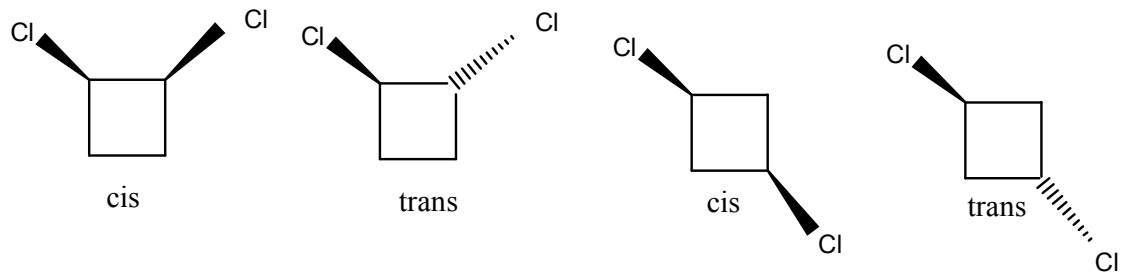


cis

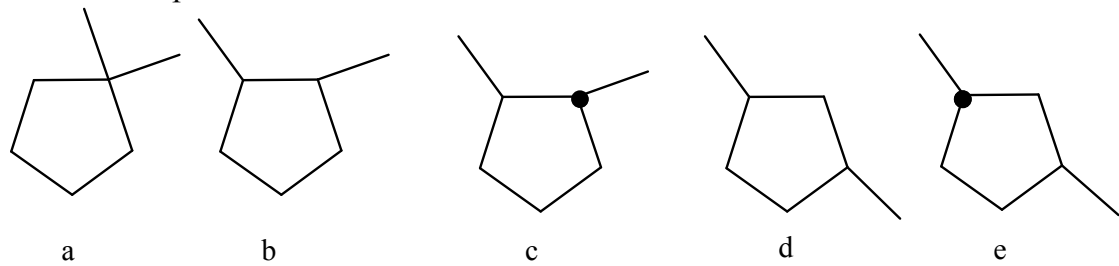


trans

Xiclobutan có 4 đồng phân hình học

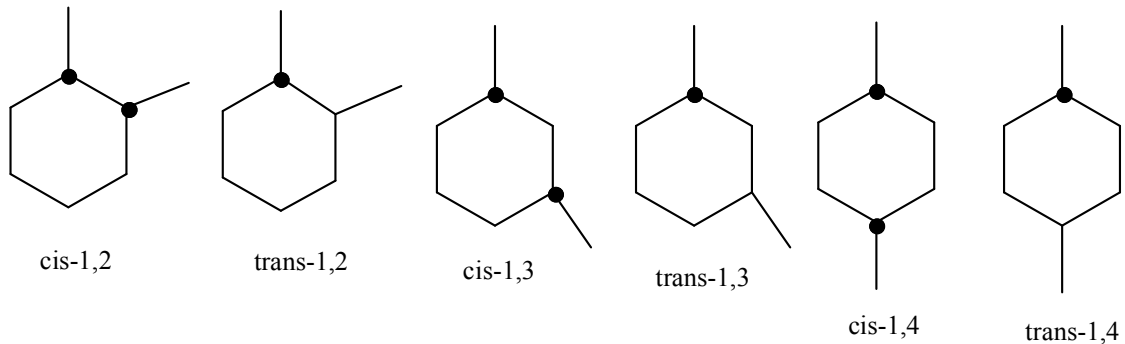


Xiclopentan có 5 cấu trúc

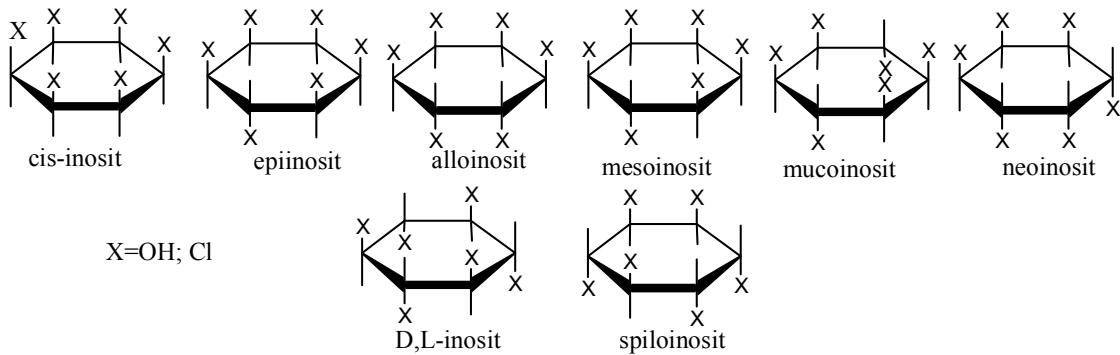


Trong đó b,c,d,e là đồng phân hình học đồng thời nếu 2 nhóm thế giống nhau thì c, d là hoạt động quang học còn nếu khác nhau thì cả b,c,d,e đều hoạt động quang học.

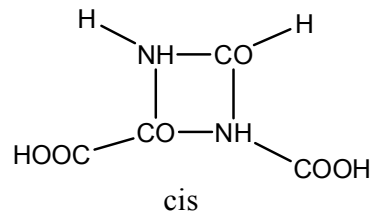
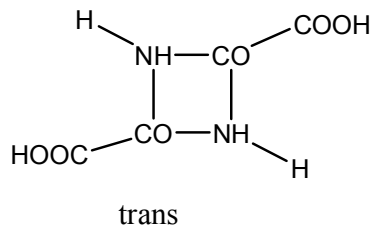
Xiclohexan: cis-trans của 1,2; 1,3; 1,4



➤ Những hợp chất có nhiều cạnh và không phẳng có số đồng phân hình học tăng lên nhiều vì tăng số đồng phân vị trí và số nhóm thế có thể có. Quan trọng là loại hợp chất hexacloxylohexan và loại inosit có 8 đồng phân cis-trans, trong đó có 7 dạng meso và một dạng nghịch quang:

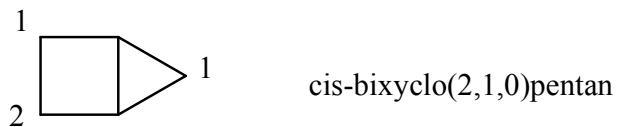


➤ Các dị vòng:

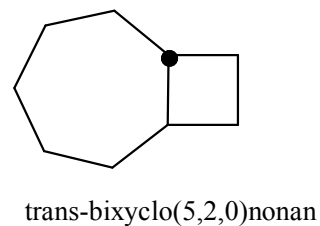
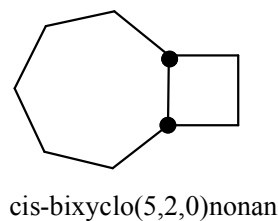
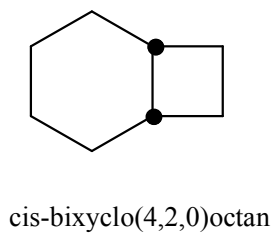


➤ Các hợp chất vòng ngưng tụ

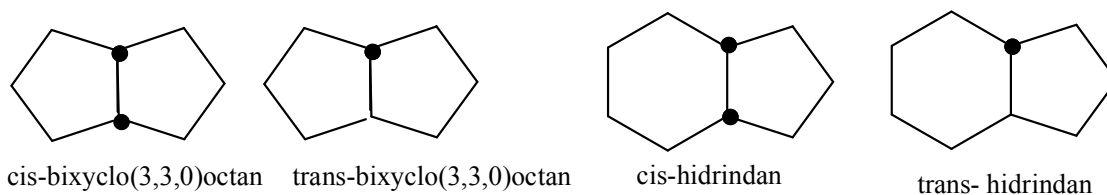
Vòng 3 cạnh ngưng tụ với vòng 4,5,6 cạnh chỉ có đồng phân cis



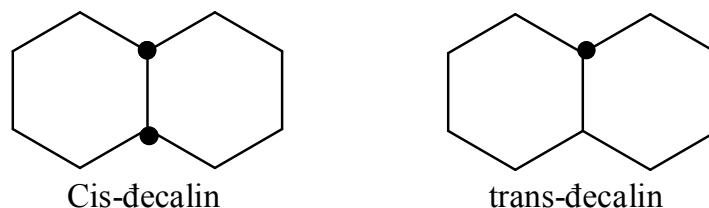
Vòng 4 cạnh ngưng tụ với vòng 5,6 cạnh chỉ có đồng phân cis còn ngưng tụ với vòng 7 cạnh thì có đồng phân cis-trans:



Vòng 5 cạnh ngưng tụ với vòng 5 cạnh, vòng 5 cạnh ngưng tụ với vòng 6 cạnh có đồng phân cis-trans



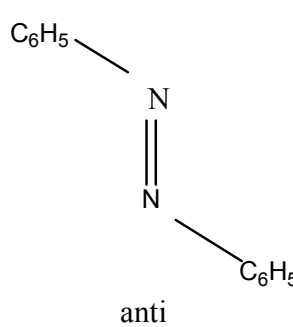
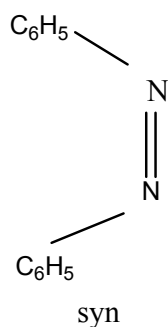
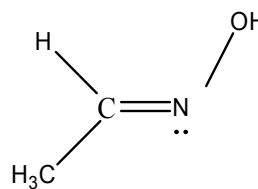
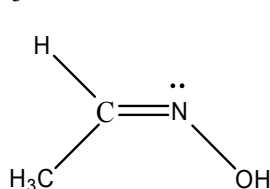
Vòng 6 cạnh ngưng tụ với vòng 6 cạnh có đồng phân cis-trans



- Đồng phân syn – anti

Danh pháp Syn-anti: Dùng cho nối đôi $\begin{array}{c} \text{---C}=\ddot{\text{Y}} \\ | \end{array}$ có một cặp điện tử không phân chia như đối với loại hợp chất andoxim, xetoxim không đối xứng, hidrazon, hợp chất azo có liên kết C=N, N=N. (syn-: cùng phía, anti-: khác phía).

Ví dụ: $\text{CH}_3 - \text{CH} = \ddot{\text{N}} - \text{OH}$

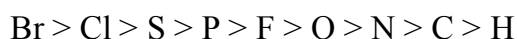


- Đồng phân E - Z

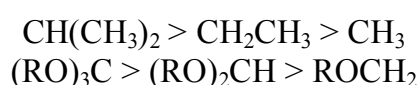
Trong trường hợp không dùng được danh pháp cis - trans thì dùng danh pháp chung gọi là danh pháp E-Z.

Danh pháp E-Z dựa trên tính hơn cấp của nguyên tử đính với cacbon. Nhóm thế có nguyên tử có số thứ tự nguyên tử cao hơn (hay có khối lượng nguyên tử hoặc phân tử lớn hơn) thì có tính hơn cấp cao hơn. Nếu hai nhóm thế có tính hơn cấp ở cùng phía của mặt phẳng gọi là đồng phân Z, khác phía là đồng phân E.

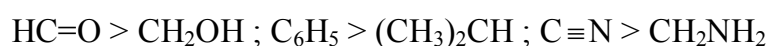
+ Nhóm thế có nguyên tử đính với C lai hóa sp^2 có số thứ tự hay điện tích hạt nhân lớn hơn sẽ hơn cấp hơn:



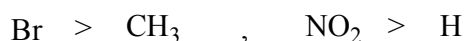
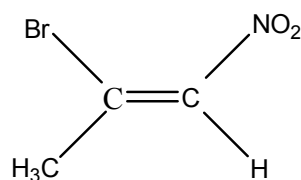
+ Nếu các nguyên tử liên kết trực tiếp giống nhau thì xét lớp thứ hai:



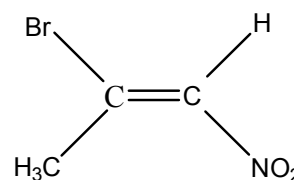
+ Các nguyên tử có chứa liên kết bội được tính bội lần:



+ Trong số các đồng vị, nguyên tử có số khối lớn hơn là hơn cấp hơn $D > H$
Ví dụ:



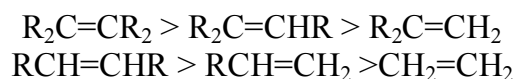
(Z)-2-Brom-1-nitropropen



(E)-2-Brom-1-nitropropen

Tính chất của đồng phân hình học

+ Độ bền tương đối của đồng phân hình học: tính bền của các anken tăng theo mức độ ankyl hóa của etylen:



Đồng phân hình học nói chung thì đồng phân trans bền hơn cis do đồng phân cis có sự đẩy lớn của các nhóm thế ở gần nhau hơn.

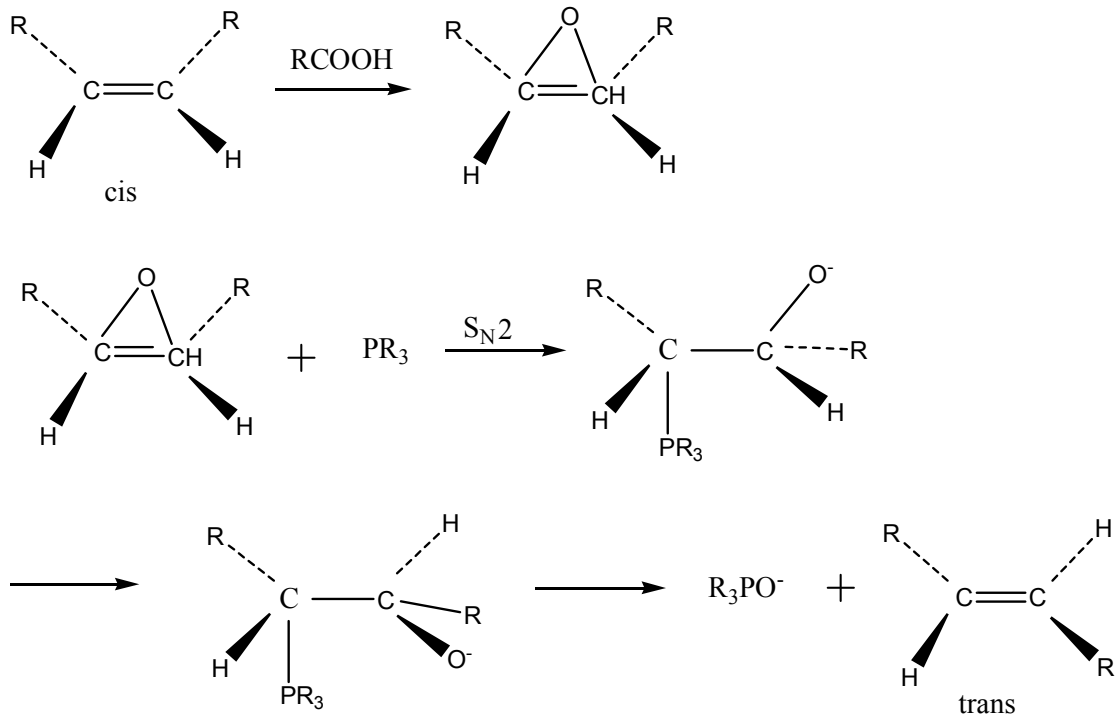
+ Các đồng phân hình học có nhiều tính chất khác nhau rõ rệt, ví dụ ở 1,2-dicloetilen.

	cis	trans
Khoảng cách 2 Cl	3,7A ⁰	4,7A ⁰
μ	1,89D	0,0D
t ⁰ _{nc}	-80,5 ⁰ C	-50 ⁰ C
t ⁰ _s	60 ⁰ C	48 ⁰ C

+ Sự đồng phân hóa hay chuyển hóa lẫn giữa cis-trans

Phản ứng cổ điển để chuyển hóa giữa đồng phân cis-trans là phản ứng quang hóa. Khi chiếu sáng, nồng độ đồng phân cis ở trạng thái dừng quang hóa là lớn hơn ở trạng thái cơ bản. Như vậy, sự chiếu sáng là phương pháp chuyển đồng phân trans thành cis.

Phản ứng chuyển hóa cis-trans có thể thực hiện bằng phản ứng hóa học qua nhiều giai đoạn phản ứng:



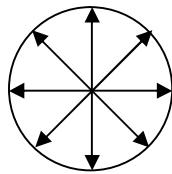
Giai đoạn đầu là phản ứng epoxy hóa, sau đó là phản ứng thế S_N2 với sự tấn công của photphin. Để có phản ứng tách cis, tác nhân thế S_N2 phải quay xung quanh liên kết C-C.

Nếu xuất phát ban đầu từ trans, qua quá trình trên thu được cis. Như vậy quá trình trên dùng để chuyển hóa cis ⇌ trans của anken. Điều này giải thích tại sao có 2 nguyên tử cacbon và hidro mà tạo nên vô số các phân tử hợp chất hữu cơ.

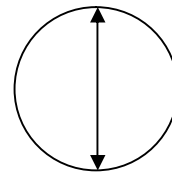
- c. Đồng phân không gian
- Đồng phân quang học

Khái niệm: Những hợp chất có cấu trúc và tính chất vật lý, hoá học giống nhau nhưng khác nhau về khả năng quay mặt phẳng ánh sáng phân cực gọi là đồng phân quang học.

Ánh sáng là dao động sóng của trường điện và từ. Khi một electron tương tác với ánh sáng thì có dao động theo tần số của ánh sáng theo hướng của trường điện. Ánh sáng thường có vectơ trường điện của sóng ánh sáng trong tất cả các hướng của mặt phẳng. Ánh sáng phân cực có vectơ của trường điện của tất cả các sóng ánh sáng trong cùng một mặt phẳng, gọi là mặt phẳng phân cực.

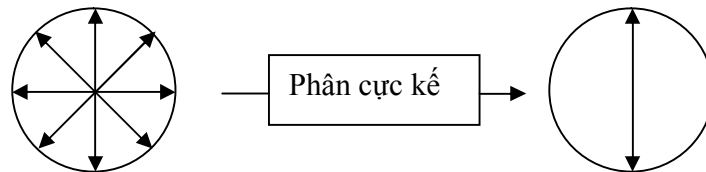


Ánh sáng thường



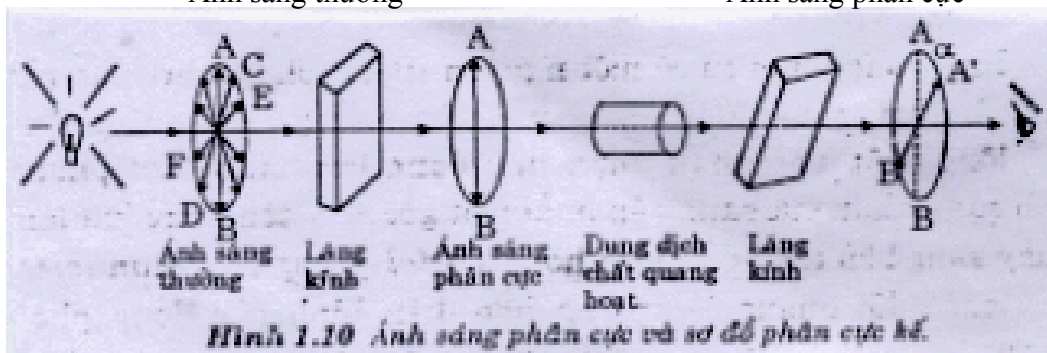
Ánh sáng phân cực

Ánh sáng phân cực thu được khi cho ánh sáng thường đi qua lăng kính phân cực:



Ánh sáng thường

Ánh sáng phân cực



Có một số chất hữu cơ (và cả một số chất vô cơ) có khả năng làm quay mặt phẳng phân cực khi cho ánh sáng phân cực đi qua. Khả năng đó gọi là *tính quang hoạt*, còn những chất có khả năng đó gọi là *chất quang hoạt*. Trong số những chất quang hoạt có một số không nhiều lắm chỉ thể hiện khả năng làm quay mặt phẳng phân cực khi còn ở trạng thái tinh thể (tinh thể bất đối), ví dụ: tinh thể của các chất NaCl, ZnSO₄. Còn một số lớn chất khác lại có tính quang hoạt khi ở thể hơi hay

trong dung dịch. Ở loại chất quang hoạt vừa nói, tính quang hoạt không phải do cấu trúc tinh thể mà do cấu trúc của những phân tử riêng rẽ.

Đề đo khả năng làm quay mặt phẳng phân cực (độ quay cực) của các chất quang hoạt người ta dùng phân cực kế ghi lấy góc quay α . Đối với một chất quang hoạt người ta thường dùng đại lượng độ quay cực riêng $[\alpha]$. Độ quay cực riêng của một chất trong dung dịch được tính theo công thức sau:

$$[\alpha]_d^t = \frac{\alpha \cdot V}{L \cdot a}$$

Trong đó:

α : Góc quay quan sát được đối với một dung dịch có bề dày để ánh sáng đi qua là d (dm) chứa a (g) chất quang hoạt trong V (ml) dung dịch. Việc đó thực hiện ở t^0 , với ánh sáng có độ dài sóng λ .

Góc quay của một chất quang hoạt không những phụ thuộc vào bản chất hoá học của chất đó, bước sóng của ánh sáng phân cực, bề dày của dung dịch chất quang hoạt, nhiệt độ khi đo, mà còn phụ thuộc vào nồng độ và bản chất dung môi. Cho nên khi viết độ quay cực riêng phải ghi cụ thể. Ví dụ:

$$[\alpha]_D^{25} = -18^0 \quad (C = 15 \text{ nước})$$

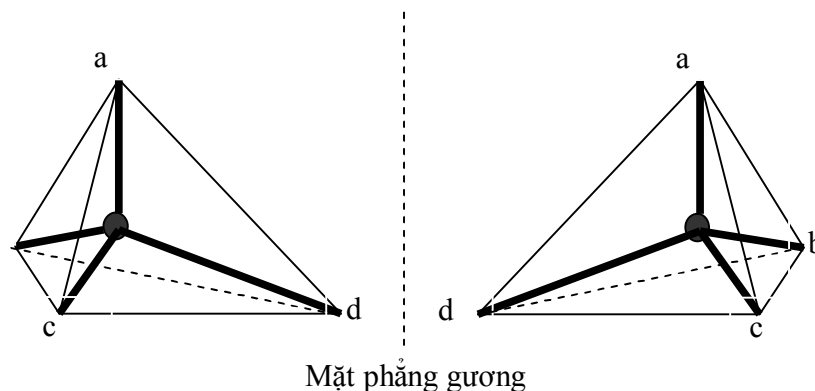
Như thế có nghĩa là độ quay cực riêng của chất quay về bên trái 18^0 , ở nồng độ 15g trong 100 ml dung dịch nước, nhiệt độ khi đo là 25^0 , bề dày dung dịch 1dm, ánh sáng được dùng là ánh sáng D của natri với bước sóng 589nm.

Điều kiện xuất hiện đồng phân quang học

+ Điều kiện cần: Phải có trung tâm bất đối (nguyên tử bất đối, phân tử bất đối hay tinh thể bất đối)

+ Điều kiện đủ: Phải được phân bố theo công thức chiếu Fischer.

Điều kiện cần và đủ để xuất hiện tính quang hoạt là khi phản chiếu mô hình của hợp chất qua một mặt phẳng ta được mô hình khác không đồng nhất với nó, nghĩa là không thể chỉ bằng chuyển động tịnh tiến và quay mà có thể đưa được hai mô hình đó lồng khít vào nhau được. Nói cách khác, để xuất hiện được hiện tượng quang hoạt, phân tử phải không lồng khít được với ảnh gương của nó, tương tự như quan hệ giữa hai bàn tay của một người bình thường. Tính chất đó được gọi là *tính không trùng vật - ảnh* (chirality). Khi có hiện tượng này, sẽ xuất hiện hai dạng đồng phân đối xứng nhau, không lồng khít vào nhau được như hình a.1



Hình a.1: Hai dạng đồng phân đối xứng nhau

Hai đồng phân này có khả năng làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực những góc có trị số như nhau nhưng theo chiều ngược nhau. Đó là hai chất đối quang.

Nguyên tử cacbon bất đối

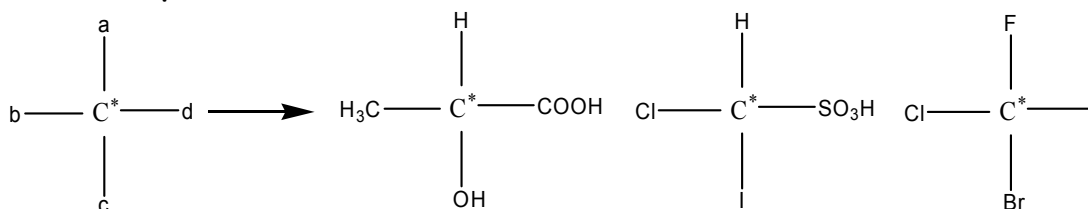
Trong một hình tứ diện đều có một tâm đối xứng, bốn trục đối xứng và sáu mặt phẳng đối xứng.

Nếu ta thay thế tất cả bốn nguyên tử hydro trong phân tử CH_4 bằng bốn nguyên tử hay nhóm nguyên tử giống hệt nhau thì các yếu tố đối xứng vẫn còn nguyên vẹn. Nhưng nếu thay thế một hay nhiều nguyên tử hydro trong CH_4 bằng những nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác nhau thì các yếu tố đối xứng sẽ bị vi phạm.

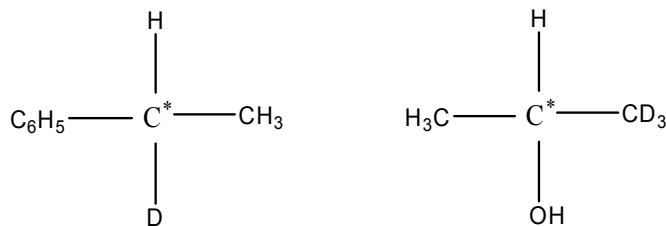
Ví dụ: Thế một nguyên tử H bằng Br thì chỉ còn một trục đối xứng và ba mặt phẳng đối xứng, thế 3 nguyên tử H bằng 3 nguyên tử khác nhau thì sẽ không còn một yếu tố đối xứng nào cả.

Khi trong phân tử có nguyên tử C đính với 4 nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác nhau Cabcd sẽ xuất hiện hai dạng đồng phân đối xứng nhau qua mặt phẳng như vật với ảnh trong gương (hình a.1) và có tính quang hoạt. Nguyên tử C gọi là nguyên tử C bất đối, phân tử Cabcd là phân tử bất đối.

Ví dụ:

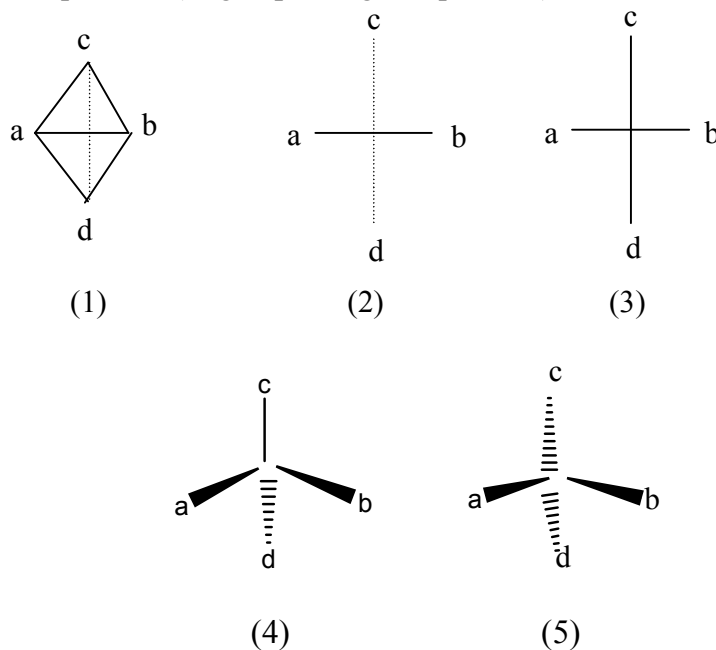


Trong trường hợp hai nguyên tử đồng vị đính vào một nguyên tử C cùng với hai nhóm nguyên tử khác nữa, nguyên tử C đó cũng là C bất đối, cho nên những hợp chất như trong ví dụ dưới đây cũng có thể là những chất quang hoạt:



Để biểu diễn nguyên tử cacbon tứ diện trong các phân tử kiểu Cabcd ta có thể dùng các công thức khác nhau ở hình a.2. Đó là các công thức tứ diện (1), Fisor (2) và (3), phối cảnh (4) và phối cảnh kết hợp với Fisor (5).

Trong các công thức đó, nét liền biểu diễn liên kết nằm trên mặt phẳng giấy, những đường chấm nhỏ hoặc đường gạch ngắn dần dùng để chỉ những liên kết hay đường nối hướng về phía dưới mặt phẳng giấy (đi xa phía người quan sát), còn các đường đậm hình tam giác để chỉ những liên kết hướng từ mặt phẳng giấy về phía người quan sát (đi gần phía người quan sát) :

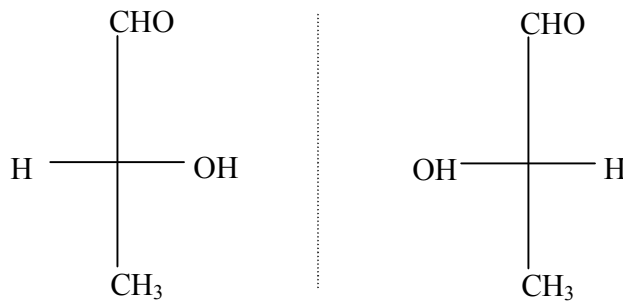
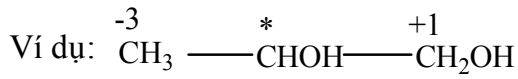
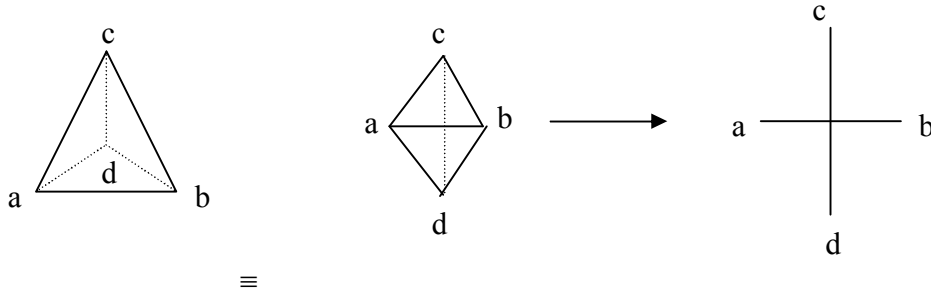


Quy tắc chiếu Fisor

+ Mạch chính biểu diễn ở cạnh nằm dọc.
 + Nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử có số oxi hoá cao thì được biểu diễn ở phía trên, ngược lại thì biểu diễn ở phía dưới.

+ Quy ước: Các nhóm nguyên tử ở đường kẻ ngang (a và b) ở phía gần người quan sát, còn các nhóm nguyên tử ở đường dọc (c và d) ở phía xa hơn. Muốn chuyển công thức hình tứ diện sang công thức Fisor ta dùng phương pháp chiếu các nhóm nguyên tử của tứ diện lên mặt phẳng giấy. Khi ấy cần chú ý là tứ

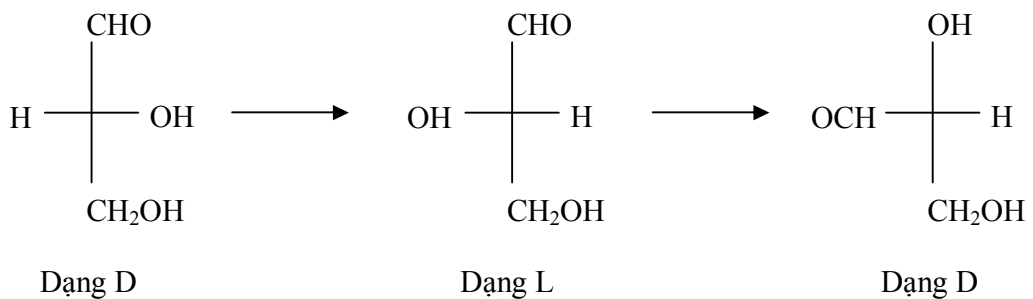
diện phải được phân bố như thế nào đó để một cạnh nằm ngang của tứ diện ở gần người quan sát.



+ Ta có thể biến đổi công thức Fisor theo các cách khác nhau, khi ấy tùy từng trường hợp mà cấu hình vẫn được bảo toàn hay bị nghịch đảo (quay cấu hình).

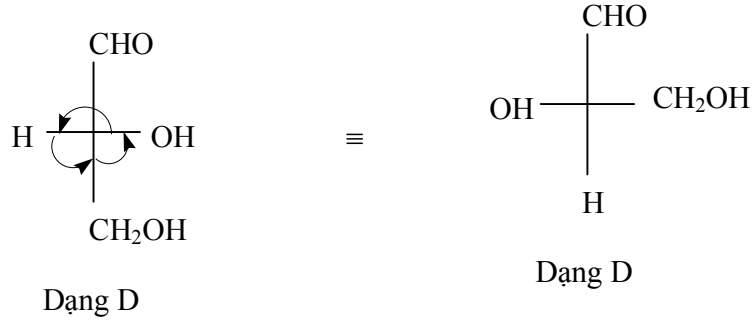
➤ Đổi chỗ bất kỳ hai nhóm thế nào ở C cũng làm quay cấu hình và như vậy sẽ sinh ra một dạng khác của phân tử ban đầu.

Ví dụ:



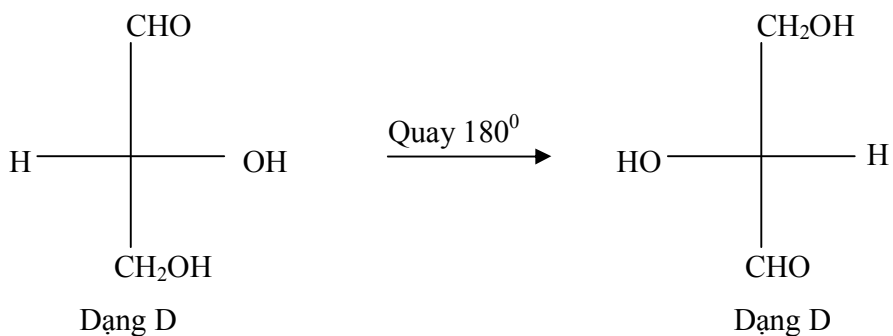
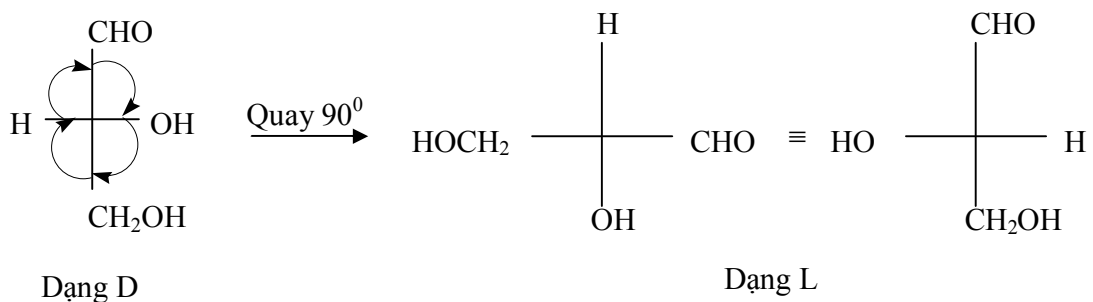
➤ Nếu dịch chuyển đồng thời ba nhóm thế theo chiều kim đồng hồ hoặc theo chiều ngược lại thì công thức Fisor vẫn giữ nguyên ý nghĩa, tức là cấu hình được bảo toàn.

Ví dụ:



➤ Không được đưa công thức Fisor ra khỏi mặt phẳng giấy, cũng không được quay công thức trên mặt phẳng những góc 90^0 hay 270^0 (vì sẽ quay cấu hình) nhưng có thể quay 180^0 (cấu hình không đổi).

Ví dụ:



có tính quang hoạt). Những sự khác nhau này bắt nguồn từ sự khác nhau về cấu hình.

+ Tính chất của cặp đồng phân quang học không đối quang (đồng phân lập thể đĩa)

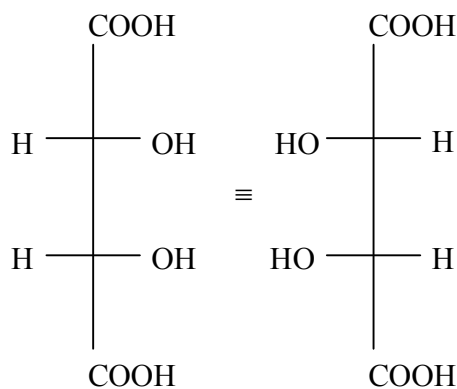
Giống nhau: Có tính chất vật lý và hoá học bình thường giống hệt nhau.

Khác nhau: Giá trị góc quay cực khác nhau nhưng có thể giống nhau hoặc khác nhau về dấu.

- Đồng phân mêzô

Là đồng phân có yếu tố đối xứng nội phân tử, có đặc điểm góc quay cực riêng = 0, là đồng phân lập thể không quang hoạt (do sự bù trừ nội phân tử).

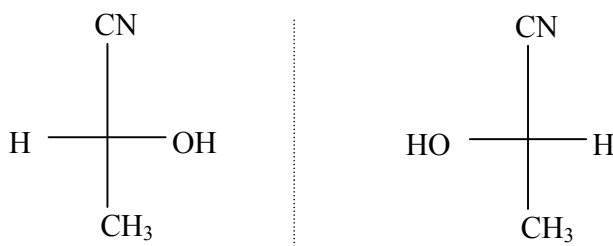
Ví dụ:



Axit mêzôtactic

- Biên thể Raxemic

Ví dụ:



Thường thường trong tự nhiên cũng như trong các quá trình hóa học, người ta hay gặp hai chất đối quang của một chất tồn tại ở dạng tập hợp đẳng phân tử (cấu tạo của tập hợp chưa thật rõ ràng) gọi là biên thể raxemic, ký hiệu bằng dấu (\pm) hay chữ D, L hoặc d, l. Ví dụ : andehyt (\pm) glyxêric. Tất nhiên phải hiểu rằng khái niệm biên thể raxemic là một khái niệm có tính cách thống kê, không dùng để chỉ các phân tử riêng rẽ mà để chỉ một tập hợp lớn các phân tử.

Biên thể raxemic không có tính quang hoạt vì ở đây có sự bù trừ nhau về năng suất quay cực giữa hai chất đối quang ($\varphi = 0$).

Thông thường ở các trạng thái khí, lỏng hay dung dịch, biến thể raxemic có thể được coi là hỗn hợp đẳng phân tử gần như lý tưởng của hai chất đối quang cho nên nó có tính chất vật lý giống như các chất đối quang tạo nên nó như t^0s , tỷ khối, chiết suất, quang phổ hồng ngoại ở trạng thái lỏng hay dung dịch,...

Chú ý: Hệ thống kí hiệu D-L có những hạn chế nhất định nên hiện nay người ta dùng phổ biến hệ thống R-S để chỉ cấu hình.

Số đồng phân quang học của một hợp chất là: $N = 2^n$ trong đó n là số nguyên tử C bất đối. Tuy nhiên đối với các chất có sự đối xứng riêng trong phân tử thì số đồng phân lập thể ít hơn 2^n .

- Đồng phân cấu dạng

Khái niệm

+ Cấu dạng là những dạng cấu trúc không gian sinh ra do sự quay xung quanh một hay vài liên kết đơn mà không làm đứt những liên kết này.

+ Đồng phân cấu dạng (đồng phân quay) là những cấu dạng tương đối bền của phân tử.

Điều kiện có đồng phân cấu dạng

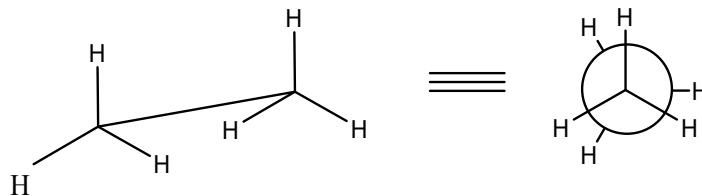
+ Điều kiện cần: Có liên kết đơn C - C.

+ Điều kiện đủ: Phải được mô tả bằng công thức Newman hoặc biểu diễn dưới dạng phối cảnh.

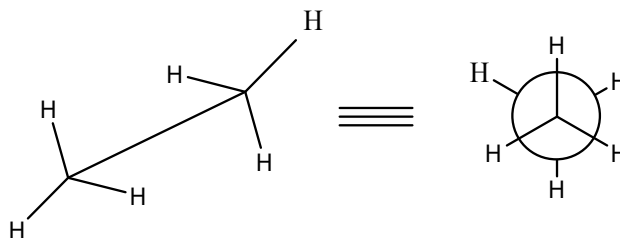
Phân loại

+ Cấu dạng của etan và các hợp chất kiểu $X_3C - CX_3$

Dạng che khuất: Dạng có thế năng cao nhất, cấu dạng này không bền.

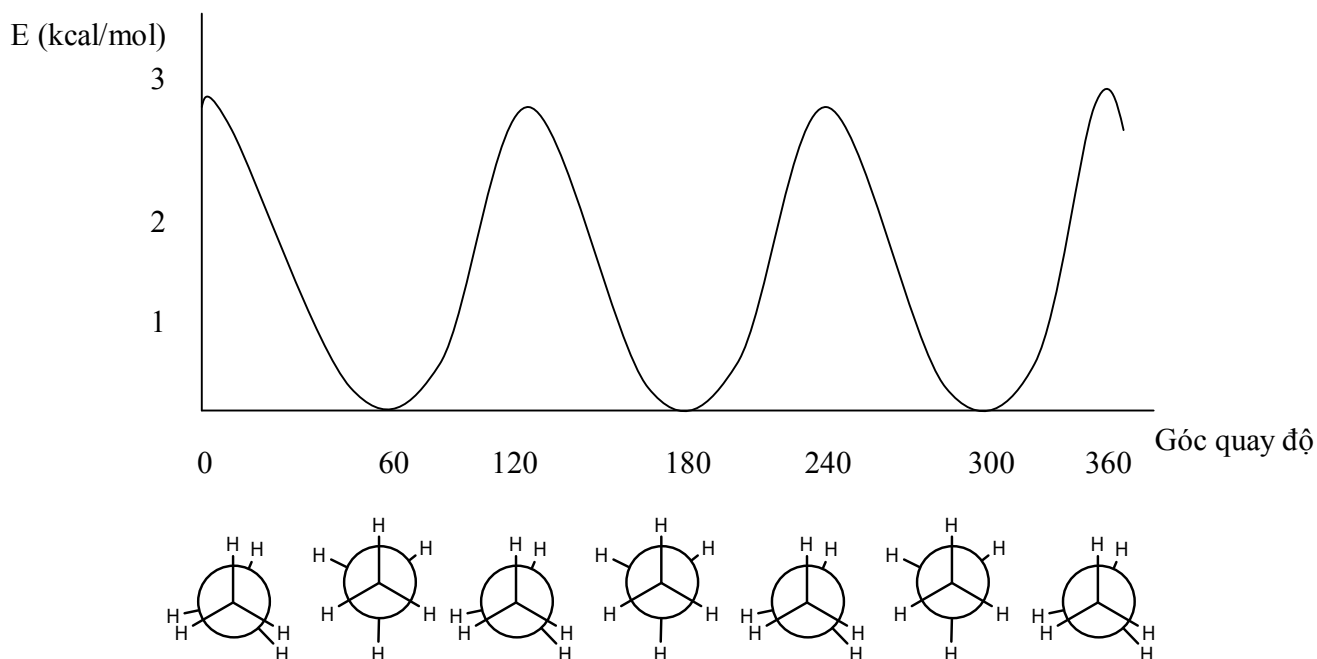


Dạng xen kẽ: Dạng có thế năng thấp nhất, cấu dạng này bền.



Số đồng phân cấu dạng: $N = \frac{360^\circ}{n}$ với n là góc quay. Như vậy ta sẽ được vô vàn dạng hình học khác nhau, trong đó có hai dạng tới hạn là dạng che khuất và dạng xen kẽ.

Biểu diễn thế năng theo góc nhị diện ($n = 60^\circ$) ta sẽ được giản đồ thế năng:



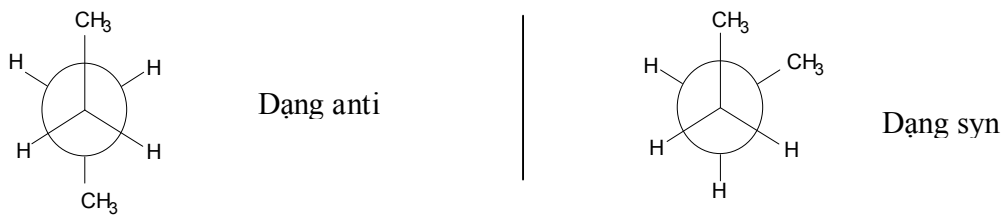
Giản đồ trên có dạng hình syn, với 3 cực đại bằng nhau và 3 cực tiểu bằng nhau ứng với độ chênh lệch về năng lượng là 2,8 kcal/mol.

Cấu dạng và giản đồ thế năng của các hợp chất khác kiểu $X_3C - CX_3$ tương tự etan.

+ Butan và các hợp chất kiểu $XCH_2 - CH_2Y$

Đối với phân tử n-butan $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ khi quay quanh liên kết C-C xuất hiện 2 cực đại năng lượng ứng với hai dạng che khuất: che khuất toàn phần và che khuất một phần và 2 loại cực tiểu năng lượng ứng với 2 dạng xen kẽ. Người ta phân biệt 2 dạng xen kẽ: anti (hay transoit) và syn (cisoit). Dạng anti tương đối bền hơn dạng syn, chênh lệch nhau khoảng 0,7 kcal/mol. Tương tác giữa 2 nhóm CH_3- làm cho dạng syn kém bền, gọi là tương tác syn. Ở nhiệt độ thường, dạng anti chiếm tỉ lệ gấp đôi dạng syn.

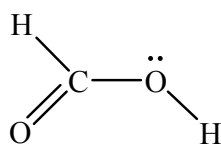
Đối với dẫn xuất 1,2-dihalogen của etan như: 1,2-đicloetan; 1,2-đibrometan...ta cũng thấy hiện tượng tương tự như n-butan. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng trong dung dịch CCl_4 ở $25^\circ C$, 1,2-điclo etan tồn tại tới 70% ở dạng anti và 30% ở dạng syn.



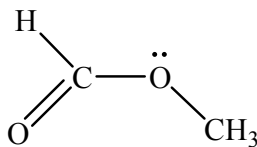
Trong điều kiện tương tự 1,2-đibrom etan chứa 89% dạng anti và 11% dạng syn. Nếu dạng syn của XCH_2-CH_2Y có liên kết hidro thì sẽ khác thậm chí dạng syn bền hơn dạng anti. Các cấu dạng tương đối bền của một chất là những đồng phân cấu dạng của nhau.

+ Cấu dạng của hợp chất không no

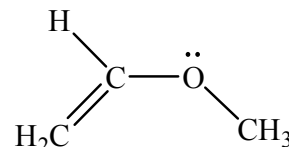
Trong phân tử những hợp chất loại này nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử mang nối đôi thường ở vị trí che khuất đối với nguyên tử H hay các nhóm thế như Cl, CH_3 ...



Axit fomic



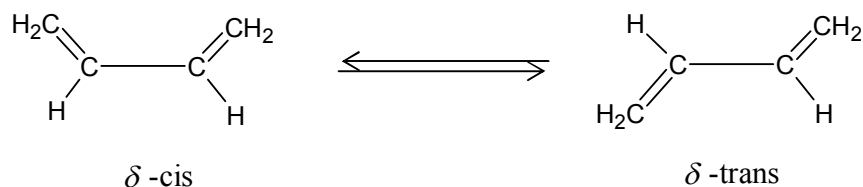
Etyl fomiat



Metyl vinyl ete

+ Cấu dạng bền của một số phân tử có nối đôi

Đáng chú ý là các hợp chất có 2 nối đôi liên hợp như: buta-1,3-đien; 1,3-đicloleïn... có hai dạng thẳng bền chỉ khác nhau về vị trí nhóm chưa no so với nối đôi ở giữa. Vì có sự tương tự với đồng phân hình học nên ở đây người ta phân biệt những dạng đó là δ -cis và δ -trans. Đối với butadien-1,3, dạng s-trans bền hơn dạng s-cis là 2,3 kcal/mol



+ Cấu dạng của các hợp chất vòng no

➤ Những yếu tố làm giảm độ bền và biến dạng vòng no

α) Sức căng Baye: (1885) Đó là sức ép hoặc trương góc hoá trị CCC so với góc hoá trị bình thường $109^{\circ}28'$. Sức căng càng lớn thì vòng càng kém bền. Mức độ sức căng đó là nửa hiệu số giữa góc hoá trị của vòng phẳng và góc hoá trị bình thường, tức là độ sai lệch α của góc hoá trị tiêu chuẩn.

n (số nguyên tử cacbon của vòng)	3	4	5	6	7
α (độ sai lệch về góc)	$24^{\circ}64'$	$9^{\circ}44'$	$-5^{\circ}16'$	$-9^{\circ}33'$	$-12^{\circ}46'$

Như thế, theo các trị số đặc trưng cho sức căng Baye thì vòng no bền nhất là xiclopentan còn những vòng no kém bền là xiclopropan và những vòng lớn.

Tuy vậy, những tài liệu tích lũy cho đến nay cho rằng kết luận của Baye chỉ áp dụng đúng cho những vòng 5 cạnh trở xuống mà thôi. Người ta đã tổng hợp những vòng lớn thấy rằng: những vòng này đặc biệt là xiclohexan có độ bền lớn hơn dự kiến của Baye nhiều. Xét theo tiêu nhiệt tính cho một đơn vị mắt xích CH_2 của vòng trong bảng sau:

n	ΔH	$\Delta H-157,4$		n	ΔH	$\Delta H-157,4$
2*	168,7	11,3		9	158,8	1,4
3	166,6	9,2		10	158,6	1,2
4	164,0	6,5		11	157,4	1
5	158,7	1,3		12	157,7	0,3
6	157,4	0		13	157,4	0
7	158,3	0,9		16	157,5	0,1
8	158,6	1,2		17	157,2	0,2

Người ta cũng thấy năng lượng của các vòng lớn từ xiclopentan trở lên đều như nhau, mà theo quan điểm của Baye thì năng lượng phải tăng theo số cạnh của vòng.

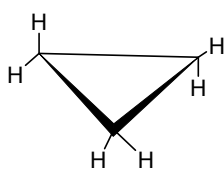
β) Sức căng Pitzer: Thực ra các vòng no (trừ xiclopropan) không phải là vòng phẳng. Trong một vòng, ngoài sức căng Baye còn có sức căng do chỗ các nguyên tử H ở trạng thái che khuất một phần hay toàn phần gây nên. Do đó, một vài nguyên tử của vòng bị lệch ra khỏi mặt phẳng của vòng. Sức căng đó gọi là sức căng Pitzer.

➤ Cấu dạng của các vòng no

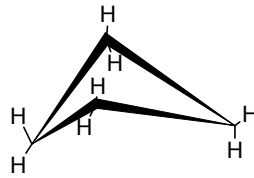
α) Xiclopropan chỉ có thể ở trên một mặt phẳng. Các nguyên tử H ở trạng thái che khuất. Còn các liên kết C-C bị biến dạng. Do đó vòng này ít bền.

β) Xiclobutan chỉ có thể ở trên mặt phẳng của 3 nguyên tử còn lại. Điều này được xác định bởi các kết quả nghiên cứu quang phổ cũng như phương pháp nhiễu xạ electron.

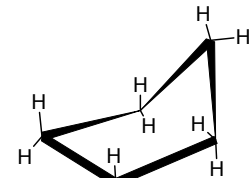
γ) Trong xiclopentan hầu như không có sức căng góc nhưng sức đẩy lại lớn. Do đó trong trạng thái bền của xiclopentan có một nguyên tử C bị chệch ra khỏi mặt phẳng của vòng $0,5 \text{ \AA}$:



xiclopropan



xiclobutan

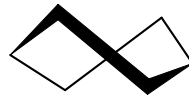


xiclopentan

δ) Cấu dạng của xiclohexan

Hình dạng của vòng xiclohexan

Xiclohexan cũng có cấu trúc không phẳng. Để đảm bảo cho góc hoá trị bình thường, xiclohexan cũng có nhiều dạng khác nhau: dạng thuyền, dạng xoắn, dạng ghế:

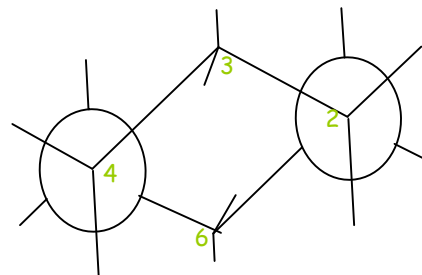
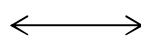
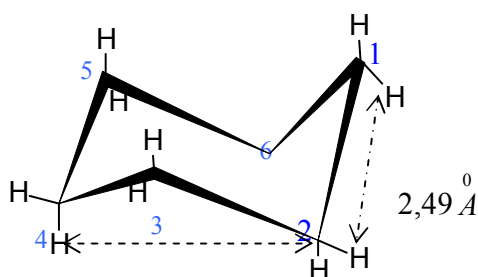


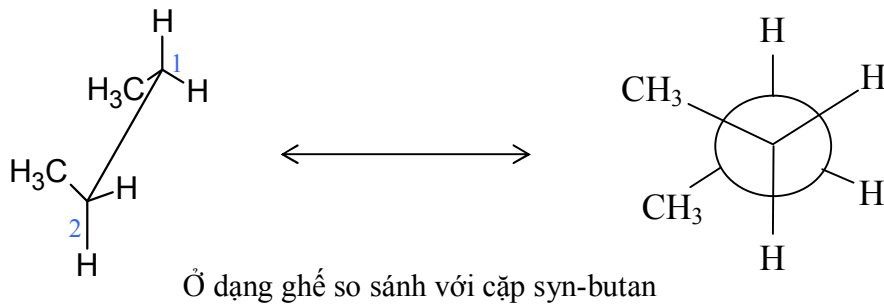
Trên các dạng trên, dạng ghế là dạng bền vì vậy tuyệt đại đa số các hợp chất có vòng xiclohexan các phân tử tồn tại hầu như chỉ ở dạng ghế. Ở nhiệt độ phòng, trong xiclohexan có tới 99,9% phân tử tồn tại ở dạng ghế.

Hai dạng đáng chú ý hơn cả là dạng ghế và dạng thuyền. Cả 2 dạng này không có sức căng Baye vì các góc hoá trị của cacbon đều bình thường ($109^{\circ}28'$). Ở dạng ghế không có sức căng Pitze nên bền hơn dạng thuyền.

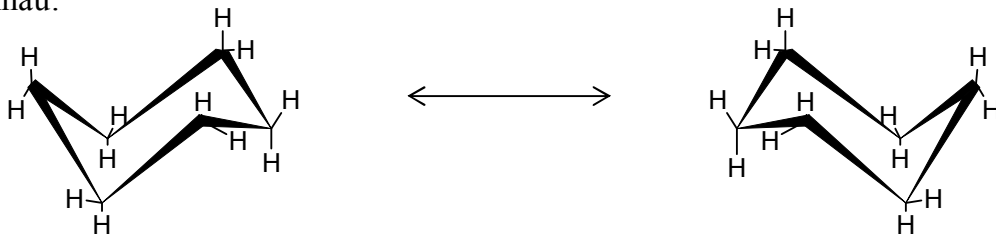
Thật vậy, ta có thể coi phân tử xiclohexan như tổ hợp của 6 hệ thống C-C giống n-butan. Ở dạng ghế tất cả 6 hệ thống này đều theo cấu dạng xen kẽ tương tự syn-butan khoảng cách giữa các nt H ở 2 nt C kề nhau hay không kề nhau đều lớn.

Trong khi đó, ở dạng thuyền chỉ có 4 hệ thống: C_1-C_2 ; C_3-C_4 ; C_4-C_5 ; C_6-C_1 có cấu dạng xen kẽ còn 2 hệ thống còn lại (C_2-C_3 , C_5-C_6) có cấu dạng che khuất tương tự cấu dạng che khuất của n-butan. Không những thế khoảng cách các nt C_2-C_4 chỉ cách nhau $1,81 \text{ \AA}$ (so với tổng bán kính VanderWalls $2,4 \text{ \AA}$) nên chúng đẩy nhau, kết quả dạng thuyền kém bền hơn dạng ghế khoảng 7 kcal/mol.





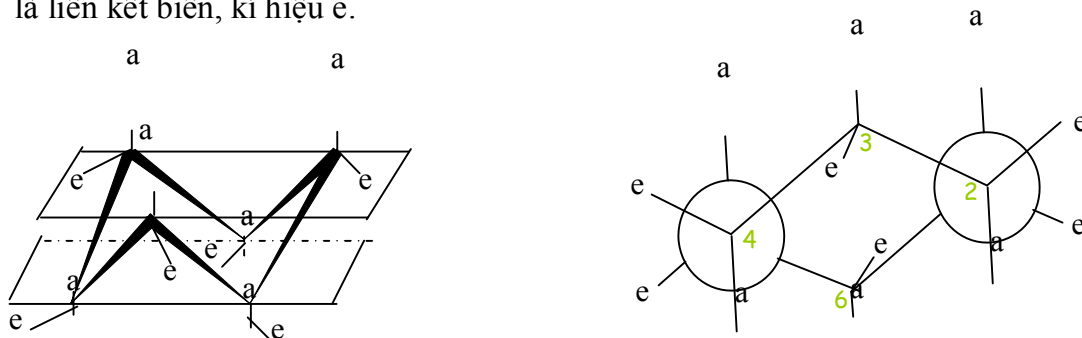
Cấu dạng ghế của xiclohexan tồn tại giữa trạng thái cân bằng giữa 2 dạng khác nhau:



Quá trình chuyển hoá xảy ra rất nhanh (10^6 lần/s) phải đi qua những dạng kém bền là dạng nửa ghế, dạng thuyền và dạng xoắn. Dạng xoắn bền hơn dạng thuyền khoảng 1,4 kcal/mol, còn dạng nửa ghế kém bền nhất (kém dạng thuyền 4 kcal/mol)

Liên kết trục và liên kết biên

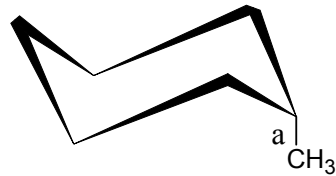
Ở dạng ghế 6 nguyên tử cacbon được phân bố trên hai mặt phẳng song song và cách nhau $0,5 \text{ \AA}$ (mỗi mặt phẳng chứa 3 nt cacbon ở vị trí luân phiên nhau. Trục đối xứng bậc ba của nt thẳng góc với mặt phẳng đó. Sáu liên kết C-C song song với trục đối xứng được gọi là liên kết trục, kí hiệu a; còn sáu liên kết C-C hướng ra ngoài biên của phân tử và tạo với trục đối xứng những góc $109^{\circ}28'$, gọi là liên kết biên, kí hiệu e.



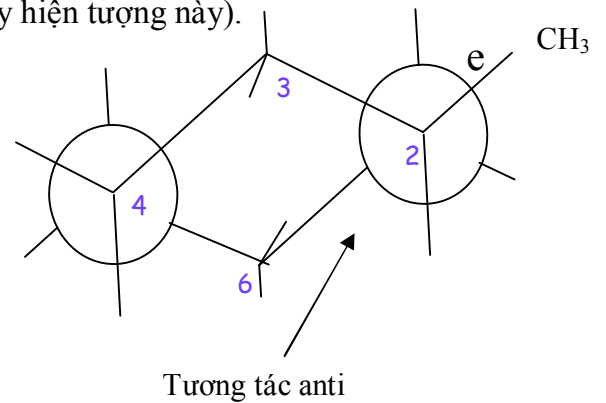
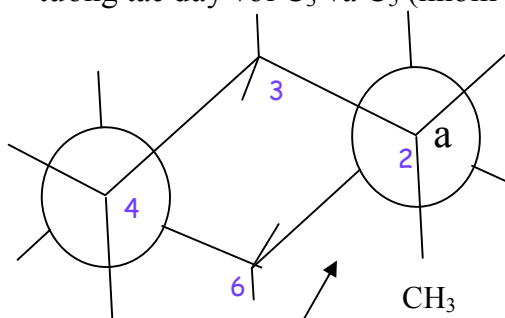
Các liên kết a và e trong xiclohexan (a: axial; e: equatorial)

☞ Dẫn xuất thế của xiclohexan

Vì có 2 kiểu liên kết a và e nên ở các dẫn xuất thế một lần của xiclohexan có 2 cấu dạng: dạng a và dạng e.

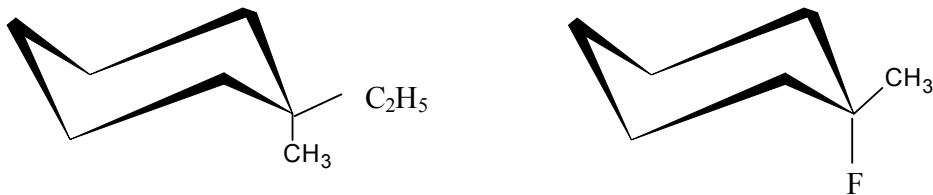


Hai dạng a và e chuyển hoá với nhau rất nhanh nên không thể tách riêng chúng với nhau được, sự có mặt chúng trong cân bằng trên đã được chứng minh bằng phương pháp vật lí. Kết quả khảo sát lí thuyết và thực nghiệm cho thấy rằng cấu tạo dạng e bền hơn dạng a khoảng 1,7 kcal/mol. Sự kém bền của cấu dạng a so với dạng e do có tương tác syn giữa nhóm thế CH₃ với C₆, mặt khác nhóm thế CH₃ tương tác đẩy với C₃ và C₅ (nhóm thế e không gây hiện tượng này).

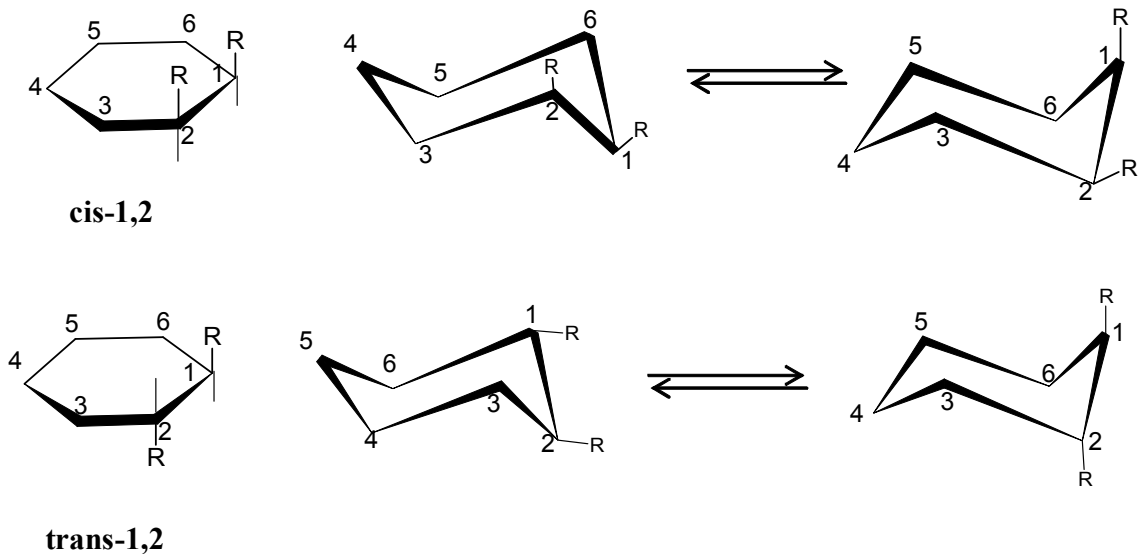


Tương tác syn không những ở a-metylciclohexan mà còn thấy các dạng axial một lần thế khác nữa. Tùy theo bản chất và kích thước của nhóm thế X trong xiclohexan mà sự chênh lệch về năng lượng của cấu dạng a và e khác nhau.

Đối với dẫn xuất thế 2 lần của xiclohexan, 2 nhóm thế có thể ở vị trí 1,1; 1,2; 1,3 hoặc 1,4. Trong trường hợp dẫn xuất thế 1,1, nếu 2 nhóm thế đồng nhất thì chỉ có một dạng ghế. Nếu 2 nhóm thế không đồng nhất sẽ có 2 cấu dạng ghế, trong đó có một cấu dạng ưu tiên đó là cấu dạng có nhóm thế lớn ở vị trí e. Ví dụ:

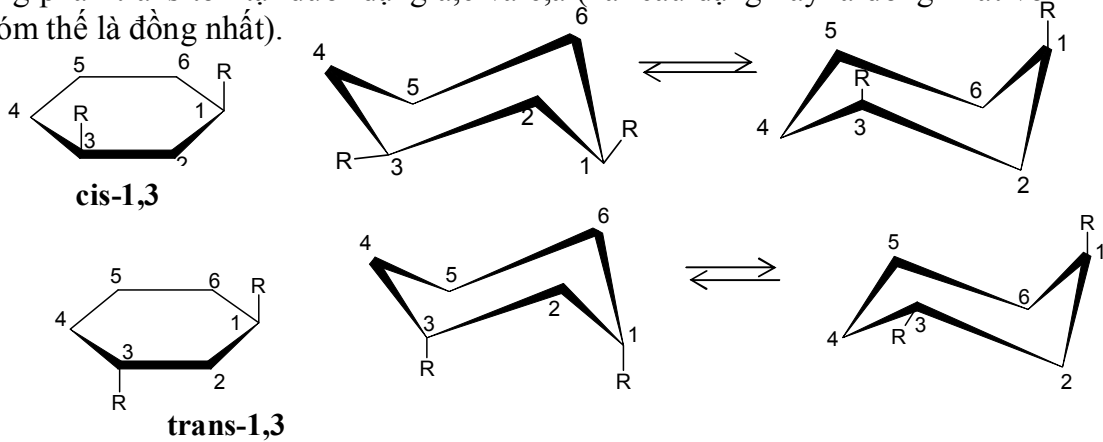


Các cấu dạng 1,2; 1,3; 1,4 có thể tồn tại dạng cis-trans. Đồng phân cis-1,2 có nhóm thế phân bố theo kiểu a,e hoặc e,a còn đồng phân trans-1,2 hai nhóm thế là a,a hoặc e,e.



Hai cấu dạng cis-1,2 (a,e) và (e,a) là đồng nhất nếu 2 nhóm R là đồng nhất. Cấu dạng này có 3 tương tác syn làm giảm độ bền đó là: R-C₁-C₂-R; R-C₁-C₆-C₅; và R-C₂-C₃-C₄. Cấu dạng trans-1,2 (a,a) có 4 tương tác syn ở các hệ: R-C₁-C₂-C₃; R-C₁-C₆-C₅; R-C₂-C₆-C₄. Trong khi đó, cấu dạng trans-1,2 (e,e) chỉ có một tương tác ở hệ R-C₁-C₂-R, vì vậy cấu dạng này bền hơn cả. Ở nhiệt độ phòng, trans-1,2-dimetylciclohexan tồn tại dạng e tới 99%.

Đồng phân cis của các dẫn xuất 1,3 hai lần thế gồm 2 dạng a,a và e,e còn đồng phân trans tồn tại dưới dạng a,e và e,a (hai cấu dạng này là đồng nhất với 2 nhóm thế là đồng nhất).

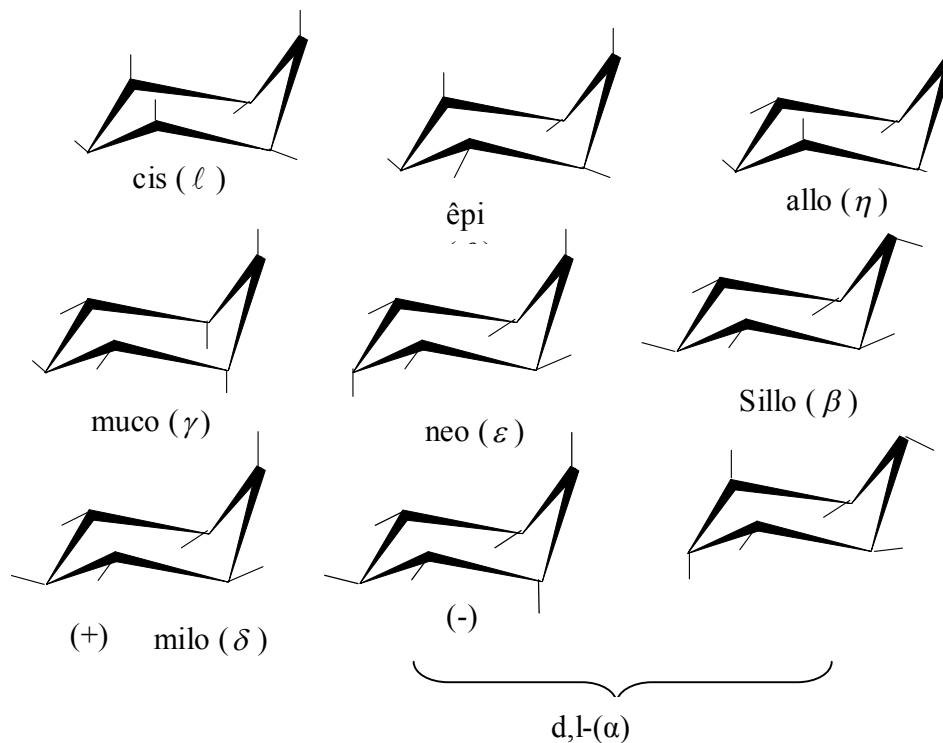


Số tương tác syn ở mỗi cấu dạng là cis-1,3 (a,a) là 2; cis-1,3 (e,e) là 0; trans-1,3 (e,a) hoặc trans-1,3 (a,e) là 2. Vì vậy, cis-1,3 (e,e) là cấu dạng bền nhất.

Quan hệ cấu dạng của các dẫn xuất 2 lần thế: đồng phân trans-1,4 có 2 cấu dạng a,a (4 tương tác syn) và e,e không có tương tác syn, bền nhất; đồng phân cis-1,4 có thể là a,e hoặc e,a (2 tương tác syn).

Trong những trường hợp có 2 nhóm R không đồng nhất ở các dẫn xuất 1,4 cũng như dẫn xuất 2 lần thế khác, các cân bằng giữa 2 cấu dạng a,e hoặc e,a sẽ lệch về phía cấu dạng nào có nhóm thế có kích thước lớn ở vị trí e.

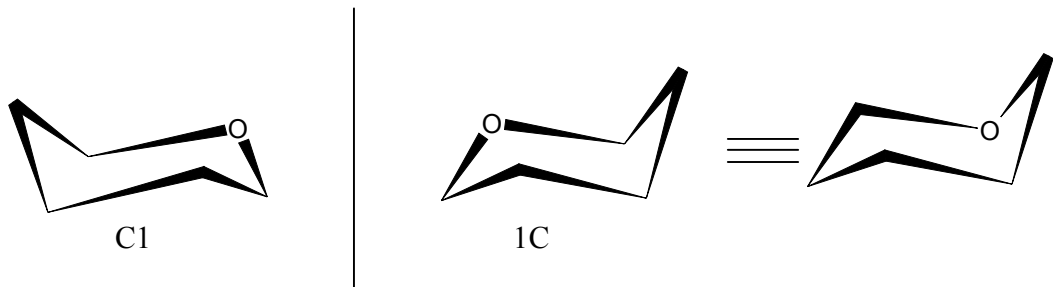
Trong những dẫn xuất 6 lần thế ở 6 carbon khác nhau của xiclohexan $C_6H_6X_6$ đáng chú ý hơn cả là hexacloxiclohexan ($X=Cl$), hexahydroxylxiclohexan (inozit- $X=OH$). Những dẫn xuất đó có thể có 8 cấu dạng khác nhau:



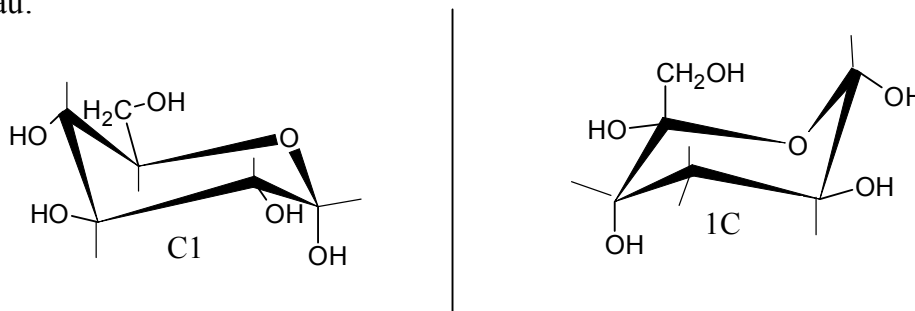
Trong đó, có một cấu dạng là biến thể raxemic d,l. Mỗi cấu dạng có kí hiệu riêng bằng chữ cái Hi-Lạp (cho $C_6H_6Cl_6$) hoặc chữ cái La-tinh (cho inozit $C_6H_6(OH)_6$)

η) Cấu dạng tetrahidropiran

Tương tự xiclohexan, dạng ghế tetrahidropiran là dạng bền. Vì có dị tử oxi nên có 2 dạng ghế 1C và C1 (C: chair); chúng ở trạng thái cân bằng và đối xứng nhau qua mặt phẳng gương:



Các hexopiranozo $C_6H_{12}O_6$ có 16 đồng phân quang học mỗi đồng phân quang học mỗi đồng phân đó có thể tồn tại ở dạng α hay β . Mỗi dạng anome này lại có hai dạng bền là C1 và 1C. Thí dụ α -glucopiranozo gồm 2 dạng 1C và C1 như sau:



Đối với phần lớn các dạng piranozo dạng C1 bền hơn 1C. Có nhiều yếu tố làm monosaccarit chuyển từ dạng này sang dạng khác gọi là các yếu tố không bền. Đó là sự có mặt của nhóm OH axial, nhóm CH_2OH axial và nhóm OH axial cùng phía (hiệu ứng Hatxenotta); nhóm OH axial ở C_2 (hiệu ứng delta 2) nhóm OH equatorial ở C_1 (hiệu ứng anome).....

2.3.2. Đồng đẳng
2.3.2.1. Khái niệm

Những hợp chất có tính chất vật lý và hoá học gần giống nhau nhưng khác nhau một hay nhiều nhóm metylen ($-CH_2-$) nằm trong một dãy đồng đẳng. Những

chất nằm trong dãy đó gọi là chất đồng đẳng. Một dãy đồng đẳng có công thức tổng quát chung.

2.3.2.2. Tính chất

Các hợp chất trong dãy đồng đẳng có tính chất vật lý như nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy tăng khi tăng số nhóm metylen, nghĩa là tăng khối lượng phân tử do tăng thêm chiều dài mạch cacbon.

Khái niệm đồng đẳng thường dùng để dự đoán sự thay đổi tính chất vật lý khi thay đổi thành phần nhóm metylen.

Các chất trong dãy đồng đẳng cần phải có cùng cấu trúc mạch cacbon.

Ví dụ:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ và $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ là hai đồng đẳng của nhau.

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$ và $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ là hai đồng đẳng của nhau.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ và $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ không phải là đồng đẳng của nhau mà nằm trong hai dãy đồng đẳng n - ankan và isoankan.

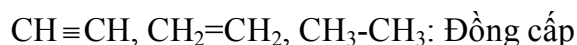
Hiện nay, thường chỉ nói đến dãy đồng đẳng của metan, etylen, axetylen và những dãy đồng đẳng của ancol metylic, andehit fomic, axit fomic,...nghĩa là những hợp chất có mạch cacbon không nhánh như n-ankan, n-anken, n-ankin hay n-ancol, n-axit,...

2.3.3. Đồng cấp

2.3.3.1. Khái niệm

Là những hợp chất có cùng số nguyên tử cacbon nhưng khác nhau một bội 2n nguyên tử hidro.

Ví dụ:



2.3.3.2. Phân loại

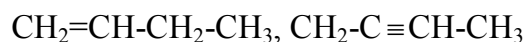
- Cùng vị trí liên kết

Ví dụ:



- Không cùng vị trí liên kết

Ví dụ:



2.3.4. Cấu hình

2.3.4.1. Khái niệm

Là một sự qui ước để từ đó có thể biết được cách thức phân bố của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử của một phân tử trong không gian.

2.3.4.2. Phân loại

- Cấu hình hình học
- Cấu hình quang học
- Cấu hình cấu dạng

2.3.4.3. Cấu hình hình học

Gồm 3 loại:

- Cấu hình cis-trans
- Cấu hình syn-anti
- Cấu hình E-Z

2.3.4.4. Cấu hình quang học

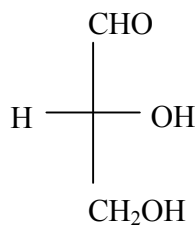
Gồm 2 loại:

- Cấu hình D-L

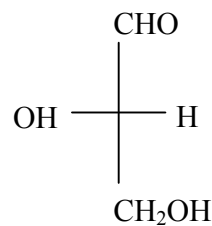
Để xét cấu hình D, L phải có nguyên tử cacbon bất đối và phải biểu diễn công thức cấu tạo của nó dưới dạng Fisor.

Nếu nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử dị tố của nguyên tử C* nằm về phía bên phải thì đó là cấu hình D và ngược lại.

Ví dụ:



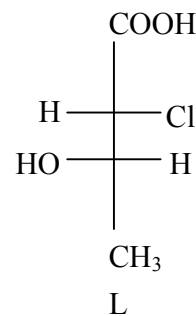
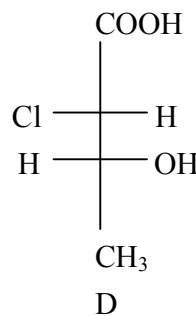
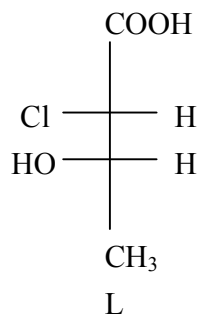
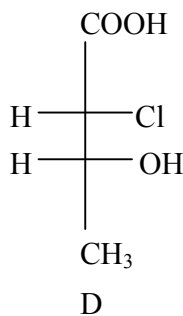
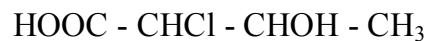
Andehit D (+) glixeric



Andehit L (-) glixeric

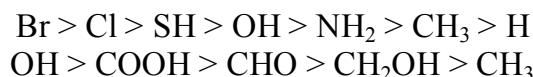
Trong trường hợp nhiều nguyên tử C*, xét ở nguyên tử C* nào nằm gần nguyên tử C có số oxi hoá thấp nhất.

Ví dụ:



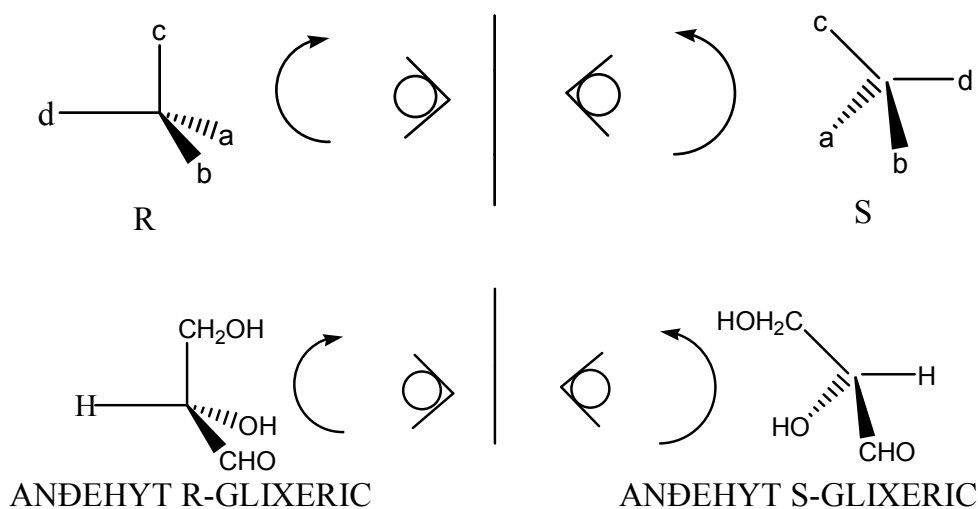
- Cấu hình R-S: Do 3 nhà bác học phát minh ra đó là: Cahn - Ingold - Prelog. Cấu hình R-S được xác định theo tính hơn cấp của trung tâm chiral (C^*) theo thứ tự $a > b > c > d$, chủ yếu căn cứ vào số thứ tự (hoặc khối lượng nguyên tử) của các nguyên tử nối với C^* .

Ví dụ:



Nếu các nguyên tử nối trực tiếp với C^* là đồng nhất thì cần xét thêm nguyên tử tiếp theo, khi ấy cần chú ý nhân đôi hoặc ba đôi với nguyên tử mang nối đôi hoặc nối ba.

Biểu diễn công thức dưới dạng công thức phối cảnh: Đặt tứ diện sao cho liên kết với nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử trẻ nhất (cấp nhỏ nhất) đi xa phía người quan sát thì thứ tự phân bố ba nhóm thế còn lại sẽ nằm trên một mặt phẳng ở phía gần người quan sát sẽ xác định cấu hình. Nếu sự giảm tính hơn cấp của các nhóm thế đó theo chiều kim đồng hồ thì trung tâm chiral đó có cấu hình R (rectus - quay phải), nếu theo chiều ngược kim đồng hồ thì trung tâm đó có cấu hình S (sinister - quay trái).

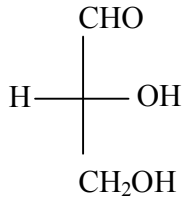


Có thể hình dung các nhóm thế a, b, c tạo nên hình tam giác và nhóm d nhỏ nhất nằm ở phía sau hình tam giác đó:

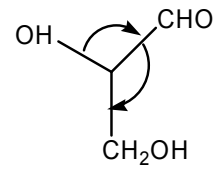
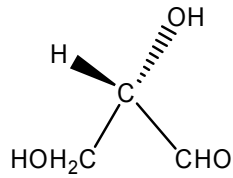


Cấu hình R-S và Fischer không có tương quan trực tiếp.

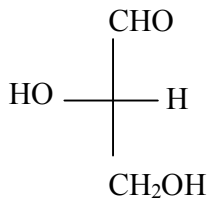
Trong các hợp chất loại andehit glyxeric có sự trùng hợp cấu hình D - andehit glyxeric là (R)-andehit glyxeric, còn L - andehit glyxeric là (S)-andehit glyxeric.



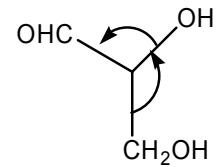
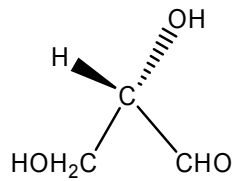
(D)



(R)



(L)



(S)

Cấu hình cấu dạng: (a, e) chỉ có ý nghĩa đối với xiclohexan mà thôi.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Bài 1. Một HCHC có CTPT $C_5H_{12}O$ khi đun nóng với axit axetic có mặt một lượng nhỏ axit sunfuric làm xúc tác cho hợp chất có thành phần $C_7H_{14}O_2$, oxi hóa ở giai đoạn thứ nhất cho xeton thành phần $C_5H_{10}O$, sau đó oxi hóa mạnh tiếp theo sẽ tạo thành hỗn hợp axit axetic và axit propionic. Hãy suy ra CTCT của chất $C_5H_{12}O$ và viết các phương trình phản ứng xảy ra?

Bài 2. Một HCHC có CTPT C_4H_8O có khả năng phản ứng với natri bisunfit cho hợp chất cộng bisunfit, tác dụng với hidroxylamin cho oxim, tác dụng với dung dịch bạc nitrat trong amoniac cho phản ứng tráng gương và khi oxi hóa cho axit isobutyric. Hãy suy ra CTCT của chất C_4H_8O và viết các phương trình phản ứng xảy ra?

Bài 3. Anken A C_6H_{12} có đồng phân hình học, tác dụng với dd Br_2 cho hợp chất đibrom B. B tác dụng với KOH trong ancol đun nóng cho dien A và 1 ankin C'. C bị oxi hoá bởi $KMnO_4$ đặc, nóng cho axit axetic A và CO_2 . Hãy cho biết cấu tạo của A

Bài 4. Hidrocacbon C_7H_{12} khi oxi hoá bằng axit cromic tạo thành axit xiclopentancacboxylic, khi tác dụng với H_2SO_4 đ rồi thủy phân nó chuyển thành ancol $C_7H_{14}O$. Ancol này cho pứ iodoform. Xác định CTCT của hidrocacbon đó?

Bài 5. Hợp chất A ($C_7H_{14}O_2$) phản ứng với $(CH_3CO)_2O$ tạo ra B ($C_7H_{13}O(OCOCH_3)$). A không phản ứng với hidroxylamin. Khi chế hóa A bằng HIO_4 thu được hợp chất C ($C_7H_{12}O_2$). C phản ứng với hidroxylamin tạo ra đioxim. C khử được dung dịch Fehlinh. 1 mol C phản ứng với 4 mol NaIO tạo ra iodoform và muối của axit adipic. Xác định CTCT của A và viết phương trình phản ứng?

Bài 6. Hợp chất A có CTPT $C_3H_7O_2N$ có tính chất lưỡng tính. A phản ứng với HNO_2 giải phóng khí nitơ, với etanol/HCl cho hợp chất $C_5H_{11}O_2N$. Khi đun nóng A cho chất có công thức $C_6H_{10}O_2N_2$. Xác định CTCT của A?

Bài 7. Hợp chất A ($C_5H_{10}O_3$) dễ tan trong bazơ loãng, có tính quang hoạt; khi đun ở nhiệt độ cao thu được chất B ($C_5H_8O_2$) không còn tính quang hoạt nhưng vẫn còn làm đỏ giấy quỳ xanh. Sự ozon phân chất B cho etanal và axit 2-fomylaxetic. A bị oxi hóa bằng axit cromic cho chất C, chất này cho 2,4-đinitrophenylhidrazon và phản ứng halofom. Viết CTCT của A, B, C?

Bài 8. Hợp chất (A) $C_5H_8O_2$ có thể tạo đioxim, cho pứ iodoform, pứ với bisunfit và cũng có khả năng chuyển thành n-pentan. Xác định A?

Bài 9. Hợp chất $C_7H_{14}O_2$ (A) pứ với anhidrit axetic, tạo thành $C_7H_{13}O(OCOCH_3)$ (B) không phản ứng với phenylhidrazin. Khi chế hoá bằng $Pb(OCOCH_3)_4$, hợp chất A chuyển thành $C_7H_{12}O_2$ (C) và C pứ với NH_2OH tạo thành $C_7H_{12}(=N-OH)_2$, khử được dd Fehlinh và khi chế hoá bằng NaOI pứ với 4 mol tác nhân tạo thành iodoform và axit adipic. Giải thích ngắn gọn các hiện tượng quan sát thấy ở trên và đưa ra kết luận về cấu tạo của A?

Bài 10. Hợp chất hữu cơ A chỉ gồm C, H, O. Hoà tan 1,03 gam A trong 50 g benzen rồi xác định nhiệt độ sôi của dd thì thấy $t_s = 80,356^\circ\text{C}$, trong khi benzen nguyên chất có nhiệt độ sôi $t_s = 80,1^\circ\text{C}$. Đốt cháy hoàn toàn 21 mg hợp chất A thì thu được 0,0616 g CO_2 và 9,0 mg H_2O .

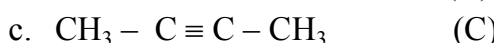
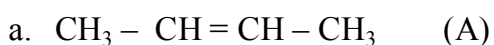
a, Xác định CTPT A, biết hằng số nghiệm sôi trong trường hợp này là 2,61.

b, Biết rằng A có thể là: hợp chất đianđehit, đixeton, điphenol, diancol và có khả năng cho pứ iodoform. Viết CT các đồng phân tương ứng nói trên?

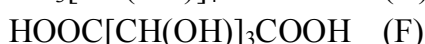
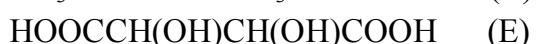
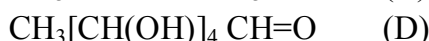
Bài 11. Viết CTCT của các HCHC đơn chức mạch hở ứng với các phân tử:



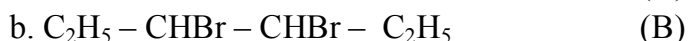
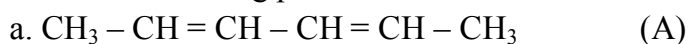
Bài 12. Những chất nào sau đây có đồng phân hình học. Biểu diễn các đồng phân đó và xác định tên theo danh pháp Z-E?



Bài 13. Những chất nào sau đây có đồng phân quang học. Tại sao? Số đồng phân quang học là bao nhiêu?



Bài 14. Viết các công thức của các đồng phân lập thể (nếu có) của các chất sau đây và cho biết loại đồng phân?



Bài 15. Viết cấu tạo của các hợp chất sau

a) (S)-1-brom-1-clopropan

b) (R,R)-1,2- diclobutan

c) (S)-bromcloflometan

d) (S)-1-deuterietanol

đ) (S)-2-brom-3-deuteri-2-metylpentan

e) (R,S)-1,2-butadiol

Bài 16. Viết tất cả các đồng phân lập thể của 1-brom-1,2-diclopropan bằng công thức chiếu Fischer và phối cảnh. Chỉ rõ đồng phân *threo*, *erythro*, đối quang, *meso*

Bài 17. Viết hai công thức chiếu Newman hay phối cảnh của cấu dạng xen kẽ của liên kết C2-C3 của 2- methylbutan. So sánh độ bền của 2 cấu dạng đó và so với butan ở trên?

Bài 18. Viết hình chiếu Newman hay phối cảnh của 3 cấu dạng xen kẽ có thể có của 2,3-dimetylbutan, trong đó có 2 cấu dạng giống nhau, còn 2 cấu dạng có năng lượng khác nhau 0,9 kcal/mol. Cấu dạng nào có năng lượng thấp nhất. Thừa nhận $\Delta H^\circ = \Delta G^\circ$, Tính hằng số cân bằng ở nhiệt độ phòng?

Bài 19. Phân tích đồng phân lập thể của xyclohexan hai lần thế 1,2 với hai nhóm thế giống nhau và khác nhau. Giải thích kết quả trên bằng cấu dạng ghế của xyclohexan?

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Quốc Sơn, Đặng Văn Liễu *Giáo trình cơ sở hóa học hữu cơ, Tập 1, 2*, NXB Đại học sư phạm, 2007.
2. Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Hữu Tính, *Bài tập hóa học hữu cơ*, NXB Hàn Thuyên, Thành phố Hồ Chí Minh, 1995.
3. Trần Quốc Sơn, Trần Thị Tú, *Danh pháp hợp chất hữu cơ*, NXB Giáo dục, Hà Nội, 2007.
4. Thái Doãn Tĩnh, *Cơ chế và phản ứng hóa học hữu cơ (tập 1,2,3)*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 2008.
5. Ngô Thị Thuận *Hoá học hữu cơ phân bài tập (tập 1,2)*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 2006.
6. Hoàng Trọng Yêm, *Hoá học hữu cơ*, NXB Khoa học & Kỹ thuật, Hà Nội, 2002.

CHƯƠNG 3: LIÊN KẾT TRONG HOÁ HỌC HỮU CƠ

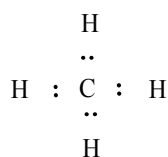
Nếu trong hoá vô cơ ta hay gặp liên kết ion (còn gọi là liên kết điện hoá trị) thì trong hoá hữu cơ, liên kết cộng hoá trị là liên kết bao trùm và quan trọng hơn cả, sau đó là liên kết phối trí và liên kết hydro xuất hiện trong một số trường hợp.

3.1. Liên kết cộng hoá trị

3.1.1. Theo thuyết cổ điển

Thuyết liên kết cổ điển cho rằng, khi hai nguyên tử kết hợp với nhau, mỗi nguyên tử góp chung vào một electron hoá trị của mình. Các electron này chạy trên cùng một quỹ đạo với các electron cũ tạo nên lớp vỏ khí trơ ở mỗi nguyên tử.

Ví dụ:



Quan niệm hiện đại thống nhất với quan niệm cổ điển là khi tạo nên liên kết cộng hoá trị, 2 nguyên tử góp chung điện tử, nhưng khác về cách góp chung: do sự xen phủ của 2 obitan.

3.1.2. Quan niệm hiện đại

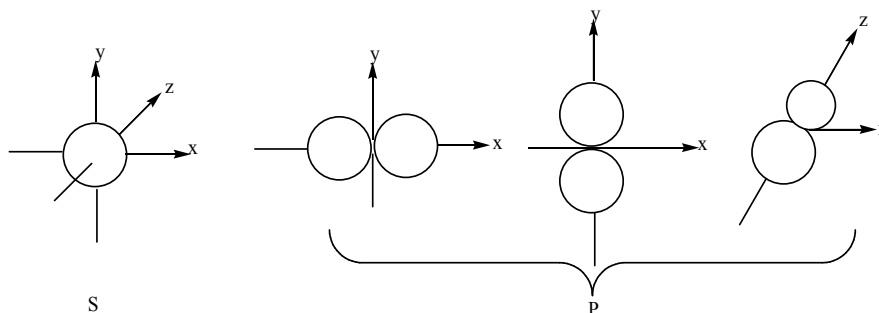
3.1.2.1. Obitan nguyên tử

Theo cơ học lượng tử, các hạt cơ bản như electron, proton có bản chất nhị nguyên: vừa có tính chất hạt, vừa có tính chất sóng.

Schrodinger đã thiết lập phương trình tổng quát về quan hệ giữa năng lượng của electron và hàm sóng ψ xác định trạng thái của electron trong nguyên tử:

$$H\psi = E\psi \quad (\text{H là toán tử Haminton})$$

Khi phương trình thoả mãn một số điều kiện nhất định thì hàm số sóng ψ là nghiệm của phương trình và được gọi là hàm sóng obitan nguyên tử gọi tắt là obitan nguyên tử. Theo những kết quả tính toán, các obitan của các electron các mức có hình dạng rất khác nhau: obitan s luôn luôn có dạng đối xứng cầu. Các obitan p có dạng hình số 8 nổi. Các obitan p khác nhau về hướng:

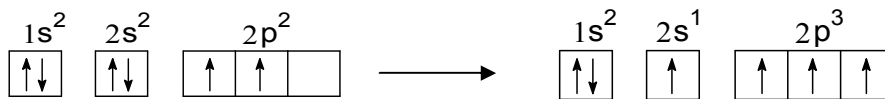


- Cấu trúc điện tử của nguyên tử cacbon và sự lai hóa

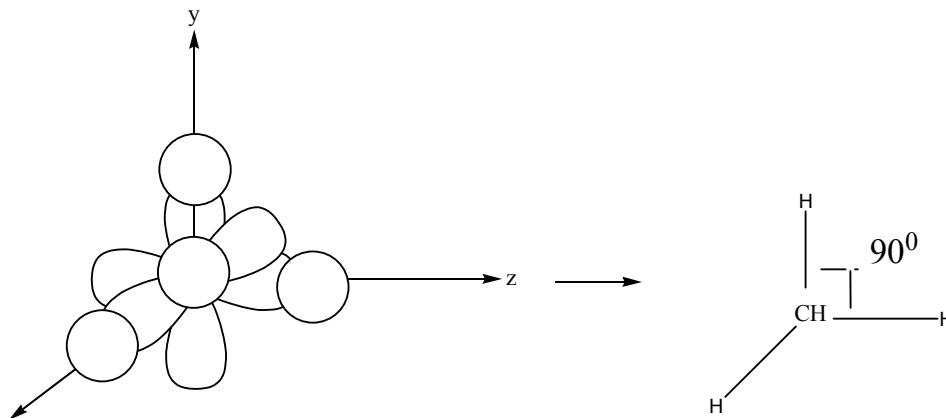
Sự phân bố 6 điện tử theo obitan ở nguyên tử cacbon có thể biểu diễn như sau: $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$. Như vậy, ở nguyên tử C, hai điện tử lớp ngoài ($2s^2$) đã sánh

đôi (có spin ngược nhau) và chỉ có hai điện tử độc thân là $2p_x$ và $2p_y$ nên nguyên tử cacbon có hóa trị hai.

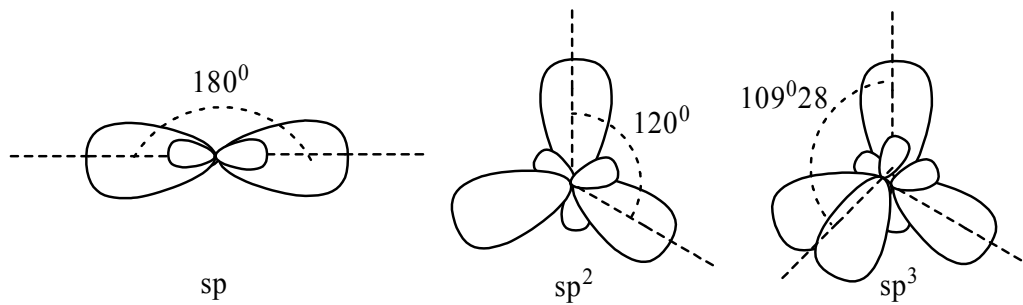
Trường hợp cacbon có hóa trị hai chỉ gặp trong một số ít hợp chất như CO , R-N=C . Cacbon có hóa trị 4 ở hầu hết các hợp chất hữu cơ. Cơ học lượng tử cho rằng khi hình thành liên kết thì cacbon ở trạng thái kích thích: một điện tử của obitan $2s$ nhận mức năng lượng cao hơn và nhảy sang obitan $2p$ còn trống, do đó cấu hình điện tử của carbon trở thành: $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Có thể biểu diễn qua trình kích thích đó như sau:



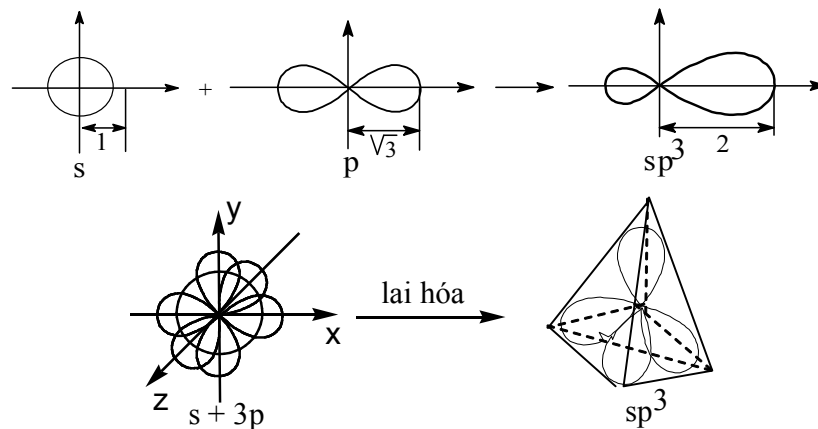
Như vậy, ở trạng thái kích thích, cacbon có 4 điện tử không ghép đôi: 1 điện tử $2s$ và 3 điện tử $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Sự kích thích này đòi hỏi năng lượng lớn (97kcal/mol). Năng lượng dư giải phóng ra trong sự hình thành 4 liên kết của cacbon thừa đủ để bù cho năng lượng kích thích đó. Vì vậy, trong phần lớn các chất hữu cơ, cacbon có hóa trị 4. Cacbon có hóa trị 4 không phải do sử dụng trực tiếp 4 obitan trên để tạo ra 4 liên kết với sự tham gia của một obitan $2s$ và 3 obitan $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Nếu bốn obitan đó hình thành liên kết với 4 obitan $1s$ của bốn nguyên tử hydro để tạo ra phân tử CH_4 thì người ta có thể nghĩ rằng ba trong bốn liên kết C-H phải khác với liên kết thứ tư (trong 4 liên kết đó có 1 liên kết tạo bởi obitan $1s$ của C với obitan $1s$ của H tạo 1 đường thẳng, 3 liên kết tạo bởi 3 obitan $1s$ của H với orbital $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ của C, góc liên kết là 90°).



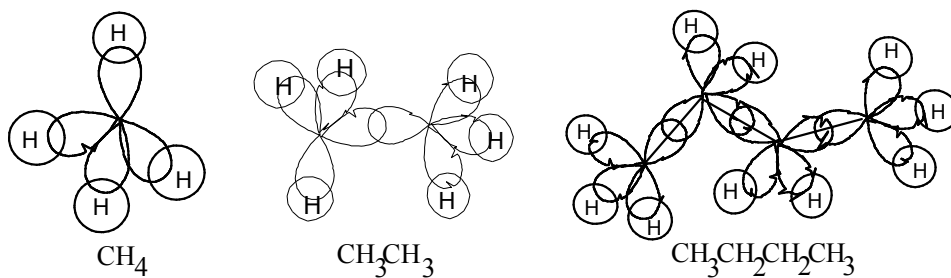
Điều này hoàn toàn mâu thuẫn với thực nghiệm của hóa học hữu cơ: bốn liên kết C-H trong phân tử CH_4 là hoàn toàn giống hệt nhau, không có cách gì phân biệt chúng. Để giải quyết mâu thuẫn này, Pauling đã giải thích bằng sự lai hóa các obitan: khi hình thành liên kết thì obitan $2s$ và obitan $2p$ có hiện tượng lai hóa với nhau. Obitan $2s$ có thể lai hóa với ba, hai, một obitan $2p$. Có 3 kiểu lai hóa sp^3 , sp^2 , sp .



- Lai hóa sp^3 (lai hóa tứ diện) là sự tổ hợp 1 obitan s với 3 obitan p tạo thành 4 obitan sp^3 định hướng theo 4 đỉnh của một tứ diện đều, góc lai hóa $109^{\circ}28'$. Sự lai hoá sp^3 có thể biểu diễn như sau:



Các kết quả tính toán đã cho thấy rằng nếu coi khả năng xen phủ của obitan s là 1 thì obitan p là $\sqrt{3}$ và obitan lai hoá sp^3 là 2. Trong phân tử metan cũng như các đồng đẳng của nó, obitan lai tạo sp^3 của cacbon xen phủ với obitan 1s của hydro tạo thành liên kết σ (C-H). Ở các đồng đẳng của metan 2 obitan sp^3 của hai nguyên tử cacbon bên cạnh nhau tạo thành liên kết σ (C-C). Vì góc hoá trị của nguyên tử cacbon sp^3 là $109^{\circ}28'$ nên mạch cacbon trong phân tử ankan là đường gấp khúc khúc hình ziczắc.



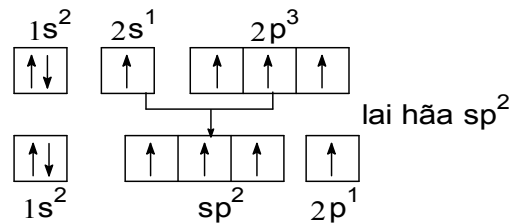
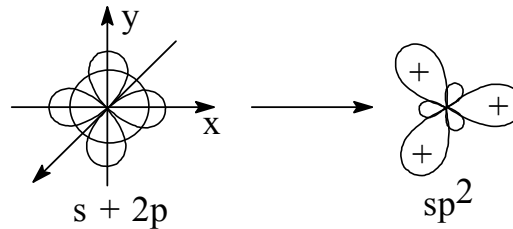
Thực vậy các kết quả tính toán cho thấy rằng:

+ Obitan lai tạo tốt nhất có hướng xen phủ cao hơn obitan s hoặc obitan p.

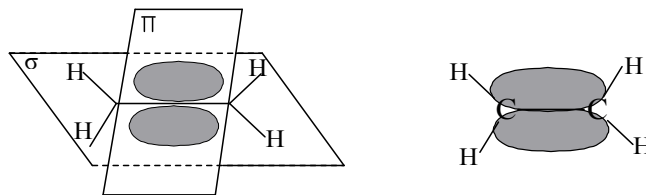
+ 4 obitan lai tạo tốt nhất có hướng xen phủ cao hơn hoàn toàn đồng nhất với nhau.

+ Các obitan này hướng đến góc của một tứ diện đều- tức là sự sắp xếp mà trong đó các obitan nằm ở vị trí cách xa nhau nhất. Sự lai hoá này gọi là lai hoá tứ diện. Góc lai hoá trong trường hợp này là $109^{\circ}28'$.

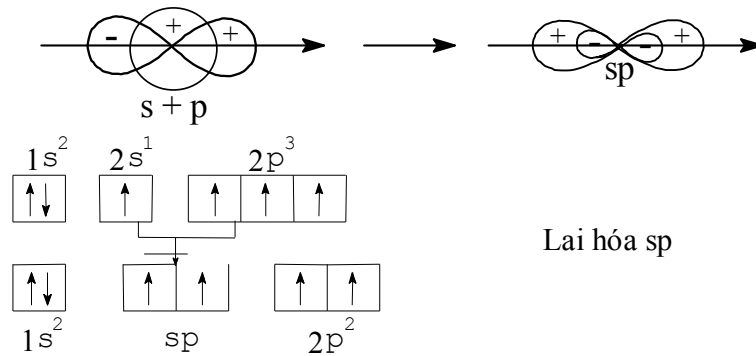
- Lai hóa sp^2 là sự tổ hợp 1 obitan s với 2 obitan p tạo thành 3 obitan sp^2 (lai tạo tam giác hoặc lai hoá phẳng). Trục đối xứng của 3 obitan sp^2 nằm trên một mặt phẳng tạo thành góc 120° . Khả năng xen phủ tương đối của obitan sp^2 là 1,99.



Trong phân tử etylen các obitan sp^2 tham gia xen phủ tạo nên 5 liên kết σ có trục nằm trong một mặt phẳng. Còn lại 2 obitan p thuần khiết chưa lai tạo xen phủ bên nhau tạo thành liên kết π .

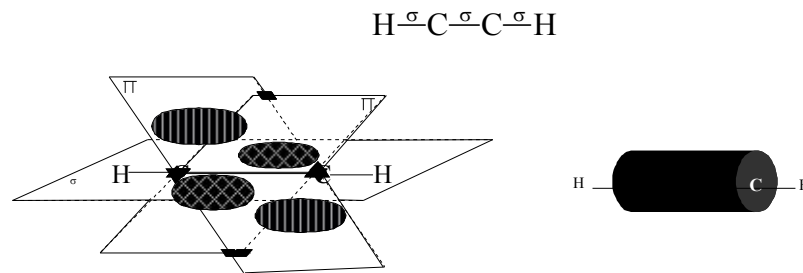


- Lai hóa sp: là tổ hợp của một obitan s và một obitan p gặp trong các phân tử có nối 3 với khả năng xen phủ là 1,93 và góc tạo bởi trục đối xứng của 2 obitan là 180° (kiểu lai hoá đường thẳng).



Trong phân tử axetylen, các obitan lai hoá sp xen phủ lẫn nhau và với obitan hydro (1s) tạo thành 3 liên kết σ mà trục liên kết cùng nằm trên một đường thẳng, còn lại 4 obitan p thuần khiết chúng sẽ xen phủ bên nhau từng đôi một tạo nên 2 liên kết π .

Các liên kết σ của axetylen.



3.1.2.2. Obitan phân tử liên kết

Theo phương pháp sơ đồ hoá trị cũng như theo phương pháp MO, liên kết cộng hoá trị được hình thành do sự xen phủ các obitan nguyên tử thành obitan phân tử liên kết. Khuynh hướng của sự xen phủ là tiến tới cực đại theo nguyên lý xen phủ cực đại. Muốn cho các obitan nguyên tử tương tác có hiệu lực với nhau thành obitan phân tử chúng phải thoả mãn 3 điều kiện sau đây:

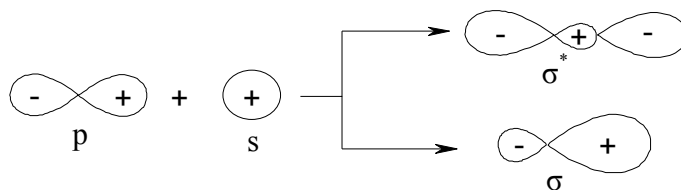
- 1- Năng lượng của chúng gần bằng nhau.
- 2- Sự xen phủ ở mức độ lớn.
- 3- Chúng phải có cùng một kiểu đối xứng với trục nối hai hạt nhân nguyên tử.

Xét điều kiện 3 ta có thể xen phủ:

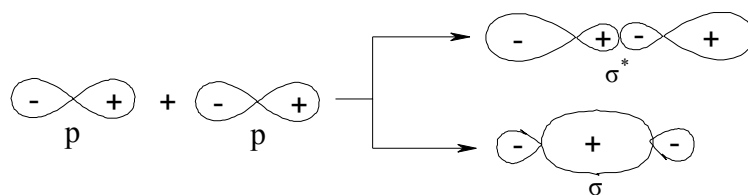
- Hai obitan s
 - Một obitan s với một obitan p nào đó có trục đối xứng trùng với trục nối hai hạt nhân.

- Hai obitan p có trục đối xứng song song với nhau (cùng p_x , p_y hoặc p_z).

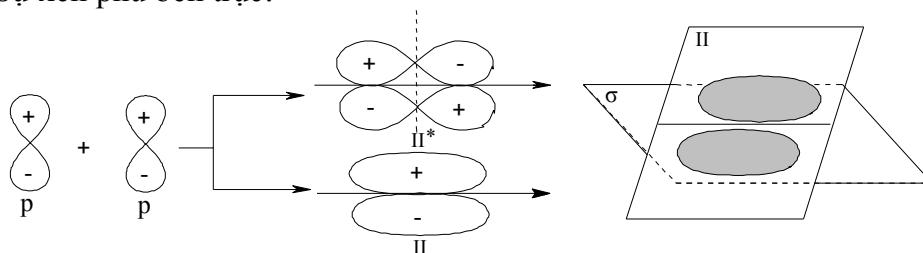
Sự xen phủ có thể theo trục hay ở bên trục nối giữa hai hạt nhân nguyên tử. Theo trục:



Orbitan liên kết có trục đối xứng là đường thẳng nối giữa hai hạt nhân và được gọi là orbitan σ . Liên kết cộng hoá trị được hình thành gọi là liên kết σ . Sự xen phủ xảy ra tương tự như vậy đối với trường hợp orbitan $p + p$.



Sự xen phủ bên trục:

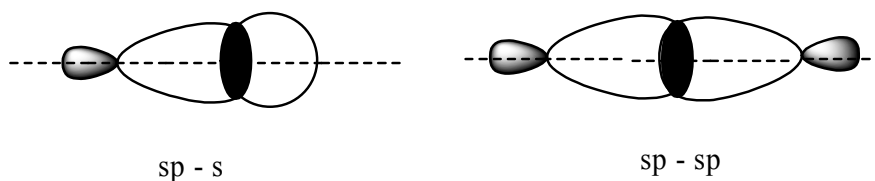


Sự xen phủ bên trục sẽ tạo thành orbitan π và liên kết π .

Vì orbitan π không có tính đối xứng đối với trục hai hạt nhân mà chỉ đối xứng với mặt phẳng nút chứa 2 trục đó nên liên kết π ít bền, dễ phân cực hoá. Mặt khác π cản trở sự quay tự do của nguyên tử hay nhóm nguyên tử xung quanh trục liên kết (do sự quay sẽ vi phạm nguyên lý cực đại). Đó là nguyên nhân làm xuất hiện các đồng phân hình học.

- Liên kết δ

Trong sự xen phủ theo trục, orbitan phân tử liên kết có trục đối xứng là đường thẳng nối hai hạt nhân, gọi là orbitan δ . Đặc điểm chung của orbitan δ là có tính đối xứng đối với trục liên kết và các tiểu phân (nguyên tử, nhóm nguyên tử) có thể quay tương đối tự do quanh trục mà năng lượng tương tác không thay đổi. trong hoá hữu cơ, ta hay gặp 2 kiểu xen phủ tạo liên kết δ sau đây:



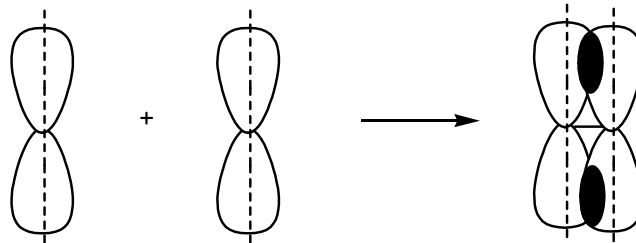
Đặc điểm của liên kết σ :

+ Có sự đối xứng theo trục liên kết.
+ Năng lượng liên kết σ tương đối lớn (~ 83 kcal/mol) nên liên kết này khá bền vững.

+ Các nguyên tử hay các nhóm nguyên tử ở hai đầu liên kết σ có khả năng quay tự do xung quanh trục liên kết đó mà không làm mất sự xen phủ (thí dụ H-H, H₃C-CH₃), do đó xuất hiện vấn đề cấu dạng ở hợp chất hữu cơ.

- Liên kết π

Khi các orbital xen phủ với nhau về cả 2 phía mà trục orbital vẫn song song với nhau gọi là sự xen phủ bên ta được orbital phân tử π , liên kết được tạo thành là liên kết π . Sự xen phủ như vậy không sâu nên kém bền. Hai trục của 2 orbital song song, nằm trong mặt phẳng π .



Tuy nhiên các tiểu phân không thể tự quay quanh trục liên kết vì nếu quay là phá vỡ xen phủ, phá vỡ liên kết.

Đặc điểm của liên kết π :

+ Không có tính đối xứng trục.
+ Các trục orbital p song song nhau tạo thành mặt phẳng gọi là mặt phẳng π .

+ Năng lượng liên kết π tương đối nhỏ (~ 60 kcal/mol) nên kém bền hơn liên kết σ , nó dễ bị phân cực hóa hơn liên kết σ .

+ Các nguyên tử hay các nhóm nguyên tử ở hai đầu liên kết σ không có khả năng quay tự do như đối với liên kết σ vì khi quay như thế sẽ vi phạm sự xen phủ cực đại của hai AO, phá vỡ liên kết; do đó có khả năng xuất hiện đồng phân hình học ở các hợp chất có nối đôi C=C, nối ba C \equiv N. . .

3.1.3. Đặc điểm của liên kết cộng hoá trị

- Bền và rất bền (kim cương).

- Các liên kết cộng hoá trị có độ dài xác định. Độ dài liên kết của cacbon với các nguyên tử một phân nhóm tăng khi số thứ tự tăng, với các nguyên tử của một chu kì thì giảm khi số thứ tự tăng, sau nữa là khi độ ghép tăng thì độ dài liên kết giảm.

- Hướng không gian của các liên kết là xác định và liên kết cộng hoá trị có tính bão hoà.

- Hợp chất có liên kết cộng hoá trị thường tạo mạng tinh thể phân tử.

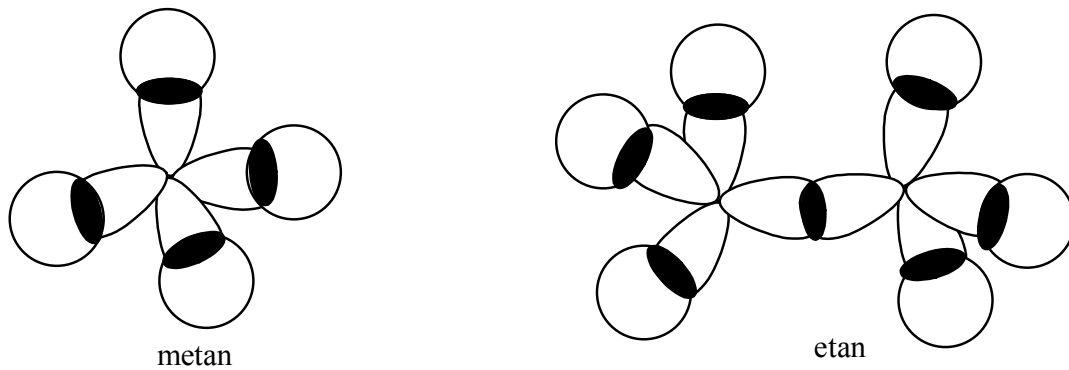
- Độ phân cực của liên kết nhỏ, thường $< 1,6D$.

- Tan ít hoặc không tan trong nước, dung dịch dẫn điện kém.

3.1.4. Các liên kết đơn, đôi, ba, hệ liên hợp

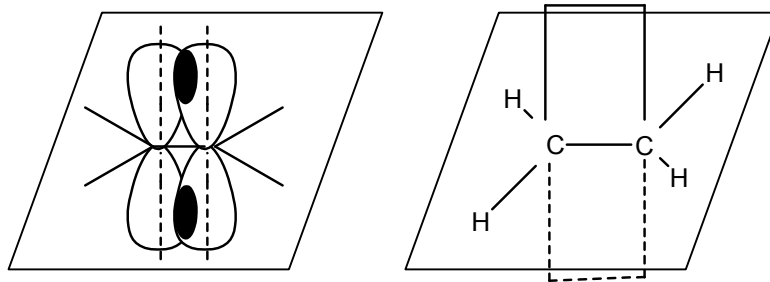
3.1.4.1. Liên kết đơn

Trong các phân tử metan và etan chỉ có liên kết đơn, đó là các liên kết δ kiểu $sp - s$ và $sp - sp$. Nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp^3 . Các liên kết δ trong phân tử metan và etan được mô tả như sau:



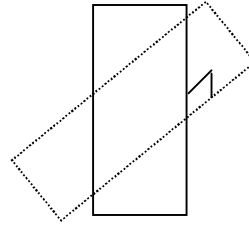
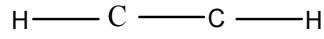
3.1.4.2. Liên kết đôi

Trong phân tử etilen, liên kết đôi $C=C$ gồm một liên kết δ kiểu $sp - sp$ và một liên kết π . Hai nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp^2 . Các obitan xen phủ tạo nên năm liên kết δ . Trục của năm liên kết này cùng nằm trên một mặt phẳng δ . Còn lại hai obitan p chúng sẽ xen phủ với nhau tạo thành liên kết π . Trục của hai obitan này song song với nhau, cùng nằm trong một mặt phẳng π giao nhau ở trục liên kết $C - C$ và vuông góc với nhau.



3.1.4.3. Liên kết ba

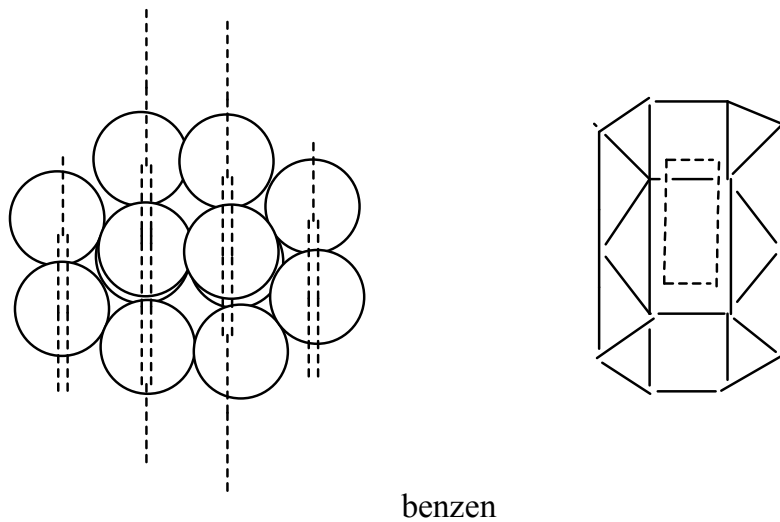
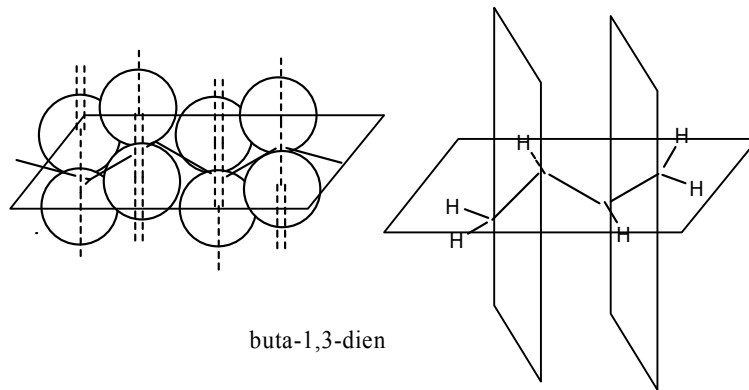
Liên kết ba trong phân tử axetilen gồm có một liên kết δ và hai liên kết π . Hai nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp . Các obitan lai hoá sp xen phủ tạo nên ba liên kết δ , có trục nằm trên một đường thẳng. Còn hai obitan p_y và p_z xen phủ với nhau tạo hai liên kết π có mặt phẳng bổ dọc vuông góc với nhau và cắt nhau ở trục liên kết $C-C$:



3.1.4.4. Hệ liên hợp

Hệ liên hợp là hệ có nhiều nối đôi xen kẽ đều đặn với nối đơn như buta-1,3-đien hay vòng benzen.

Tương tự như etilen, các nguyên tử cacbon trong các hệ đó đều ở trạng thái lai hoá sp^2 và hệ các liên kết σ là một hệ phẳng. Các orbital p xen phủ với nhau từng đôi một tạo ra hai liên kết π như trong buta-1,3-đien hoặc xen phủ về cả hai phía tạo orbital phân tử các liên kết π vòng kín như trong benzen:



3.1.4.5. Tính thơm, phản thơm

- Tính thơm

Hợp chất thơm là những hợp chất vòng chưa no mà tất cả những nguyên tử mặt vòng đều tham gia tạo thành một hệ liên hợp thống nhất, trong đó các electron π của hệ tạo nên một vòng electron kín. Những hợp chất thơm có những đặc tính mà người ta gọi là tính thơm.

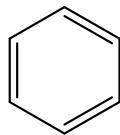
- Các điều kiện của tính thơm

+ Hệ liên hợp $\pi-\pi$ hoặc $\pi-p$ nằm trong hợp chất vòng kín với số electron π là $4n+2$ (bền ở trạng thái cơ bản): gọi là quy tắc thơm $4n+2$ do Hucken tìm ra từ năm 1932. Theo quy tắc này thì các polyen vòng với $4n+2$ electron π phải bền vững và có tính thơm.

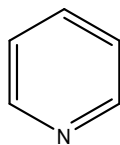
+ Các liên kết phải nằm trên cùng một mặt phẳng (vòng thơm phải có cấu trúc phẳng). Vòng đó không nhất thiết phải giống benzen mà có thể là vòng cacboxylic khác benzen, dị vòng hoặc vòng vô cơ thuần túy.

+ Năng lượng của hợp chất thơm thấp hơn năng lượng của hợp chất có cùng liên hợp mạch hở.

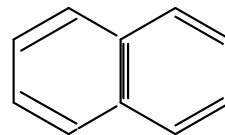
Ví dụ: Hợp chất có tính thơm là:



benzen

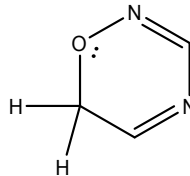
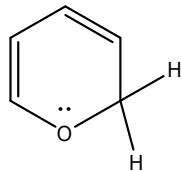


piridin



naphtalen

Hợp chất không thơm là:



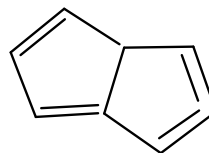
- Tính phản thơm

Là những hợp chất có đầy đủ 2 yếu tố (1), (2) nhưng có năng lượng tồn tại hoặc là bằng hoặc là lớn hơn năng lượng hợp chất mạch hở có cùng liên hợp.

Ví dụ:



xiclo butadien



pentalen

3.2. Liên kết phối trí

Liên kết cộng hóa trị phối trí (còn được biết đến như là *liên kết cộng hóa trị cho nhận*) là một dạng đặc biệt của kết được tạo thành, độ bền của nó không khác gì so với liên kết cộng hóa trị.

Các liên kết cộng hóa trị phối hợp được tạo thành khi một bazơ Lewis (chất cung cấp điện tử) cung cấp một cặp điện tử cho axit Lewis (chất nhận điện tử) và hợp chất tạo thành sau đó được gọi là *adduct*.

Các liên kết phối trí có thể tìm thấy trong nhiều chất khác nhau, chẳng hạn như trong các phân tử đơn giản như monoxit cacbon (CO), trong đó có một liên kết phối trí và hai liên kết cộng hóa trị thông thường giữa nguyên tử cacbon và nguyên tử oxi, hay trong ion amoni (NH_4^+), trong đó liên kết phối trí được tạo thành giữa proton (ion H^+) và nguyên tử nitơ.

Các liên kết phối trí cũng được tạo ra trong các hợp chất thiếu điện tử, chẳng hạn như trong clorua berili rắn (BeCl_2), trong đó mỗi nguyên tử berili được liên kết tới bốn nguyên tử clo, hai với liên kết cộng hóa trị thông thường và hai với liên kết phối trí, điều này sẽ tạo cho nó một cặp tám (*octet*) ổn định của các electron.

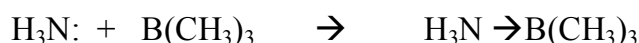
Các liên kết phối trí cũng có thể tìm thấy trong các phức chất phối trí có sự tham gia của các ion kim loại, đặc biệt nếu chúng là các ion kim loại chuyển tiếp. Trong các phức chất này, các chất trong dung dịch hoạt động như các bazơ Lewis và cung cấp các cặp electron tự do của chúng cho ion kim loại, trong lượt nó hoạt động như các axit Lewis và nhận các electron. Các liên kết phối trí tạo ra các hợp chất gọi là *phức chất phối trí*, trong khi chất cung cấp electron được gọi là các *phối tử*.

Có rất nhiều chất với các nguyên tử có các cặp electron cô độc, chẳng hạn oxi, lưu huỳnh, nitơ và các halogen hay các ion halogenua, mà trong dung dịch có thể cung cấp các cặp electron để trở thành các phối tử. Một phối tử thông thường là nước (H_2O), nó sẽ tạo thành các phức chất phối trí với bất kỳ ion kim loại ngậm nước nào. Chẳng hạn Cu^{2+} , để tạo ra $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ trong dung dịch nước. Các phối tử đơn giản khác là amoniac (NH_3), các ion florua (F^-), clorua (Cl^-) và xianua (CN^-).

Liên kết phối trí là một loại liên kết cộng hoá trị mà cả cặp electron liên kết do một nguyên tử cung cấp, như liên kết N-O hoặc S-O trong triankylamin oxit cũng như trong diankyl sunfoxit:



Liên kết phối trí cũng có thể hình thành giữa hai phân tử như:



3.3. Các loại liên kết yếu

3.3.1. Liên kết hydro

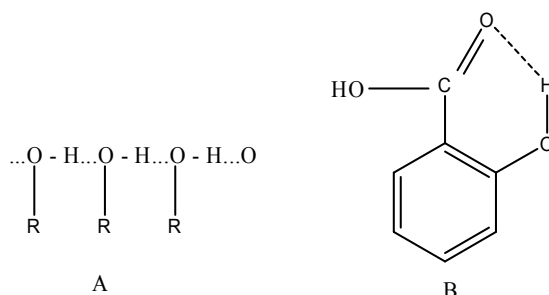
3.3.1.1. Bản chất của liên kết hydro

Liên kết hydro là liên kết hình thành giữa hai nguyên tử có tính âm điện qua nguyên tử hydro. Ở đây, nguyên tử hydro đóng vai trò cầu nối. Liên kết hydro có bản chất tĩnh điện và theo một số dữ kiện mới, người ta thấy nó có phần do tạo phức cho nhận, ví dụ: $\text{H-F} \cdots \text{H-F}$.

Liên kết hydro là liên kết yếu, chỉ vào khoảng 5kcal/mol

Muốn có liên kết hydro $\text{X-H} \cdots \text{Y}$, X và Y phải là các nguyên tử có độ âm điện lớn và kích thước nhỏ, X có liên kết cộng hoá trị với H và Y phải có đôi điện tử chưa liên kết. Nói cách khác, X-H là axit yếu và Y là bazơ yếu, vì nếu không như vậy sẽ tạo ra liên kết phối trí hoặc không liên kết.

Liên kết hydro có thể hình thành là liên kết liên phân tử (A) và liên kết hydro nội phân tử (B) (Chú ý đến điều kiện không gian: Phân tử phải có cấu hình như thế nào đó để cho tương tác nội phân tử (tạo ra liên kết hydro) dẫn đến sự hình thành những vòng năm, sáu cạnh với hiệu ứng năng lượng cao nhất. Chính vì vậy, hầu như chỉ có đồng phân octo mới có liên kết hydro nội phân tử. Các α -glycol, α -aminoanol, α -xetoanol... có liên kết hydro nội phân tử nhưng tương đối kém bền. Nếu trong một chất có liên kết hydro nội phân tử yếu (ví dụ trong o - clo - phenol) thì khi hoà tan chất đó vào dung môi có khả năng nhường e^- cao (axeton, đioxan) thì liên kết hydro bị đứt ra và xuất hiện liên kết hydro mới giữa chất tan và dung môi):



Với các điều kiện đó, X và Y thường là O, N, F.

Quy luật: Liên kết hydro tăng từ trái qua phải theo chu kì và tăng từ dưới lên trên theo nhóm.

3.3.1.2. Tính chất của các hợp chất có khả năng tạo nên liên kết hydro

Liên kết hydro ảnh hưởng đáng kể đến tính chất của hợp chất.

- Nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của hợp chất có liên kết hydro **liên phân tử** tăng nhiều như so sánh nhiệt độ sôi của rượu metylic CH_3OH và rượu thiometylic CH_3SH là 66°C và 6°C vì các phân tử trong chất đó đã bị ràng buộc

với nhau thành những phân tử lớn hơn. Nước, ancol, phenol, amoniac, amin bậc một, amin bậc hai, axit cacboxylic... là những chất chịu sự chi phối của quy luật này. Cần lưu ý là trong khi liên kết hydro giữa các phân tử làm tăng nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của chất thì **liên kết hydro nội phân tử** lại không gây được ảnh hưởng như vậy. Ví dụ các dẫn xuất hai lần thế của benzen, nếu hai nhóm thế trong vòng không có khả năng liên kết hydro với nhau thì hai đồng phân ortho và para nói chung có nhiệt độ sôi gần như nhau nhưng nếu hai nhóm thế đó liên kết hydro với nhau được thì **đồng phân ortho (liên kết hydro nội phân tử) luôn sôi ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với đồng phân para (có liên kết hydro liên phân tử)**.

- Độ tan của các chất có khả năng tạo liên kết hydro với dung môi tăng lên như ancol etylic tan vô hạn trong nước còn etan tan rất ít (4,7%). Vì vậy các rượu, amin, axit thấp cũng như các chất có phân tử lượng không nhỏ như glucozơ, sacarozơ, polyvinylancol,... đều tan tốt trong nước. Tinh bột và protit tuy có phân tử lượng rất cao nhưng nhờ có liên kết hydro nên có thể tạo ra những dung dịch keo. Các ancol, amin, axit cacboxylic tan trong nước có thể đóng vai trò chất cho hay nhận proton khi tạo thành liên kết hydro. Những hợp chất khác như anđehit, xeton, este, khi ấy chỉ có thể là chất nhận proton mà thôi. Độ tan của các chất trong nước còn phụ thuộc vào kích thước của gốc hydrocarbon liên kết với các nhóm chức. Gốc đó càng lớn thì độ tan càng giảm. Đáng chú ý là độ tan của các hợp chất thơm có hai nhóm thế và có khả năng liên kết hydro, trong khi các đồng phân meta và para thường dễ tan so với đồng phân ortho trong các dung môi mà chúng có thể tạo ra liên kết hydro liên phân tử như nước, rượu. Các đồng phân ortho với liên kết hydro nội phân tử lại dễ tan trong các dung môi không phân cực nhiều hơn.

- Liên kết hydro còn ảnh hưởng tới độ bền các đồng phân (sự có mặt của liên kết hydro nội phân tử nhất là khi liên kết hydro đó tham gia vào một hệ liên hợp vòng (có năng lượng liên kết cao hơn) có thể làm cho một đồng phân của chất hữu cơ trở nên bền vững hơn) và tính chất axit, bazơ của phân tử.

3.3.1.3. Ý nghĩa của liên kết hydro

- Dùng để giải thích tính chất bất thường về tính chất vật lý và hoá học của hợp chất.

- Là nền tảng cơ bản của sự sống (liên kết peptit).
- Có ý nghĩa quan trọng trong các công trình xây dựng.
- Liên kết không bền nhưng quan trọng.

3.3.2. Liên kết Vandecvan

3.3.2.1. Khái niệm

Là liên kết được hình thành giữa các phân tử với nhau bằng độ có cực của chúng. Liên kết này có tác dụng giữ các phân tử cộng hoá trị lại với nhau để tập hợp chúng trong một trạng thái nào đó của vật chất: lỏng, rắn, khí.

- Liên kết Vandecvan (V) có bản chất tĩnh điện, liên kết V không có bản chất hoá học mà có bản chất vật lý.

- Liên kết V yếu hơn liên kết hydro ($E_{LK} = 2 \div 10 \text{kJ/mol}$). E liên kết nằm trong khoảng là do tùy thuộc vào sự hình thành của các nguyên tử.

- Bán kính V (r_V) là 1/2 khoảng cách giữa hai nhân của hai nguyên tử thuộc hai phân tử tham gia liên kết.

- Nhờ có liên kết V mà con người giải thích được một số hiện tượng như mưa,...

3.3.2.2. Năng lượng của liên kết Vandecvan

- Bản chất của lực V

Nguồn gốc của liên kết V chưa được giải thích hoàn toàn đầy đủ tuy nhiên theo V thì liên kết V có bản chất tĩnh điện bao gồm lực hút và lực đẩy.

+ Lực hút: Khi khoảng cách giữa các phân tử đạt đến giá trị cân bằng thì tạo ra liên kết V có nghĩa là xuất hiện lực hút. Tuy nhiên trong từng trường hợp thì lực hút có những bản chất khác nhau. Lực hút bao gồm:

+ Lực định hướng:

Đối với những phân tử có cực ($\mu \neq 0$), giữa các phân tử lưỡng cực, có lực tương tác tĩnh điện Coulomb. Ngoài lực hút, giữa các lưỡng cực còn có các lực đẩy tương hỗ. Tuy nhiên, vì phân tử có khuynh hướng định hướng sao cho hệ thống là thuận lợi nhất về mặt năng lượng ứng với một trạng thái vững bền nhất, nghĩa là có khuynh hướng định hướng ngược chiều nhau nên lực hút giữa các phân tử lưỡng cực sẽ chiếm ưu thế. Do vậy, hiệu ứng trên được gọi là hiệu ứng định hướng.

Hiệu ứng định hướng càng lớn khi momen lưỡng cực của phân tử càng lớn. Ngược lại, hiệu ứng định hướng giảm khi nhiệt độ tăng vì chuyển động nhiệt cản trở sự định hướng tương hỗ của các phân tử. Ngoài ra lực hút lẫn nhau giữa các phân tử có cực sẽ giảm nhanh khi khoảng cách giữa chúng tăng.

Hệ thức năng lượng:

$$U_{dh} = \frac{-2\mu^4}{3r^6 kT}$$

Trong đó:

U_{dh} : Năng lượng tương tác của hai phân tử có momen lưỡng cực là μ .

R: Khoảng cách giữa hai phân tử.

T: Nhiệt độ tuyệt đối.

k: Hằng số Boltzman

+ Lực cảm ứng:

Những phân tử không có cực cũng bị phân cực hoá dưới tác dụng của điện trường của các phân tử có cực hay của các ion lân cận, sự phân cực này gọi là sự phân cực hoá cảm ứng và tương tác giữa các phân tử do hiện tượng phân cực hoá cảm ứng trên gọi là hiệu ứng cảm ứng.

Hiệu ứng cảm ứng càng mạnh nếu hệ số phân cực hoá α và momen lưỡng cực μ của phân tử càng lớn. Ngược lại, hiệu ứng cảm ứng giảm nhanh khi khoảng cách giữa các phân tử tăng. Hiệu ứng định hướng không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Hiệu ứng cảm ứng được Debai nghiên cứu, theo ông, năng lượng tương tác cảm ứng tức là năng lượng tương tác giữa một lưỡng cực vĩnh cửu và một lưỡng cực cảm ứng xuất hiện trong phân tử lân cận được tính theo hệ thức:

$$U_{\text{cư}} = - \frac{2\alpha\mu^2}{r^6}$$

+ Lực khuếch tán

Với hai hiệu ứng trên, người ta vẫn chưa giải thích được lực hút tương hỗ giữa các phân tử, nguyên tử không có mômen lưỡng cực vĩnh cửu, đặc biệt là giữa các khí trơ.

Tương tác V còn được giải thích bằng hiệu ứng này trên cơ sở của cơ học lượng tử được London xây dựng năm 1930.

Theo thuyết này, vì các hạt cấu tạo nên phân tử, nguyên tử luôn ở trạng thái chuyển động liên tục nên trong quá trình chuyển động này, sự phân bố điện tích trở nên bất đối xứng, do đó làm xuất hiện những lưỡng cực tức thời và sự tương tác giữa các lưỡng cực này là nguyên nhân thứ ba của tương tác V. Hiệu ứng này gọi là hiệu ứng khuếch tán.

Hiệu ứng khuếch tán được giải thích bằng sự phân cực động của phân tử hay nguyên tử. Năng lượng này được xác định một cách gần đúng theo hệ thức:

$$U_{\text{kt}} = - \frac{3h\nu_0\alpha^2}{4r^6}$$

Trong đó:

ν_0 : Tần số dao động ứng với năng lượng ở điểm không, $E_0 = \frac{h\nu_0}{2}$.

Năng lượng khuếch tán tỉ lệ nghịch với r^6 và không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Hiệu ứng khuếch tán tồn tại ở mọi hệ điện tử nghĩa là ở mọi phân tử, nguyên tử có cực hay không có cực.

Tóm lại: trong trường hợp chung đối với những phân tử có momen lưỡng cực vĩnh cửu μ và hệ số phân cực hoá α , năng lượng tương tác (hút) V được xác định theo hệ thức:

$$U_{\text{h}} = - \frac{1}{r^6} \left[\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4} \right]$$

+ Lực đẩy: Xuất hiện khi khoảng cách giữa các phân tử < khoảng cách cân bằng r_0

Năng lượng đẩy tính theo hệ thức:

$$U_{\text{đ}} = b.e^{-cr} \quad \text{trong đó } b, c \text{ là những hằng số}$$

Như vậy **năng lượng tương tác toàn phần** giữa các phân tử được tính theo hệ thức:

$$U = U_h + U_d$$

3.3.2.3. Quy luật

- M phân tử càng tăng thì lực V tăng.
- Cấu trúc phân tử càng phẳng thì lực V càng tăng.
- Tất cả các lực hút tăng thì lực V tăng.
- Quy luật khoảng cách tác dụng: Bán kính tác dụng của lực $V \leq \frac{1}{r^6} m$. Để

phá vỡ liên kết V thì phải làm cho khoảng cách tác dụng giữa các phân tử $> \frac{1}{r^6} m$.

3.4. Một số loại liên kết không mang bản chất hoá học

3.4.1. Liên kết bọc Clatrat

- Là liên kết tạo thành do sự lồng chập những phân tử loại này vào khoảng không gian của những phân tử loại khác mà không tạo ra liên kết hoá học bình thường. Như vậy, trong hợp chất bọc phải có hai thành phần chính:

- + Phân tử làm lồng chứa được gọi là phân tử chủ.
- + Phân tử nằm trong lồng được gọi là phân tử khách.

- Lực tác dụng trong hợp chất bọc là những lực liên kết yếu, trong đó có thể có lực V, tương tác lưỡng cực định hướng, sự bao bọc đơn giản, v.v.... Mặt khác những lực đó còn phụ thuộc từng loại thành phần của hợp chất bọc.

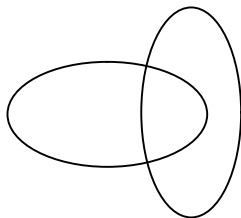
Ví dụ: Hợp chất bọc của urê

- + Urê là phân tử chủ.
- + Hidrocarbon là phân tử khách.

3.4.2. Liên kết Catenan, Rotaxan

Trong hoá hữu cơ thường gặp nhiều hợp chất đa vòng ngưng tụ hay rời rạc, trong phân tử của những hợp chất này, các vòng liên kết với nhau bằng liên kết hoá học với sự tham gia của một số e⁻ hoá trị.

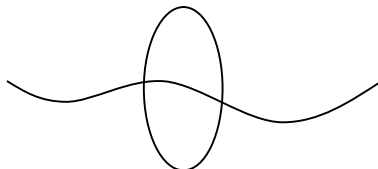
Người ta đã tìm ra các hợp chất đa vòng kiểu khác gọi là catenan, trong đó các vòng luồn vào nhau như những vòng xích:



Như vậy, liên kết giữa hai vòng ở đây không phải là liên kết hoá học mà có tính cách cơ học.

Điều chế catênan gồm những vòng chứa ít nhất là 20 nguyên tử cacbon.
Hiệu suất điều chế thấp.

Rôtaxan được cấu tạo theo cách gắn tương tự catenan: một vòng lớn vây quanh một mạch dài nối với hai nhóm đại phân tử ở hai đầu



CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Bài 1. Liên kết cộng hóa trị là gì? Hãy cho biết mối liên quan giữa số cặp electron dùng chung của mỗi nguyên tử các nguyên tố C, O, H, Cl với số electron hóa trị của chúng trong phân tử hợp chất hữu cơ. Giải thích?

Bài 2. Dựa vào cấu tạo và tính chất của nguyên tử, hãy giải thích vì sao

a, Cacbon chủ yếu tạo thành liên kết cộng hóa trị chứ không phải liên kết ion?

b, Cacbon có hóa trị IV trong các hợp chất hữu cơ?

Bài 3. Liên kết đơn, liên kết bội là gì? Khi etilen cộng với brom thì liên kết δ hay liên kết π bị phá vỡ? Vì sao?

Bài 4. Sự lai hóa là gì? Có mấy kiểu lai hóa? Cho ví dụ và giải thích?

Bài 5. Hãy trình bày các loại liên kết yếu và cho biết ý nghĩa của các loại liên kết đó?

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan Tống Sơn, Trần Quốc Sơn, Đặng Như Tại, *Cơ sở lý thuyết hoá hữu cơ*, tập 1,2, NXB Đại học và trung học chuyên nghiệp Hà Nội, 1980
2. Trần Quốc Sơn, Đặng Văn Liễu *Giáo trình cơ sở hóa học hữu cơ, Tập 1, 2*, NXB Đại học sư phạm, 2007.
3. Trần Quốc Sơn, Trần Thị Tuyền, *Danh pháp hợp chất hữu cơ*, NXB Giáo dục, Hà Nội, 2007.
4. Thái Doãn Tĩnh, *Cơ sở hoá học hữu cơ, Tập 1, 2*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2006.
5. Đặng Như Tại, *Cơ sở lý thuyết hóa lập thể*, NXB Giáo dục, Hà Nội, 1998.
6. Ngô Thị Thuận *Hoá học hữu cơ phần bài tập (tập 1,2)*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 2006.
7. Hoàng Trọng Yên, *Hoá học hữu cơ*, NXB Khoa học & Kỹ thuật, Hà Nội, 2002.

CHƯƠNG 4: HIỆU ỨNG CẤU TRÚC PHÂN TỬ HỮU CƠ

4.1. Hiệu ứng điện tử

4.1.1. Khái niệm

4.1.2. Phân loại

Gồm 3 loại:

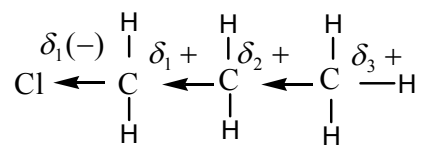
- Hiệu ứng cảm ứng
- Hiệu ứng liên hợp
- Hiệu ứng siêu liên hợp

4.1.2.1. Hiệu ứng cảm ứng (kí hiệu là I: Inductive Effect)

a. Khái niệm

Hiệu ứng cảm ứng là sự phân cực lan truyền các liên kết liên tiếp theo mạch liên kết σ do sự phân cực của một liên kết nào đó (hoặc do sự hút hoặc đẩy electron của một nguyên tử hay nhóm nguyên tử nào đó trong phân tử).

Ví dụ: Trong n – propyl clorua, do độ âm điện của Cl mà liên kết C-Cl phân cực kéo theo sự phân cực của các liên kết $C_1 - C_2$, $C_2 - C_3$



b. Cách biểu diễn: Dùng mũi tên chỉ chiều điện tử chuyển dịch.

c. Phân loại

Tùy theo tính chất của nhóm gây hiệu ứng, người ta phân loại hiệu ứng cảm ứng thành hiệu ứng cảm ứng âm (-I) và dương (+I).

- Hiệu ứng cảm ứng âm gây ra bởi nguyên tử hay nhóm nguyên tử hút electron về phía mình, như Cl, Br, NO_2 ($X \leftarrow$).

- Hiệu ứng cảm ứng dương gây ra bởi nguyên tử hay nhóm nguyên tử đẩy electron ra khỏi nó như CH_3 , C_2H_5 , O^- , ($X \rightarrow$).

- Người ta còn thấy có hiệu ứng trường (F) là hiệu ứng cảm ứng truyền lực tĩnh điện qua khoảng không gian giữa các nguyên tử ở gần nhau không liên kết với nhau.

Qui ước: Hiệu ứng giữa cacbon và hidro = 0 ($I_{\text{C-H}} = 0$).

d. Đặc điểm

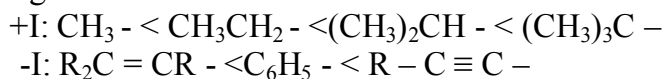
Hiệu ứng cảm ứng giảm nhanh theo chiều dài mạch truyền.

$$\delta_1+ > \delta_2+ > \delta_3+$$

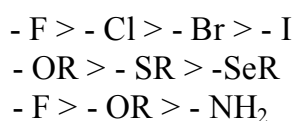
Hiệu ứng cảm ứng không bị cản trở bởi yếu tố không gian.

e. Quy luật

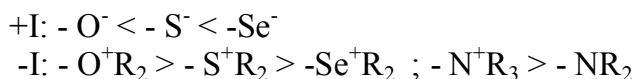
- Các gốc hydrocacbon no có hiệu ứng +I, hiệu ứng càng mạnh khi bậc của gốc càng tăng, các gốc hydrocacbon không no có hiệu ứng -I, gốc càng không no thì hiệu ứng -I càng lớn.



- Các phi kim có hiệu ứng -I, hiệu ứng đó càng lớn khi nguyên tố tương ứng càng ở bên phải (chu kì) và càng ở phía trên (phân nhóm) theo bảng hệ thống tuần hoàn.



- Các nhóm mang điện dương có hiệu ứng -I, các nhóm mang điện âm có hiệu ứng +I. Điện tích càng lớn hiệu ứng càng mạnh.



Ví dụ về biểu hiện các quy luật trên là tính chất axit của các axit thế. Các nhóm có -I càng mạnh và càng gần nhóm COOH thì tính axit càng mạnh.

f. Ý nghĩa

- Dùng giải thích tính chất bất thường hoặc tính chất của các hợp chất hữu cơ như tính axit,...

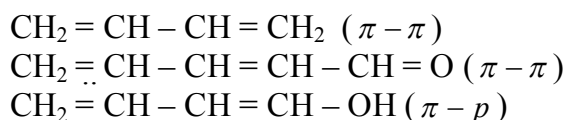
- Dùng giải thích hướng phản ứng và cơ chế xảy ra của phản ứng.

4.1.2.2. Hiệu ứng liên hợp (kí hiệu là C:Tiếng Anh Conjugation Effect)

a. Khái niệm

- Hệ liên hợp là các hệ các liên kết đôi xen kẽ các liên kết đơn. Các electron p được xem như liên kết đôi.

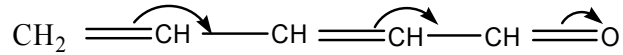
Ví dụ:



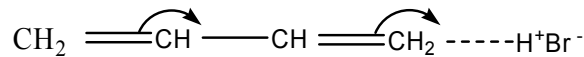
Trong hệ liên hợp, orbital phân tử π bao trùm tất cả các nguyên tử cả hệ, ta gọi đó là orbital giải toả.

- Hiệu ứng liên hợp: Hiệu ứng liên hợp là sự phân cực lan truyền các electron π trong hệ liên hợp khi có sự dịch chuyển các electron π hay p nào đó của hệ.

Ví dụ:



Do sự dịch chuyển electron π của nhóm CH=O. Người ta phân biệt hiệu ứng liên hợp tĩnh (C_s) do cấu trúc nội phân tử mà luôn luôn có, như ở trường hợp trên và hiệu ứng liên hợp động (Cđ) chỉ xuất hiện khi có tác động bên ngoài, chẳng hạn, phân tử butadien đối xứng khi có HBr thì bị biến dạng và xuất hiện hiệu ứng (theo chiều mũi tên cong)

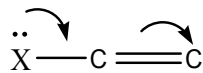


Tuy nhiên, vì C_s và Cđ cùng một đặc tính nên người ta chỉ dùng khái niệm chung: Hiệu ứng liên hợp C.

b. Cách biểu diễn: Dùng \curvearrowright biểu diễn chiều chuyển dịch của điện tử.

c. Phân loại và quy luật

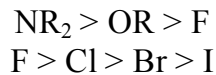
- Hiệu ứng +C (hệ liên hợp đẩy điện tử ra khỏi nó?): Các nhóm X gây hiệu ứng liên hợp dương +C nói chung đều có cặp electron dư trong hệ p- π , tham gia chuyển electron về phía liên kết π :



Các nhóm này thường có cả -I.

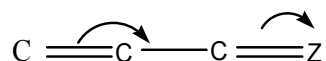
- Quy luật

+ Hiệu ứng +C của các nguyên tử các nguyên tố giảm khi số thứ tự tăng trong một chu kì hoặc một phân nhóm:



+ Nguyên tử mang điện tích âm có hiệu ứng +C lớn hơn chính nguyên tử ấy: $\text{O}^- > \text{OR}$.

➤ Hiệu ứng -C (hệ liên hợp kéo điện tử về phía mình): Đa số các nhóm chưa no đều gây hiệu ứng liên hợp âm -C hút điện tử về phía mình như NO_2 , CN, CHO, COOH. Các nhóm này đồng thời có cả hiệu ứng -I:



- Hiệu ứng -C của nhóm C = Z càng tăng nếu:

+ Z càng ở bên phải trong một chu kì.

+ Z mang điện tích dương.

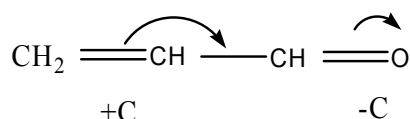
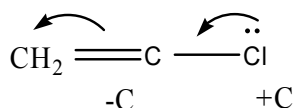
+ Z tham gia liên kết bội tăng

- C = O > - C = CR₂

- C = N⁺R₂ > - C = NR

- NO₂ > - C ≡ N > - C = O > - COOR > - COO⁻

+ Một số nhóm có liên kết bội C = C sẽ có hiệu ứng +C hay -C là tùy thuộc vào nhóm liên kết với chúng như:



d. Đặc điểm

- Hiệu ứng liên hợp chỉ thay đổi ít khi kéo dài mạch liên hợp.

- Hiệu ứng liên hợp chỉ xuất hiện trên hệ liên hợp phẳng tức là hệ orbital giải toả.

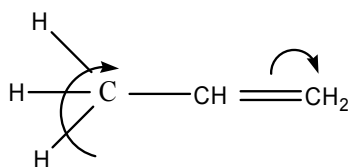
- Hiệu ứng liên hợp chịu ảnh hưởng của hiệu ứng không gian.

e. Ý nghĩa: Giống hiệu ứng cảm ứng.

4.1.2.3. Hiệu ứng siêu liên hợp H: Hyperconjugation Effect (phổ biến là hiệu ứng liên hợp δ - π)

a. Khái niệm

Hiệu ứng siêu liên hợp là hiệu ứng electron do tương tác giữa các electron của liên kết δ C - H hay C - F với electron π của nối đôi hoặc ba ở cách nhau một liên kết đơn C - C:

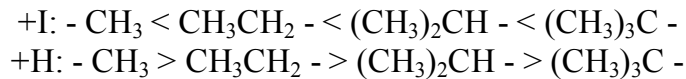


Người ta giải thích rằng các liên kết δ C - H tập hợp lại thành orbital nhóm, như một nối ba, nối đôi giả. Hiệu ứng siêu liên hợp yếu và phát huy tác dụng ở trạng thái phản ứng mạnh hơn.

b. Phân loại và quy luật

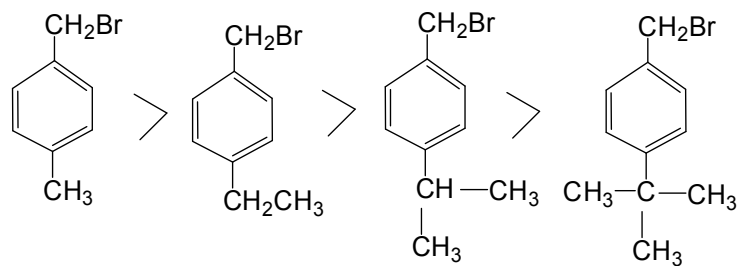
Có hai loại hiệu ứng siêu liên hợp:

- Hiệu ứng siêu liên hợp dương (+H) của các liên kết δ C - H đẩy điện tử về phía nối đôi, theo chiều của hiệu ứng +I, nhưng có quy luật ngược nhau:

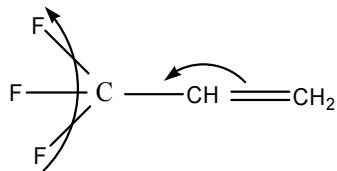


Hiệu ứng này do Baker và Nathan phát hiện năm 1935 khi nghiên cứu phản ứng: $p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$ + piridin nên gọi là hiệu ứng Baker Nathan.

Ví dụ:



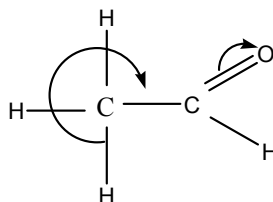
- Hiệu ứng siêu liên hợp âm (-H) của các liên kết δ C - F hút điện tử của liên kết đôi:



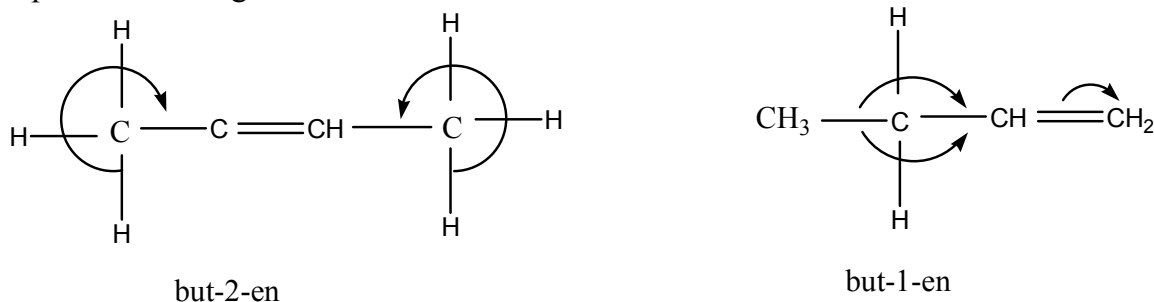
Người ta chứng minh được hiệu ứng -H của nhóm CF_3 khác với hiệu ứng -I của nó.

c. Ý nghĩa

- Giải thích được tính linh động của nguyên tử H khi liên kết C-H gắn trực tiếp với nguyên tử C mang liên kết bội hoặc nhân thơm:



- Giải thích được tính bền của but-2-en hơn hẳn but-1-en do hiệu ứng siêu liên hợp được mở rộng hơn:

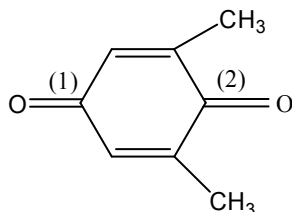


4.2. Hiệu ứng không gian S (Tiếng Anh Steric Effect)

4.2.1. Khái niệm

Hiệu ứng do kích thước của các nhóm nguyên tử gây nên được gọi là hiệu ứng không gian (S).

Ví dụ: Trong phân tử 2.6-đimetyl quinon dưới đây có hai nhóm C=O song chỉ có C=O tham gia phản ứng với NH_2OH , còn C=O không phản ứng được vì hai nhóm bên cạnh đã gây hiệu ứng không gian cản trở NH_2OH đến gần:



Ví dụ: Phenol là một axit yếu, nếu đưa nhóm $-\text{NO}_2$ vào vị trí para sẽ làm tăng mạnh tính axit vì nhóm này gây hiệu ứng -C và -I. Tuy nhiên, nếu ở các vị trí ortho đối với nhóm $-\text{NO}_2$ có những nhóm $-\text{CH}_3$ thì tính axit chỉ tăng ít vì hai nhóm $-\text{CH}_3$ đã gây hiệu ứng không gian, làm giảm sự liên hợp do đó giảm hiệu ứng -C của $-\text{NO}_2$.

4.2.2. Phân loại

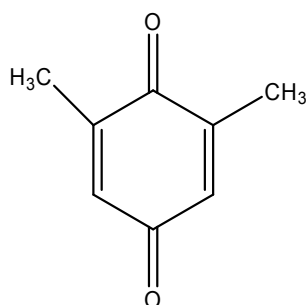
Hiệu ứng S rất đa dạng, song phổ biến hơn cả là:

- Hiệu ứng không gian loại một (S_1)
- Hiệu ứng không gian loại hai (S_2)
- Ngoài ra còn có hiệu ứng octô là hiệu ứng của những nhóm thế ở vị trí octô đối với nhau. Không nên coi hiệu ứng octô là hiệu ứng không gian đơn thuần mà là một hiệu ứng hỗn hợp trong đó thường có yếu tố không gian.

4.2.3. Hiệu ứng không gian loại một (S_1)

Hiệu ứng không gian loại một (S_1) là hiệu ứng của những nhóm thế có kích thước tương đối lớn chiếm những khoảng không gian đáng kể và do đó cản trở hay hạn chế không cho một nhóm chức nào đó của phân tử tương tác với phân tử hay ion khác, hoặc làm thay đổi hiệu số năng lượng tự do ΔF giữa phân tử và trạng thái chuyển tiếp.

Ví dụ: Phân tử 2,6-đimetyl-1,4-quinon có hai nhóm cacbonyl nhưng chỉ có một nhóm trong đó tham gia phản ứng với NH_2OH (hidroxylamin) còn nhóm thứ hai vì bị án ngữ không gian bởi hai nhóm metyl nên không lại gần phân tử NH_2OH để phản ứng được.



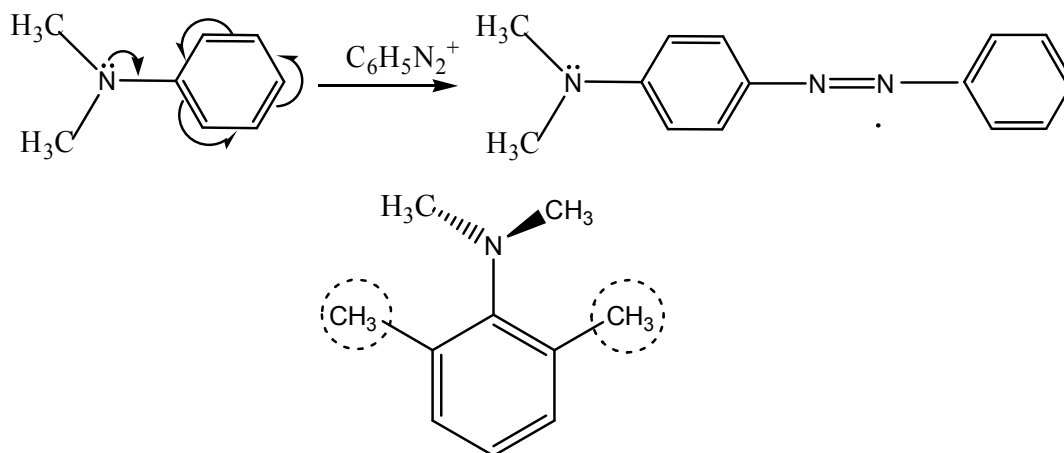
Cần lưu ý rằng trong một phản ứng lưỡng phân tử ảnh hưởng không gian có thể do chất phản ứng hay do tác nhân hoặc do cả hai cùng gây nên. Dĩ nhiên trong trường hợp sau cùng (cả hai cùng gây nên) ảnh hưởng đạt tới mức cao nhất.

Khi xét khả năng phản ứng thì đầu tiên ưu tiên xét tiêu chí điện tử trước rồi mới xét ảnh hưởng của không gian

4.2.4. Hiệu ứng không gian loại hai (S_2)

Là hiệu ứng của những nhóm thế có kích thước lớn đã vi phạm tính song song của trục các đám mây electron π và n trong hệ liên hợp (gây ra biến đổi về mặt cấu trúc của các hệ liên hợp). Loại hiệu ứng này thường gặp ở các hợp chất thơm.

Ví dụ: N – dimetylanilin dễ tham gia phản ứng ghép đôi với muối diazoni ở vị trí para do hiệu ứng +C của nhóm $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Trong khi đó dẫn xuất 2,6-đimetyl của amin này lại không tham gia phản ứng do hiệu ứng không gian đã làm cho nhóm $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ bị xoay đi, do đó sự xen phủ giữa các orbital π và n bị vi phạm và hiệu ứng +C giảm.



Hiệu ứng không gian loại hai thể hiện rất rõ qua các tính chất vật lý như momen điện, quang phổ, v.v... cho nên có thể dùng rộng rãi các phương pháp vật lý để khảo sát loại hiệu ứng này.

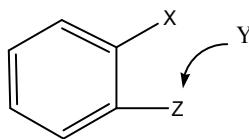
4.2.5. Hiệu ứng octo

Ta biết rằng các nhóm thế ở vị trí octo trong vòng benzen thường gây những ảnh hưởng rất bất ngờ (khác ảnh hưởng của những nhóm đó ở các vị trí khác) đến tính chất vật lý cũng như tính chất hoá học của phân tử.

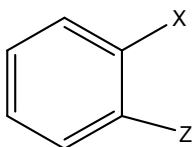
Ví dụ: Khi so sánh hằng số phân ly K_a của các axit $C_6H_4(R)COOH$, ta thấy hầu như bất kể bản chất của nhóm thế là gì, các axit đồng phân octo luôn luôn có K_a lớn hơn các đồng phân khác. Loại ảnh hưởng đặc biệt của các nhóm thế ở vị trí octo như vậy gọi là hiệu ứng octô.

Với danh từ hiệu ứng octo ta hiểu đó là loại hiệu ứng hỗn hợp bao gồm nhiều yếu tố, mà những yếu tố đó có khi lại có tác dụng nghịch hướng với nhau. Các yếu tố đó là:

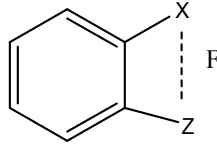
a. Hiệu ứng không gian loại một: Nhóm thế X ở vị trí octo cản trở sự tấn công của tác nhân Y vào nhóm chức Z:



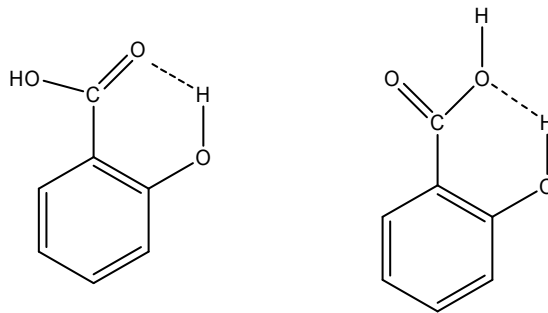
b. Hiệu ứng không gian loại hai: Nhóm thế X làm mất tính phẳng của hệ:



c. Hiệu ứng cảm ứng: ở vị trí ortho hiệu ứng cảm ứng thể hiện mạnh hơn nhiều so với các vị trí khác vì không những nhóm đó ở gần nhóm chức hơn, mà còn có thể tác dụng trực tiếp nhờ hiệu ứng trường:



d. Tương tác hydro: tạo thành liên kết hydro nội phân tử:



Trong từng trường hợp cụ thể, có thể không phải tất cả mà chỉ một vài yếu tố kể trên cùng xuất hiện thôi.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Bài 1. Hãy so sánh sự giống nhau và khác nhau giữa hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng liên hợp? Cho ví dụ?

Bài 2. Hiệu ứng không gian là gì? Có mấy loại hiệu ứng không gian?

Bài 3. So sánh tính axit của ankan, anken, và ankin. Giải thích. Tính axit có liên quan gì với năng lượng phân ly liên kết?

Bài 4. Sắp xếp các chất sau theo thứ tự tăng dần lực bazơ và giải thích?

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, analin, p-nitroanalin

Bài 5. Sắp xếp các chất sau đây theo trật tự tăng dần tính axit và giải thích?

$p\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ (A) $m\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ (B)

$p\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ (C) $m\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ (D)

Bài 6. Sắp xếp các chất sau đây theo trật tự tăng dần tính bazơ và giải thích?

CH_3-NH_2 (X) $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{NH}_2$ (Y) $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_3$ (Z) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (T)

Bài 7. Sắp xếp các chất sau đây theo trật tự tăng dần khả năng phản ứng với dung dịch brom ở nhiệt độ phòng: vinylclorua, propilen, etilen, but-2-en, tetrametyl etilen?

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan Tổng Sơn, Trần Quốc Sơn, Đặng Như Tại, *Cơ sở lý thuyết hoá hữu cơ*, tập 1,2, NXB Đại học và trung học chuyên nghiệp Hà Nội, 1980
2. Trần Quốc Sơn, Đặng Văn Liễu *Giáo trình cơ sở hóa học hữu cơ, Tập 1, 2*, NXB Đại học sư phạm, 2007.
3. Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Hữu Tính, *Bài tập hóa học hữu cơ*, NXB Hàn Thuyên, Thành phố Hồ Chí Minh, 1995.
4. Thái Doãn Tĩnh, *Cơ sở hoá học hữu cơ, Tập 1, 2*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2006.
5. Đặng Như Tại, *Cơ sở lý thuyết hóa lập thể*, NXB Giáo dục, Hà Nội, 1998.
6. Ngô Thị Thuận *Hoá học hữu cơ phần bài tập (tập 1,2)*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 2006.

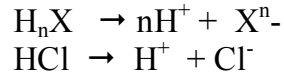
CHƯƠNG 5: CÁC AXIT-BAZƠ HỮU CƠ

5.1. Khái niệm axit - bazơ

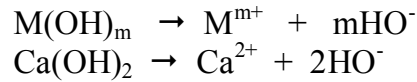
5.1.1. Thuyết axit, bazơ

5.1.1.1. Thuyết Arrhenius

Axit là những hợp chất có chứa Hydro, khi phân ly trong nước cho ion H^+ .



Bazơ là những hợp chất có chứa ion OH^- , khi phân ly trong nước cho ion OH^-



Ưu điểm

- Phân loại được thành các hợp chất axit, bazơ.
- Giải thích được bản chất của phản ứng trung hoà: $H^+ + HO^- \rightarrow H_2O$
- Giải thích khả năng xúc tác: tính xúc tác tăng khi $[H^+]$ tăng.
- Thao tác đơn giản, dễ viết.

Nhược điểm

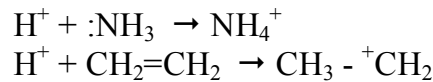
- Không giải thích được tính axit, bazơ của một số hợp chất như NH_3 , $AlCl_3$, xà phòng.
- Không giải thích được cho những hợp chất lúc này là axit nhưng lúc khác nó là bazơ.

5.1.1.2. Thuyết Lewis

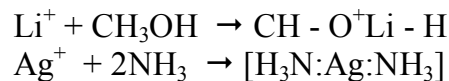
Axit là những chất trong đó có thể là ion, nguyên tử hay phân tử có khả năng kết hợp với đôi điện tử tự do của bazơ.

Các axit theo Lewis có:

- Proton



- Các cation



- Tính axit của các cation **tăng** khi:

- + Điện tích dương của cation tăng: $\text{Fe}^{+2} < \text{Fe}^{+3}$
- + Điện tích hạt nhân của cation tăng: $\text{Li}^{+} < \text{Be}^{+2} < \text{B}^{+3}$
- + Bán kính ion giảm: $\text{K}^{+} < \text{Na}^{+} < \text{Li}^{+}$
- + Số lớp electron của cation giảm.

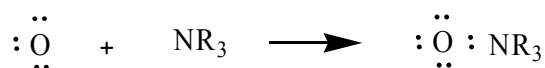
Các liên kết bao quanh cation trên không phải là liên kết cộng hoá trị mà đa số là liên kết ion-ion, ion-lưỡng cực. Các nhóm bao quanh các cation gọi là Ligan.

- Các hợp chất có nguyên tử trung tâm có lớp điện tử ngoài cùng chưa đầy đủ, còn chứa quỹ đạo trống như BF_3 , AlCl_3 ,... các hợp chất này có khả năng tác dụng với đôi điện tử của bazơ để tạo ra lớp điện tử ngoài cùng đủ $8e^-$:

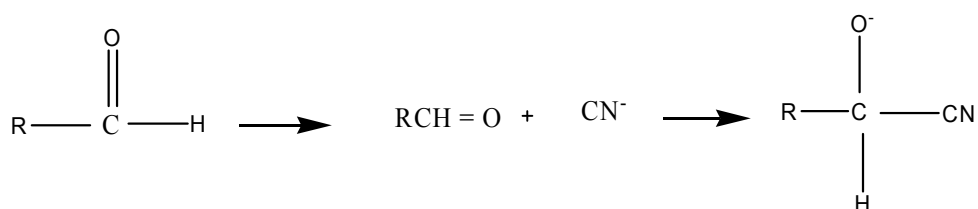


- Trường hợp này tính axit tăng khi:
 - + Điện tích của hạt nhân nguyên tử trung tâm tăng (áp dụng cho các nguyên tử cùng nhóm).

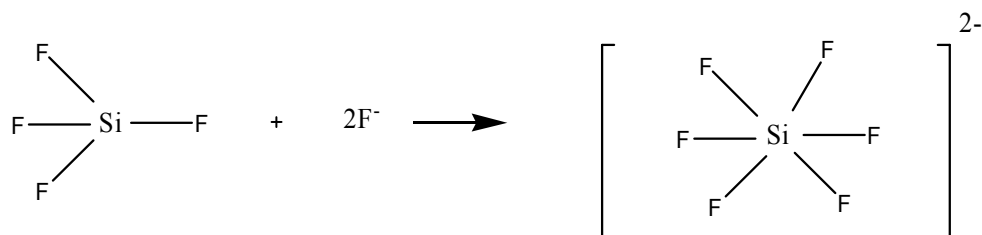
- + Độ âm điện của các nguyên tử liên kết với nguyên tử trung tâm tăng.
- + Bán kính nguyên tử trung tâm giảm.
- + Số lớp điện tử xung quanh nguyên tử trung tâm giảm.
- Các nguyên tố có 6 điện tử ở lớp ngoài cùng ví dụ như oxy, lưu huỳnh, các nguyên tố này có thể tương tác với bazơ để tạo ra lớp ngoài cùng đủ $8e^-$.



- Các hợp chất có nối kép bị phân cực



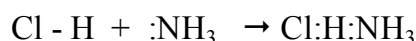
- Các hợp chất mà lớp điện tử ngoài cùng của nguyên tử trung tâm có thể mở rộng như nguyên tử silic có quỹ đạo d còn trống có thể mở rộng lớp điện tử:



Bazơ là những anion hay phân tử, kể cả olefin hay hydrocacbon thơm có khả năng cho đôi điện tử không chia của mình.

Trong các phản ứng giữa axit và bazơ nói trên ta thấy, axit đi vào chỗ nhiều điện tử của bazơ nên gọi là tác nhân electrophyl. Ngược lại, bazơ đi vào chỗ trống electron của axit nên gọi là tác nhân nucleophyl.

Tuy vậy, thuyết Lewis còn nhược điểm là không giải thích được các axit loại hydroaxit. Nếu vận dụng theo khái niệm của Lewis thì trong phản ứng:

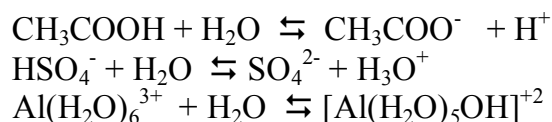


nguyên tử hydro phải có hoá trị hai, điều đó mâu thuẫn với lý thuyết cấu tạo chất.

5.1.1.3. Thuyết Bronsted

Axit là những chất (phân tử trung hoà, ion) có khả năng cho proton.

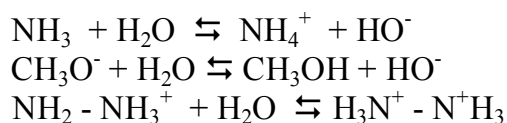
Ví dụ:



Những anion CH_3COO^- , SO_4^{2-} , ...: Bazơ liên hợp.

Bazơ là những chất (phân tử trung hoà, ion) có khả năng nhận proton.

Ví dụ:



Những cation NH_4^+ , $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{N}^+\text{H}_3$, CH_3OH là axit liên hợp.

Qua đây ta thấy nước cũng như nhiều chất khác có chức nhóm hydroxyl tùy theo chất tác dụng với nó mà thể hiện tính axit hay bazơ.

Theo Bronsted, những axit rất mạnh phải có những bazơ liên hợp rất yếu và ngược lại, những bazơ rất mạnh phải có những axit liên hợp rất yếu.

Thuyết này khắc phục nhược điểm của thuyết Arrhenius và có nhiều ưu điểm hơn đó là mở rộng phạm vi chất; một chất là axit hay bazơ không nhất thiết phải có H^+ hay OH^- trong phân tử; quy về 1 thước đo H^+ .

Ứng dụng các thuyết axit-bazo

- Giải thích cơ chế các phản ứng hữu cơ như phản ứng loại nước, ankyli hoá, cracking, đồng phân hoá, trùng hợp hoá,...
- Dự đoán chiều hướng một số phản ứng hữu cơ.
- Giải thích một số phản ứng của hydrocacbon.

5.1.2. Cách đo axit, bazo: Dùng thang đo: Thang nước

- Đơn vị đo: Độ pH
- Cách đo:
 - + Đo bằng toán học: Cách tính pH.
 - + Đo bằng máy đo pH.
 - + Đo bằng chất chỉ thị.

5.2. Cấu trúc phân tử ảnh hưởng đến tính axit, bazo hữu cơ

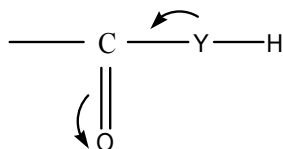
5.2.1. Tính chất axit và cấu trúc của hợp chất hữu cơ

5.2.1.1. Các nhóm axit hữu cơ phổ biến

- Nhóm I: Có chứa các nguyên tố có cặp điện tử không phân chia liên kết δ có dạng - Y \leftarrow H bao gồm những ancol R-OH, tiôncol R-SH, amin R₂NH, halofom X₃CH, v.v...

Ở đây nguyên nhân làm cho nguyên tử hydro linh động chủ yếu là do sự phân cực của liên kết Y - H. Thường thường sự phân cực càng mạnh, tính axit càng tăng, mà sự phân cực liên kết Y - H lại phụ thuộc vào độ âm điện của Y.

- Nhóm II: Có dạng

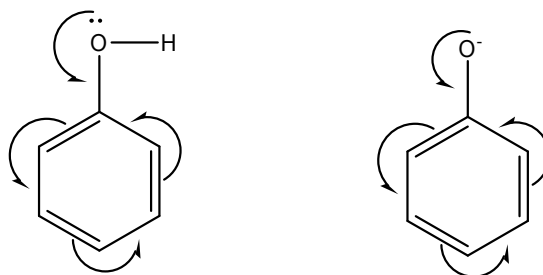


Gồm có các đại diện là enol, phenol Ar - OH, tiôphenol Ar-S-H, arylamin Ar₂NH và cả những hydrocacbon như các arylamin Ar₃CH, v.v...

Trong trường hợp này, nguyên tử hydro trở nên axit hơn không phải chỉ vì sự phân cực của liên kết Y-H và độ âm điện hơi cao của nguyên tử C ở trạng thái lai hoá sp² mà chủ yếu còn vì có sự liên hợp làm chuyển dịch mật độ electron về phía nối đôi.

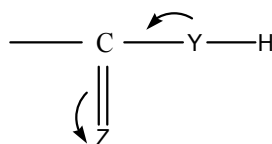
Sự liên hợp này có thể xảy ra ở trạng thái phân tử chưa phân ly (làm cho Y-H dễ phân ly) hay ở trạng thái anion (làm cho anion trở nên bền vững hơn).

Ví dụ:



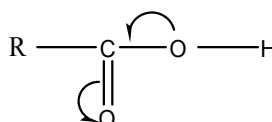
Vì vậy khi so sánh nhóm I với nhóm II, nếu Y giống nhau và phần còn lại của phân tử không khác nhau nhiều về nhóm thế thì tất nhiên hợp chất thuộc nhóm II phải có tính axit mạnh hơn. Ví dụ phenol so với ancol, amin thơm so với amin béo, v.v...

- Nhóm III: Có dạng



Đại diện rất tiêu biểu là các axit cacboxylic RCOOH hoặc ArCOOH . Ngoài ra còn có các axit tiocacboxylic, các amit, v.v...

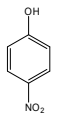
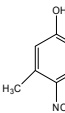
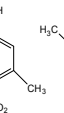
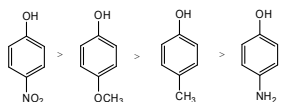
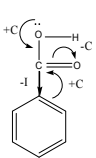
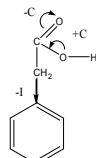
Nguyên nhân xuất hiện tính axit ở đây tương tự như các hợp chất nhóm II nhưng có tính axit còn mạnh hơn nhiều vì Z là nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện lớn hơn carbon và liên kết $\text{C}=\text{Z}$ luôn luôn phân cực mạnh. Ví dụ:

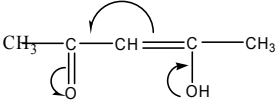


Kết luận: Đối với hợp chất thuộc cả ba nhóm, bất kỳ yếu tố cấu trúc nào làm tăng độ phân cực của liên kết Y-H và tính bền của bazơ liên hợp (anion) đều làm cho lực axit tăng lên.

5.2.1.2. Tính axit các loại

Tính axit của các ancol	Tính axit của phenol	Tính axit của axit cacboxylic aliphatic	Tính axit của các axit có vòng thơm
- Axit rất yếu: $\text{ROH} \rightleftharpoons \text{RO}^- + \text{H}^+$ Mức độ phân ly phụ thuộc vào bản chất của gốc hydrocarbon	- Phenol cũng như enol (axit nhóm II) nên tính axit của phenol luôn luôn mạnh hơn ở ancol no	- Axit cacboxylic (thuộc nhóm II) là những axit hữu cơ điển hình, có đại diện đơn giản nhất là	- Khi thay thế nguyên tử H trong HCOOH bằng gốc phenyl, tính axit giảm đi vì gốc

<p>R.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Độ phân ly của ancol no như CH_3OH, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,... yếu hơn nước. Nguyên nhân là ancol có nhóm ankyl thể hiện hiệu ứng +I. Chính hiệu ứng này đã làm tăng cường mật độ electron ở nguyên tử oxy trong ROH và làm giảm độ bền vững của anion RO^- (so với OH^-). - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ (?) - Khi thay thế nguyên tử H trong nhóm CH_3 của metanol bằng những nhóm nguyên tử khác nhau sẽ làm thay đổi tính axit của ancol. + Các nhóm ankyl làm giảm tính axit (vì có hiệu ứng +I). + Halogen, metoxyl và các nhóm -I khác sẽ làm tăng tính axit. - Số nhóm hydroxyl trong ancol tăng lên (polyol) thì tính axit cũng tăng tuy không nhiều. - Chú ý: Tính axit của các enol. Enol thuộc nhóm axit II, trong đó ngoài sự phân cực cảm ứng trong phân tử còn có 	<p>và nước</p> <ul style="list-style-type: none"> - tiôphenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$) có tính axit mạnh hơn thiôncol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$), $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ (?) - Các nhóm thế khác nhau trong vòng benzen của phenol làm thay đổi tính axit một cách rõ rệt. Các nhóm hút electron làm tăng tính axit còn các nhóm đẩy electron làm giảm tính axit. - Các nhóm thế ở vị trí ortho đối với nhóm OH gây ảnh hưởng không gian không lớn lắm so với ảnh hưởng như thế đối với NO_2 hoặc COOH. <p>Ví dụ:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>pKa 7,16</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>8,24</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>7,21</p> </div> </div> <p>- So sánh:</p> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center;">  </div> <ul style="list-style-type: none"> - Xét về hiệu ứng điện tử thì para có ảnh hưởng mạnh hơn so với ortho, meta. Nhưng xét về hiệu ứng không gian thì ortho có ảnh hưởng mạnh hơn p-, m- (tuy nhiên ảnh hưởng không lớn). 	<p>HCOOH. Khi thay thế nguyên tử H-C trong HCOOH bằng các gốc ankyl (thể hiện hiệu ứng +I), tính axit yếu đi rõ rệt. Ví dụ: HCOOH (pKa = 3,75) > CH_3COOH (pKa = 4,76).</p> <p>Tuy nhiên nếu tăng thêm chiều dài mạch n-ankyl thì pKa thay đổi rất ít (nguyên nhân có thể là ảnh hưởng +I ở đây không phải là yếu tố duy nhất làm thay đổi tính axit của nhóm COOH mà còn những yếu tố khác như hiệu ứng siêu liên hợp, tương tác giữa nhóm cacboxyl với nguyên tử H nào đó trong một số gốc hydrocarbon, v.v...)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Thay thế các nguyên tử Hα trong axit axetic bằng các nhóm methyl rõ ràng có làm giảm tính axit vì không những hiệu ứng +I tăng lên mà cả hiệu ứng không gian ảnh hưởng cũng tăng. - Thay thế Hα bằng những nhóm thế có ảnh hưởng -I thì tính axit tăng, càng nhiều nhóm thế -I, tính axit càng tăng nhanh. 	<p>phenyl một mặt thể hiện hiệu ứng -I, mặt khác còn thể hiện hiệu ứng +C.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Khi thay thế nguyên tử H trong CH_3COOH bằng gốc phenyl thì được axit phenylaxetic có tính axit mạnh hơn axit axetic vì gốc phenyl chủ yếu chỉ thể hiện hiệu ứng -I. Ví dụ: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ <p>Chú ý: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$? (theo lý thuyết về hiệu ứng là ngược lại:</p> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="margin: 0 10px;"><</div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> <ul style="list-style-type: none"> - Khi đưa các nhóm thế vào gốc phenyl trong phân tử các axit trên, tính axit sẽ biến đổi tùy theo bản chất và vị trí của nhóm thế trong nhân thơm và về mức độ ảnh hưởng của nhóm thế còn phụ thuộc cả vào cấu tạo của mắt xích trung gian giữa gốc phenyl và nhóm cacboxyl. - Ảnh hưởng của các nhóm thế ở vị
--	--	---	--

<p>sự liên hợp giữa cặp electron π với electron n của nguyên tử O làm giảm mật độ electron của nguyên tử O. Chính vì vậy mà tính axit của enol cao hơn của ancol no, nhất là khi trong gốc R có nhóm cacboxyl liên hợp với nối đôi.</p> <p>Ví dụ:</p> 		<p>Ví dụ:</p> <p>a, $\text{O}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH} > \text{CH}_3\text{SO}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} > \text{CH}_3\text{O} - \text{CH}_2 - \text{COOH} > \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.</p> <p>b, $\text{Cl}_3\text{C} - \text{COOH} > \text{F} - \text{CH}_2 - \text{COOH} > \text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{COOH} > \text{Br} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.</p> <p>- Các nhóm thế ở những vị trí càng ở xa vị trí α gây ảnh hưởng càng yếu do sự tắt nhanh hiệu ứng khi mạch liên kết δ kéo dài.</p> <p>Ví dụ:</p> <p>$\text{F}_3\text{C} - \text{COOH} > \text{F}_3\text{C} - \text{CH}_2\text{COOH} > \text{F}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{COOH}$.</p> <p>- Những axit cacboxylic chưa no nói chung có tính axit mạnh hơn axit no tương ứng vì các nhóm $\text{C}=\text{C}$ có hiệu ứng -I. Vị trí của nối đôi trong gốc hydrocacbon có khi cũng gây ảnh hưởng lớn đến tính axit của nhóm COOH. Nhóm $\text{C}=\text{C}$ càng ở gần nhóm COOH thì tính axit càng tăng, trừ trường hợp nối đôi ở vị trí α, β là vị trí thuận lợi cho sự liên hợp giữa nhóm $\text{C}=\text{C}$ với nhóm $\text{C}=\text{O}$. Hiệu ứng này (+C) gây ảnh hưởng ngược lại hiệu</p>	<p>trí meta và para:</p> <p>+ Anky: luôn làm giảm tính axit.</p> <p>+ Các nhóm metoxy và hydroxy ở vị trí meta (-I) nên làm tăng tính axit, nhưng ở vị trí para chúng có thể phát huy đầy đủ ảnh hưởng +C (cùng với -I) do đó độ phân ly của axit giảm.</p> <p>+ Các halogen ở bất kỳ vị trí nào cũng có hiệu ứng -I mạnh hơn +C, nhất là ở meta nên chúng luôn làm tăng độ phân ly của axit, khi ấy đồng phân meta phân ly mạnh hơn đồng phân para.</p> <p>+ Nhóm NO_2^- là nhóm hút e^- mạnh cả về -C và -I nên các axit có nhóm NO_2 ở vị trí para bao giờ cũng phân ly mạnh hơn meta và tất cả đều mạnh hơn các axit tương ứng có chứa halogen trong nhân thơm.</p> <p>- Các nhóm thế ở vị trí ortho gây ảnh hưởng rất đặc biệt đến tính axit của axit benzoic. Bất kể nhóm thế thuộc loại nào ít nhiều cũng đều làm tăng độ</p>
---	--	---	---

		<p>ứng -I. Do đó axit cacboxylic α, β-chưa no không phải là axit mạnh nhất trong dãy các axit chưa no.</p> <p>Ví dụ: $\text{CH}_3 - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} > \text{CH}_2=\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} > \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$.</p> <p>- Giữa hai đồng phân cis - trans của axit cacboxylic α, β-chưa no, đồng phân cis thường phân ly mạnh hơn. Nguyên nhân của hiện tượng khác biệt này là do những nhóm ankyl và aryl trong đồng phân cis ở gần nhóm COOH nên đã gây ảnh hưởng tương tự ảnh hưởng octô.</p> <p>- Liên kết $\text{C}\equiv\text{C}$ dù ở vị trí α, β cũng làm tăng mạnh tính axit của nhóm cacboxyl một cách đột ngột do nguyên tử C ở trạng thái lai hoá sp thể hiện hiệu ứng -I lớn hơn các nguyên tử C khác, mặt khác trong số hai liên kết π của nối ba chỉ có một trực tiếp tham gia liên hợp với -CO-, còn một nữa vì có mặt phẳng thẳng góc với mặt</p>	<p>phân ly của axit do hiệu ứng octô. Khi kéo dài quãng cách giữa gốc phenyl với nhóm COOH bằng cách đưa thêm các nhóm trung gian như $\text{CH}_2, \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ vào thì hiệu ứng octô không còn rõ nữa.</p> <p>- Xét về hiệu ứng điện tử thì para có ảnh hưởng mạnh hơn so với octô, meta. Nhưng xét về hiệu ứng không gian thì octô mạnh hơn p-, m-. (Nếu ion COO^- có khả năng bền hoá bởi hiệu ứng o- như liên kết hidro thì làm tăng tính axit, nếu nhóm thế o- gây hiệu ứng không gian loại một thì làm tăng tính axit?)</p>
--	--	--	---

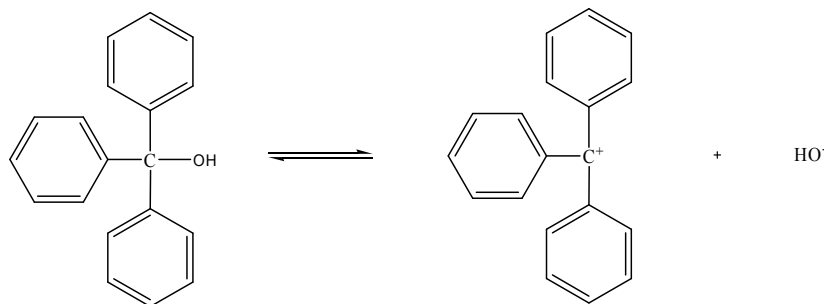
		<p>phẳng π của nhóm -CO- nên không có tương tác đó.</p> <p>- Các axit đicacboxylic phân ly theo hai nấc, ở nấc thứ nhất có ảnh hưởng của nhóm COOH làm tăng tính axit, còn ở nấc thứ hai có ảnh hưởng của nhóm mang điện âm COO^- gây tác dụng ngược lại. Trong đại đa số trường hợp các ảnh hưởng đó chủ yếu là ảnh hưởng cảm ứng ($\pm I$)</p> <p>Ví dụ:</p> <p>a, $\text{HOOC} - \text{COOH} > \text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH} > \text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$</p> <p>b, $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} < \text{HOOC} - \text{CH}=\text{CH} - \text{COOH}$.</p>	
--	--	--	--

5.2.2. Tính chất bazơ và cấu trúc của hợp chất hữu cơ

5.2.2.1. Các loại bazơ hữu cơ thông dụng

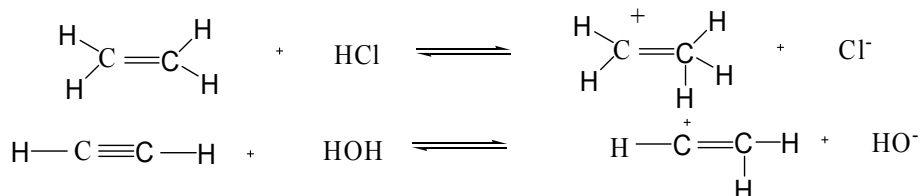
- Loại 1: Các hợp chất trực tiếp phân ly thành cation và anion OH^- . Loại này tương đối ít gặp

Ví dụ: Triarylmethyl alcohol



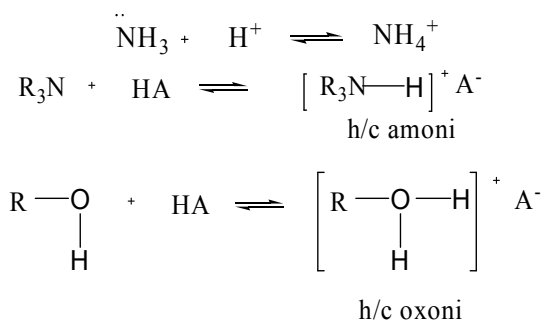
- Loại 2: Các hợp chất có khả năng kết hợp với axit nhờ hệ thống electron π trong phân tử. Đó là những anken, ankin, aren,...

Ví dụ:



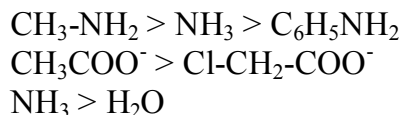
- Loại 3: Các hợp chất có khả năng kết hợp với axit nhờ cặp electron không chia của nó. Loại bazơ hữu cơ này rất phổ biến và bao gồm nhiều loại hợp chất hữu cơ như các amin, ete, ancol, andehyt, xeton, este, hợp chất dị vòng, v.v... Những hợp chất đó có thể kết hợp lấy proton tạo ra những hợp chất trong đó số oxy hoá của nguyên tử có cặp electron không chia (bây giờ đã kết hợp proton) tăng lên một đơn vị.

Ví dụ:



Quan trọng nhất và được đề cập đến nhiều là các bazơ có khả năng tạo thành hợp chất amoni và oxoni.

Nguyên nhân làm cho các hợp chất thuộc nhóm này có tính bazơ là sự có mặt cặp electron chưa sử dụng và khả năng cho cặp electron đó. Cho nên các yếu tố cấu trúc làm cho khả năng ấy tăng lên đều làm cho tính bazơ tăng lên.



Trong trường hợp các bazơ có cấu tạo kiểu RZH thì giữa lực bazơ của phân tử do Z gây ra và lực axit ứng với sự phân ly của H trong ZH có mối liên quan nghịch: Tính bazơ càng tăng, tính axit càng giảm và ngược lại. Và mỗi một trong

hai tính chất trên lại có mối liên quan nghịch với tính chất của dạng liên hợp của nó:






Tính bazơ: $C_2H_5OH > H_2O > C_6H_5OH$

Tính axit: $C_6H_5OH > H_2O > C_2H_5OH$

Tính bazơ: $C_2H_5O^- > HO^- > C_6H_5O^-$

pKa càng lớn, tính bazơ càng mạnh, và ngược lại.

5.2.2.2. Tính bazơ các loại

Amin không vòng thơm	Amin thơm	Hợp chất dị vòng chứa nitơ	Hợp chất chứa oxi
<p>- Trong dung dịch nước, các amin tồn tại dưới dạng tự do và hydrat, hydrat này phân ly một phần thành các ion:</p> $R_3N + HOH \rightleftharpoons R_3N...HOH \rightleftharpoons [R_3NH]^+HO^-$ <p>- Sự biến đổi lực bazơ của amin phụ thuộc vào cấu trúc phân tử amin và điều kiện thực hiện phép đo lực bazơ.</p> <p>- Khi thay thế nguyên tử H trong NH_3 bằng các nhóm ankyl (có hiệu ứng -I) thì tính bazơ sẽ tăng.</p> $H-NH_2 < CH_3-NH_2 < CH_3-NH-CH_3$ <p>Tuy nhiên amin bậc ba < amin bậc hai, có khi yếu hơn cả amin</p>	<p>- Trong phân tử anilin, gốc phenyl không những có ảnh hưởng -I mà còn có ảnh hưởng -C làm giảm mật độ electron ở nguyên tử N. Vì vậy anilin có tính bazơ yếu hơn amin béo và amin có vòng no tương ứng (xyclohexylamin) và cũng yếu hơn cả amoniac.</p> <p>- Khi thay thế những nguyên tử H còn lại trong nhóm NH_2 bằng các gốc phenyl khác sẽ làm giảm mạnh tính bazơ.</p> <p>Ví dụ: điphenylamin có thể tạo muối với axit mạnh nhưng muối này bị thủy phân hoàn toàn trong nước còn triphenylamin không tạo muối</p>	<p>- Các dị vòng không thơm có tính bazơ tương tự amin tương ứng.</p> <p>- Đối với các dị vòng thơm trong đó cặp electron chưa sử dụng của dị nguyên tử nói chung còn tự do thì tính bazơ chỉ giảm một phần.</p> <p>Ví dụ:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <small>PYRIDIN</small> <small>pKa 5.23</small> </div> <div style="text-align: center;">  <small>PYRAZOL</small> <small>2.53</small> </div> <div style="text-align: center;">  <small>IMIDAZOL</small> <small>7.93</small> </div> <div style="text-align: center;">  <small>THIAZOL</small> <small>2.53</small> </div> <div style="text-align: center;">  <small>PYRROL</small> <small>-0.27</small> </div> </div> <p>- Trong trường hợp cặp e⁻ n của dị nguyên tử tham gia tạo thành hệ liên hợp thơm thì tính bazơ của nguyên tố đó thực tế coi như bị mất (ví dụ pyrrol).</p> <p>- Trong pyrazol và imidazol, trung tâm bazơ chính là nguyên tử N mang nối đôi =N- chứ không phải là nguyên tử N trong nhóm -NH-. Những nguyên tử N này (=N-) tuy còn cặp e⁻ chưa sử dụng nhưng tính bazơ thể hiện yếu hơn</p>	<p>- Các hợp chất chứa oxy như ancol, ete, andehyt, xeton, axit cacboxylic, este, hợp chất nitro, v.v... được coi là những bazơ yếu vì tạo ra sản phẩm ít bền.</p>

<p>bậc một là do sự khác nhau về khả năng sonvat hoá các ion ankylamoni tương ứng: Trong dung dịch nước, sự hydrat hoá các ion ankylamoni làm cho các ion đó trở nên bền vững hơn. Tương tác đó càng mạnh, ion càng bền và càng dễ sinh ra, do đó lực bazơ của amin tương ứng càng mạnh. So với ion điankylamoni $R_2NH_2^+$ thì ion triankylamoni R_3NH^+ bị sonvat hoá yếu hơn không những vì số nguyên tử hydro ít hơn mà còn vì hiệu ứng không gian loại một gây ra bởi ba nhóm ankyl. Tuy nhiên nếu tiến hành xác định lực bazơ của amin trong những dung môi không có khả năng sonvat hoá thì bazơ mạnh hơn cả là amin bậc ba.</p> <p>- Khi thay thế nguyên tử H trong nhóm ankyl</p>	<p>ngay cả với những axit mạnh.</p> <p>- Khi thay thế những nguyên tử H bằng các gốc ankyl (hiệu ứng +I) thì tính bazơ sẽ tăng lên.</p> <p>- Các nhóm thế trong vòng benzen của amin thơm gây ảnh hưởng khác nhau đến tính bazơ tùy theo bản chất và vị trí cuat nhóm thế trong vòng. Nói chung, các nhóm đẩy e^- làm tăng tính bazơ và ngược lại.</p> <p>- Ảnh hưởng của nhóm thế ở vị trí p- là mạnh nhất, các nhóm thế ở vị trí o- đối với nhóm amino thể hiện hiệu ứng o- đến tính bazơ của amin. Trong đa số trường hợp bất kể bản chất nhóm thế, tính bazơ đều giảm (ảnh hưởng electron, liên kết hydro, ảnh hưởng không gian).</p> <p>Ví dụ: $C_6H_5NHCH_3 >$ $C_6H_5N(CH_3)_2 >$ $C_6H_5NH_2$ (do hiệu ứng không gian).</p>	<p>cả NH_3 vì cặp e^- đó ở trạng thái lai tạo sp^2 lại liên kết với nguyên tử C_{sp^2}. Ngoài ra còn có ảnh hưởng của các nguyên tử khác như N, S trong trường hợp của pyrazol, imidazol, tiazol, ...</p> <p>- Ảnh hưởng của nhóm thế đến tính bazơ của dị vòng thể hiện khá rõ, ví dụ trường hợp của pyridin. Sự biến đổi tính bazơ theo cấu trúc ở đây nói chung cũng tuân theo các quy luật về ảnh hưởng electron (các vị trí α, γ tương đương với các vị trí o-, p- trong vòng benzen. Vị trí β tương đương vị trí m-).</p>	
---	--	---	--

<p>của amin bằng nhóm thế có hiệu ứng -I (OCH_3, CN, $\text{CH}=\text{CH}_2$,...) làm cho tính bazơ giảm đi rõ rệt. Những nhóm thế có hiệu ứng -I hoặc -C mạnh đính trực tiếp vào nguyên tử nitơ có thể làm triệt tiêu tính bazơ. Ví dụ: $(\text{CF}_3)_3\text{N}$, CH_3CONH_2.</p>			
--	--	--	--

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Bài 1. Hãy trình bày các thuyết về axit-bazơ. Hãy nêu ưu điểm và nhược điểm của các thuyết?

Bài 2. Hãy trình bày cấu trúc phân tử ảnh hưởng đến tính axit, bazơ hữu cơ?

Bài 3. Hãy sắp xếp tính axit tăng dần: H_2O , CH_3OH , CH_3COOH , CH_3NH_2 , CH_3CH_3 ?

Bài 4.

a) Từ giá trị pK_b , thứ tự giảm tính bazơ: $\text{RNH}_2 < \text{R}_2\text{NH} > \text{R}_3\text{N} > \text{NH}_3$. Giải thích thứ tự đó.

b) Thứ tự này thay đổi thế nào trong pha khí.

c) Giải thích tính bazơ giảm của amin bậc 3 với thế tích nhóm thế.

Bài 5. So sánh tính bazơ của $\text{RC}\equiv\text{N}$, $\text{RCH}=\text{NH}$, RCH_2NH_2

Bài 6. Giải thích thứ tự thay đổi tính bazơ sau:

a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$

b) $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

c) $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

Bài 7. So sánh tính bazơ của anilin, điphenylamin, xyclohexylamin.

Bài 8. Trong từng cặp hợp chất sau, hợp chất nào có tính bazơ cao hơn.

a) m -xyanoanilin và p -xyanoanilin b) N-axetylanilin và N-etylanilin

c) Anilin và benzylamin d) N-cloanilin và o-cloanilin

Bài 9. So sánh và giải thích tính axit của dãy hợp chất sau:

a) o -metylphenol, m -metylphenol, p -metylphenol

b) o -bromphenol, m -bromphenol, p -bromphenol

c) o -metoxyphenol, m -metoxyphenol, p -metoxyphenol

Bài 10.

a) Giải thích tại sao xyclopentadien có $K_a = 10^{-15}$ lớn hơn 1,3-xyclohexadien

b) Xác định cấu trúc electron trên MO của anion xyclopentadienyl.

c) Giải thích tại sao cation xyclopentadienyl là góc kép.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan Tống Sơn, Trần Quốc Sơn, Đặng Như Tại, *Cơ sở lý thuyết hoá hữu cơ*, tập 1,2, NXB Đại học và trung học chuyên nghiệp Hà Nội, 1980
2. Trần Quốc Sơn, Đặng Văn Liễu *Giáo trình cơ sở hóa học hữu cơ, Tập 1, 2*, NXB Đại học sư phạm, 2007.
3. Thái Doãn Tĩnh, *Cơ sở hoá học hữu cơ, Tập 1, 2*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2006.
4. Thái Doãn Tĩnh, *Cơ chế và phản ứng hóa học hữu cơ (tập 1,2,3)*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 2008.
5. Đặng Như Tại, *Cơ sở lý thuyết hóa lập thể*, NXB Giáo dục, Hà Nội, 1998.
6. Ngô Thị Thuận *Hoá học hữu cơ phần bài tập (tập 1,2)*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 2006.

CHƯƠNG 6: PHẢN ỨNG HỮU CƠ

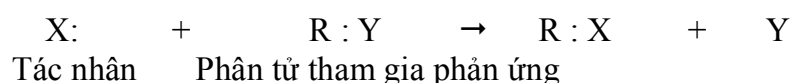
6.1. Định nghĩa cơ chế phản ứng hữu cơ

Cơ chế phản ứng là sự mô tả của tất cả các giai đoạn có thể xảy ra của một phản ứng hoá học.

Người ta phân biệt hai loại cơ chế phản ứng:

- Loại cơ chế thứ nhất là loại cơ chế trong đó xảy ra quá trình gãy dị ly các liên kết của phân tử tham gia phản ứng và hình thành liên kết mới nhờ đôi điện tử chỉ do một phân tử đóng góp (của tác nhân) phản ứng hay của một phân tử tham gia phản ứng. Các phản ứng xảy ra theo cơ chế này gọi là phản ứng dị ly hay ion.

Sơ đồ phản ứng dị ly:



- Loại cơ chế phản ứng thứ hai là loại cơ chế trong đó xảy ra việc gãy liên kết theo kiểu đồng ly, liên kết mới được tạo thành do phân tử tham gia phản ứng và tác nhân phản ứng cùng góp chung điện tử. Phản ứng xảy ra theo cơ chế này gọi là phản ứng đồng ly hay phản ứng gốc tự do.

Sơ đồ phản ứng đồng ly:



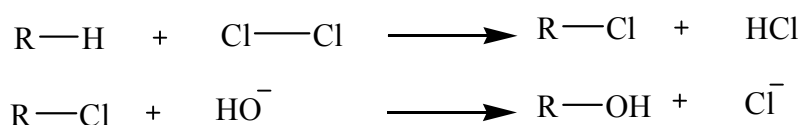
6.2. Phân loại phản ứng hữu cơ

6.2.1. Phân loại theo hướng biến đổi thành phần chất phản ứng.

6.2.1.1. Phản ứng thế

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.

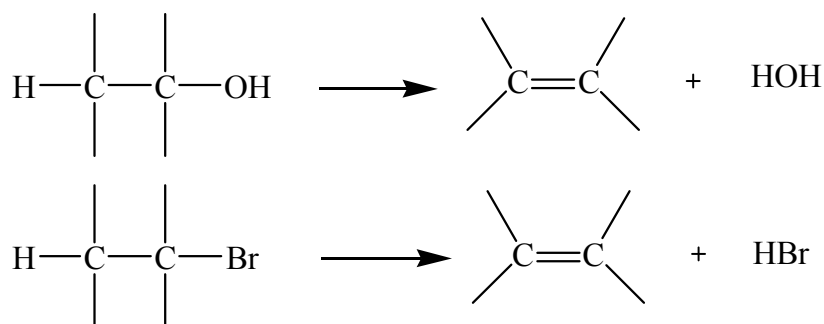
Ví dụ:



6.2.1.2. Phản ứng tách

Là phản ứng làm cho hai nguyên tử hay nhóm nguyên tử bị tách ra khỏi một phân tử mà không có nguyên tử hay nhóm nguyên tử nào thay thế.

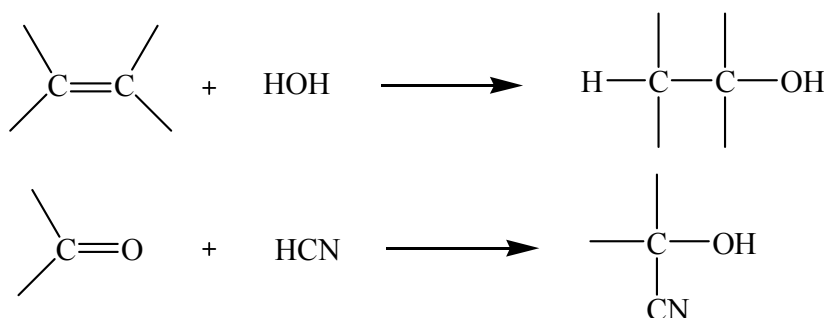
Ví dụ:



6.2.1.3. Phản ứng cộng

Là phản ứng trong đó hai phân tử (hoặc ion) kết hợp với nhau tạo thành một phân tử (hoặc ion) mới.

Ví dụ:



Trường hợp phản ứng cộng của những phân tử giống nhau (thường là nhiều phân tử) được gọi là phản ứng trùng hợp.

Ba loại phản ứng trên được kí hiệu bằng chữ đầu của từ tiếng Anh hoặc tiếng Latinh tương ứng, cụ thể là S: thế (substitution), E: tách (elimination) và A: cộng (addition).

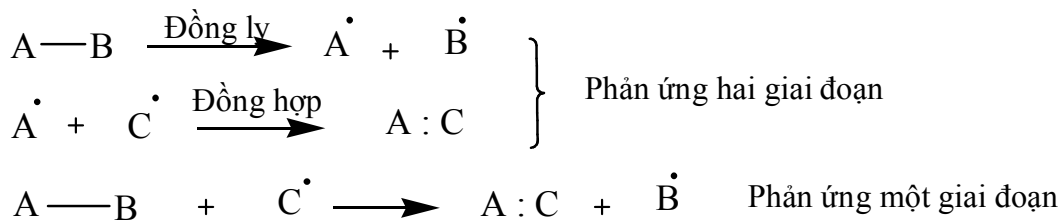
Trong cả ba loại phản ứng đó, đều có thể xảy ra sự chuyển vị làm chuyển chỗ của một nguyên tử hay nhóm nguyên tử nào đó trong phân tử. Đôi khi người ta coi sự chuyển vị là một loại phản ứng thứ tư.

6.2.2. Phân loại theo đặc điểm của sự biến đổi liên kết

Các phản ứng đồng ly và dị ly.

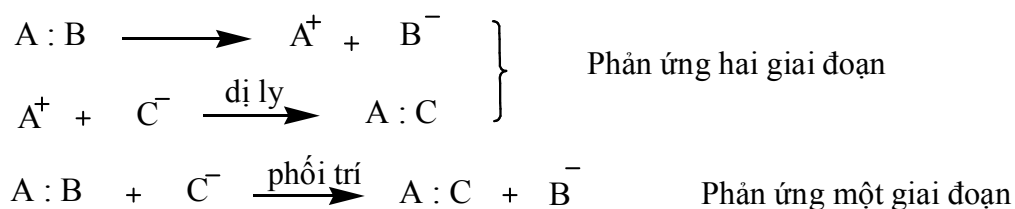
Trong phản ứng hoá học các liên kết hoá học bị đứt ra và hình thành theo hai cách khác nhau:

- Theo cách thứ nhất: Liên kết cộng hoá trị bị đứt ra theo kiểu đồng ly, nghĩa là MO liên kết bị phân cắt sao cho ở mỗi nguyên tử của liên kết đó còn một AO, liên kết mới hình thành trong phân tử sản phẩm là do sự xen phủ của hai AO ở hai nguyên tử mới tham gia liên kết mới đó:



Những phản ứng xảy ra theo kiểu như trên được gọi là phản ứng đồng ly hay phân ứng gốc.

- Theo cách thứ hai: Liên kết cộng hoá trị phân cách dị ly nghĩa là bị phân cách không đối xứng ở một phía nào đó, sao cho MO liên kết sẽ thuộc về một nguyên tử nhất định, khi hình thành liên kết mới, MO liên kết có nguồn gốc từ một nguyên tử nhất định ở liên kết cũ đem lại theo cách phối trí:



Những phản ứng xảy ra theo kiểu như vậy gọi là phản ứng dị ly.

6.2.3. Phân loại theo số lượng tiểu phân của giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng

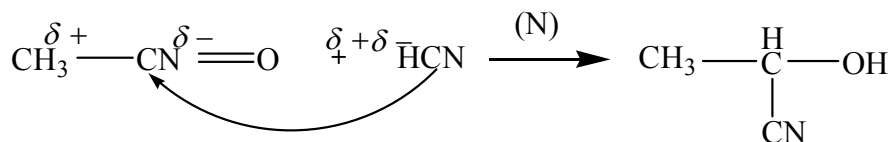
Theo cách phân loại này ta phân biệt:

- Phản ứng đơn phân tử
- Phản ứng lưỡng phân tử
- Phản ứng đa phân tử

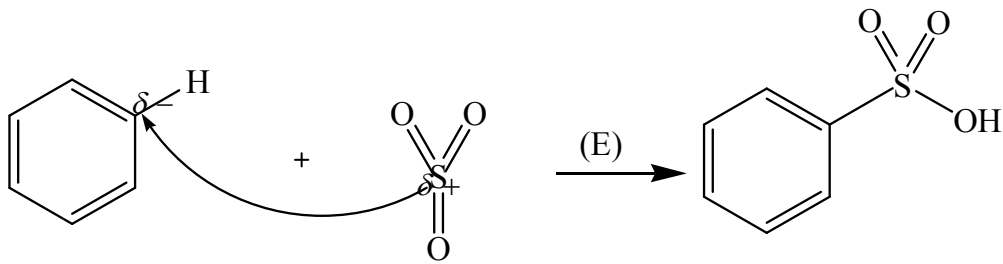
6.2.4. Phân loại theo tiến trình phản ứng

- Phản ứng Nuclephin (N)

Ví dụ:



- Phản ứng electrophin (E)



6.3. Cơ chế phản ứng hữu cơ

6.3.1. Phản ứng thế

6.3.1.1. Định nghĩa

Phản ứng thế là phản ứng trong đó một nhóm nguyên tử (hoặc một nguyên tử) trong phân tử được thay thế bằng một nhóm nguyên tử (hoặc một nguyên tử) khác. Thường thường nhóm thứ hai kết hợp ngay vào nguyên tử cacbon trước kia liên kết với nhóm thứ nhất, nhưng trong một số trường hợp có thể sinh ra sản phẩm chuyển vị, trong đó nhóm thứ hai lại không dính vào nguyên tử cacbon nói trên.

6.3.1.2. Phân loại

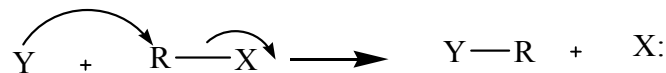
3 loại chính

- Thế nucleophin (S_N)
- Thế electrophin (S_E)
- Thế theo cơ chế gốc (S_R)

6.3.1.2.1. Phản ứng thế nucleophin (S_N)

a. Khái niệm chung

Phản ứng thế nucleophin S_N xảy ra bằng sự tấn công của tác nhân nucleophin (Y) vào trung tâm thiếu electron và sự phân cắt anionit của nhóm đi ra (X) cùng với cặp electron của mình (X:):



Tác nhân Y là anion như C^- , H^- , O^- , S^- , N^- ,... hoặc là những phân tử trung hoà như: HOH , RNH_2 , PH_3 ...

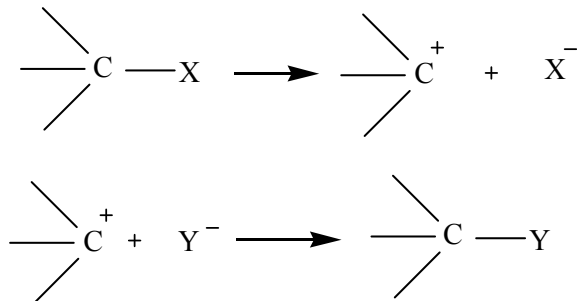
Tác nhân đi ra X là những nguyên tố hay nhóm có độ âm điện cao đi ra ở dạng anion X^- như Hal , OH , OR , OSO_2R , $OCOR$,... hoặc những nhóm chứa điện tích dương đi ra ở dạng phân tử trung hoà như: N^+R_2 , S^+R_2 ...

Trung tâm phản ứng là nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp^3 , sp^2 hay sp và những nguyên tố khác như O, N, S,...

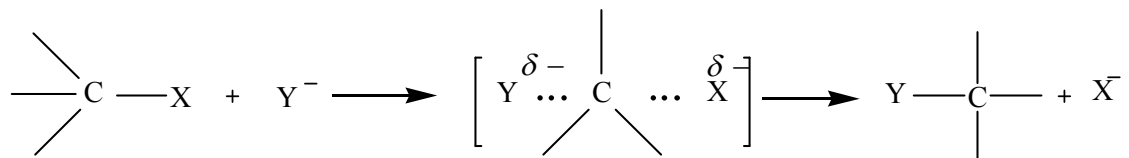
Phản ứng điển hình là phản ứng S_N dễ xảy ra ở cacbon lai hoá sp^3 có mật độ e nhỏ nhất, hạt nhân không bị chắn và tác nhân dễ tiếp cận.

b. Phân loại

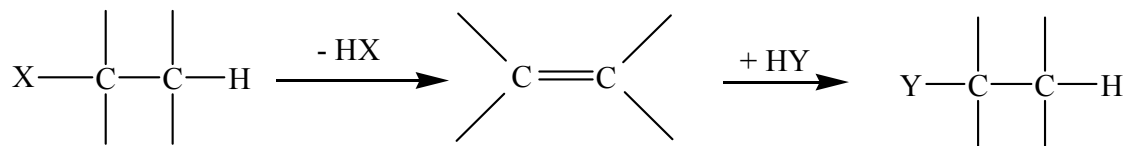
- Phản ứng S_N có sự phân cắt liên kết C-X trước, tấn công Y^- sau: (Phản ứng thuộc loại đơn phân tử S_N1).



- Phản ứng S_N có sự phân cắt nhóm đi ra và tấn công Y đồng thời: (Phản ứng đi qua trạng thái chuyển tiếp lưỡng phân tử nên là S_N2).

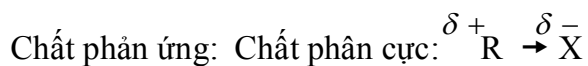


- Phản ứng xảy ra bằng hai giai đoạn tách - cộng qua hợp chất trung gian chứa nối đôi:



- Phản ứng có sự tấn công của Y trước và phân cắt nhóm đi ra sau. Phản ứng thường xảy ra ở những hợp chất có chứa nhóm CO, CN,...

c. Nhận dạng phản ứng S_N



+ R: Nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp^3 , sp^2 hay sp và những nguyên tố khác như O, N, S, ... Phản ứng điển hình là phản ứng S_N dễ xảy ra ở cacbon lai hoá sp^3 có mật độ e nhỏ nhất, hạt nhân không bị chắn và tác nhân dễ tiếp cận.

+ X: Những nguyên tử hay nhóm có độ âm điện cao đi ra ở dạng anion X^- như Hal, OH, OR, OSO_2R , $OCOR$,... hoặc những nhóm chứa điện tích dương đi ra ở dạng phân tử trung hoà như: N^+R_2 , S^+R_2 ...

- Tác nhân

+ Anion như C^- , H^- , O^- , S^- , N^- ...

+ Phân tử trung hoà

Y như HOH, H-Hal, H-OR, H-NH₂,...

Y như Cl : PCl_4 , Cl : PCl_2 , Br : PBr_2 ,...

d. Điều kiện phản ứng

- Xảy ra ở nhiệt độ không cao.

- Dung môi phân cực.

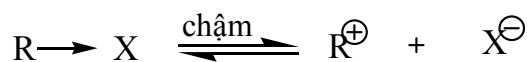
- Phản ứng thường có xúc tác (axit, bazơ tùy thuộc là xúc tác cho chất phản ứng hay tác nhân).

e. Cách viết cơ chế

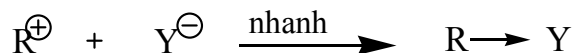
Cơ chế S_N1

Phản ứng xảy ra qua hai giai đoạn:

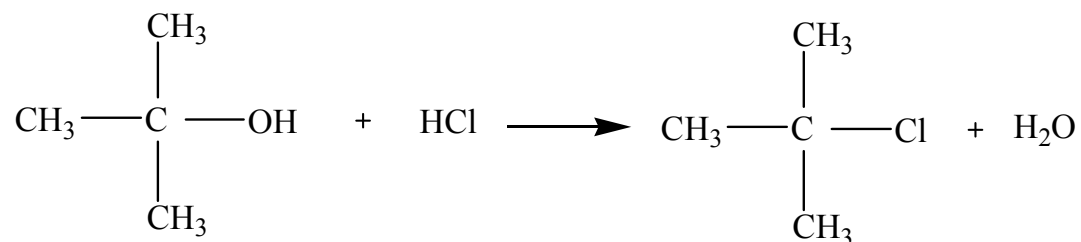
+ Giai đoạn 1:



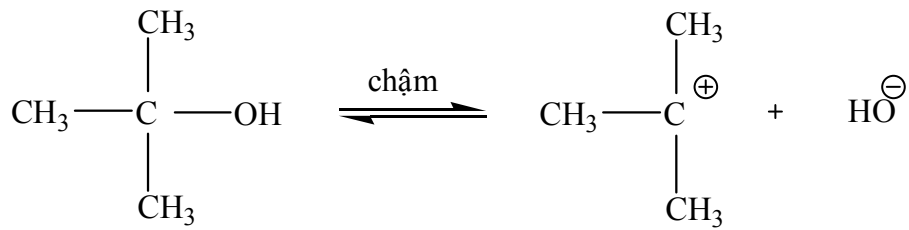
+ Giai đoạn 2:



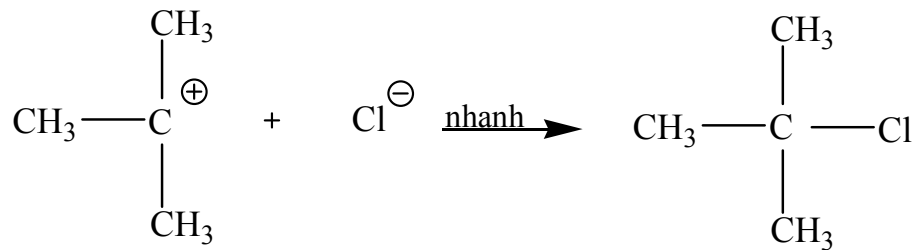
Ví dụ:



+ Giai đoạn 1:

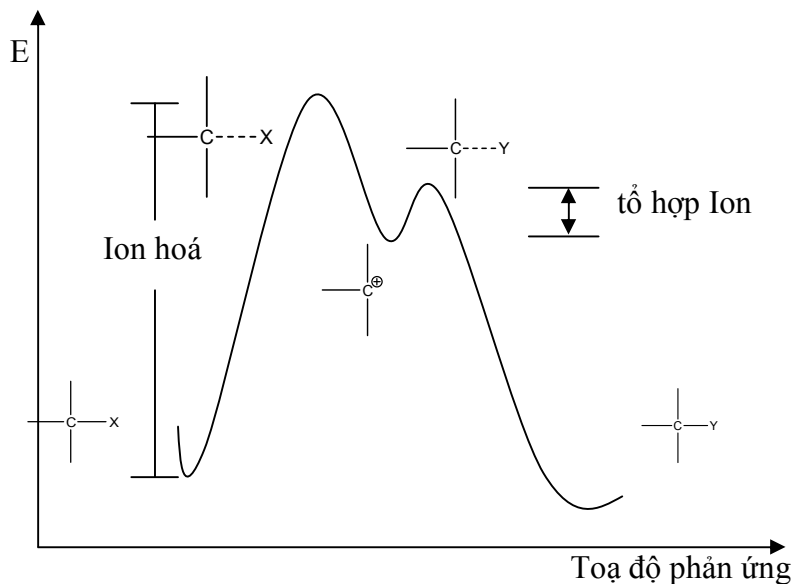


+ Giai đoạn 2:



Nhận xét

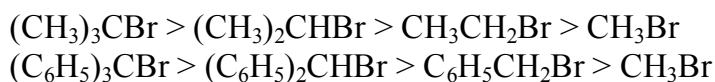
Cơ chế S_N1 xảy ra qua hai giai đoạn. Ở giai đoạn đầu, nhóm X bị tách ra dưới dạng anion X⁻ tạo thành cacbocation, cation này được solvat hoá ít nhiều. Giai đoạn hai thường cacbocation rất kém bền nên nó phản ứng ngay với bất kỳ tác nhân nucleophin nào xung quanh nó. Giai đoạn này xảy ra nhanh, phụ thuộc vào tương tác tĩnh điện, là tương tác không chế điện tích, nghĩa là tương tác này được đánh giá bằng lực Coulomb. Giảm đồ phản ứng như sau:



Giai đoạn quyết định tốc độ là giai đoạn ion hoá. Người ta đã chứng minh rằng giai đoạn ion hoá có tính chất thuận nghịch (chiều thuận chậm hơn chiều nghịch rất nhiều).

- Cấu trúc cacbocation của chất phản ứng

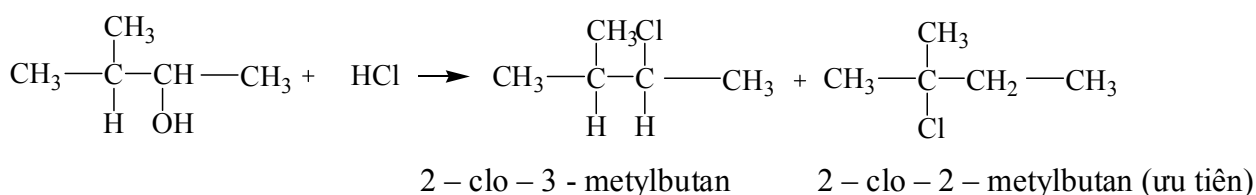
+ Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào độ bền của cacbocation. Cacbocation càng bền, tốc độ phản ứng càng cao. Nhóm thế có hiệu ứng +I, +C ở vị trí α đối với trung tâm phản ứng làm ổn định cacbocation, làm tăng tốc độ phản ứng:



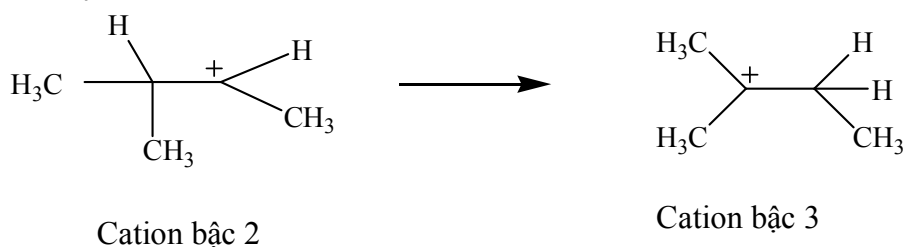
Như vậy phản ứng $\text{S}_{\text{N}}1$ thường xảy ra ở cacbon bậc 3 của các gốc aralkyl và ankyll.

+ Do độ bền của cacbocation nên trong các phản ứng thế $\text{S}_{\text{N}}1$ có sự chuyển vị cacbocation từ bậc thấp sang bậc cao và sản phẩm thế thu được cũng phụ thuộc vào sự chuyển vị này.

Ví dụ:



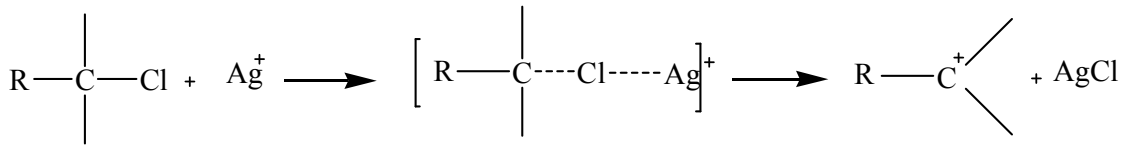
Do có sự chuyển vị cacbocation:



- Bản chất của nhóm đi ra X

Tốc độ phản ứng $\text{S}_{\text{N}}1$ phụ thuộc vào bản chất nhóm đi ra X, nếu nhóm đi ra X thành dạng X^- càng ổn định thì tốc độ phản ứng càng lớn. Các nhóm thế hút electron trong nhóm đi ra làm ổn định điện tích âm ở anion, làm tăng phản ứng. Sự tăng tính ổn định của nhóm đi ra có thể đạt được bằng xúc tác.

Ví dụ: Phản ứng của dẫn xuất halogen RX tăng khi có xúc tác Ag^+ có khả năng tạo phức với halogen.



- Bản chất tác nhân nucleophin Y

+ Trong phản ứng S_N1 , tốc độ không phụ thuộc vào nồng độ và bản chất Y nhưng sản phẩm hình thành lại phụ thuộc vào tương tác của cacbocation với Y. Theo nguyên tắc cacbocation có thể tương tác với bất kỳ Y nào có trong dung dịch phản ứng tuy có sự chọn lọc và cạnh tranh.

+ Tương tác của C^+ với Y là tương tác axit – bazơ, do đó tương tác phụ thuộc vào tính bazơ của Y. Tốc độ của quá trình tương tác này tăng khi tăng tính bazơ của Y.

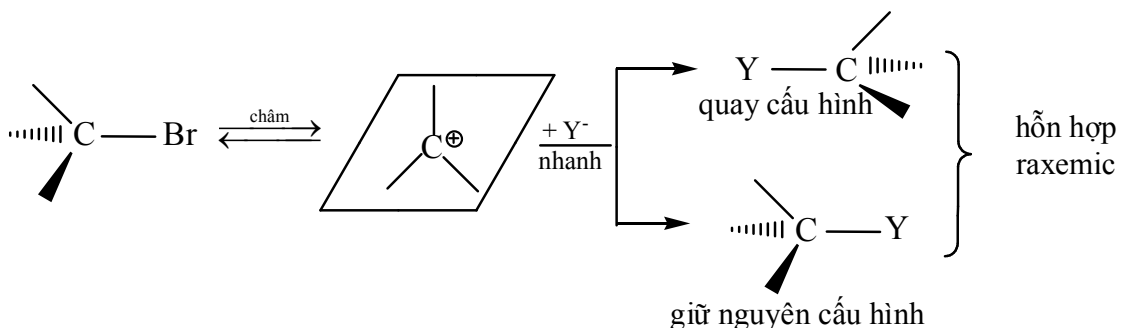
- Động học của phản ứng

Phản ứng S_N1 là phản ứng bậc 1. Phản ứng chỉ phụ thuộc vào chất phản ứng mà không phụ thuộc vào tác nhân phản ứng.

- Ảnh hưởng lập thể

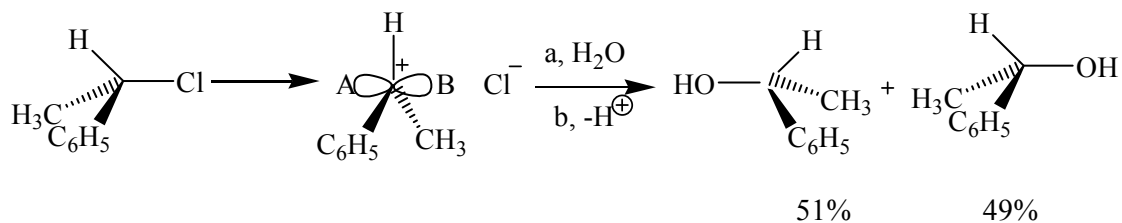
+ Trong cacbocation, nguyên tử trung tâm là lai hoá sp^2 , còn ở chất ban đầu là sp^3 , nếu tăng thể tích của nhóm thế ở nguyên tử trung tâm, tăng lực đẩy lập thể và tăng năng lượng của hệ, trong đó trạng thái đầu tăng lớn hơn là cacbocation cho nên trạng thái chuyển đi gần về phía cacbocation hơn. Như vậy, tăng thể tích nhóm thế là mất ổn định chất ban đầu nhiều hơn trạng thái chuyển, do đó, tốc độ phản ứng tăng.

+ Về mặt hoá học lập thể, hợp chất ban đầu là chiral, nghĩa là có trung tâm bất đối xứng, sẽ tạo thành hợp chất trung gian cacbocation achiral có tính đối xứng. Tính hình học của cacbocation này có năng lượng cực tiểu nếu có sự phân bố phẳng các liên kết đối với nguyên tử cacbon lai hoá sp^2 . Cation này có mặt phẳng đối xứng nên là achiral. Tốc độ tương tác của cation này với nucleophin không phụ thuộc vào phía nào của mặt phẳng xảy ra sự tấn công của Y. Như vậy, hợp chất ban đầu hoạt động quang học thì sản phẩm tạo thành của S_N1 là sản phẩm raxemic hoá.

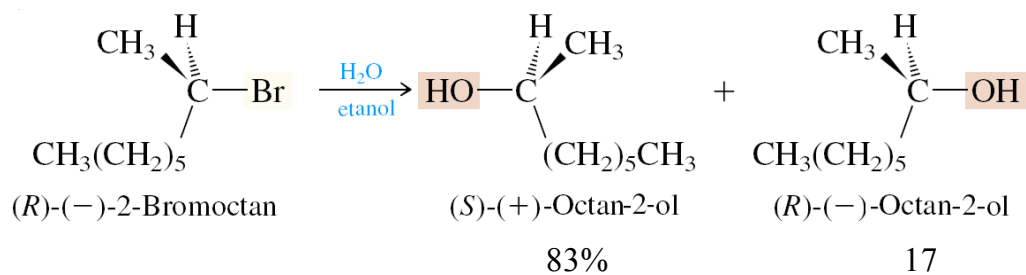


+ Tuy vậy cũng có những phản ứng còn thu được một lượng sản phẩm quay cấu hình so với chất ban đầu, có thể giải thích bằng sự chắn của nhóm đi ra ở phía nhóm đi ra làm giảm khả năng tấn công vào phía đó của nucleophin.

Ví dụ 1: Khi thủy phân 1- phenylmetylclorua thu được hai sản phẩm với tỷ lệ 51 : 49%



Ví dụ 2: Sự thủy phân 2 – bromooctan quang hoạt trong dung môi không có mặt bazơ ở giai đoạn quyết định tốc độ, kết quả là octan-2-ol được hình thành với 83% sản phẩm quay cấu hình.



Nguyên nhân là C không hoàn toàn tự do khi bị tác nhân nucleophin tấn công. Nhóm đi ra chắn một mặt của cacbocation làm cho tác nhân nucleophin chiếm giữ cacbocation ở phía đối diện nhanh hơn.

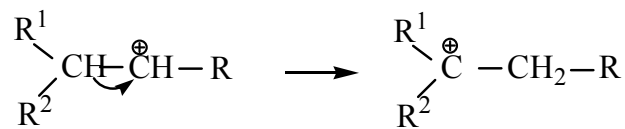
- Ảnh hưởng của dung môi

Trong phản ứng $\text{S}_{\text{N}}1$, trạng thái chuyển phân cực hơn chất ban đầu nên khi tăng độ phân cực của dung môi, sự sonvat hoá trạng thái chuyển lớn hơn chất ban đầu, năng lượng trạng thái chuyển giảm mạnh hơn chất ban đầu, nên tăng độ phân ly khi tăng độ phân cực dung môi, tốc độ phản ứng tăng.

- Khả năng cạnh tranh

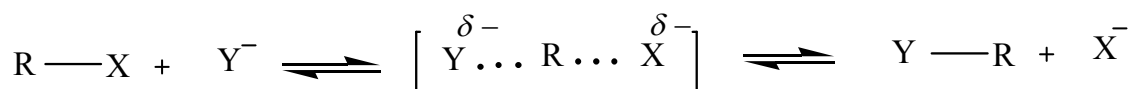
+ $\text{S}_{\text{N}}1 \leftrightarrow \text{E}1$: Sản phẩm của phản ứng $\text{S}_{\text{N}}1$ bao giờ cũng kèm theo sản phẩm $\text{E}1$ và ngược lại.

Ví dụ:

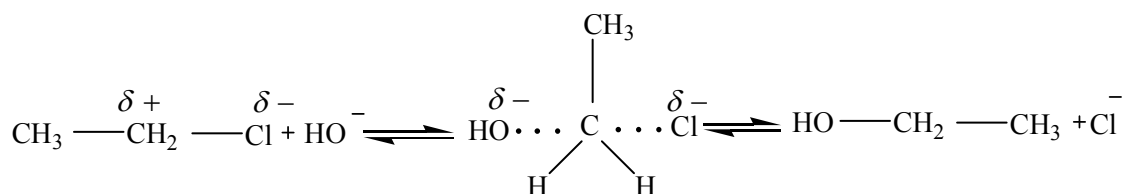
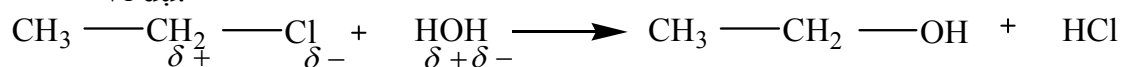


Cơ chế S_N2

+ Cơ chế: Phản ứng xảy ra qua một giai đoạn



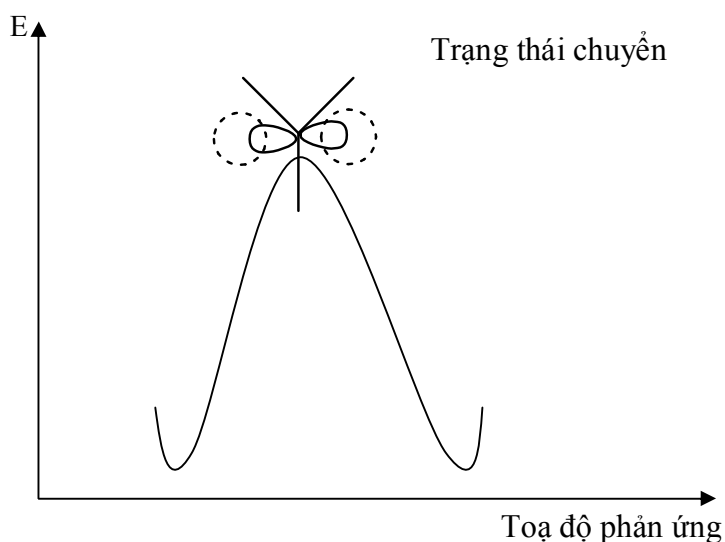
Ví dụ:



Nhận xét

Cơ chế S_N2 xảy ra qua một giai đoạn, là cơ chế đồng bộ, trực tiếp không có hợp chất trung gian mà tạo thành trạng thái chuyển lưỡng phân tử xác định tốc độ của phản ứng.

Giản đồ năng lượng của phản ứng S_N2 như sau:



- Cấu trúc chất ban đầu

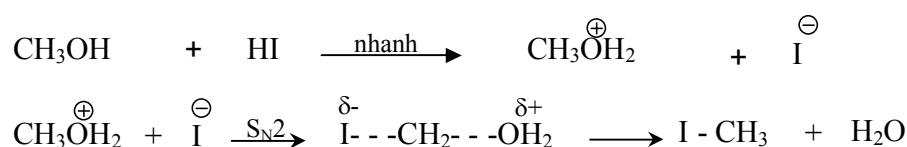
+ Khi tăng thể tích nhóm thế ở trung tâm phản ứng, tương tác đẩy lập thể ở trạng thái chuyển tiếp, lớn hơn chất ban đầu, do đó tốc độ phản ứng giảm.

+ Khó khăn lập thể tăng từ dẫn xuất bậc 1 đến bậc 3, do đó dẫn xuất bậc 3 không tham gia phản ứng S_N2, trừ một vài trường hợp dẫn xuất bậc 3 không có khả năng tạo cacbocation và dùng Y mạnh thì dẫn xuất bậc 3 này cũng có thể xảy ra theo S_N2. Như vậy dẫn xuất bậc 1 tham gia phản ứng S_N2 là dễ nhất.



+ Cần hoạt hóa nhóm OH trước khi các chất tham gia phản ứng.

Ví dụ:



- Ảnh hưởng của nhóm X: Tương tự như ở S_N1.

Khi tăng thể tích của nhóm đi ra, trạng thái chuyển bị mất ổn định hơn là chất ban đầu, do đó tốc độ phản ứng giảm. Vai trò quan trọng là những yếu tố làm ổn định anion hình thành X⁻. Các nhóm đi ra chứa nhóm thế hút electron làm tăng phản ứng S_N2 vì ổn định anion hay điện tích âm hình thành trong trạng thái chuyển.

- Ảnh hưởng của tác nhân nucleophin

+ Phản ứng S_N2 phụ thuộc vào tính nucleophin của tác nhân. Tính nucleophin càng mạnh, tốc độ phản ứng càng nhanh.

+ Mối quan hệ giữa cấu tạo và tính nucleophin:

Tác nhân nucleophin mang điện tích âm có lực nucleophin lớn hơn axit liên hợp của nó:



Các tác nhân nucleophin có nguyên tố tấn công thuộc cùng một chu kỳ: sự biến thiên lực nucleophin tương tự lực bazơ.



Trong nhóm nguyên tố, tính nucleophin tăng từ trên xuống, trái với tính bazơ:

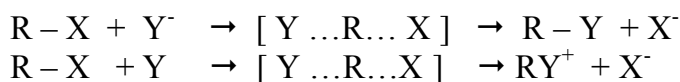


Đối với tác nhân nucleophin có nhóm thế, khả năng phản ứng giảm khi sự án ngữ không gian tăng (bất kể tính bazơ tăng hay giảm).

HS ⁻	CN ⁻	I ⁻	C ₆ H ₅ NH ₂	HO ⁻	Br ⁻	C ₆ H ₅ O ⁻	C ₅ H ₅ N	Cl ⁻	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	H ₂ O
5,1	5,1	5,0	4,5	4,2	3,9	3,5	3,6	3,0	2,7	2,0	0

+ Về mặt lập thể, thể tích của Y tăng làm mất ổn định trạng thái chuyển, làm giảm khả năng phản ứng

+ Về mặt electron, khi chuyển từ chất ban đầu sang trạng thái chuyển tiếp, nếu là Y⁻ thì điện tích âm của Y trong phức giảm, nếu Y là phân tử trung hoà thì Y trong phức xuất hiện điện tích dương.



+ Các Y có nhóm thế hút e có tính bazơ giảm, đồng thời cũng làm giảm khả năng phản ứng, chẳng hạn:

Y	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	C ₆ H ₅ O ⁻	C ₂ H ₅ O ⁻
k _{td}	1	20	400	1000

(k_{td} : Hằng số tốc độ)

Khi đưa nhóm thế cho e, tính bazơ của Y tăng làm tăng khả năng phản ứng song mối tương quan này không có tính chất chung cho mọi Y và chỉ so sánh được khi các Y cùng có điện tích âm ở cùng một nguyên tố.

+ Trong phản ứng S_N2, tác nhân Y tấn công vào trung tâm phản ứng bằng khả năng đưa cặp e tham gia vào liên kết với C hay nguyên tử khác có ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng (khác với tính bazơ là ảnh hưởng tới cân bằng). Khả năng đó gọi là tính nucleophin. Tính nucleophin tương đối thay đổi từ phản ứng này tới phản ứng khác nên không có thang tuyệt đối. Có nhiều nhân tố ảnh hưởng tới tính nucleophin nhưng chủ yếu gồm các nhân tố sau:

Năng lượng solvat hoá của Y cao làm giảm năng lượng trạng thái cơ bản so với trạng thái chuyển có điện tích giải toả hơn.

Lực liên kết của Y với 2p của C bằng liên kết bền hơn thì trạng thái chuyển bền hơn nên tăng tốc độ phản ứng thể.

Thể tích Y lớn làm giảm tốc độ phản ứng.

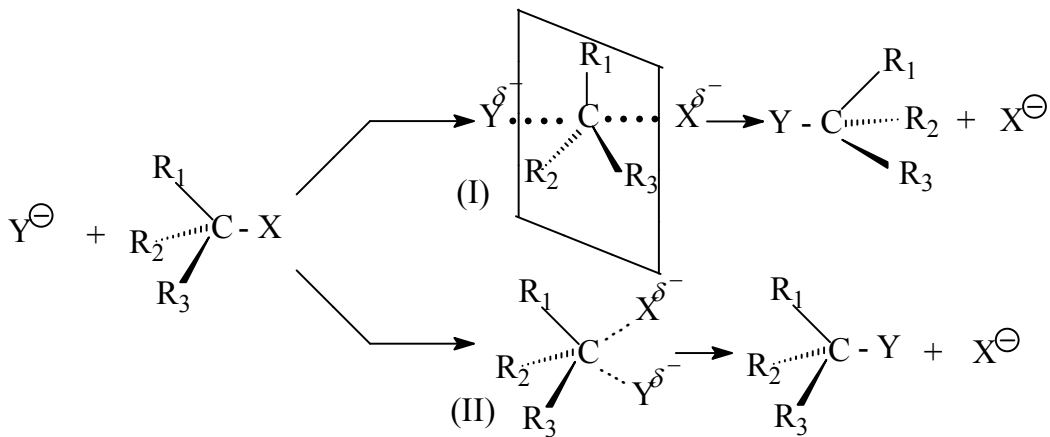
Nguyên tử tấn công vào trung tâm phản ứng của Y có độ âm điện lớn giữ chặt u hơn nên cần phải có năng lượng lớn hơn để đạt trạng thái chuyển.

Độ phân cực hoá lớn làm dễ dàng biến dạng đám mây e ngoài nên tương tác ổn định trong trạng thái chuyển hơn.

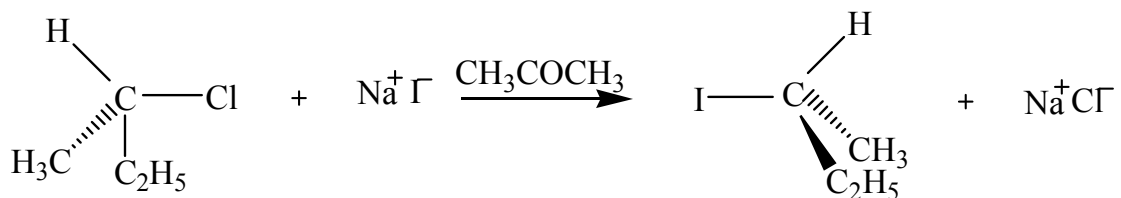
+ Sự liên quan giữa tính nucleophin và tính bazơ phụ thuộc vào dung môi. Trong dung môi aprotôn thì hai tính này trùng nhau còn trong dung môi prôtôn thì hầu như ngược nhau.

- Ảnh hưởng lập thể

Về mặt hoá học lập thể, phản ứng S_N2 là quay cấu hình vì hợp chất ban đầu có tính hoạt động quang học sẽ đi qua phức hoạt hoá có trung tâm chiral hay bất đối xứng mà khi thủy phân sẽ cho sản phẩm hoạt động quang học. Cấu hình của sản phẩm ngược với cấu hình của chất ban đầu, nghĩa là có sự quay cấu hình, gọi là quay Valden.



Ví dụ: Khi tác dụng NaI với (S) – 2 – clobutan sẽ thu được (R) – 2- iotbutan



- Động học phản ứng

Phản ứng S_N2 là phản ứng bậc hai, song nếu tác nhân Y vừa là dung môi thì có bậc nhất hay giả bậc nhất.

- Ảnh hưởng của dung môi

+ Ảnh hưởng của dung môi tới khả năng phản ứng thể hiện ở hằng số điện môi, trong đó các dung môi phân cực solvat hoá tốt những trạng thái có điện tích định chỗ so sánh giữa chất ban đầu và trạng thái chuyển.

+ Ảnh hưởng của dung môi rất phức tạp, song cần chú ý rằng vai trò quan trọng của dung môi là solvat hoá điển hình hay solvat hoá đặc biệt và solvat hoá khuếch tán.

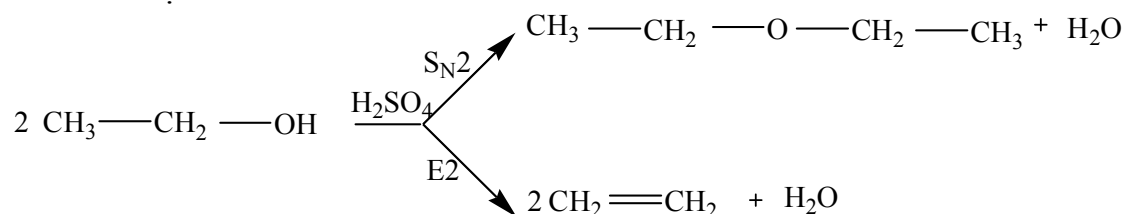
- Khả năng cạnh tranh

+ $S_N1 \leftrightarrow S_N2$

Về mặt hoá học lập thể: Cơ chế S_N1 thường cho sản phẩm racemic hoá còn S_N2 có sự quay cấu hình do cấu trúc của chất trung gian cacbocation và trạng thái chuyển phối trí 5, song thực tế tính hoá học lập thể không thu được nghiêm ngặt như vậy.

Hai phản ứng trên chỉ là hai giới hạn về cơ chế, sự thay đổi giữa hai cơ chế phụ thuộc vào thể tích nhóm thế trong chất ban đầu, hiệu ứng e của nhóm thế, nhất là ảnh hưởng của tác nhân Y và dung môi. Nói một cách nghiêm ngặt thì không có sự khác nhau giữa 2 cơ chế đó và phản ứng có thể xảy ra qua những cơ chế trung gian của hai cơ chế đó.

Ví dụ:

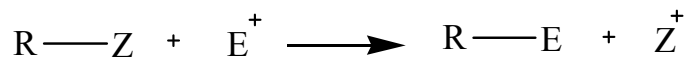


6.3.1.2.2. Phản ứng thế Electrophin - S_E

a. Khái niệm chung

Phản ứng thế electrophin S_E xảy ra do sự tấn công của tiểu phân thiếu electron vào trung tâm phản ứng giàu electron của chất ban đầu.

Sơ đồ chung như sau:



Chất ban đầu phải có trung tâm có mật độ electron lớn như những hợp chất thơm aren, hợp chất chưa no hoặc hợp chất no được hoạt hoá bằng những nhóm thế cho electron.

Tác nhân electrophin là những tác nhân có obitan trống như các ion dương hoặc những hợp chất có obitan chưa chất đầy.

b. Phân loại

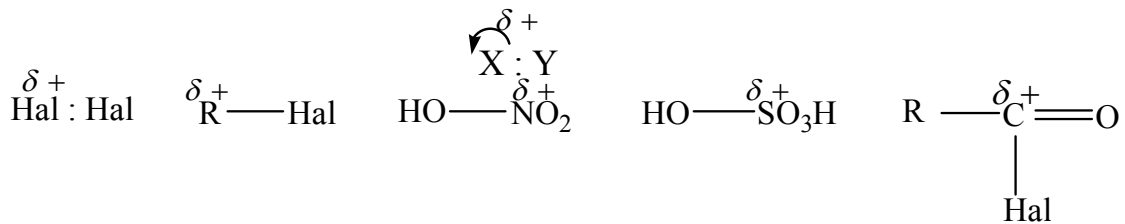
- S_{E1} : Hợp chất trung gian là cacbanion.

- S_E2: Hợp chất trung gian ở trạng thái chuyển mang điện tích dương.
Quan trọng và phổ biến là phản ứng S_E của các aren và ankan có trung tâm hoạt hoá.

c. Nhận dạng phản ứng

- Chất phản ứng: Là những chất phải có trung tâm có mật độ electron lớn như những hợp chất thơm aren, hợp chất chưa no hoặc hợp chất no được hoạt hoá bằng những nhóm thế cho electron.

- Tác nhân: Là những tác nhân có orbital trống như các ion dương hoặc những hợp chất có orbital chưa chất đầy như:



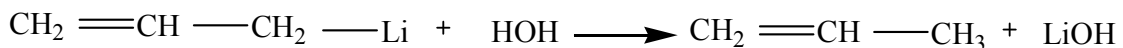
d. Điều kiện phản ứng

- Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ không cao.
- Dung môi phân cực.
- Phản ứng thường có xúc tác (thường là axit Liwis).

e. Viết cơ chế

Phản ứng thế S_E vào hợp chất no (Carbon no)

Những hợp chất có liên kết phân cực dễ dàng chịu sự tấn công của tác nhân electrophin, điển hình là các hợp chất cơ kim, xảy ra theo phản ứng thế S_E. Chẳng hạn như một số phản ứng sau:



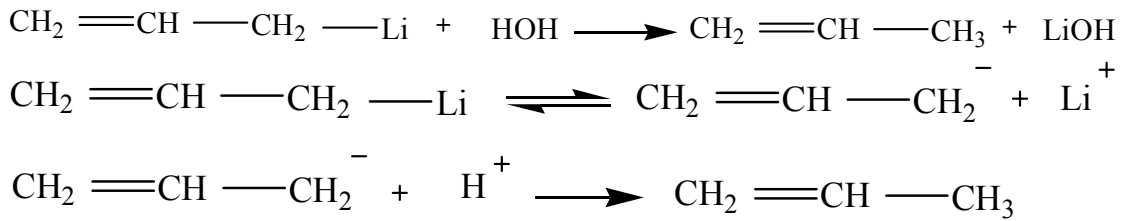
Phản ứng có thể xảy ra theo cơ chế S_E1 và S_E2.

Cơ chế S_E1

- Viết cơ chế

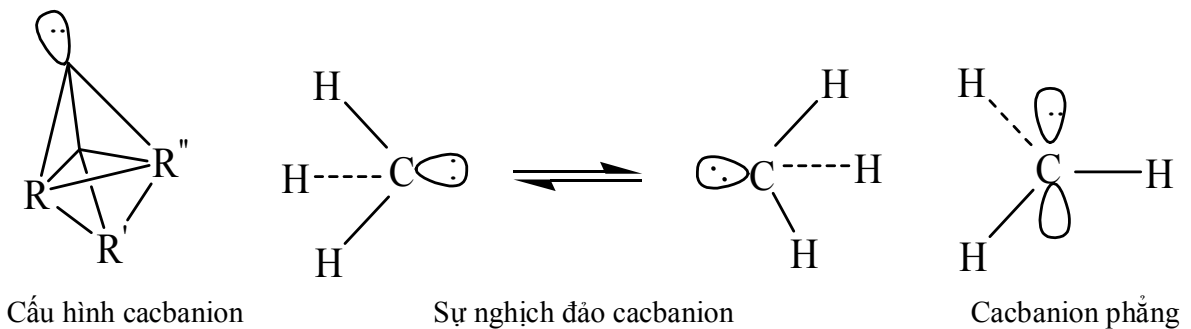


Ví dụ:



- Bản chất của chất phản ứng

Phản ứng phụ thuộc vào độ bền của cacbanion. Cacbanion bền khi có nhóm thế hút electron hoặc được giải tỏa. Cacbanion tạo thành có cấu hình phẳng hay gần phẳng hoặc hình tháp với sự nghịch đảo cấu hình.



- Bản chất dung môi

Từ cacbanion phẳng có thể cho sản phẩm bảo toàn cấu hình, quay cấu hình hay racemic hoá phụ thuộc chủ yếu vào dung môi.

+ Đối với dung môi phân cực lớn như dimethylsulfoxit thì thu được sản phẩm racemic hoá.

+ Đối với dung môi ion hoá thấp thì cho sản phẩm ưu tiên bảo toàn cấu hình.

+ Đối với các dung môi phân cực axit yếu như ethylenglycol, metanol thì thu được sản phẩm quay cấu hình.

- Ảnh hưởng lập thể

Nói chung, cacbanion có cấu trúc hình tháp tạo thành khi dị ly R – Z, trong trường hợp chung, hoá học lập thể của trung tâm phản ứng được bảo toàn. So với S_N1, giai đoạn thứ hai ở đây là sự tấn công của E⁺ và R⁻ có thể xảy ra ba trường hợp phụ thuộc vào mối tương quan với tốc độ nghịch đảo:

+ Phản ứng xảy ra nhanh hơn tốc độ nghịch đảo hình tháp kép cacbanion, sản phẩm được bảo toàn cấu hình.

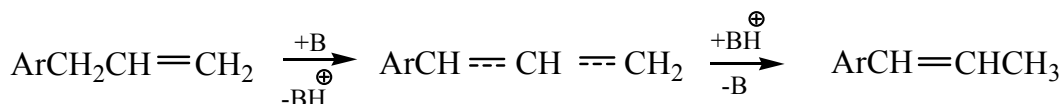
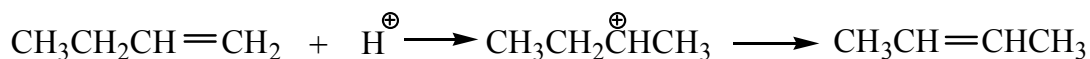
+ Phản ứng chậm hơn sự nghịch đảo, sản phẩm là quay cấu hình.

+ Phản ứng xảy ra cùng tốc độ với sự nghịch đảo thì thu được sản phẩm racemic hoàn toàn hay một phần.

- Sản phẩm

Trong p/u S_E^1 ở dẫn xuất anlyl có thể tạo ra sản phẩm chuyển vị khi có ít xúc tác axit- proton hoặc axit Lewis hoặc bazơ. Sự chuyển vị nối đôi ở nhiều hợp chất chưa no xảy ra cho nhiều đồng phân chưa no, đồng phân nào bền về nhiệt động sẽ chiếm ưu thế:

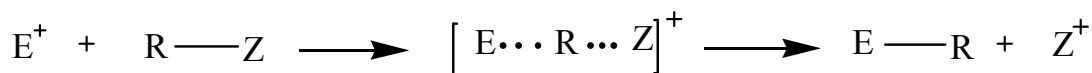
Ví dụ:



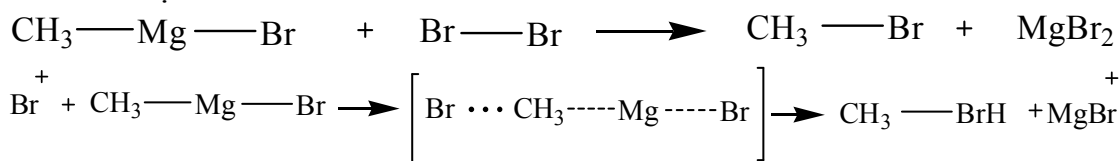
Cơ chế S_E2

- Viết cơ chế

Cơ chế xảy ra qua một giai đoạn theo cơ chế chung:



Ví dụ:



- Bản chất của chất phản ứng và tác nhân

+ Tùy thuộc mức độ khó khăn lập thể và mức độ ổn định trạng thái chuyển tiếp thiếu electron.

Ví dụ: Khảo sát phản ứng: $\text{R}_4\text{Sn} + \text{HaI}_2 \rightarrow \text{R}_3\text{SnHal} + \text{Rhal}$

Tốc độ phản ứng theo thứ tự sau: $\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{CH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{CH} > (\text{CH}_3)_3\text{C}$

Do ảnh hưởng của hiệu ứng không gian.

+ Trong các dung môi ít phân cực hơn (clobenzen, tetraclocarbon,...) trật tự về khả năng phản ứng lại khác: $\text{CH}_3 < \text{CH}_3\text{CH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{CH}$. Có thể do cả hai hiệu ứng cảm và không gian cùng tác dụng.

+ Trong phản ứng S_E2 , tác nhân electrophin có orbital trống tấn công vào orbital bị chiếm cao của chất ban đầu, nghĩa là chất ban đầu bắt buộc phải có orbital chất đầy để kết hợp với orbital trống. Điều đó làm cho sự tấn công điện thuận lợi hơn ở liên kết C - Z, do đó bảo toàn cấu hình mà không nghịch đảo cấu hình như ở S_N2 .

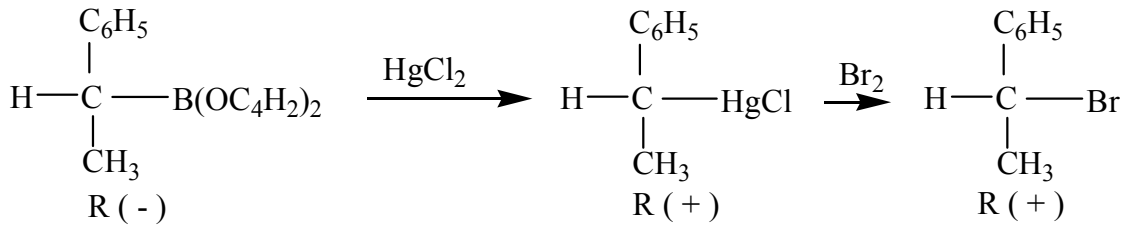
+ Trong trạng thái chuyển S_E2 , nguyên tử cacbon trung tâm phản ứng bảo toàn cấu hình tứ diện sp^3 .

- Ảnh hưởng lập thể

+ Tác nhân electrophin có orbital trống tấn công vào orbital bị chiếm cao của chất ban đầu, nghĩa là chất ban đầu bắt buộc phải có orbital chất đầy để kết hợp với orbital trống. Điều đó làm cho sự tấn công điện thuận lợi hơn ở liên kết C-Z, do đó bảo toàn cấu hình mà không nghịch đảo cấu hình như ở S_N2.

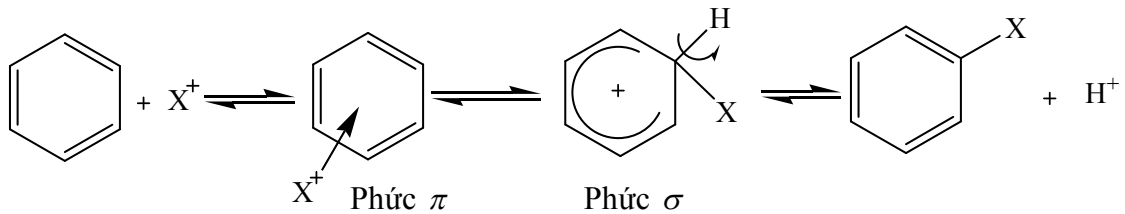
+ Trong trạng thái chuyển S_E2, nguyên tử cacbon trung tâm phản ứng bảo toàn cấu hình tứ diện sp³.

Ví dụ:



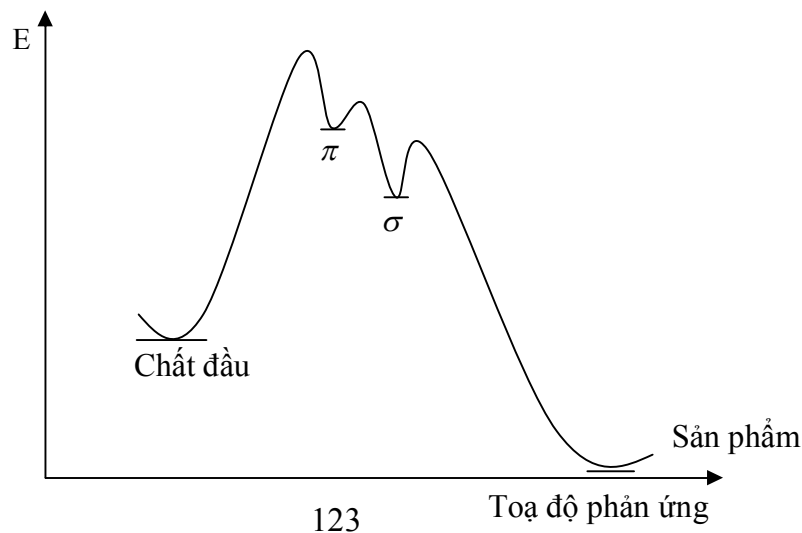
Phản ứng thế electrophin ở hợp chất thơm

- Cơ chế: Phản ứng xảy ra qua một giai đoạn và có hình thành một số hợp chất trung gian.



Phản ứng thế electrophin ở hợp chất thơm xảy ra qua 1 giai đoạn và hình thành một số hợp chất trung gian là phức π và phức σ .

Giản đồ năng lượng của S_E



- Phức π : Khi tác nhân electrophin tác dụng với nhân benzen trước hết tạo được phức π như là một tiểu phân trung gian không bền. Trong phức này, hệ electron của nhân thơm vẫn bảo toàn. Tốc độ tạo thành và phân huỷ phức này xảy ra rất nhanh. Sự tạo thành phức này thực tế không ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng cũng như bản chất của sản phẩm tạo thành.

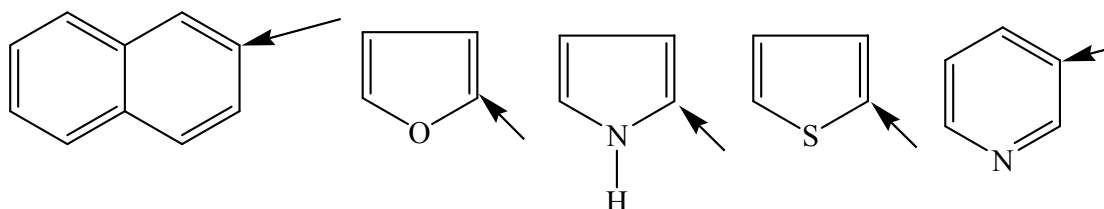
- Phức σ hay ion benzoni là hợp chất trung gian mang điện tích dương tập trung trong nhân thơm và giải toả giữa vài nguyên tử. Sự hình thành phức này có sự thay đổi trạng thái lai hoá từ C_{sp^3} sang C_{sp^2} nên đã phá huỷ tính thơm của nhân benzen. Do đó giai đoạn này là thu nhiệt. Qua nghiên cứu thấy có tính tương quan giữa tốc độ thế và tính ổn định của phức σ hay nói cách khác tính bền của phức này quyết định tốc độ của phản ứng S_E .

- Ảnh hưởng của cấu trúc chất ban đầu đến khả năng phản ứng

Về khả năng phản ứng, mật độ electron nói chung trong nhân benzen càng lớn thì tác dụng của X^+ càng dễ. Do đó, các nhóm thế có hiệu ứng +I, +C làm tăng khả năng phản ứng, các nhóm thế -I, -C làm giảm khả năng phản ứng.

- Sự định hướng của nhóm thế

Thế một lần:



(Mũi tên chỉ thế một lần vào các vị trí đó)

Thế lần 2:

Nhóm thế trong nhân benzen gây ra sự phân bố mật độ electron ở các vị trí còn lại của nhân: ortho, meta và para nên khả năng thế của tác nhân electrophin tiếp theo vào các vị trí đó cũng khác nhau nên gọi là sự định hướng của nhóm thế.

Hàm lượng tương đối của sản phẩm thế ortho, meta, para hay khả năng định hướng của nhóm thế được xác định bằng trạng thái ổn định của phức σ ở các vị trí khác nhau. Phức σ càng ổn định, tốc độ thế ở đó càng lớn và sản phẩm đó chiếm ưu tiên.

+ Các nhóm thế có hiệu ứng +I như các gốc ankyl R - định hướng thế vào vị trí ortho và para.

+ Các nhóm thế chỉ có hiệu ứng -I đều làm thụ động hoá nhân và định hướng vào vị trí meta.

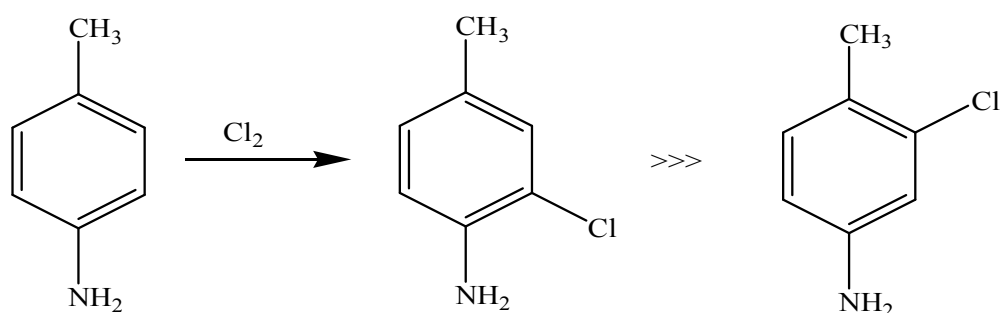
+ Nhóm thế có hiệu ứng $-I$ và $-C$ làm bị động hoá nhân và định hướng vào meta.

+ Nhóm thế có hiệu ứng $+C$ mạnh nhưng $-I$ yếu như OH , OR , NH_2 , NHR , NR_2 , hoạt hoá nhân và định hướng vào ortho và para.

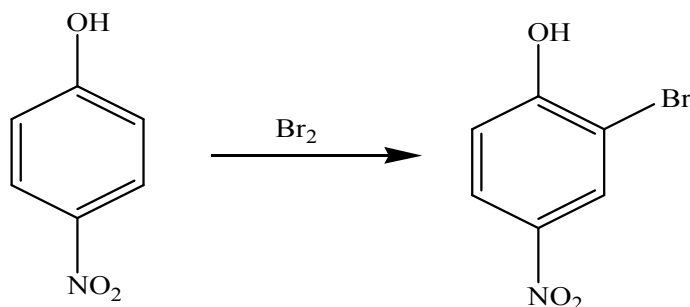
+ Nhóm thế có hiệu ứng $-I$ mạnh và $+C$ như F , Cl , Br ,... là bị động hoá nhân nhưng định hướng vào ortho và para. Trong trường hợp này, các halogen có hiệu ứng $-I$ mạnh hơn $+C$ nhiều ở trạng thái tĩnh.

Khi vòng benzen có hai nhóm thế, sự định hướng của nhóm thế thứ ba phụ thuộc vào cả hai nhóm thế. Có các trường hợp sau:

+ Nếu hai nhóm thế đều hoạt hoá nhân, nhóm thế hoạt hoá mạnh nhất không chế sự định hướng:



+ Nếu một nhóm thế hoạt hoá còn một bị động hoá thì nhóm thế hoạt hoá quyết định hướng thế của tác nhân thứ ba:



+ Nếu có hai nhóm thế đã ở vị trí meta với nhau, hướng thế thứ ba không tấn công vào vị trí ở giữa hai nhóm thế vì hiệu ứng lập thể không phụ thuộc vào ảnh hưởng định hướng của hai nhóm thế.

Như vậy trong S_E có sản phẩm thế 1 lần, 2 lần, nhiều lần.

- Tỷ lệ đồng phân ortho – para: Tỷ lệ này phụ thuộc vào hiệu ứng lập thể và cả hiệu ứng electron.

+ Khi tăng thể tích nhóm thế, tỷ lệ đồng phân ortho càng giảm.

+ Khi đưa nhóm thế cho electron vào tác nhân cũng giảm xác suất ortho.

+ Trong trường hợp nhóm thế có hiệu ứng – C như NO₂, CN, đồng phân ortho tạo thành không lớn. Nhưng khi nitro hoá thì lượng đồng phân ortho lại lớn hơn đồng phân para.

- Tác nhân eletrophin

+ Tác nhân X⁺ là axit Lewis, nghĩa là thiếu e, có ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng cũng như tỷ lệ đồng phân.

+ Nếu X⁺ là axit yếu, nghĩa là sự thiếu hụt electron ở nguyên tử tác nhân càng nhỏ, sự khác nhau về tốc độ của tác nhân với benzen và dẫn xuất thế càng lớn.

+ Nếu X⁺ là axit mạnh thì bản thân nó đã có năng lượng cao cần thiết cho phản ứng, không hay ít đòi hỏi sự chuyển e từ nhóm thế tới trung tâm phản ứng.

+ Tác nhân có sự lựa chọn chất ban đầu.

+ Tác nhân cũng ảnh hưởng tới sản phẩm thế ở các vị trí khác nhau trong phân tử chất ban đầu.

+ Tác nhân giàu năng lượng sẽ tạo thành lượng ortho và para lớn hơn khi có nhóm thế ưu tiên định hướng meta và lượng lớn meta khi có nhóm thế ưu tiên ortho – para.

+ Tác nhân nghèo năng lượng hơn thì tỷ lệ sản phẩm phụ thuộc vào bản chất của nhóm thế theo quy tắc chung.

+ Electrophin có tính chọn lựa cao với chất ban đầu thường cho tỷ lệ sản phẩm ortho/para không cao và lượng meta nhỏ. Electrophin không chọn lựa, có khả năng phản ứng cao, có khuynh hướng xuất hiện tính chọn lựa thấp với chất ban đầu cũng như lựa vị trí.

- Ảnh hưởng của dung môi và xúc tác

+ Dung môi ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng cũng như hàm lượng đồng phân.

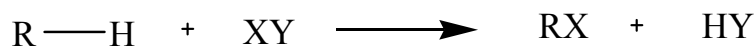
+ Khi dùng xúc tác thì dung môi có ảnh hưởng tới tốc độ tuy không nhiều nhưng không có ảnh hưởng tới hàm lượng các đồng phân. Phản ứng S_E vào nhân thường dùng xúc tác Friedel – Crafts có khả năng tạo phức cho nhận.

6.3.1.2.3. Phản ứng thế theo cơ chế gốc S_R

a. Khái niệm chung

Nét đặc trưng của các hợp chất no, đặc biệt hydrocacbon no, là tham gia phản ứng thế theo cơ chế gốc S_R, trong đó nguyên tử hydro đính vào cacbon no được thay thế bằng halogen hay một nhóm nguyên tử khác. Quan trọng hơn cả là phản ứng halogen hoá theo cơ chế gốc. Ngoài ra còn có những phản ứng thế khác cũng theo cơ chế S_R như nitro hoá, sunfoclo hoá, tự oxy hoá, v.v....

Sơ đồ các phản ứng theo cơ chế gốc tự do S_R:



XY: Hal₂, SO₂Cl₂, R₃C – OCl, CCl₃Br,....

Phản ứng xảy ra khi có chiếu sáng hoặc có chất khơi mào.

b. Nhận dạng phản ứng

- Chất phản ứng: Là cacbon lai hoá sp^3 (hidrocacbon no).
- Tác nhân: Phải là gốc tự do.

c. Điều kiện phản ứng

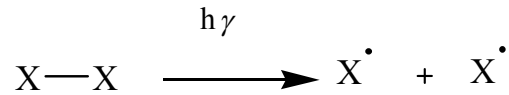
- Phản ứng xảy ra ở năng lượng cao (đun nóng, askt, đèn chiếu).
- Xúc tác: Thường dùng các loại peoxit.
- Dung môi: Không phân cực như ete, CCl_4 , CS_2 , xiclo hexan...

d. Viết cơ chế

- Cơ chế: 3 giai đoạn

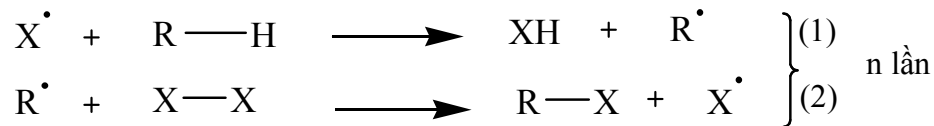
Ví dụ: Phản ứng giữa ankan và clo:

- + Giai đoạn khơi mào



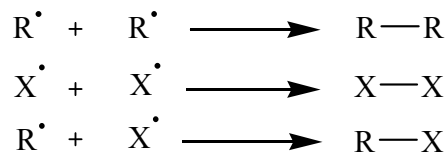
Giai đoạn hình thành gốc trung gian phản ứng X^\cdot là giai đoạn khơi mào. Sự tạo thành gốc tự do bằng chất kích thích, nhiệt hay quang hoá hoặc bằng phản ứng oxi hoá khử.

- + Giai đoạn phát triển mạch



Giai đoạn này có năng lượng hoạt hoá nhỏ, mỗi gốc tạo thành trong phản ứng kích thích gây ra sự chuyển hoá nhiều phân tử, do đó tốc độ kích thích có thể nhỏ nhưng tốc độ phát triển mạch rất lớn. Phản ứng chuỗi đặc trưng bằng chiều dài mạch tương ứng với số giai đoạn phát triển mạch lặp lại nhiều lần cho một giai đoạn khơi mào. Tốc độ giai đoạn này xác định tốc độ chung của phản ứng cũng như tính chọn lọc của phản ứng thế.

- + Tắt mạch



Phản ứng tắt mạch làm mất trung tâm gốc cần thiết cho sự phát triển mạch, nên giai đoạn tắt mạch càng lớn thì chiều dài mạch càng nhỏ.

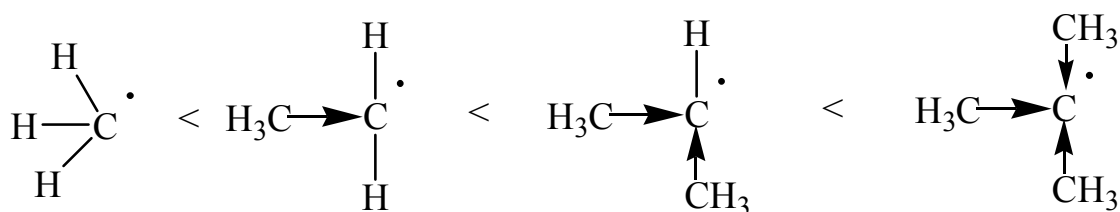
Phản ứng tắt mạch có thể thực hiện bằng tương tác của hai gốc tự do gọi là tổ hợp, hoặc bằng chuyển hydro giữa hai gốc để tạo thành hợp chất no và chưa no, gọi là sự chuyển không cân đối. Nói chung để trở thành phân tử trung hoà cần hai gốc tự do.

- Ảnh hưởng của chất ban đầu

+ H liên kết với gốc benzyl có khả năng phản ứng cao hơn H liên kết với gốc ankyll.

+ H liên kết với cacbon có bậc càng cao thì khả năng phản ứng càng mạnh.

$H-C_I < H-C_{II} < H-C_{III}$ (ngoài ra còn do: bậc của cacbon càng cao, năng lượng phân li của liên kết C – H càng nhỏ)

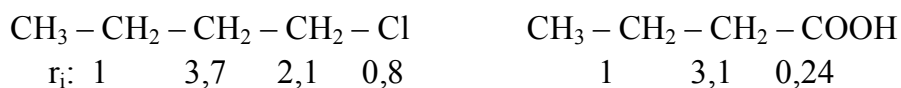


+ Nếu gọi r_i là khả năng phản ứng tương đối của nguyên tử H ở cacbon bậc i, ta có bảng số liệu sau:

halogen	Nhiệt độ (°C)	r_I	r_{II}	r_{III}
flo	25	1	1,2	1,4
clo	27	1	3,9	5,1
clo	100	1	4,3	7,0
brom	127	1	82	1600

+ Khi bậc của cacbon như nhau, H càng gần nhóm thế hút electron, khả năng phản ứng S_R càng giảm.

Ví dụ:

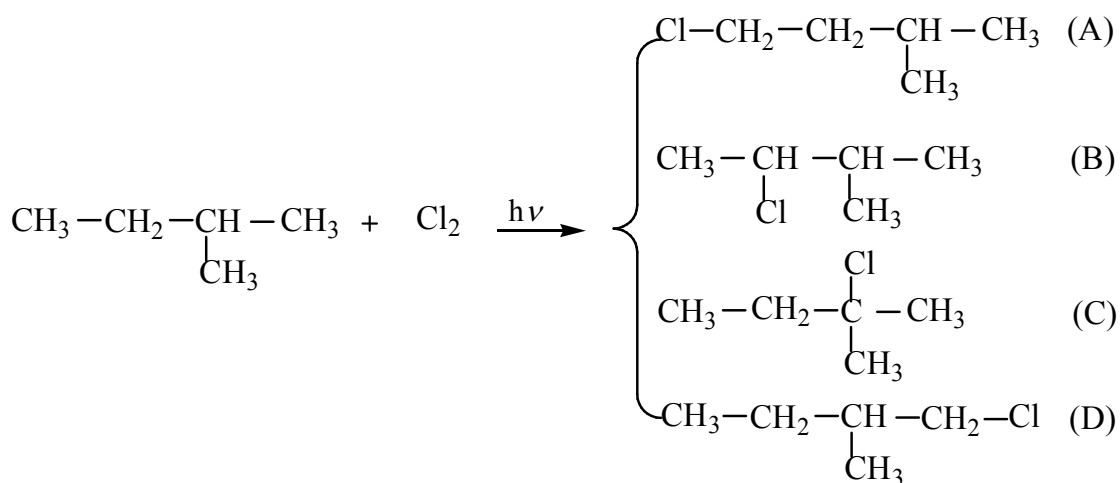


+ Về tính toán: Phản ứng S_R tạo ra hỗn hợp sản phẩm với sự thay thế H ở các cacbon khác nhau:

$$a_i\% = \frac{r_i n_i}{\sum r_i n_i} 100\% \quad a_i: \% \text{ các đồng phân}$$

r_i : khả năng phản ứng tương đối của H ở C bậc i.

n_i : số H ở cacbon bậc i.



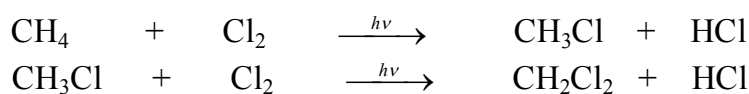
$$\%(\text{A}) = \frac{1.3}{1.3 + 3.9.2 + 5.1.1 + 1.6} 100\% = 13,70\%$$

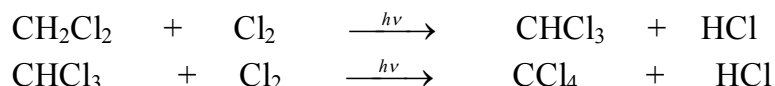
$$\%(\text{B}) = \frac{3.9.2}{1.3 + 3.9.2 + 5.1.1 + 1.6} 100\% = 35,62\%$$

$$\%(\text{C}) = \frac{5.1.1}{1.3 + 3.9.2 + 5.1.1 + 1.6} 100\% = 23,29\%$$

$$\%(\text{D}) = \frac{1.6}{1.3 + 3.9.2 + 5.1.1 + 1.6} 100\% = 27,39\%$$

+ Phản ứng thế theo cơ chế gốc S_R là phản ứng tạo ra một hỗn hợp sản phẩm thế nhiều lần: sản phẩm thế 1, 2, 3,... lần ngay cả khi số mol hidrocarbon nhiều hơn halogen.





- Ảnh hưởng của tác nhân phản ứng

+ Flo thường tác dụng rất mãnh liệt tạo ra sản phẩm huỷ (HF, C). Trong những điều kiện thật êm dịu như pha loãng ở trạng khí bằng CF_2Cl_2 hoặc nitơ trong tối hoặc thực hiện phản ứng ở nhiệt độ thấp -80°C , người ta cũng chỉ thu được dẫn xuất pôliflo.

+ Iot rất kém hoạt động, phản ứng iot hoá thu nhiệt, thuận nghịch (phản ứng nghịch dễ hơn), cho nên muốn phản ứng xảy ra phải dùng HIO_3 để oxi hoá HI sinh ra.

+ Clo và brom có độ hoạt động vừa phải. Phản ứng clo hoá và brom hoá xảy ra tương đối dịu dàng và êm dịu (nếu chiếu sáng mạnh hoặc đốt, clo sẽ tham gia phản ứng huỷ). Có hai điều đáng chú ý:

Khả năng phản ứng của brom kém hơn clo. Brom tác dụng rất chậm với CH_4 , khó phản ứng với $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ và không phản ứng với $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Tính chọn lọc của brom cao hơn clo. Khi brom hoá hầu như chỉ tạo ra dẫn xuất bậc cao.

- Ảnh hưởng lập thể

Giai đoạn quyết định cấu hình của sản phẩm là (2) trong giai đoạn phát triển mạch. Vì R^\cdot có cấu trúc phẳng hay gần phẳng nên X_2 tấn công R^\cdot từ hai phía với xác suất gần như nhau. Như vậy, phản ứng S_R dẫn tới sự racemic hoá. Điều này được thực nghiệm xác nhận.

- Ảnh hưởng của dung môi

Phản ứng gốc ít nhạy với tính phân cực của dung môi. Tính chọn lọc của phản ứng lớn khi dùng dung môi cso khả năng tạo phức π với gốc tự do, nhất là tính chọn lọc tăng khi dùng dung môi thơm.

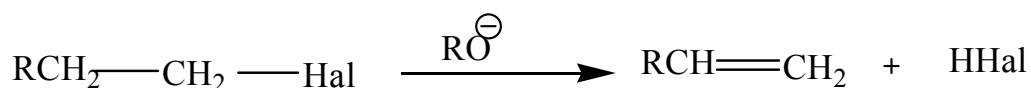
6.3.2. Phản ứng tách

6.3.2.1. Định nghĩa

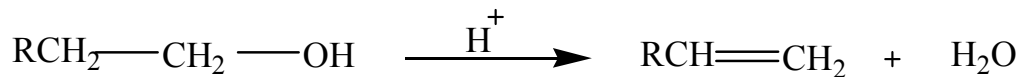
Phản ứng tách E là quá trình đi ra khỏi phân tử chất ban đầu đồng thời hai nguyên tử hay hai nhóm nguyên tử.

6.3.2.2. Phân loại

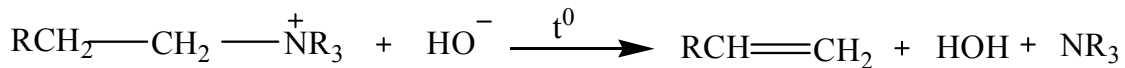
- Phản ứng tách halogenua hydro (Đehydrohalogen hoá) các dẫn xuất halogen nhờ tác dụng của bazơ



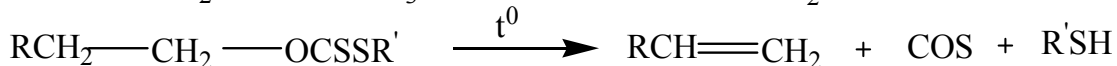
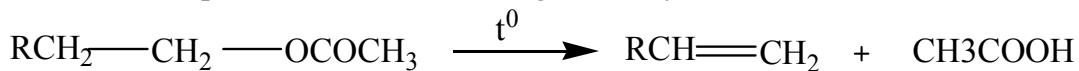
- Phản ứng tách nước (đehydrat hoá) các ancol nhờ tác dụng của axit



- Nhiệt phân hydroxyt tetraalkylamoni



- Nhiệt phân các axetat và xantogenat ankyl



Các phản ứng tách nói trên có thể theo hai loại cơ chế. Loại thứ nhất thường xảy ra trong dung dịch, bao gồm các cơ chế E2, E1 và E1cb. Loại thứ hai thường xuất hiện khi nhiệt phân ở tương khí, bao gồm cơ chế Ei và một vài cơ chế khác nữa.

6.3.2.3. Nhận dạng phản ứng

- Chất phản ứng: R → X
- Tác nhân phản ứng: Tách hợp chất nào thì dùng tác nhân đối lập tính chất của hợp chất đó (Dùng bazơ tách axit và ngược lại).

6.3.2.4. Điều kiện phản ứng

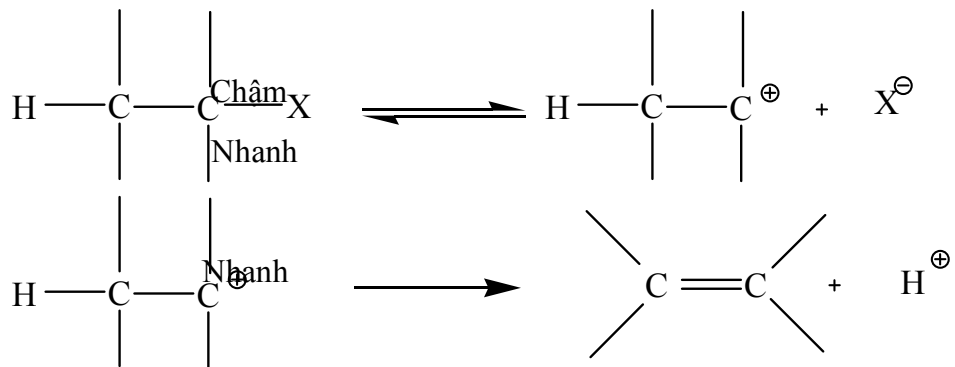
- Nhiệt độ cao
- Dung môi phân cực
- Phản ứng thường có xúc tác.

6.3.2.5. Viết cơ chế

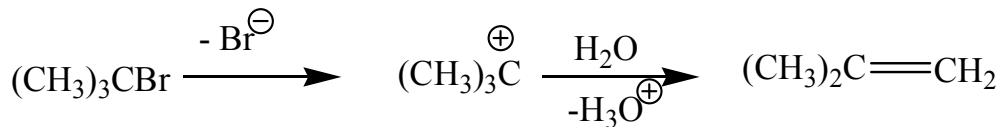
6.3.2.5.1. Cơ chế E1

a. Cơ chế

Tương tự S_N1, E1 là phản ứng hai giai đoạn, sản phẩm trung gian là R⁺. Nếu không ghi vai trò rất quan trọng của dung môi ta có sơ đồ:



Ví dụ:



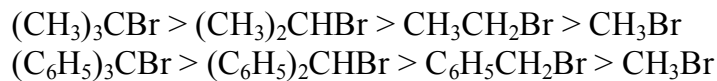
b. Nhận xét

- Cơ chế tách đơn phân tử E1 tương tự cơ chế S_N1 về giai đoạn chậm tạo ra cacbocation, nhưng ở giai đoạn sau thì khác về hướng của phản ứng. Trong phản ứng E1, cacbocation tách proton tạo ra sản phẩm chưa no. Phản ứng xảy ra theo hướng nhóm X bị tách ra cùng với nguyên tử β-hidro ở carbon bậc cao nhất và tạo ra nối đôi có nhiều nhóm thế nhất (qui tắc Zai-xep), nghĩa là tạo ra cacbocation bền.

- Cấu trúc cacbocation của chất phản ứng, tác nhân:

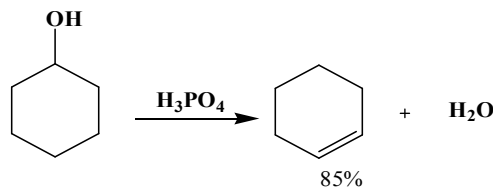
+ Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào độ bền của cacbocation. Cacbocation càng bền, tốc độ phản ứng càng cao.

Nhóm thế có hiệu ứng +I, +C ở vị trí α đối với trung tâm phản ứng làm ổn định cacbocation, làm tăng tốc độ phản ứng:

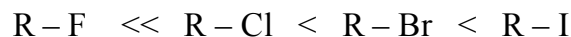


Như vậy phản ứng xảy ra dễ dàng với dẫn xuất bậc ba để hình thành cacbocation bậc ba.

+ Phản ứng tách E1 thường dùng cho các hợp chất ancol trong môi trường axit mạnh để tổng hợp anken qua cacbocation hơn là các dẫn xuất halogen hay sunfonat cho hỗn hợp sản phẩm phức tạp:



+ Tác nhân: không có tính bazơ hoặc bazơ rất yếu thuận lợi cho E1.
 - Ảnh hưởng của nhóm đi ra: Tốc độ phản ứng tách phụ thuộc vào độ bền liên kết C – X. Liên kết càng kém bền, phản ứng xảy ra càng dễ. Tốc độ phản ứng:

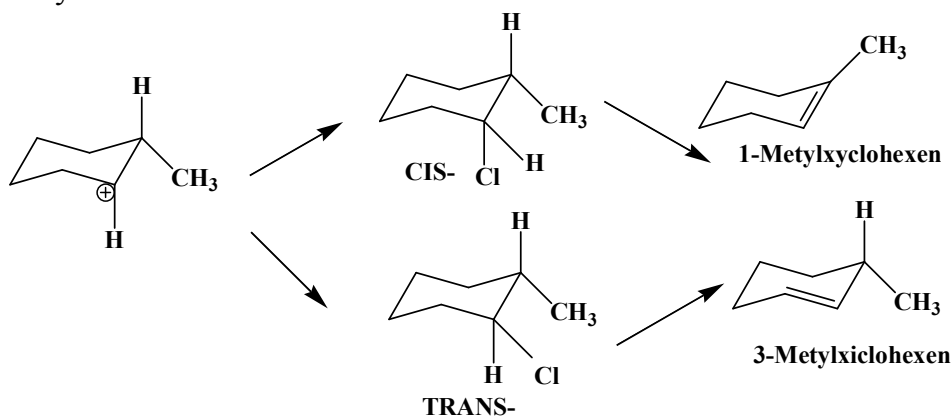


- Động học của phản ứng: Phản ứng E1 là phản ứng bậc 1 vì vận tốc của phản ứng chỉ phụ thuộc nồng độ của chất phản ứng chứ không phụ thuộc vào nồng độ tác nhân nucleophin.

- Ảnh hưởng lập thể

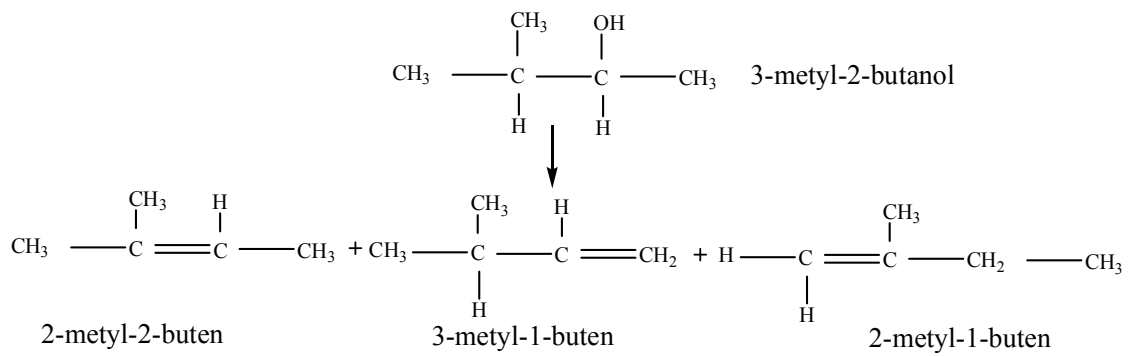
Về phương diện hoá học lập thể, các phản ứng E1 trong dung dịch không có tính đặc thù như phản ứng E2, vì cacbocation trung gian sinh ra có cấu trúc phẳng, do đó sự tách không phụ thuộc vào cấu hình của phân tử ban đầu. Tuy vậy nếu nhóm X chưa rời khỏi nguyên tử C mang điện dương một khoảng cách đủ xa mà đã xảy ra sự tách proton hoặc nếu trong phản ứng chỉ tạo ra những cặp ion trung gian, thì sự tách theo kiểu trans sẽ chiếm ưu thế hơn.

Ví dụ: Trong thực tế, ở những điều kiện của phản ứng E1, từ hai đồng phân cis và trans của 1-metyl-2-cloxylohexan đều tạo ra 1-metylxyclohexen là chính, cùng với 3-metylxylohexen, nhưng từ đồng phân cis (tách kiểu trans) tỷ lệ 1-metylxylohexen cao hơn:

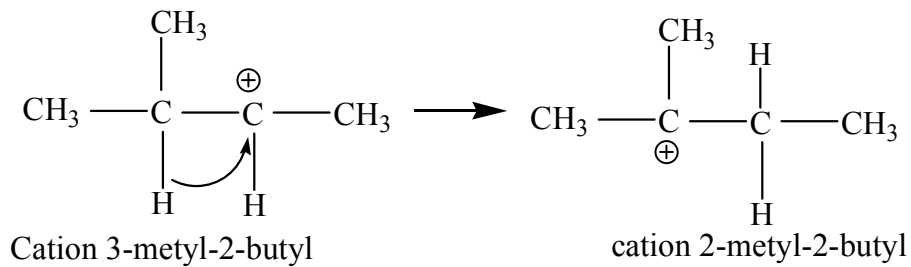


- Sự chuyển vị

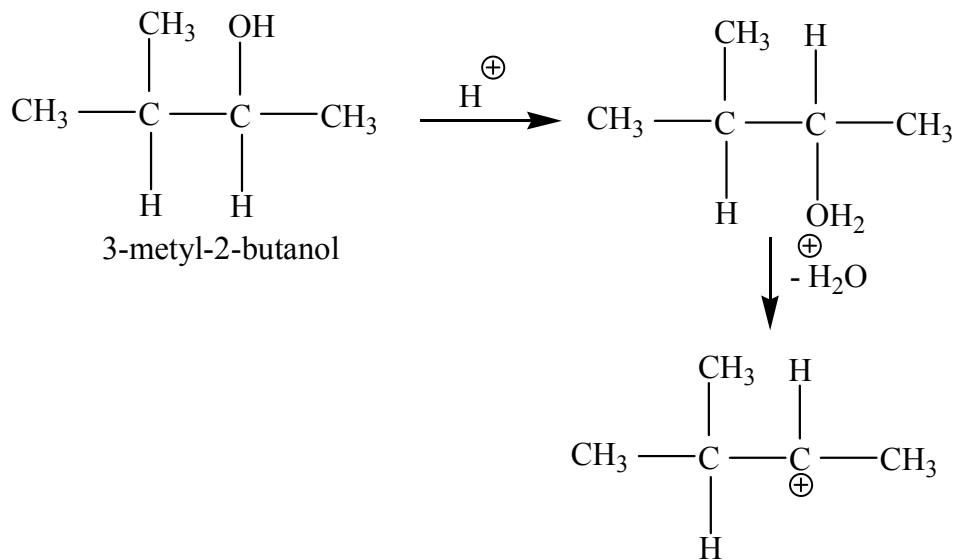
Phản ứng E1 còn có sự chuyển vị của cacbocation như ở S_N1, biểu hiện trong những phản ứng xúc tác axit. Chẳng hạn, phản ứng tách của 3 – metyl – 2 – butanol không phải cho 2 mà 3 sản phẩm:

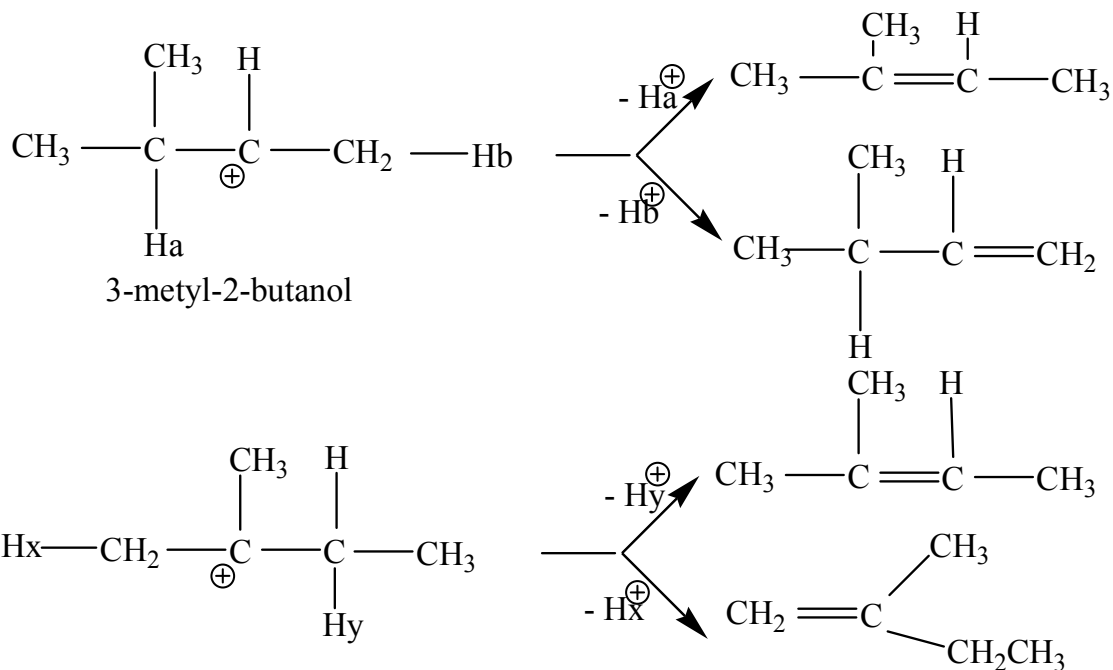


Bởi vì có quá trình chuyển vị hidrua từ cation bậc 2 tới bậc 3:



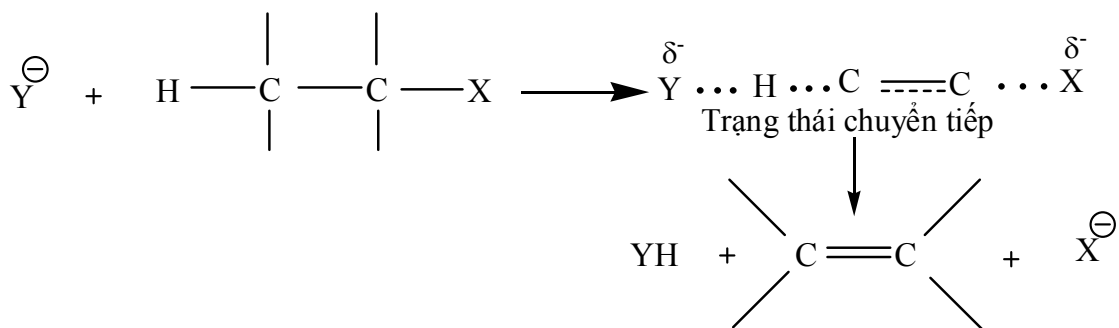
Theo cơ chế chung sau:





6.3.2.5.2. Cơ chế E2

a. Cơ chế

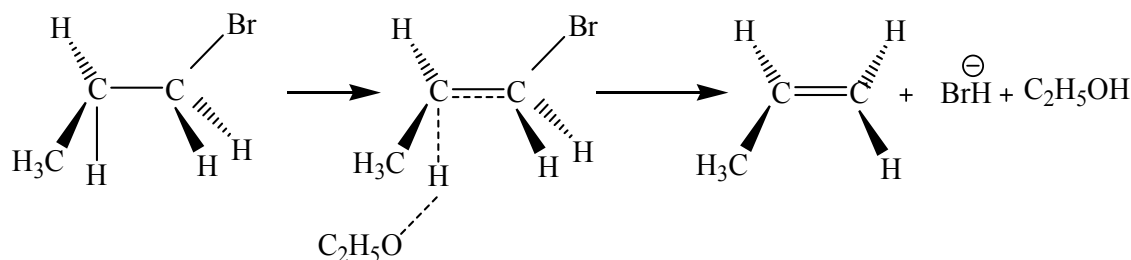


Ở đây:

- X có thể là F, Cl, Br, I, OSO₂R,....
- Y⁻ là một anion hay phân tử trung hoà với cặp electron chưa sử dụng (bazơ) như OH⁻, C₂H₅O⁻, C₆H₅O⁻, NR₃,...

Ví dụ:

Phản ứng tách HBr từ bromua nhờ tác dụng của etylat natri trong etanol:



b. Nhận xét

- Cơ chế phản ứng tách nucleophin lưỡng phân tử E2 có những nét tương tự cơ chế phản ứng S_N2 vì cũng là phản ứng một giai đoạn và đi qua phức hoạt động (trạng thái chuyển tiếp).

Khác với phản ứng S_N2, trong phản ứng E2, phức hoạt động sinh ra do tương tác giữa tác nhân Y⁻ và nguyên tử β - hydro trong phân tử chất phản ứng, phản ứng này tách proton cùng với Y⁻ và nhóm X, đồng thời tạo sản phẩm chưa no.

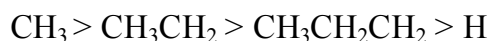
- Ảnh hưởng của chất ban đầu

+ Phản ứng E2 là đồng bộ, giai đoạn quyết định tốc độ xảy ra sự phân cắt liên kết C – H và C – Z đồng thời.

+ Trong phản ứng tách của các ankyhalogenua, tính cacbanion nhỏ, nên đưa thêm nhóm anky vào C_α hay C_β đều làm tăng tốc độ phản ứng.

+ Khả năng phản ứng của chất đầu cũng phụ thuộc vào bản chất của nhóm đi ra. Nhóm đi ra ở dạng anion càng ổn định thì tốc độ E2 tăng, nghĩa là những nhóm thế hút electron trong nhóm đi ra sẽ làm tăng tốc độ phản ứng.

+ Trong thực nghiệm vận tốc phản ứng E2 của các halogenua ankyl bậc 1 RCH₂CH₂Br phụ thuộc vào bản chất của nhóm thế R ở vị trí β theo thứ tự



+ Khi đưa một nhóm anky vào vị trí α hoặc β của halogenua ankyl bậc 2 hoặc bậc 3 ta cũng thấy vận tốc phản ứng E2 tăng lên.

- Ảnh hưởng của tác nhân nucleophin

Phản ứng E2 tỷ lệ với nồng độ của bazơ trong phương trình tốc độ, mặt khác E2 cũng rất nhạy với tính bazơ của tác nhân. Tính bazơ của tác nhân lớn, tốc độ phản ứng càng tăng. Và thấy rằng trong phản ứng E2 cần dùng bazơ mạnh hay dùng tác nhân KOH/C₂H₅OH.

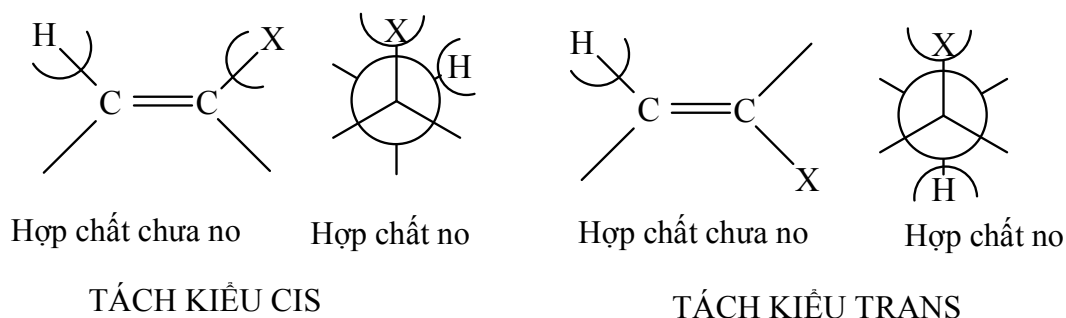
- Động học của phản ứng

Phản ứng E2 là phản ứng bậc 2 vì vận tốc phản ứng thường phụ thuộc cả hai thành phần tham gia phản ứng.

- Ảnh hưởng của dung môi: Dung môi càng phân cực thì làm giảm tốc độ phản ứng.

- Ảnh hưởng lập thể

+ Về mặt lý thuyết, nhóm X có thể bị tách ra cùng nguyên tử β -hydro ở cùng phía (tách kiểu cis hay là kiểu syn) hoặc khác phía với nó (tách kiểu trans hay là kiểu anti).



- Thực tế chứng tỏ phản ứng E2 xảy ra theo kiểu trans. Tính đặc thù lập thể này có nhiều nguyên nhân:

+ Một là, nếu so sánh năng lượng của các trạng thái chuyển tiếp thì trạng thái ứng với sự tách kiểu trans ổn định hơn trạng thái ứng với sự tách kiểu cis, vì không có sự đẩy nhau giữa các nhóm $C...H...Y^{\delta-}$ và $C...X^{\delta-}$

+ Hai là, sự tạo thành các obitan π sẽ thuận lợi hơn nếu phản ứng tách xảy ra theo kiểu trans.

Ta có thể phát biểu một qui luật chung như sau: Sự tách lưỡng phân tử E2 chỉ xảy ra dễ dàng khi nào một trung tâm tham gia phản ứng ($H - C - C - X$) nằm trong một mặt phẳng, nghĩa là các nhóm bị tách ở vị trí trans (hay anti) đối với nhau.

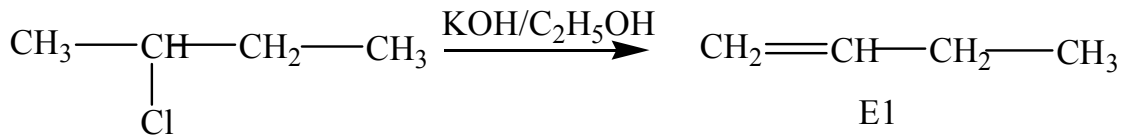
- Phản ứng E2 ở các hợp chất vòng cũng chạy theo kiểu trans.

- Tuy nhiên, quy luật tách kiểu trans chỉ áp dụng được cho các hình thể (cấu dạng) có những nhóm bị tách ở vị trí trans kiểu trực. Các hình thể trans (e,e) có những nhóm bị tách ở vị trí biên không tham gia phản ứng tách lưỡng phân tử, vì bốn trung tâm $H - C - C - X$ không nằm trong một mặt phẳng. Các đồng phân cis (a,e) hoặc (e,a) chỉ phản ứng rất chậm hoặc không phản ứng.

- Sự cạnh tranh E1 và E2

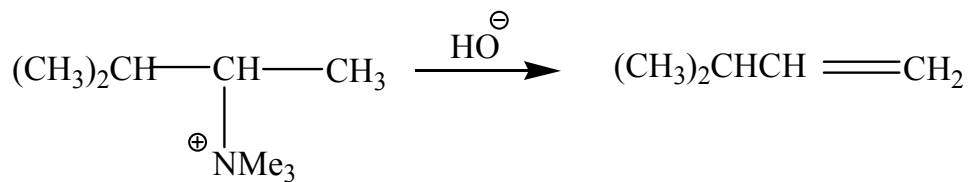
+ E1: Ưu tiên tách ở cacbon bậc cao nhất và tạo ra nối đôi có nhiều nhóm thế nhất. (Tách theo qui tắc Zaixep).

Ví dụ:



+ E2: Trong phản ứng E2, nếu X không mang điện dương và không có ảnh hưởng không gian (Cl, Br...) thì sẽ tách ra cùng với H ở C bậc cao nhất (Quy tắc Zaitsev), nếu X mang điện tích dương và kém hoạt động hoặc rất cồng kềnh ($^+\text{NR}_3$, $^+\text{SR}_2$...) thì sẽ tách ở carbon bậc thấp. (Tách theo quy tắc Hôpman). Như vậy, quy tắc Hôpman ngược với quy tắc Zaitsev và chủ yếu áp dụng cho phản ứng E2.

Ví dụ:



6.3.3. Phản ứng cộng(A)

6.3.3.1. Định nghĩa

Là phản ứng trong đó 2 phân tử (hoặc ion) kết hợp với nhau thành 1 phân tử (hoặc ion) mới.

6.3.3.2. Phân loại

6.3.3.2.1. Dựa vào đặc điểm của liên kết

- Phản ứng cộng cacbon-cacbon (C=C, C≡C)
- Phản ứng cộng cacbon-oxy (C=O)

6.3.3.2.2. Dựa vào hướng biến đổi thành phần chất phản ứng và phân chia tác nhân phản ứng, ta có các phản ứng

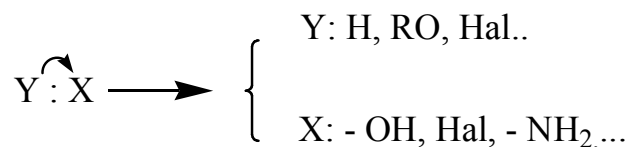
- Phản ứng cộng electrophin
- Phản ứng cộng nucleophin
- Phản ứng gốc

6.3.3.3. Phản ứng cộng electrophin

6.3.3.3.1. Nhận dạng phản ứng

- Chất phản ứng: Là những hợp chất chưa no có chứa liên kết bội, chủ yếu là anken và ankin.

- Tác nhân: Là những tiểu phân có orbital trống ở dạng cation hay phân tử trung hoà.

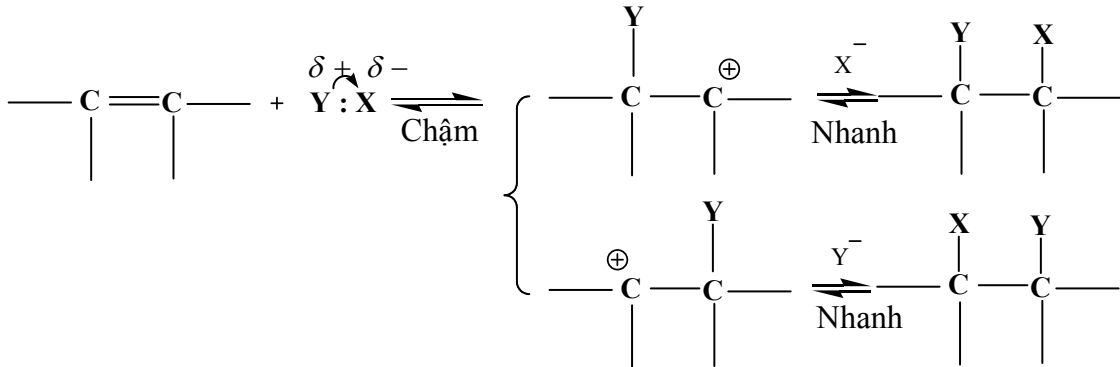


6.3.3.3.2. Điều kiện phản ứng

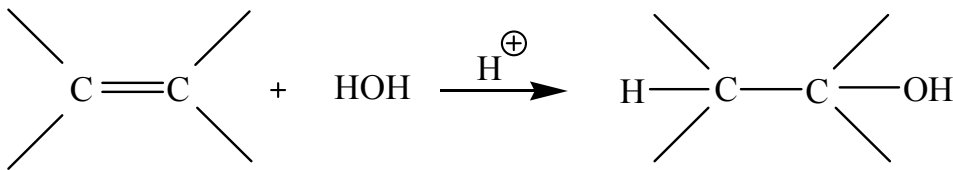
- Nhiệt độ không cao
- Dung môi phân cực
- Xúc tác: Axit Liwis

6.3.3.3.3. Viết cơ chế

a. Cơ chế



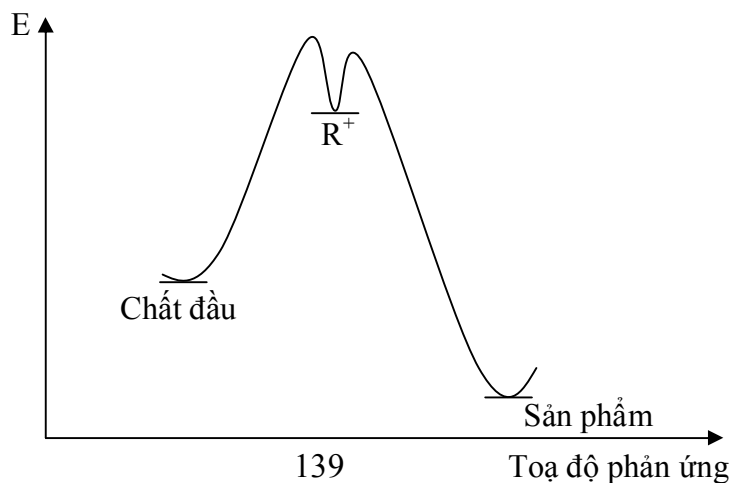
Ví dụ



b. Nhận xét

- Phản ứng cộng A_E gồm nhiều giai đoạn, quyết định tốc độ chung của phản ứng là giai đoạn cộng tiêu phân mang điện tích dương tạo thành sản phẩm trung gian R^+ . Trước khi tạo thành R^+ có thể tạo thành phức π giữa $C=C$ với XY . Cơ chế A_E vào nối ba nói chung tương tự cơ chế A_E vào nối đôi.

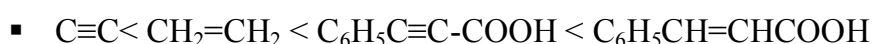
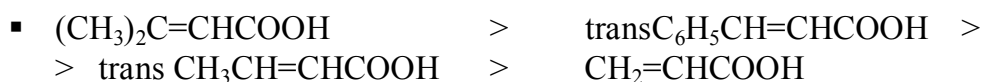
- Tốc độ: $v = k [C=C][X-Y]$ nên động học phản ứng: phản ứng bậc 2.
- Giảm đồ năng lượng như sau:



- Khả năng phản ứng của chất phản ứng
 + Chất phản ứng có mật độ điện tử của nối đôi (nối ba) lớn thì khả năng phản ứng càng cao.

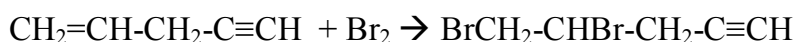
+ Tốc độ phản ứng quyết định ở giai đoạn tạo ra cacbocation, nếu R⁺ càng bền thì phản ứng xảy ra càng tốt. Như vậy nhóm thế đẩy e ở liên kết bội làm tăng khả năng phản ứng A_E, nhóm hút e làm giảm khả năng phản ứng.

Chú ý:



▪ Sự khác nhau về khả năng giữa liên kết $\text{C}\equiv\text{C}$ và liên kết $\text{C}=\text{C}$ lớn đến mức người ta có thể brom hoá chọn lọc chỉ riêng nối đôi của anken

Ví dụ:



Giải thích: Ankin khó tác dụng với tác nhân electrophin hơn anken là vì các e_π ở nối 3 được giữ chặt hơn bởi 2 nguyên tử cacbon lai tạo sp (C_{sp} có độ âm điện lớn hơn $\text{C}_{\text{sp}2}$) và liên kết $\text{C}\equiv\text{C}$ ngắn hơn liên kết $\text{C}=\text{C}$.

▪ Ankin dễ tác dụng với tác nhân nucleophin hơn.

- Ảnh hưởng của tác nhân

Tác nhân càng phân cực thì khả năng tham gia phản ứng càng tốt.

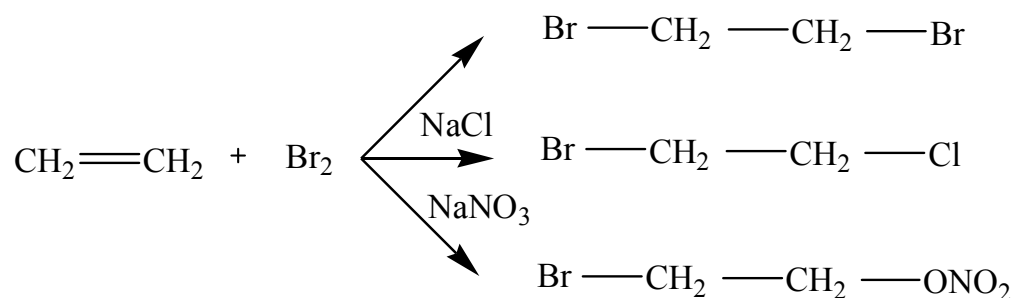
Ví dụ:

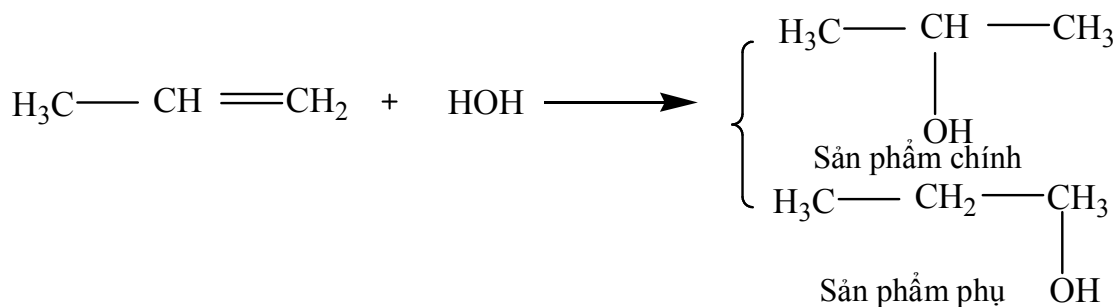


- Sản phẩm phản ứng A_E

+ Thực nghiệm cho thấy phản ứng A_E tạo ra hỗn hợp sản phẩm, phù hợp với cơ chế nhiều giai đoạn. Phản ứng A_E xảy ra theo hướng tạo cacbocation bền vững hơn (Quy tắc Maccôpnhicop).

Ví dụ:





- Trường hợp không tuân theo quy tắc Maccopnicop:

+ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{A}$: A là nhóm hút e mạnh ($\text{N}^+\text{R}_3, \text{CF}_3, \dots$)

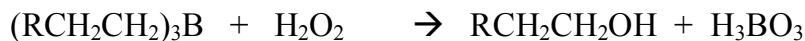
Ví dụ:



+ Hydrat hoá gián tiếp: (qui tắc Hopman) A_E (BF_3 electrophin)
(Hydrobo hoá):

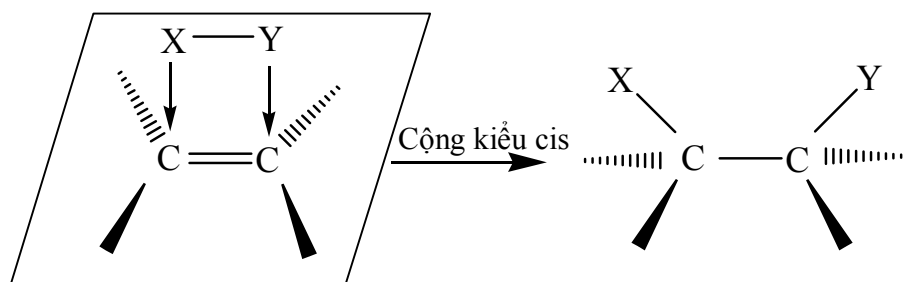


(Oxy hoá):

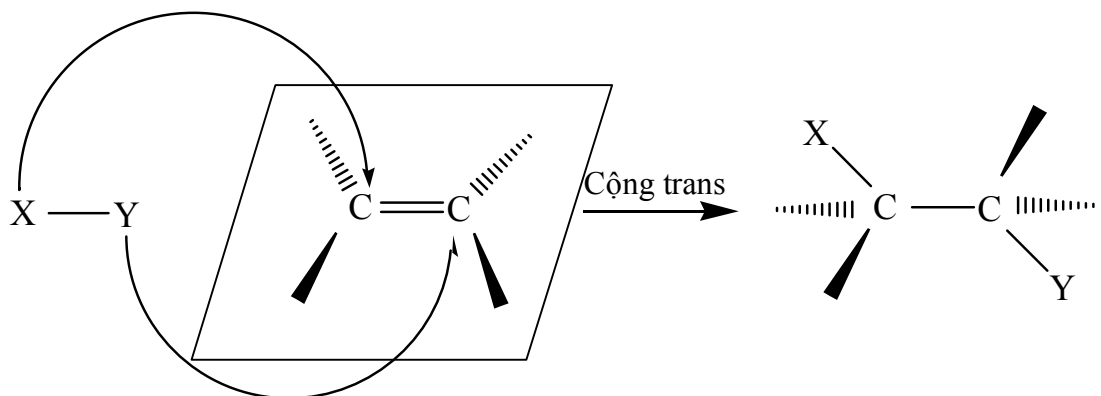


- Ảnh hưởng lập thể

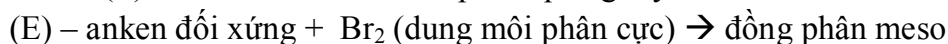
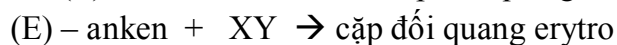
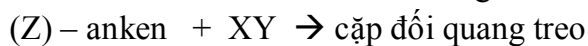
+ Các nguyên tử liên kết bội với nhau không thể quay tự do quanh trục nối giữa hai nguyên tử được. Nếu như sự cộng hợp xảy ra đồng thời thì phản ứng phải chạy theo kiểu cis (kiểu syn) nghĩa là X và Y cùng tấn công từ một phía nhất định của nối đôi:



Còn nếu như XY cộng không đồng thời thì phản ứng có thể chạy theo kiểu cis hay kiểu trans (kiểu anti):

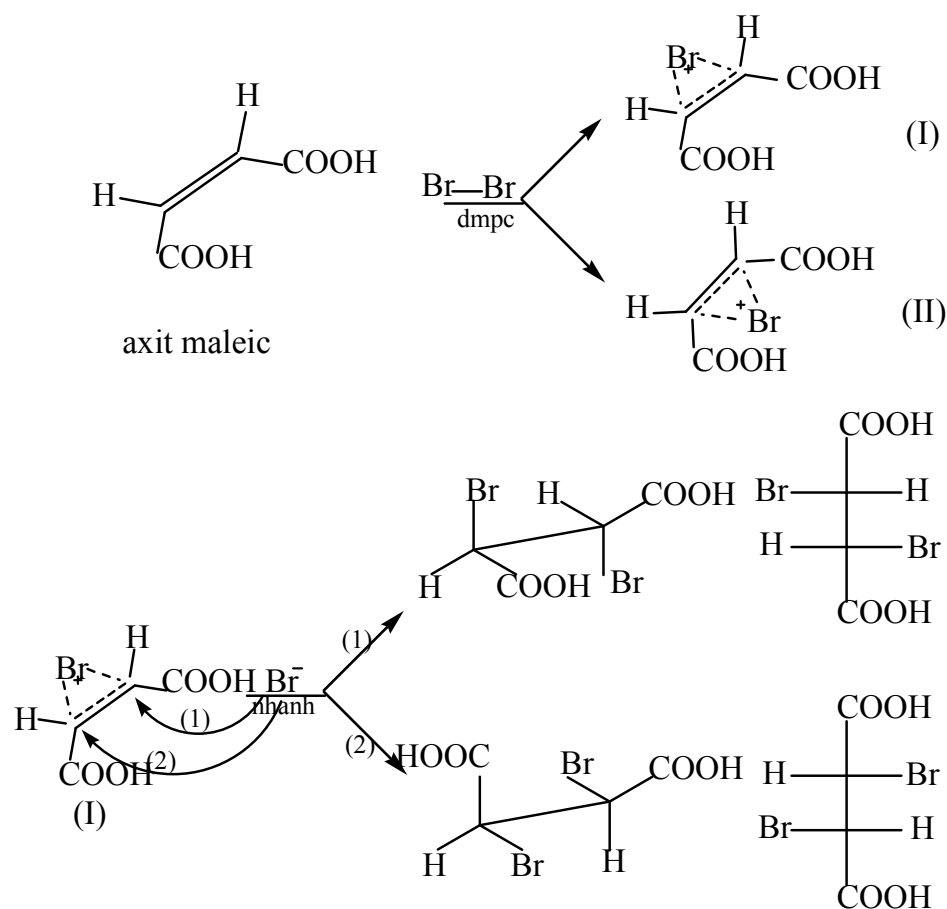


+ Có nhiều dữ kiện chứng tỏ sự cộng hợp vào nối đôi (A_E) chủ yếu xảy ra theo kiểu trans, nhất là khi tạo được cacbocation vòng:



Giải thích: do proton ở dạng phức π (hoặc ion protoni) đã làm án ngữ 1 phía của nối đôi làm cho anion còn lại chỉ có thể tấn công ở phía còn lại.

Ví dụ:

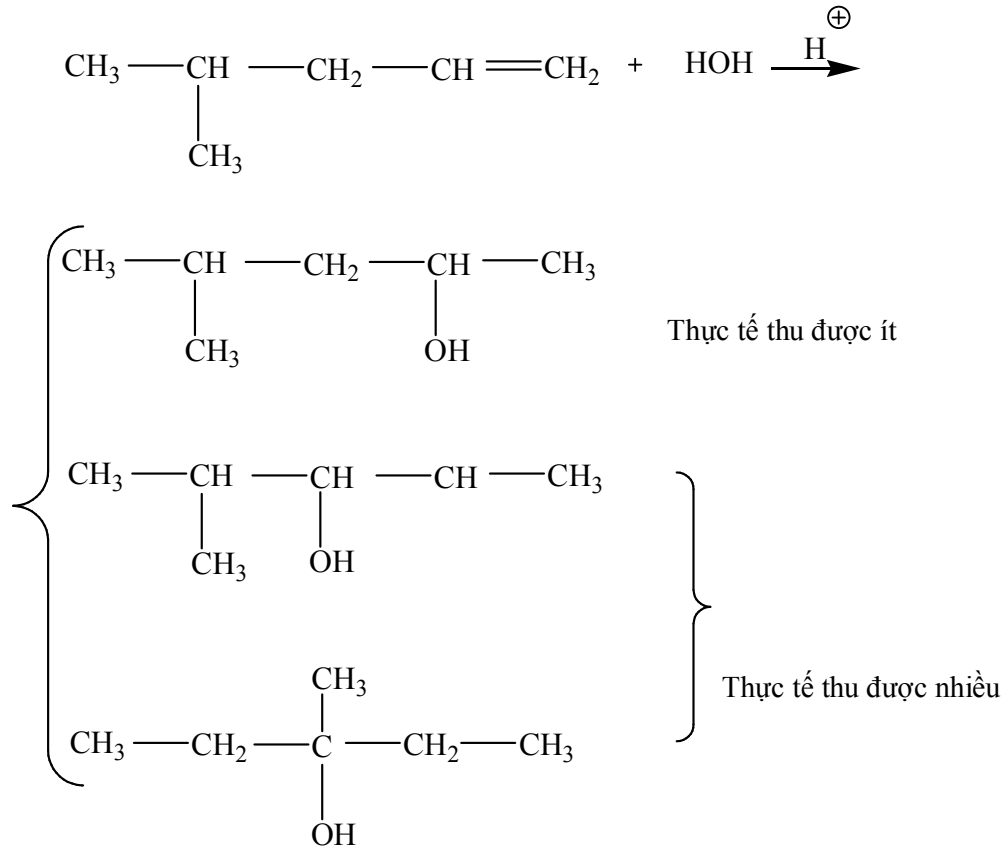


Sản phẩm là cặp đôi quang treo với lượng bằng nhau nên là hỗn hợp tiêu triền.

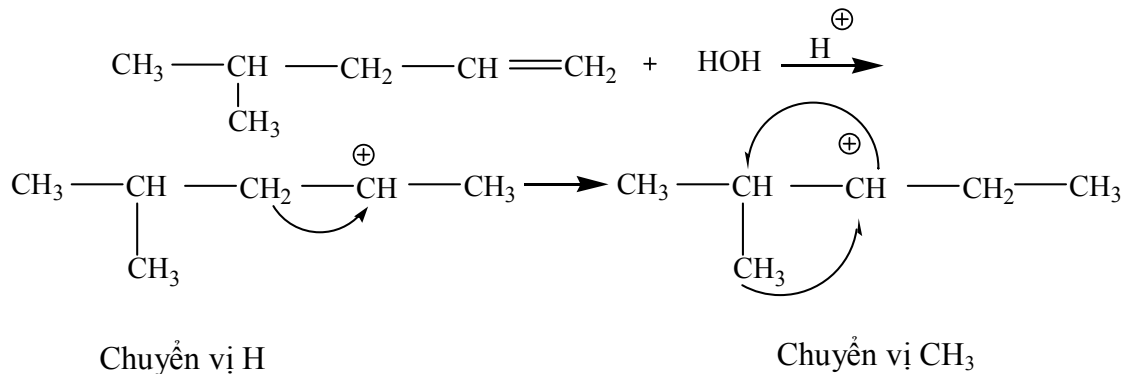
Tuy nhiên cũng có rất ít trường hợp xảy ra kiểu cis: hidrat hóa gián tiếp các anken bằng phản ứng hidrobo hóa, sau đó oxi hóa sản phẩm triankylbo với tác nhân H_2O_2 có NaOH làm xúc tác.

- Sự chuyển vị

Ví dụ:



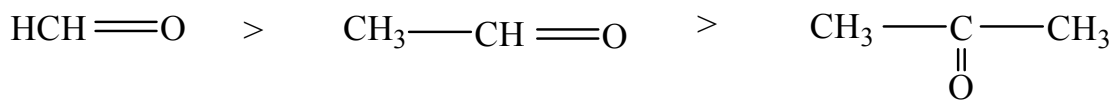
Do có sự chuyển vị:



- Ảnh hưởng chất phản ứng:
 + Những hiệu ứng làm tăng độ phân cực của chất phản ứng làm tăng khả năng phản ứng và ngược lại.

+ Khả năng phản ứng của nhóm C=X sẽ càng cao nếu δ^+ ở carbon càng lớn và điện tích âm ở trạng thái chuyển tiếp càng được giải tỏa. Như vậy, nhóm thế hút e (CCl_3 , CF_3 ,...) làm tăng khả năng phản ứng, trái lại nhóm đẩy e (Me, Et,..) làm giảm khả năng phản ứng.

Ví dụ:



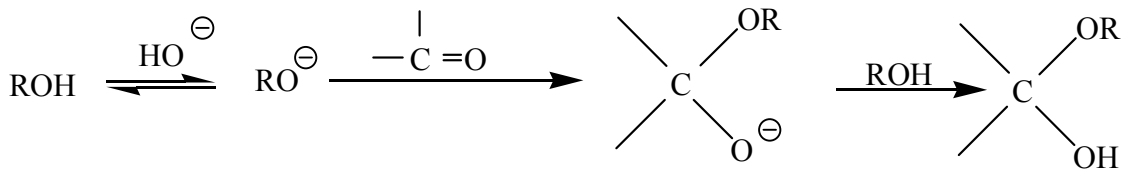
- Ảnh hưởng của tác nhân

Tác nhân càng phân cực thì khả năng tham gia phản ứng càng tốt.

- Ảnh hưởng của xúc tác

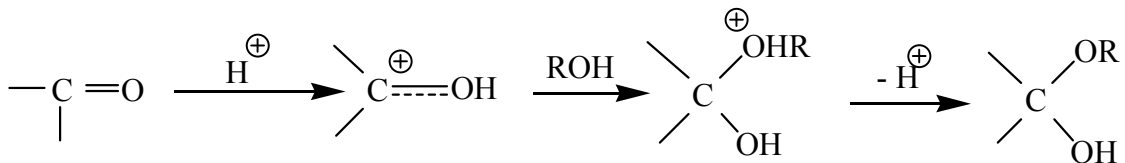
+ Xúc tác bằng bazơ: Bazơ làm giảm khả năng tham gia phản ứng của chất phản ứng nhưng làm tăng khả năng phản ứng của tác nhân.

Ví dụ:

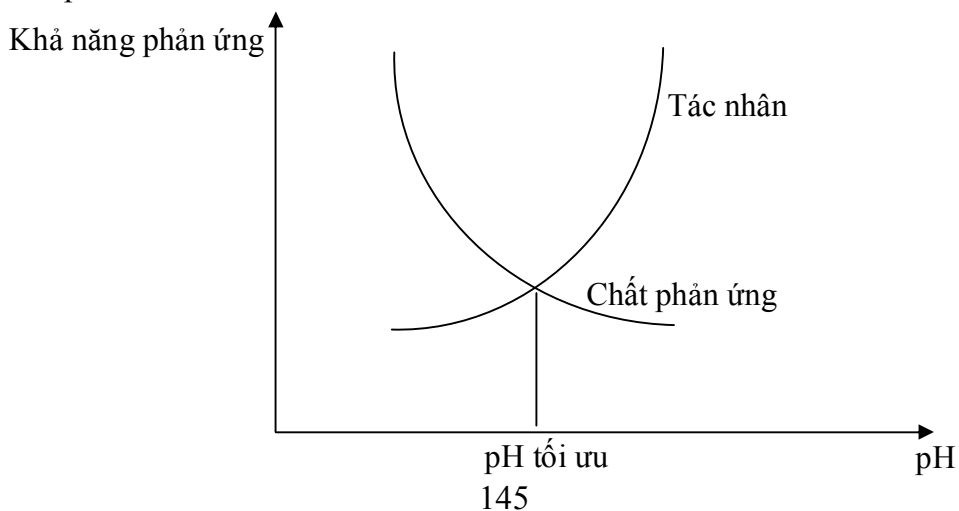


+ Xúc tác bằng axit: Axit làm giảm khả năng phản ứng của tác nhân nhưng làm tăng khả năng phản ứng của chất phản ứng.

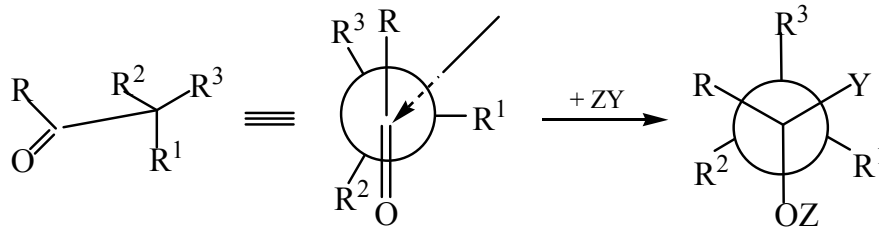
Ví dụ:



+ pH tối ưu

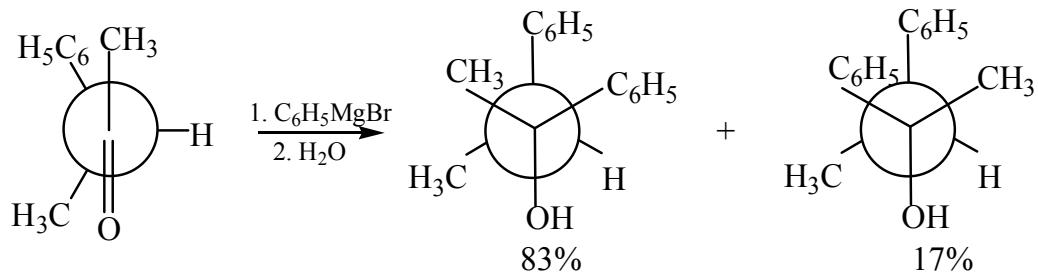


- Ảnh hưởng lập thể
 + Bình thường phản ứng cộng XY vào $R_1R_2C=O$ không có tính đặc thù lập thể vì sẽ tạo ra biến thể racemic $R_1R_2C(OX)Y$. Tuy nhiên nếu nhóm $C=O$ nối với C^* thì sẽ ưu tiên tạo ra một đồng phân quang học không đối quang nào đó, theo quy tắc Cram: YX cộng vào nhóm $C=O$ từ phía ít bị cản trở không gian và ứng với trạng thái chuyển tiếp ổn định hơn. Ý lệ hai sản phẩm đồng phân phụ thuộc kích thước các nhóm thế trong hợp chất carbonyl và tác nhân.



Kích thước: $R^1 < R^2 < R^3$

Ví dụ:



- Động học

Phản ứng A_N lưỡng phân tử, hai giai đoạn. giai đoạn tạo anion là giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng.

6.3.3.5. Phản ứng cộng gốc - A_R

6.3.3.5.1. Nhận dạng phản ứng

- Chất phản ứng: Hợp chất có liên kết bội $C=C$
- Tác nhân: XY: $Cl_2, HBr, HSCH_3, \dots$

6.3.3.5.2. Điều kiện phản ứng

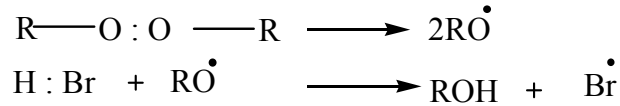
- Nhiệt độ cao, ánh sáng
- Dung môi không phân cực
- Xúc tác bằng tác nhân tạo gốc tự do như oxi, peôxít
- Thực hiện phản ứng ở tương khí.

6.3.3.5.3. Viết cơ chế

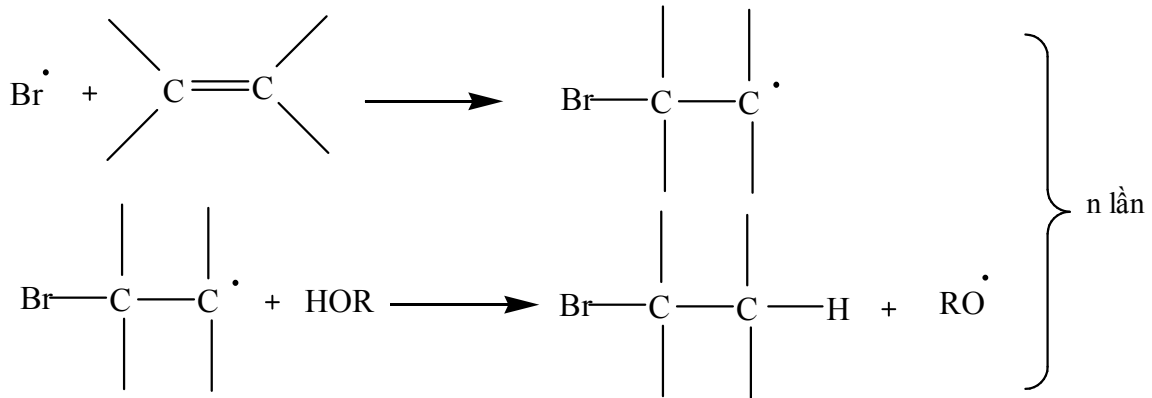
a. Cơ chế

Ba giai đoạn

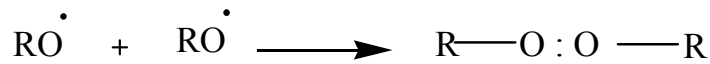
- Giai đoạn 1: Khởi mào: Tạo gốc tự do hoạt động



- Giai đoạn 2: Phát triển mạch



- Giai đoạn 3: Tắt mạch



b. Nhận xét

- Cơ chế cộng A_R (Cộng hôngman) trái với quy tắc cộng Maccôpnhicôp. Nên sản phẩm phản ứng A_R khác với sản phẩm phản ứng A_E , tuy cả hai phản ứng đều diễn ra theo hướng tạo sản phẩm trung gian tương đối bền. Cơ chế gốc là cơ chế dây chuyền.

- Ảnh hưởng của chất phản ứng

+ Phản ứng A_R diễn ra theo hướng tạo thành gốc tự do trung gian tương đối bền.

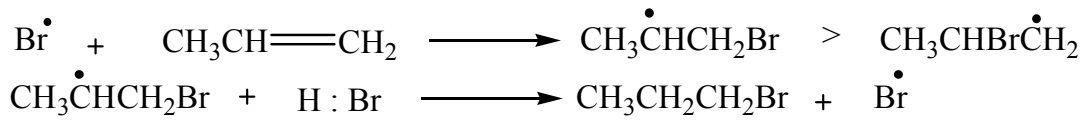
+ Gốc tự do $Y\cdot$ tấn công vào vị trí nào thuận lợi về mật độ e^- .

+ Nếu $Y\cdot$ có tính e^- như $\text{Cl}\cdot$, $\text{Br}\cdot$, $\text{CF}_3\cdot$,...ta xếp khả năng phản ứng của anken theo thứ tự giảm với $\text{CF}_3\cdot$ như sau:



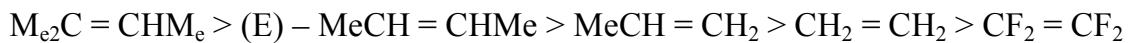
+ Nếu $Y\cdot$ có tính nucleophilin thì trật tự về khả năng phản ứng sẽ ngược lại. Ví dụ khi $X\cdot$ là $\text{CH}_3\cdot$ thì chiều của (1) ngược lại.

Ví dụ:



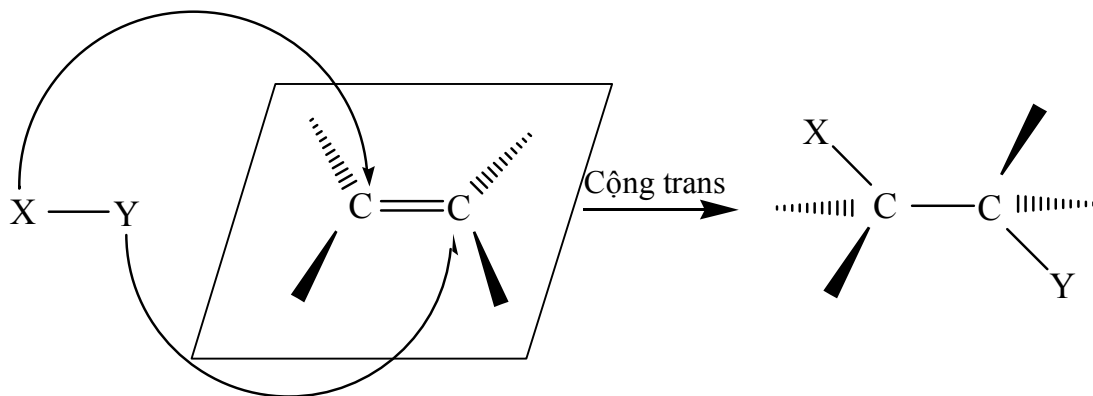
- Ảnh hưởng của tác nhân: Tác nhân (gốc tự do X) tấn công vào vị trí nào thuận lợi về mật độ e⁻.

+ Nếu X có tính e⁻ như Cl[•], Br[•], CF₃[•],...ta xếp khả năng phản ứng của anken theo thứ tự giảm với CF₃[•] như sau:



+ Nếu X có tính nucleophilin (ví dụ CH₃) thì trật tự về khả năng phản ứng của dãy trên sẽ ngược lại.

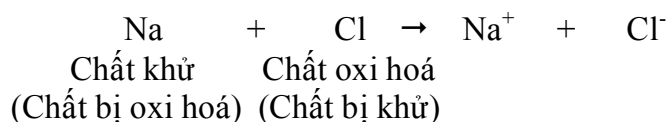
- Lập thể của phản ứng: Ưu tiên cộng theo kiểu trans:



6.4. Phản ứng oxi hóa khử

6.4.1. Khái niệm chung

Trong phản ứng vô cơ, chẳng hạn:



Quá trình nhận electron là quá trình oxi hoá, quá trình cho electron là quá trình khử.

Trong đa số trường hợp, phản ứng oxi hoá - khử là phản ứng cân bằng giữa dạng oxi hoá và khử. Hai dạng này tổ hợp trong một phương trình chung gọi là phản ứng oxi hoá khử. Quan niệm trên không được dùng rộng rãi trong hoá hữu cơ vì:

- Liên kết trong hợp chất hữu cơ là liên kết cộng hoá trị, ít có khả năng chuyển thành ion.

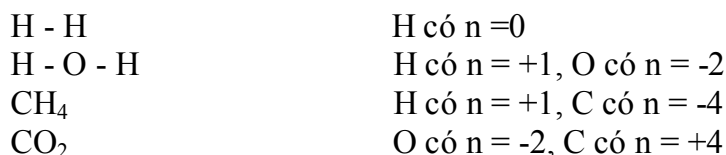
- Khó đo được sự chuyển dịch electron và cũng khó giải thích các giá trị đo được trong phản ứng oxi hoá - khử.

- Phản ứng oxi hoá - khử trong hoá học hữu cơ liên quan chặt chẽ với cơ chế của phản ứng, nghĩa là liên quan tới các trạng thái chuyển tiếp hoặc các hợp chất trung gian.

Tuy nhiên, trong một số hệ oxi - hoá khử của hữu cơ, chẳng hạn như hệ quinon, hidroquinon, bằng phương pháp cực phổ có thể đo và xác định được các giá trị của quá trình chuyển dịch thuận nghịch đó. Trong hoá hữu cơ, người ta dùng các khái niệm khác là số oxi hoá và bậc oxi hoá.

- Số oxi hoá: Số oxi hoá thường ký hiệu là n , là số điện tích quy ước khi giả thiết rằng, phân tử hữu cơ gồm những ion đơn giản kết hợp với nhau hay là điện tích xuất hiện ở nguyên tử khi có sự dịch chuyển electron liên kết về phía nguyên tử có độ âm điện cao hơn.

Ví dụ:

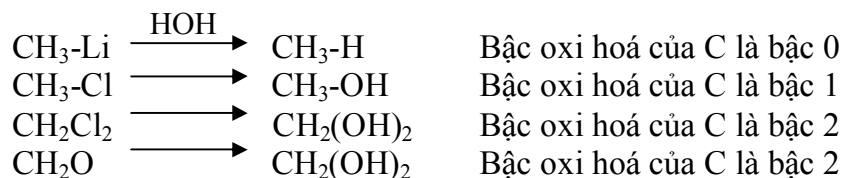


Như vậy, cacbon có thể có số oxi hoá từ -4 đến +4

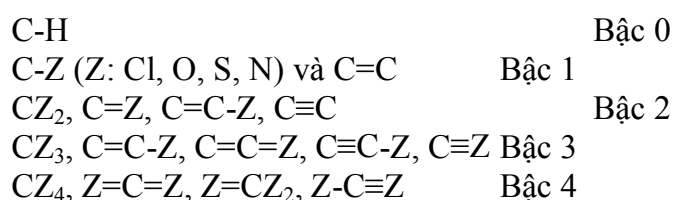
-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
CH ₄	RCH ₃	CH ₃ OH	RCH ₂ OH	HCHO	RCHO	HCOOH	RCOOH	CO ₂

- Bậc oxi hoá

+ **Bậc oxi hoá của C** là số liên kết của C đính với oxi khi thuỷ phân hay là số nhóm hydroxyl liên kết với C khi thuỷ phân hoàn toàn:



+ **Bậc oxi hoá của nguyên tử C** tương ứng với số liên kết của C với các nguyên tử khác có độ âm điện lớn hơn H:



- Phản ứng oxi hoá là quá trình làm tăng số oxi hoá của chất phản ứng và làm giảm số oxi hoá của tác nhân phản ứng. Phản ứng khử là quá trình ngược lại.

6.4.2. Phản ứng oxi hóa

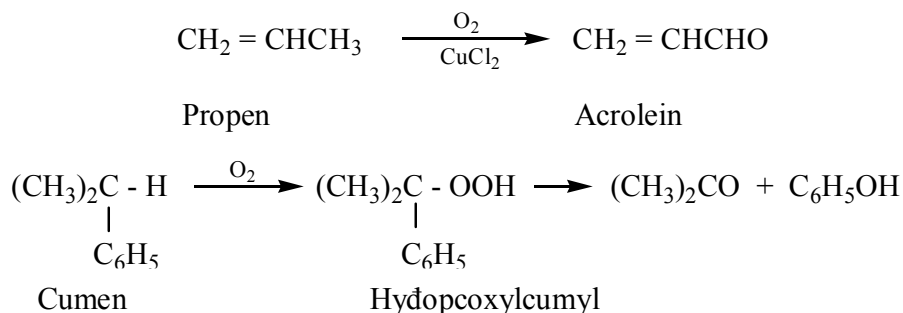
6.4.2.1. Khái niệm: Quá trình oxy hoá là quá trình làm tăng số oxy hoá ở chất phản ứng và làm giảm số oxy hoá ở tác nhân phản ứng.

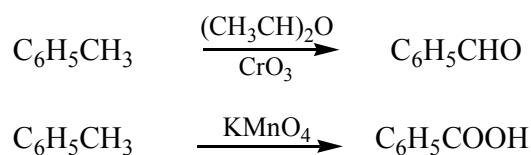
6.4.2.2. Tác nhân: O[·] (H₂O₂, KMnO₄, KClO₃...), O₂ (không khí, bình chứa khí O₂), O₃ (bình chứa), HIO₄

6.4.2.3. Một số phản ứng và cơ chế

- Oxy hoá liên kết σ của Hydrocacbon

Ta biết rằng năng lượng phân ly các liên kết σ trong phân tử alkan thường không khác nhau nhiều, cho nên ít có phương pháp oxy hoá làm đứt một cách chọn lựa hoặc liên kết C – C hoặc liên kết C – H mà không đụng đến phân tử nói chung. Tuy vậy, năng lượng phân ly của các liên kết C – H bậc ba hay các vị trí alyl và benzyl yếu hơn các liên kết σ khác một cách rõ rệt, do đó ta có thể chỉ oxy hoá các liên kết đó mà phần còn lại của phân tử vẫn được nguyên vẹn. Thí dụ:





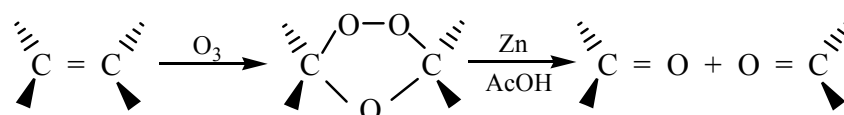
Phản ứng oxy hoá các arylalkan bằng Cr(VI) đã được nghiên cứu tương đối nhiều. Toluene bị oxy hoá thành axit benzoic, diphenylmetan tạo ra benzophenon còn triphenylmetan tạo ra triphenylcacbinol. Tốc độ oxy hoá phụ thuộc nhiều cấu tạo của hydrocarbon. Trong trường hợp oxy hoá, nhóm p – metyl làm tăng tốc độ, còn nhóm p – nitro làm giảm tốc độ, hiệu ứng nó được tổ hợp tuyến tính với σ^+ , $\rho = -1,4$. Nếu hai nguyên tử hydro tham gia phản ứng được thay bằng đơteri, tốc độ phản ứng sẽ giảm 6,4 lần, điều đó chứng tỏ rằng tốc độ phản ứng xảy ra sự phân cách liên kết C – H. Tuy vậy cơ chế của giai đoạn này nói riêng cũng như toàn bộ phản ứng nói chung còn chưa rõ ràng.

Phản ứng oxy hoá nhóm alkyl ở nhân thơm bằng pemanganat kali cũng thường tạo ra axit. Các dẫn xuất thế ở nhân của toluene bị oxy hoá tạo thành axit benzôic tương ứng. So với Cr^{IV} thì Mn^{VII} thường oxy hoá mạnh hơn.

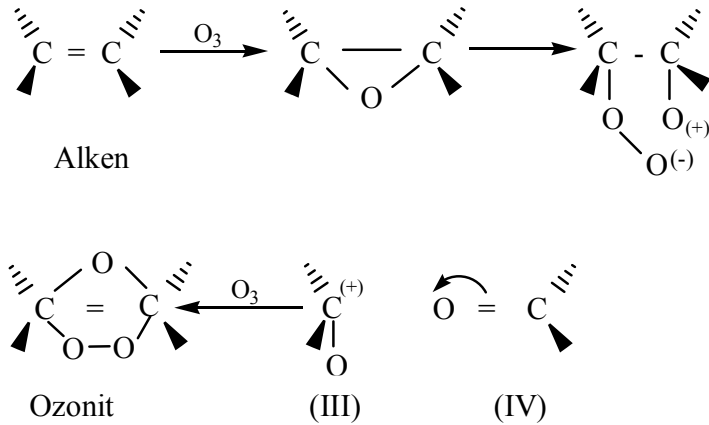
Chẳng hạn 2-5 đibrom-p-xylene bị oxy hoá cả hai nhóm metyl bởi pemanganat Kali, nhưng chỉ oxy hoá một nhóm metyl bởi axit crômíc.

Bất kể chất oxy hoá là Cr^{VI} hay Mn^{VII}, phản ứng oxy hoá nhóm alkyl với vòng benzen thường xảy ra ở vị trí α (tạo ra các axit benzôic tương ứng). Tuy vậy, cần lưu ý rằng nhóm alkyl bậc 3 thí dụ t- butyl rất khó bị oxy hoá vì không còn nguyên tử α – hydro.

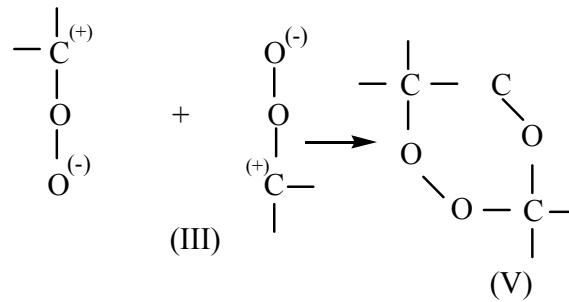
- Oxy hoá liên kết π của hydrocarbon
- + Ôzôn phân



Hợp chất có nối đôi C = C tác dụng với ozon sinh ra ozonit. Có thể phân lập được ozonit, nhưng người ta thường đem phân huỷ nó bằng cách khử thành hai phân tử hợp chất cacbonyl. Cũng có thể khử ozonit thành hai phân tử alcol (tác dụng của LiAlH₄) hoặc oxy hoá thành xêton và cacboxylic (tác dụng của H₂O₂). Cơ chế của giai đoạn tạo thành ozonit có thể như sau:

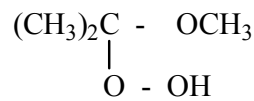


Nếu quả thực có tạo ra sản phẩm trung gian III và IV như đã nêu ở sơ đồ trên thì III có thể Dime hoá

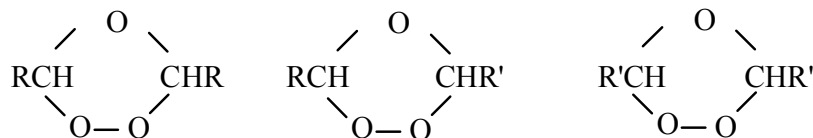


hoặc chuyển hoá thành hydroperoxyt.

Trong một số trường hợp, thí dụ ozon hoá $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, người ta đã tách được sản phẩm V, và nếu được ozon hoá trong metanol có thể phân lập được hydroperoxyt:



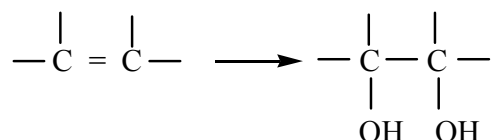
Một dẫn chứng nữa về cơ chế ozon hoá ở trên là sự tạo thành các sản phẩm chéo: theo cơ chế đó nếu xuất phát từ một alken không đối xứng $\text{RCH}=\text{CHR}'$ ta phải được 3 ozonit khác nhau:



Trong thực tế, khi ozon hoá những hợp chất như pent-2-en, hex-2-en, oleat methyl... người ta đã phân lập được cả ba loại ozonit trên ở các dạng đồng phân cis-trans tương ứng.

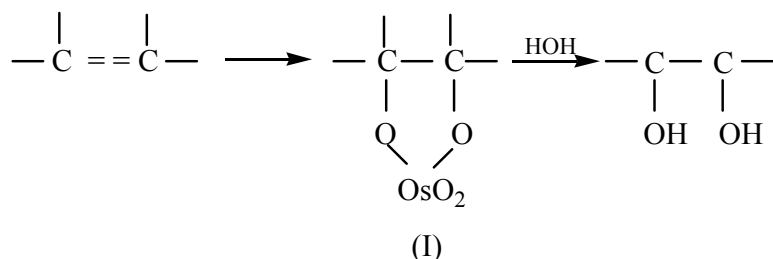
Các hợp chất có nối ba $C \equiv C$ và hợp chất thơm bị ôzôn hoá khó hơn alken.

+ Đihydroxy hoá:



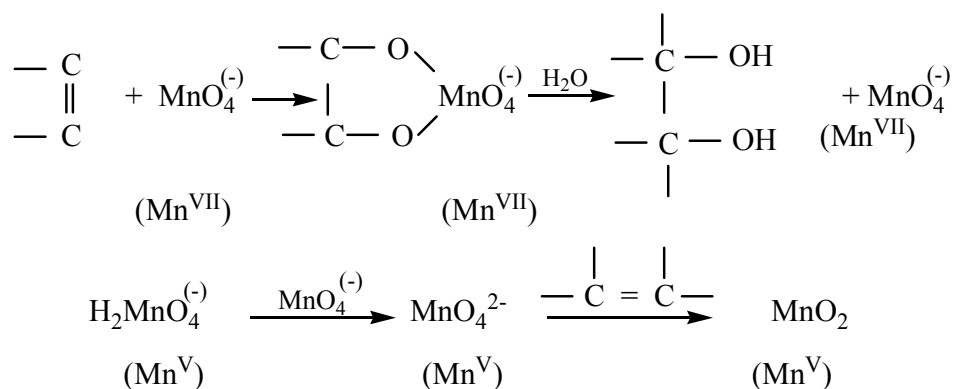
Muốn cộng hai nhóm OH vào nối đôi (đihydroxy hoá) có thể dùng OsO_4 hoặc $Kmno_4$ trong môi trường kiềm. Đó là những phản ứng cộng theo kiểu cis.

Khi dùng chất oxy hoá là OsO_4 cơ chế phản ứng như sau:

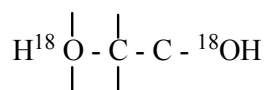


Người ta đã phân lập được este vòng trung gian I.

Khi dùng $KMnO_4$ trong môi trường kiềm, ta có cơ chế:



Hiện nay, tuy chưa phân lập được este vòng Mn^V nhưng đã có chứng cứ khác về cơ chế trên, cụ thể là khi dùng $Mn^{18}O^{(-)}_4$ người ta thu được:

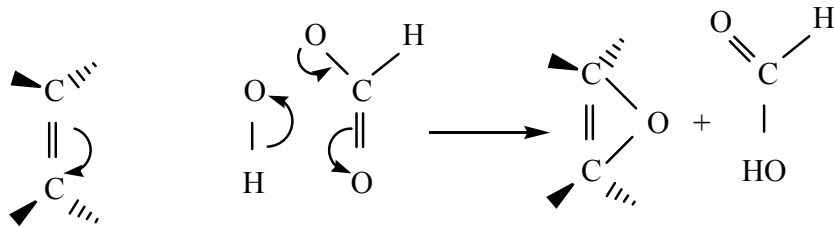


Ngoài ra, để chứng minh rằng phản ứng chạy theo kiểu cis, người ta dihydroxy hoá axit d,l-tartaric, đúng như dự đoán theo cơ chế trên.

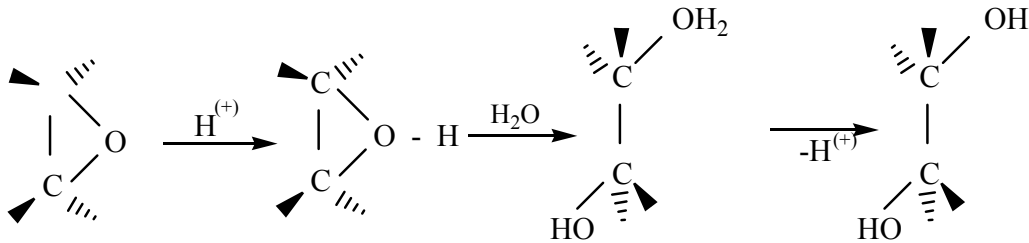
Muốn trans-dihydroxy hoá nối đôi C=C người ta dùng H₂O₂ và axit fomic. Trong trường hợp này, axit peroxifomic sinh ra từ H₂O₂ và axit fomic epoxy hoá nối đôi theo kiểu cộng cis, sau đó epôxít sinh ra sẽ bị thủy phân theo cơ chế S_N2 với sự quay cấu hình, kết quả xét toàn bộ thì phản ứng chạy theo kiểu trans:



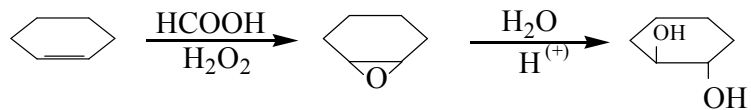
Epoxy hoá:



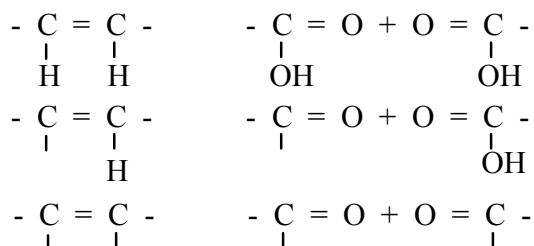
Thủy phân:



Do đặc tính cộng trans của phản ứng, khi cho H₂O₂ và HCOOH tác dụng với cyclohexen ta được trans-1,2-cyclohexandiol



+ Oxy hoá cắt mạch:



Nối đôi C=C có thể bị oxy hoá cắt mạch theo các sơ đồ trên nhờ tác dụng của nhiều chất oxy hoá khác nhau, phổ biến là các chất oxy hoá pemanganat và bicromat trong môi trường axit.

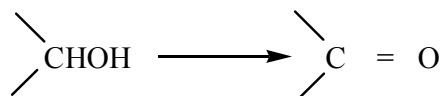
Cơ chế phản ứng còn chưa được rõ ràng, cũng có thể trong phản ứng đã sinh ra những sản phẩm trung gian là glycol hoặc este của nó.

Nối ba C≡C thường khó bị oxy hoá hơn nối đôi. Axêtylen bị oxy hoá bằng pemanganat kali tạo thành một hỗn hợp sản phẩm trong đó có axit oxalic.

Vòng thơm cũng có thể bị oxy hoá đứt mạch bởi các chất oxy hoá mạnh. Khi oxy hoá benzen và naphtalen bằng V₂O₅ ta được lần lượt anhydrit maleic và anhydrit phtalic.

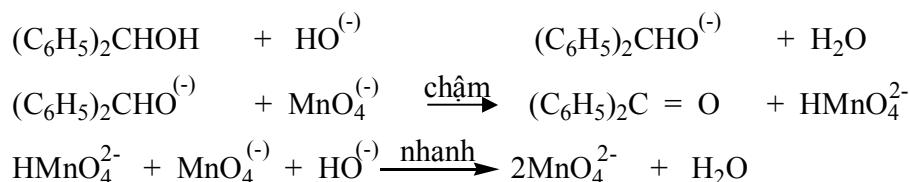
- Oxy hoá alcol

+ Oxy hoá mônôalcol thành hợp chất cacbonyl



Sự oxy hoá các alcol bậc một và bậc hai bằng pemanganat kali xảy ra rất chậm trong dung dịch trung tính, nhưng thường lại rất nhanh trong dung dịch bazơ và axit mạnh.

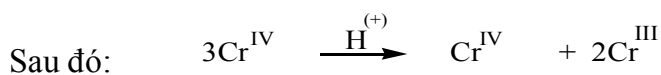
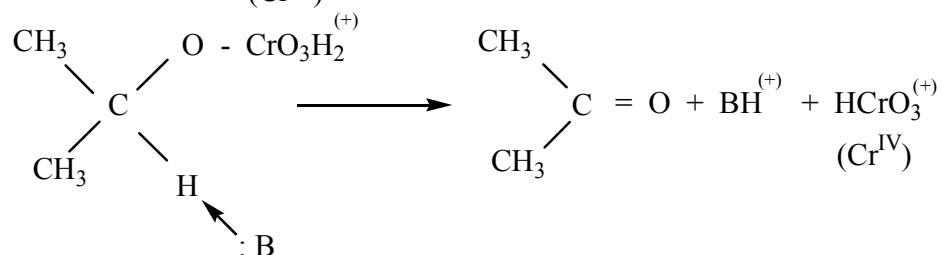
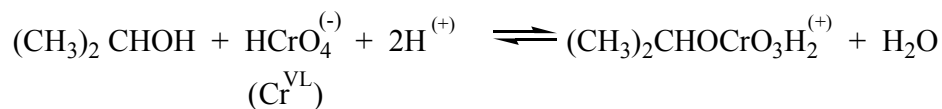
Khảo sát phản ứng oxy hoá (C₆H₅)₂CHOH trong dung dịch trung tính và bazơ, người ta thấy: V = k [alcol][MnO₄⁻][OH⁻] hiệu ứng đồng vị ở 25⁰C khi oxy hoá (C₆H₅)₂CDOH có giá trị bằng 6,6; benzophenon sinh ra không chứa oxy từ pemanganat kali. Từ các dữ kiện đó người ta đề nghị cơ chế phản ứng như sau:



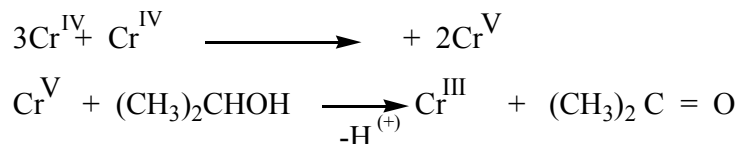
Khảo sát phản ứng oxy hoá alcol isopropylic bằng axit cromic người ta thấy tốc độ phản ứng trong dung dịch axit axetic lớn hơn trong dung dịch axit vô cơ với cùng giá trị về H₀; khi thay thế nguyên tử α-hydro bằng đơteri ở 25⁰C tốc độ giảm 6,6 lần, trong khi đó thay thế các nguyên tử β - hydro bằng đơteri hầu như không làm thay đổi tốc độ phản ứng:

$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	$(\text{CD}_3)_2\text{CHOH}$
Tốc độ: 1,0	0,16	1,0

Từ các dữ kiện người ta đề nghị cơ chế phản ứng như sau:

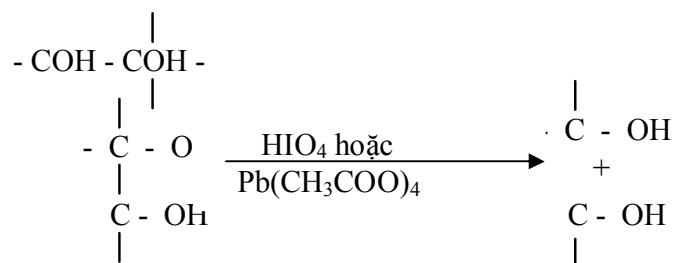


Hoặc:

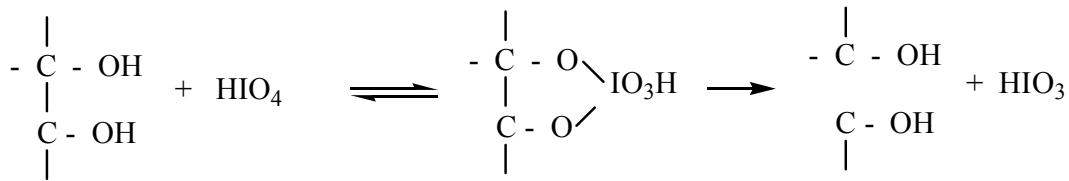


+ Oxy hoá cắt mạch 1,2 – diol

Các 1,2 – diol có đặc tính khác và monoalcol ở chỗ chúng bị oxy hoá bởi axit peiodic và tetraxetat chì làm đứt liên kết



Khi oxy hoá bằng HIO_4 phản ứng đi qua một este vòng trung gian:

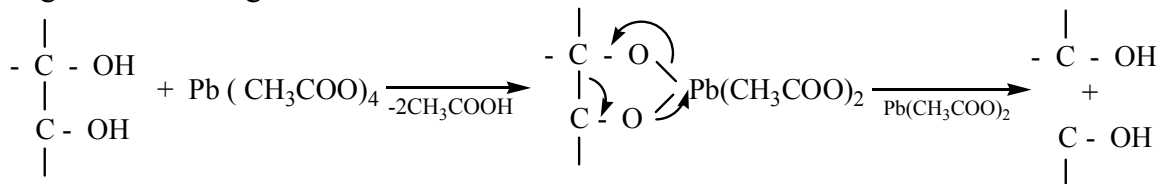


Những thí nghiệm dùng ^{18}O đã cho thấy rằng nguyên tử oxy cacbonyl ở sản phẩm cũng chính là nguyên tử oxy-glycol.

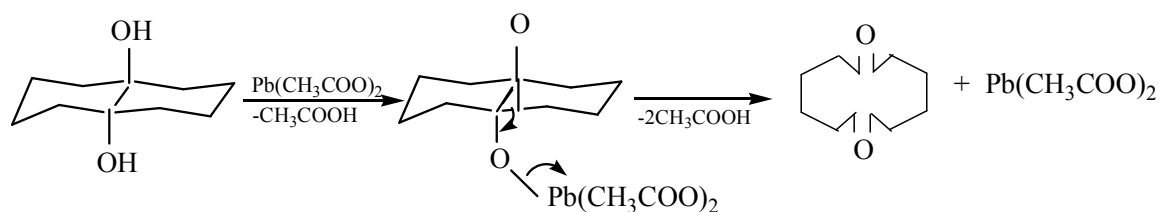
Cơ chế tạo este vòng trung gian của phản ứng trên đã được xác nhận bằng các dữ kiện động học và quang phổ, dẫn chứng đặc biệt là các glycol với hai nhóm trans-OH thí dụ trans-9,10-đecalindiol không phản ứng với axit peiodic.



Khi oxy hoá 1,2 -diol bằng $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ người ta cũng có nhiều dữ kiện cho thấy phản ứng xảy ra theo cơ chế vòng. Thí dụ phản ứng có bậc một nối đôi với mỗi chất phản ứng giảm đi, cis-diol bị oxy hoá nhanh hơn trans-diol tương ứng... Cơ chế vòng như sau:



Tuy nhiên, có một số trans-1,2-diol lại dễ phản ứng hơn dạng cis tương ứng. Ví dụ trường hợp 9,10 -đihydrophenantren-9,10 -diol dạng trans phản ứng nhanh hơn dạng cis 9,4 lần, trans 9,10 -đecalindiol không phản ứng với HIO_4 nhưng lại bị oxy hoá bởi $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$. Như vậy, có thể ở đây phản ứng đã xảy ra theo cơ chế không vòng.



1,2-điol cũng có thể bị oxy hoá cắt mạch bởi axit crômíc và phản ứng cũng chạy theo cơ chế este vòng trung gian.

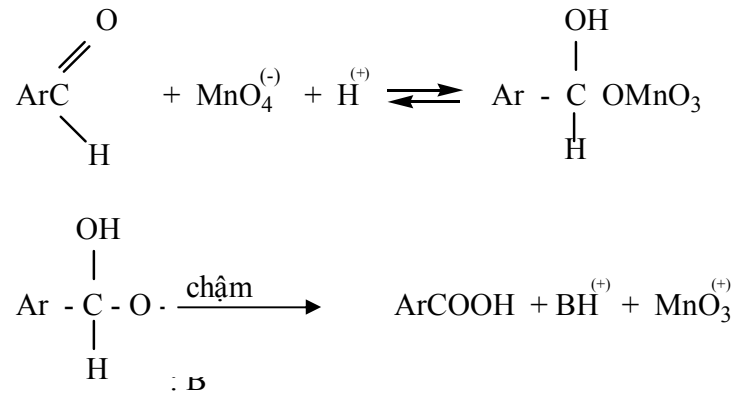
- Oxy hoá anđehit và xeton

+ Oxy hoá bằng tác nhân vô cơ:

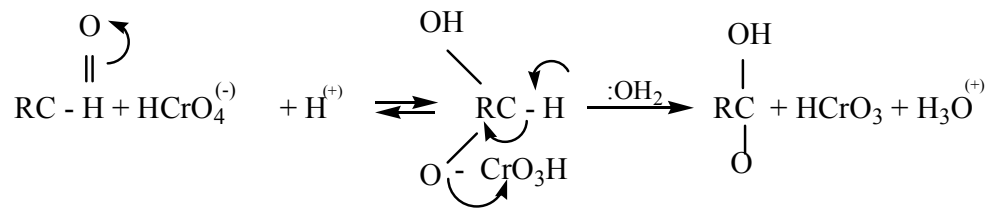
Các hợp chất cacbonyl, nhất là aldehyl có thể bị oxy hoá bởi các hợp chất oxy hoá khác nhau như Mn^{VII} , Cr^{VI} , Cu^{II} , Ag^I , Ce^{IV} ...

Nghiên cứu phản ứng oxy hoá anđehit thơm bằng $KMnO_4$ trong dung dịch trung tính người ta thấy rằng phản ứng có bậc một đối với anđehit cũng như đối với pemanganat, hiệu ứng đồng vị đơteri bằng 7, nếu dùng $KMn^{18}O_4$, ^{18}O sẽ xuất hiện trong thành phần phân tử của axit thơm sinh ra, các nhóm thế ở vòng thơm chỉ có ảnh hưởng yếu đến tốc độ phản ứng ($\rho = -0,25$).

Ta có thể mô tả cơ chế phản ứng oxy hoá đó bằng sơ đồ sau:



Phản ứng oxy hoá anđehit bằng axit crômíc có nhiều nét tương tự phản ứng oxy hoá alcol cũng bằng tác nhân đó. Cơ chế phản ứng như sau:

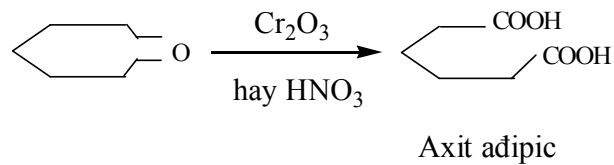


Trong trường hợp dùng C_6H_5CDO người ta thấy hiệu ứng đồng vị bằng 4,3, điều đó chứng tỏ giai đoạn phân cắt liên kết cacbon-hydro quyết định tốc độ chung của phản ứng.

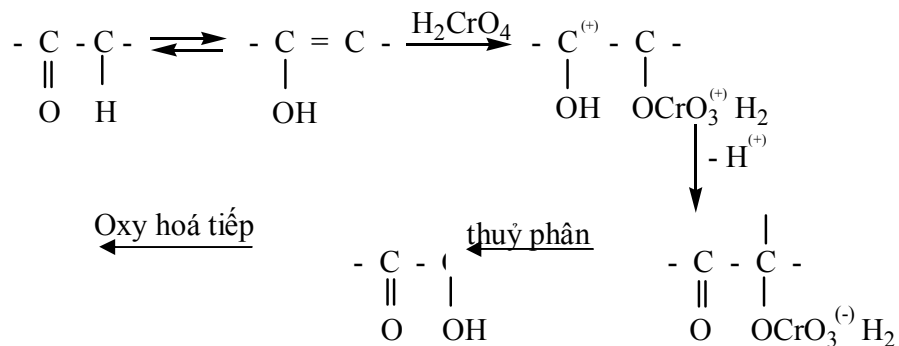
Giữa hai phản ứng oxy hoá anđehit và oxy hoá alcol bằng axit crômíc có hai điểm khác nhau đáng kể. Một là, các nhóm thế hút electron xúc tiến sự oxy hoá anđehit ($\rho = +1,02$) nhưng lại làm giảm nhẹ tốc độ oxy hoá alcol ($\rho = -1,0$). Hai là thay thế dung môi nước bằng axit axetic không làm tăng mạnh tốc độ oxy hoá anđehit như đã thấy khi oxy hoá alcol. Khác với anđehit, xeton tương đối khó bị

oxy hoá bởi pemangant kali và axit cromic. Tuy vậy các xeton vòng dễ dàng bị oxy hoá thành axit điacboxylic.

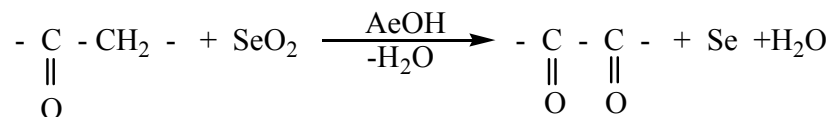
Ví dụ:



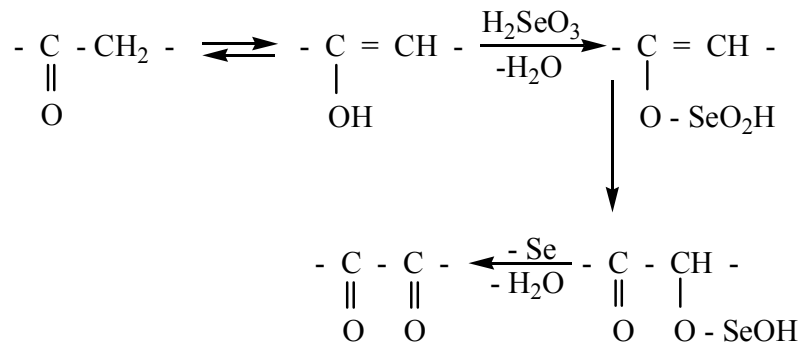
Có thể các xeton đã tác dụng dưới dạng enol tạo ra este vô cơ trung gian, sau đó este này bị thủy phân:



Đáng chú ý là nhóm α -metylen của xeton cũng như anđehit có thể bị oxy hoá thành cacbonyl thứ hai nhờ tác dụng của oxyt selen:



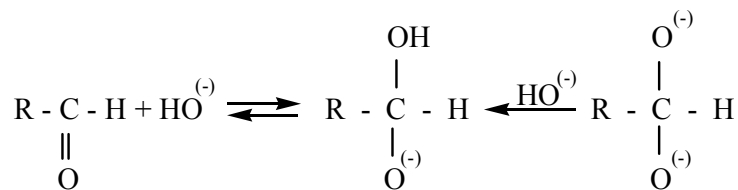
Trong phản ứng trên, tác nhân oxy hoá trực tiếp có lẽ là axit selenơ: axit này tác dụng với liên kết π của dạng enol theo sơ đồ:



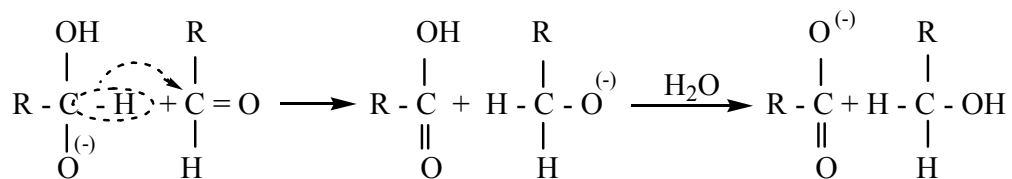
+ Oxy hoá bằng tác nhân hữu cơ:

Những phản ứng oxy hoá anđehit bằng chất hữu cơ còn có thể được coi là phản ứng khử đối với chất hữu cơ đó. Những phản ứng này thường chạy theo cơ chế chuyển dịch ion hydrua, mà tiêu biểu hơn cả là phản ứng Cannizarô và phản ứng Tissencô.

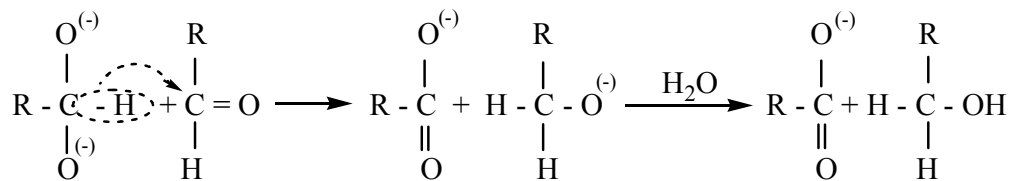
➤ Khi có tác dụng của một bazơ mạnh như NaOH chẳng hạn các anđehit thơm và anđehit béo không có nguyên tử π -hydro sẽ tham gia phản ứng Cannizaro, trong đó một phân tử anđehit bị oxy hoá thành cacboxylic tương ứng, còn phân tử anđehit bị oxy hoá thành alcol tương ứng. Trong phản ứng này, thoát tiên anion $\text{HO}^{(-)}$ tác dụng vào nguyên tử cacbon-cacbonyl của một phân tử anđehit:



Sau đó anion sinh ra sẽ chuyển ion hydrua sang nhóm cacbonyl của phân tử anđehit thứ hai:



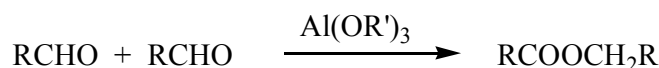
hoặc:



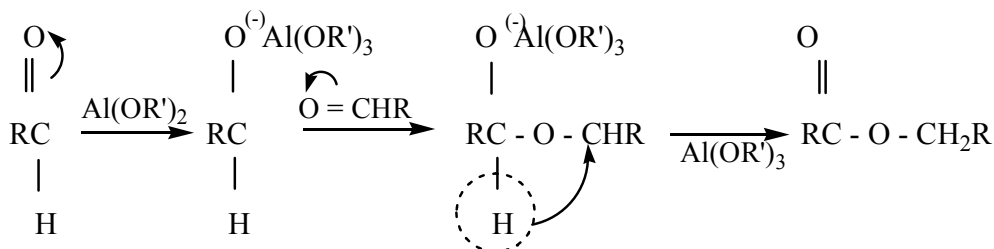
Phản ứng trên bậc hai đối với anđehyt, phản ứng của RCHO trong D₂O - kiềm tạo ra alcol không chứa đơteri, điều đó có sự chuyển dịch trực tiếp hydro từ phân tử anđehyt thứ nhất sang phân tử anđehyt thứ hai.

Phản ứng Cannizaro có thể xảy ra giữa hai nhóm C = O của một phân tử (Ví dụ: C₆H₅CO - CHO) hoặc giữa hai nhóm C = O của hai phân tử khác hẳn nhau (Ví dụ: (CH₃O)₂C₆H₃CHO và HCHO₂).

➤ Tất cả các anđehit không có hoặc có α-hydro nói chung đều tác dụng được với alkoxyt nhôm, khi ấy một phân tử anđehit bị oxy hoá tạo ra axit cacboxylic, còn phân tử khác bị khử tạo ra alcol, hai sản phẩm này ở dạng este (Phản ứng Tisenco):



Khi dùng hỗn hợp hai anđehit khác nhau ta có thể thu được tới bốn este RCOOCH₂R', R'COOCH₂R, RCOOCH₂R và R'COOCH₂R'. Tương tự phản ứng Cannizaro, phản ứng Tisenco chạy theo cơ chế chuyển dịch ion hydrua:



6.4.3. Phản ứng khử

7.3.1. Khái niệm: quá trình khử là quá trình làm giảm số oxy hoá ở chất phản ứng và làm tăng số oxy hoá ở tác nhân phản ứng.

6.4.3.2. Tác nhân: H⁰, H₂, LiAlH₄,...

6.4.3.3. Một số phản ứng và cơ chế

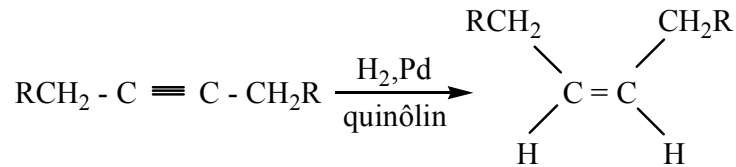
a. Khử liên kết giữa cacbon - cacbon

- Khử bằng hydro trên bề mặt chất xúc tác kim loại

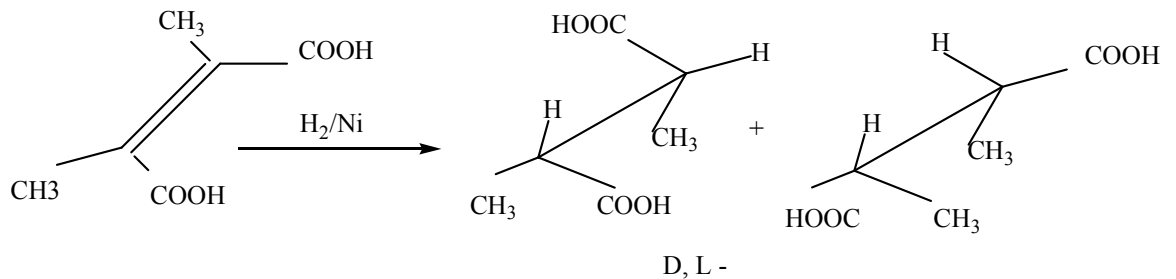
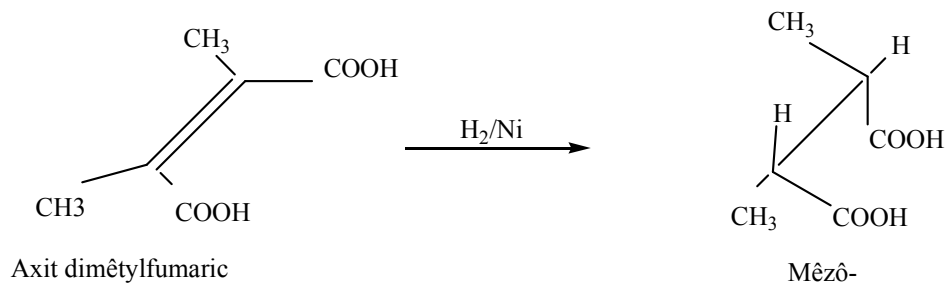
Bất kể có nhóm thế là đẩy electron các liên kết bội cacbon-cacbon đều có thể bị hydro hoá trên bề mặt chất xúc tác kim loại. Những chất xúc tác hay dùng là Ni, Pt, Rd, Ru... và CuCr₂O₄. Khử hoá và dehydro hoá là những quá trình thuận nghịch đối với nhau. Quá trình hydro hoá phát nhiệt (28-33kcal/mol), còn quá

trình dehydro hoá thu nhiệt. Cơ chế của phản ứng hydro hoá trên bề mặt chất xúc tác kim loại là một vấn đề phức tạp còn chưa được giải quyết trọn vẹn.

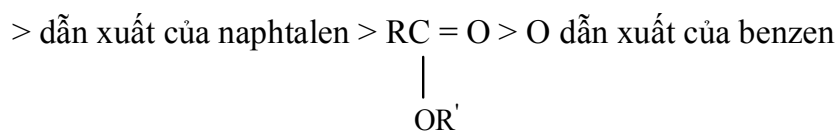
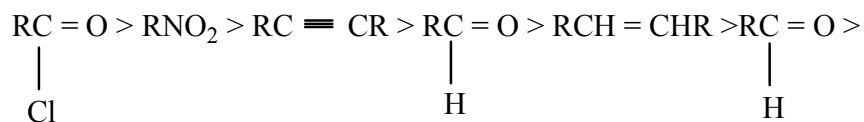
Phản ứng hydro hoá luôn luôn xảy ra theo kiểu cis. Vậy các ankin bị hydro hoá tạo thành cis-anken.



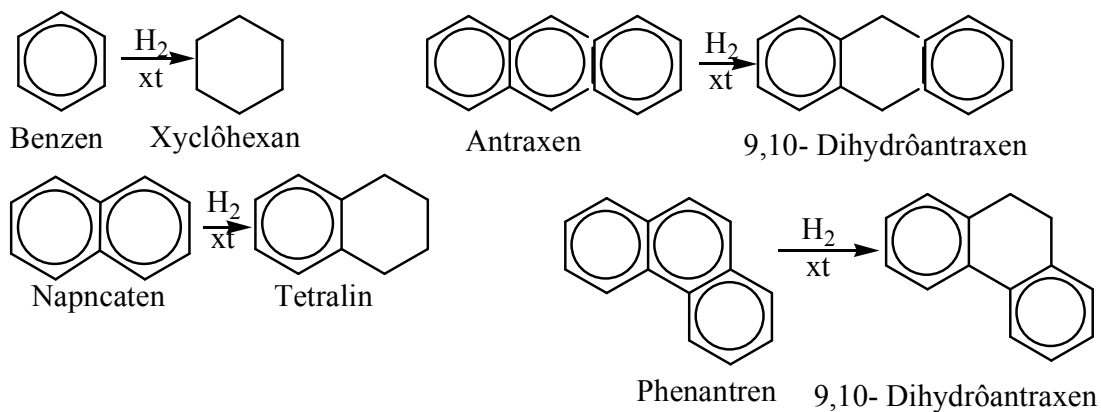
Các axit dimethylmaleic và dimethylfumaric khi bị oxy hoá tạo ra những đồng phân khác nhau của axit dimethylsuccinic:



Về khả năng phản ứng, ankin dễ bị hydro hoá hơn anken. Nếu so sánh khả năng phản ứng hydro hoá của các liên kết bội carbon-carbon với các liên kết bội khác ta có thứ tự gần đúng như sau:



Vòng benzen khi đã bị hydro hoá thường không dừng lại ở giai đoạn cộng một phân tử hydro, vì anken dễ bị hydro hoá hơn vòng benzen rất nhiều. Thí dụ một mol benzen tác dụng với một mol hydro không cho xyclôhexadien hay cyclohexen mà cho 1/3 mol cyclohexan. Trong điều kiện như vậy naphthalen bị khử cho ta tetrahydronaphthalen (tetalin). Tuy vậy, đối với những hợp chất thơm nhiều vòng ngưng tụ hơn như antraxen, phenantren ta lại dễ dàng cho phản ứng dừng ở giai đoạn cộng hydro vào hai nguyên tử 9, 10 vì những vị trí này hoạt động hơn cả:



- Khử bằng các tác nhân khác:

Các ank-1-en dễ dàng bị khử bởi hydro của nhôm tạo thành alken:

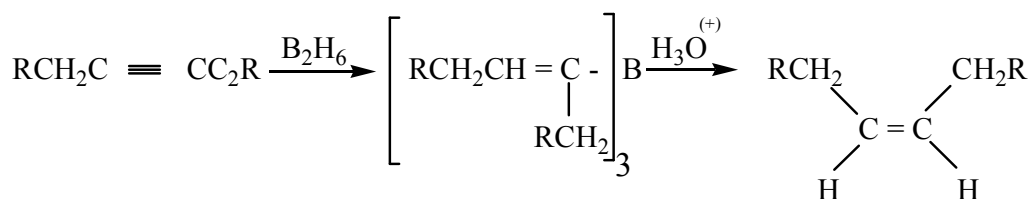


Điboran cũng khử được anken tương tự như vậy

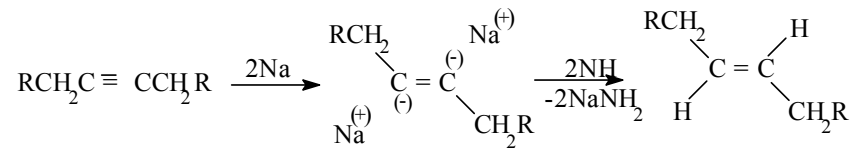


Tốc độ cộng điboran vào anken sẽ giảm khi số nhóm alkyl ở nối đôi tăng lên.

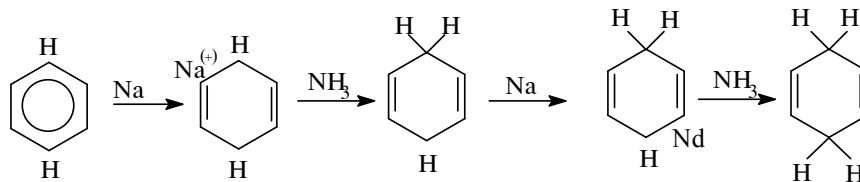
Khi dùng điboran để khử alkyl ta được cis-anken.



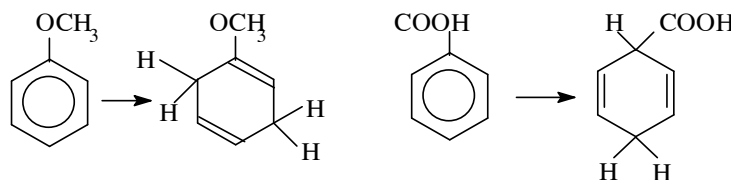
Trái lại nếu dùng chất khử là natri trong amoniac lỏng ta sẽ được trans-anken:



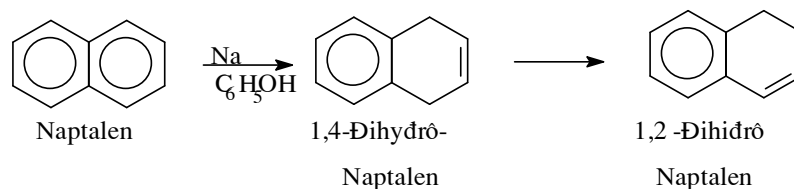
Dùng natri-amoniac để khử vòng thơm ta được sản phẩm cộng 1,4 là cyclohexadien không liên hợp:



Các nhóm thế đẩy electron (thí dụ OCH₃) trong vòng benzen định hướng phản ứng tạo ra dẫn xuất 2,5 – dihydro, trong khi đó các nhóm thế hút electron (ví dụ COOH) lại định hướng tạo ra dẫn xuất 1,4-dihydro:



Naphtalen bị hydro hoá bởi natri-etanol trước tiên cho ta 1,4-dihydronaphtalen nhưng chất này không bền, nó chuyển hoá ngay thành 1,2-dihydronaphtalen (cả hai phản ứng đều toả nhiệt).

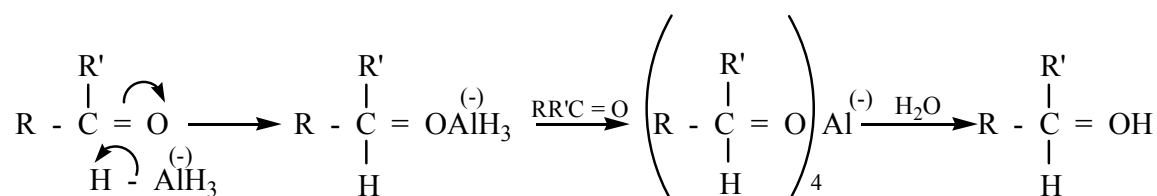


c. Khử andehit và xêton
- Khử thành alcol

Andehit và xeton nói chung dễ bị khử thành alcol bậc một và bậc hai. Các chất khử có thể là: natri trong rượu, hydro trên niken Ranây, hydrua litinhôm, hydrua natribo...

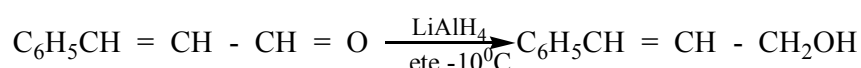
+ Khử bằng LiAlH_4 và NaBH_4 :

Về thực chất các phản ứng này là phản ứng cộng nucleophin vào nhóm cacbonyl:



Các hydrua kim loại như LiAlH_4 thường không khử liên kết bội cacbon – cacbon vì thế chúng có thể khử chọn lọc nhóm $\text{C} = \text{O}$ của hợp chất cacbonyl chưa no.

Ví dụ:

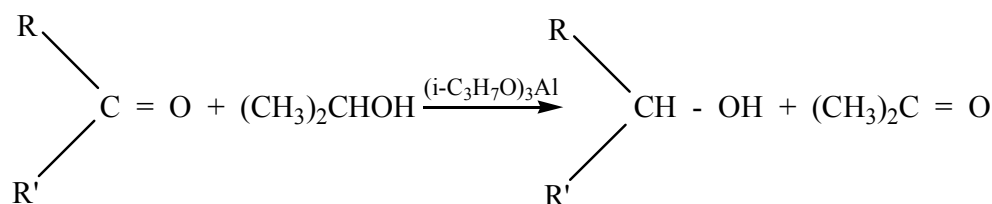


Tuy vậy ở điều kiện nhiệt độ phòng phản ứng khử trên tạo ra alcol no $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Dùng NaBH_4 làm chất khử có ưu điểm là tính chọn lọc cao và có thể thực hiện phản ứng trong môi trường nước. NaBH_4 không khử các nhóm $\text{C} = \text{C}$, COOH , COOR ... (về tính khử chọn lọc, xem bảng XV-3)

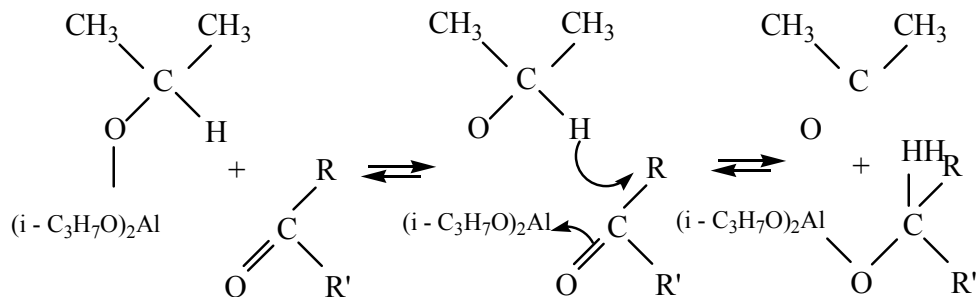
b. Khử bằng izôpropylat nhôm:

Một số alcolat kim loại, đặc biệt là izôpropylat nhôm có khả năng khử andehit và xeton thành alcol tương ứng theo một quá trình thuận nghịch.



Quá trình thuận, dùng để khử hợp chất cacbonyl, được gọi là phản ứng Mecvai-Pondoo-Veclây, còn quá trình nghịch, dùng để oxy hoá alcol, được gọi là phản ứng Openaoo.

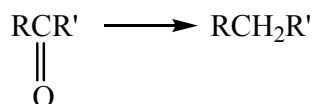
Bản chất của các phản ứng trên là quá trình chuyển dịch ion hydrua từ alcolat nhôm sang nhôm cacbonyl qua một trạng thái chuyển tiếp vòng:



Dẫn chứng về sự chuyển dịch ion hydrua là khi dùng izôprôpylat nhôm có chứa α - đoteri $RR'CDOH$.

Khi khử bằng izôprôpylat nhôm người ta chung cất cho axêton thoát ra khỏi môi trường phản ứng và cân bằng về bên phải. Trái lại khi muốn oxy hoá alcol người ta dùng dư axêton và dùng t-butylat nhôm làm xúc tác, vì chất này không còn α - hydro để có thể khử axêton mà chỉ có thể chuyển alcol cần oxy hoá thành alcolat tương ứng.

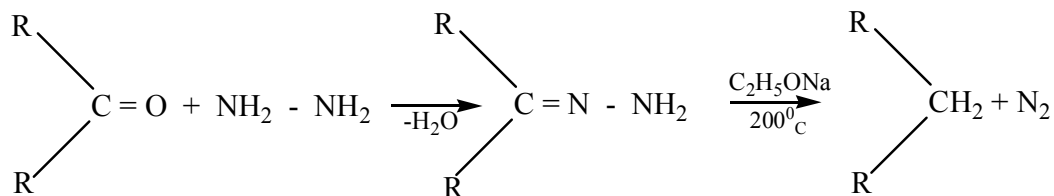
- Khử thành hydrocacbon no



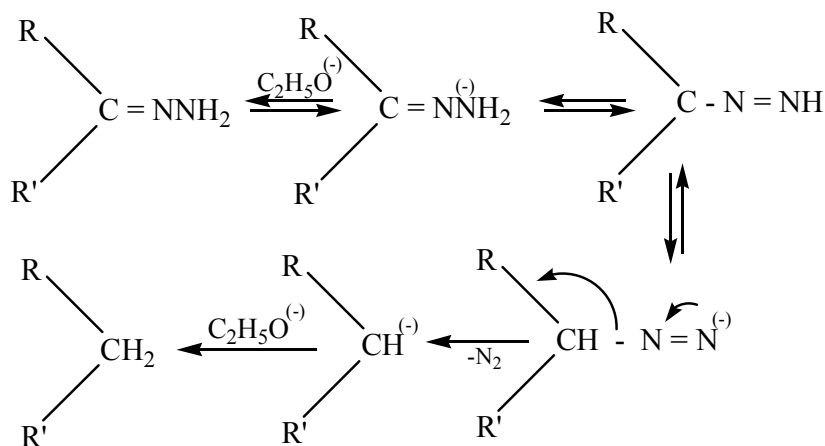
Có một số phương pháp khử nhóm $C = O$ thành nhóm CH_2 , quan trọng nhất là phương pháp Kizne – Vônơ và phương pháp clemmenxen.

Trong phương pháp clemmenxen người ta đun nóng andehit hoặc xêton hỗn hợp kẽm trong axit clohydric đậm đặc. Cơ chế của phản ứng còn chưa rõ ràng, chỉ biết rằng sản phẩm trung gian không phải là một alcol vì chất này không bị khử thành hydrocacbon trong điều kiện nói trên.

Nếu trong phân tử andêhyt và xêton có những nhóm thế không bền trong môi trường axit, thì tốt nhất nên dùng phương pháp Kizne – Vônơ. Theo phương pháp này hợp chất cacbonyl được chuyển thành hydrázô tương ứng, rồi đun hydrázô với kiềm đặc hoặc etylat natri:



Cơ chế của giai đoạn chuyển hoá hydrázô thành hydrocacbon có thể được mô tả bằng sơ đồ sau:



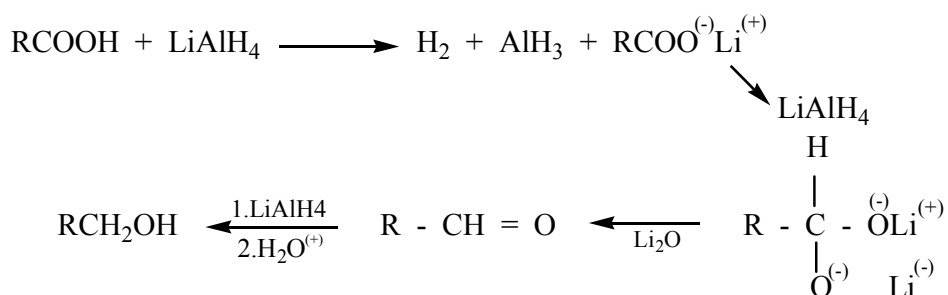
Phương pháp Kizne – Vônơ được Hoàng Minh Long cải tiến bằng cách đun trực tiếp hợp chất cacbonyl với hydrazin và kiềm trong etylenglycol dưới áp suất thường (vì thế có tên gọi phương pháp Hoàng Minh Long). Cram lại cải tiến thêm bằng cách dùng i-butoxyt kali làm bazơ và đimetylsunfoxyt làm tăng dung môi, do đó có thể thực hiện phản ứng ngay ở nhiệt độ phòng mà hiệu suất đạt được vẫn cao.

d. Khử axit cacboxylic và các dẫn xuất của chúng

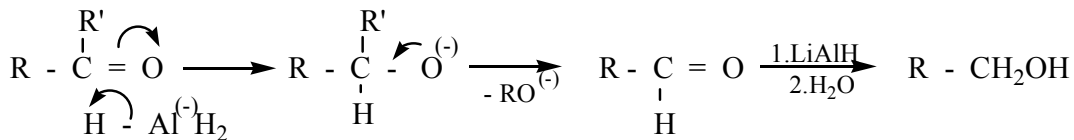
Axit cacboxylic RCOOH không bị khử bằng các chất khử thông thường, nhưng lại dễ bị khử bởi LiAlH₄, và một vài chất khác tạo thành alcol bậc nhất:



Cơ chế của phản ứng đó có thể như sau:



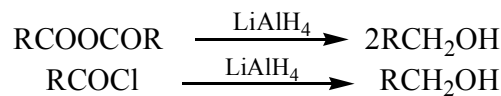
Este dễ bị khử hơn axit cacboxylic, phản ứng khử este bằng LiAlH₄, xảy ra tương tự phản ứng khử andehit và xeton.



Ngoài LiAlH₄, este còn có thể bị khử bởi một số chất khác như hydro trên cromit đồng, natri trong etanol...

Phương pháp khử este thành alcol bằng natri trong etanol được gọi là phương pháp Buvô-Blăng. Trước khi tìm ra LiAlH₄, phương pháp Buvô-Blăng được dùng rất phổ biến.

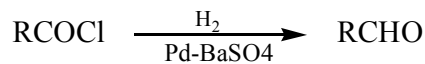
Clorua và anhydrit axit cũng dễ bị khử bởi LiAlH₄, thành alcol bậc nhất:



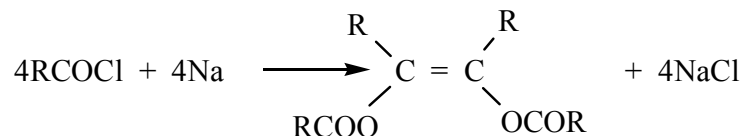
Clorua axit có thể bị khử bởi hydro trên chất xúc tác Pd tạo thành alcol, qua chất trung gian là andehit:



Để ngăn cản giai đoạn chuyển andehit thành alcol người ta dùng BaSO₄ làm chất độc đối với Pd (phương pháp khử Rôzenmun):



Muốn khử clorua axit thành andehit ta còn có thể dùng các chất khử là liti hydrua hoặc tri-t-butoxy nhôm hydrua. Trong trường hợp dùng chất khử là hỗn hợp natri trong ete ta sẽ được este của endiol:



Khả năng phản ứng của một số nhóm chức đối với các chất khử khác nhau:

Phản ứng	Hydro hoá có xúc tác	LiAlH ₄ trong ête	B ₂ H ₆ trong THF	NaBH ₄ trong etanol	NaBH ₄ + AlCl ₃ trong điglime
RCH = CHR	+	-	+	-	+
RCH ₂ CH ₂ R	+	+	+	+	+
TCHO	+	+	+	+	+
RCOR	+	+	+	+	+
$\begin{array}{l} \nearrow \text{RCHOHR} \\ \searrow \text{RCHO} \end{array}$					

RCOCl		+	+	-	+	+
RCH ₂ OH						
RCOOR' → RCH ₂ OH	+	+	+	±	-	+
R'OH		-	+	+	-	+
RCOOH → RCH ₂ OH		-	+	-	-	+
RCOO ⁽⁻⁾ → RCH ₂ OH						

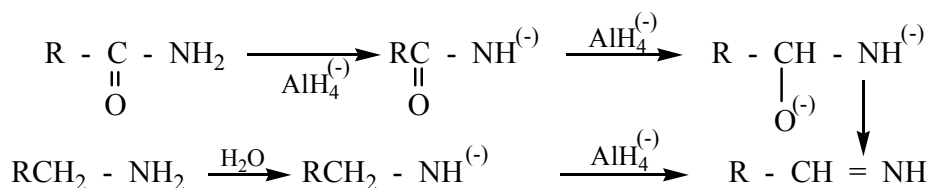
THF: tetrahydrofuran, điglime: (CH₃OCH₂CH₂)₂O

e. Khử các hợp chất chứa nitơ

Sự khử các hợp chất chứa nitơ -C ≡ N, -C = N- và -CONH₂... nói chung tương tự sự khử hợp chất cacbonyl, sản phẩm sinh ra thường là amin. Thí dụ các oxim bị khử bằng LiAlH₄ thành amin bậc nhất:



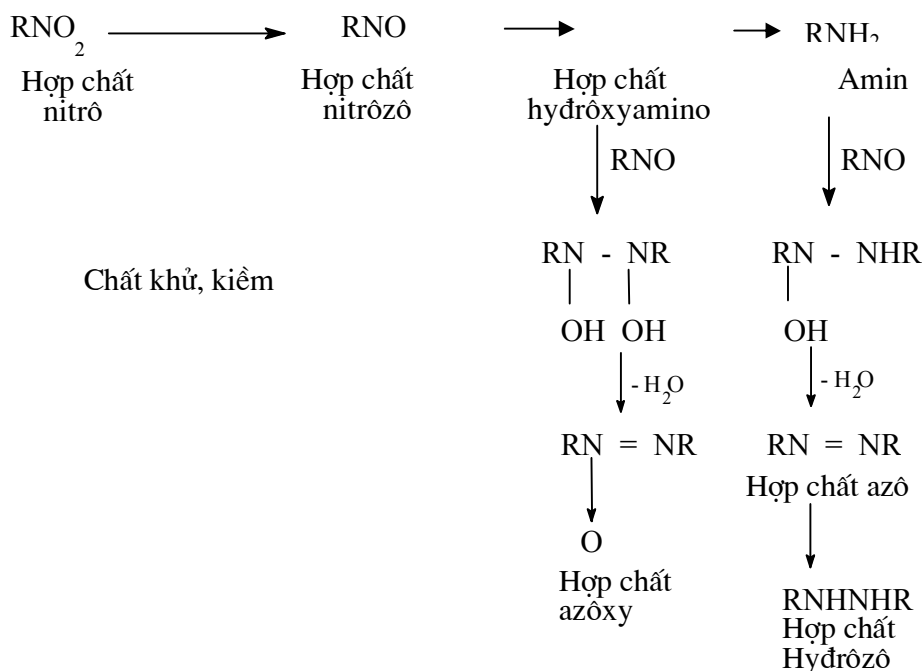
Phản ứng khử oxim chạy chậm hơn phản ứng khử xeton. Amit bị khử bởi LiAlH₄ (NaBH₄ không có tác dụng) tương tự este. Cơ chế phản ứng khử đó như sau:



Amit, oxim cũng như nitrin đều có thể bị khử bằng hydro nhờ chất xúc tác kim loại.

Các hợp chất nitơ và những dẫn xuất thế của chúng rất dễ bị khử bằng nhiều tác nhân khác nhau. Sự khử trong môi trường axit hoặc khử bằng hydro trên chất xúc tác kim loại thường cho ta hợp chất amino.

Sự khử nhóm nitơ trong môi trường kiềm phức tạp hơn nhiều vì có những phản ứng ngưng tụ giữa các sản phẩm khử khác nhau:



Tuy sự khử hợp chất nitro phức tạp như vậy, nhưng nếu chọn các chất khử thích hợp người ta có thể cho phản ứng ưu tiên dừng lại ở một giai đoạn nhất định nào đó.

6.4.4. Cân bằng oxi hoá khử (Phương pháp thăng bằng electron)

6.4.4.1. Cách xác định số oxi hoá của C trong hợp chất hữu cơ

- Số oxi hoá của cacbon là dương nếu nó liên kết với nguyên tử có độ âm điện lớn như O, N, Cl,...

- Số oxi hoá của C là âm nếu nó liên kết với H, là ion nếu nó liên kết với nguyên tử kim loại.

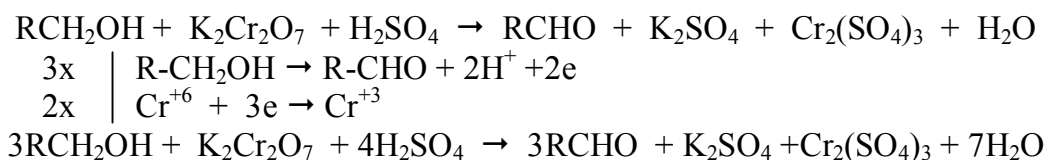
- Để xác định số oxi hoá của cacbon trong hợp chất hữu cơ có hai cách:

+ Dựa vào công thức cấu tạo.

+ Dựa vào số oxi hoá trung bình của cacbon.

6.4.4.2. Cân bằng theo phương pháp thăng bằng electron

Ví dụ: Cân bằng phản ứng sau:



Chú ý: Phương pháp rộng rãi hơn là dùng phương pháp cân bằng theo các nguyên tắc sau:

- Điện tích được cân bằng bằng H^+ trong dung dịch axit hay bằng OH^- trong dung dịch kiềm.

- Oxi được cân bằng bằng H_2O .

- Hidro được cân bằng bằng H .

Ví dụ 1: Cân bằng phản ứng sau:



* Phản ứng khử: $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{+3}$

Cân bằng điện tích $Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{+3}$

Cân bằng oxi $Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$

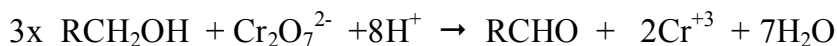
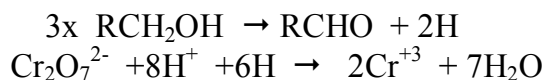
Cân bằng hidro $Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 6H \rightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$

* Phản ứng oxi hoá $RCH_2OH \rightarrow RCHO$

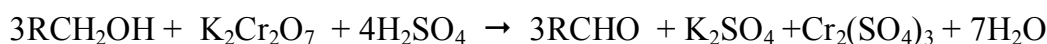
Không cần cân bằng O, điện tích, chỉ cân bằng H

$RCH_2OH \rightarrow RCHO + 2H$

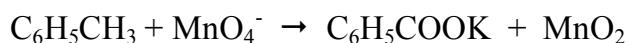
* Kết hợp hai phương trình trên, loại bỏ thành phần H bằng nhân hệ số có H giữa hai phản ứng:



Bão hoà bằng gốc axit và muối ta có phương trình:



Ví dụ 2: Cân bằng phản ứng sau:



* Phản ứng khử $C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5COO^-$

Cân bằng điện tích $C_6H_5CH_3 + HO^- \rightarrow C_6H_5COO^-$

Cân bằng oxi $C_6H_5CH_3 + HO^- + H_2O \rightarrow C_6H_5COO^-$

Cân bằng hidro $C_6H_5CH_3 + HO^- + H_2O \rightarrow C_6H_5COO^- + 6H$

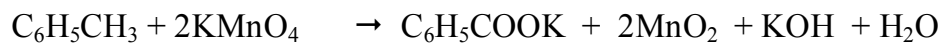
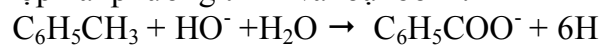
* Phản ứng oxi hoá $MnO_4^- \rightarrow MnO_2$

Cân bằng điện tích $MnO_4^- \rightarrow MnO_2 + HO^-$

Cân bằng oxi $MnO_4^- \rightarrow MnO_2 + HO^- + H_2O$

Cân bằng hidro

* Kết hợp hai phương trình và loại bỏ H:



6.4.4.3. Đặc điểm của phương pháp oxi hoá khử

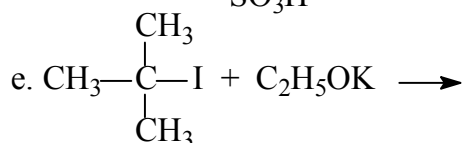
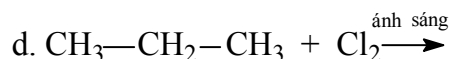
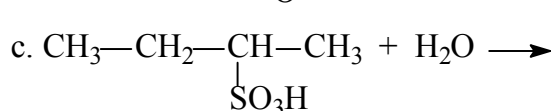
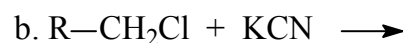
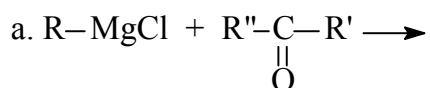
- Theo cơ chế gốc
- Sản phẩm: ancol, andehyt, xeton, axit cacboxylic, CO₂ tùy thuộc vào tác nhân oxi hoá.

Nếu điều kiện phản ứng khắc nghiệt (t⁰ cao, tác nhân phản ứng oxi hoá mạnh, đậm đặc như HIO₄, KMnO₄) thì cứ mỗi lần oxi hoá, số oxi hoá tăng lên một bậc.

- Phản ứng này thường dùng để xác định cấu tạo mạch phân tử của các hợp chất hữu cơ.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Bài 1. Cho biết các phản ứng sau đây xảy ra theo cơ chế gì? Viết sản phẩm tạo thành?



Bài 2. Giải thích tại sao butyl bromua phản ứng với NaI trong axeton nhanh hơn tert-butyl bromua nhưng khi phản ứng với AgNO₃ trong C₂H₅OH/H₂O thì chậm hơn. Trình bày cơ chế phản ứng.

Bài 3. a. Đun nóng ancol neopentyllic với axit HBr cho ta hỗn hợp 2 anken với tỷ lệ 85%:15%. Cho biết cấu tạo và giải thích sự tạo thành của các anken này.

b. Đồng phân neopentyl bromua có thể cho phản ứng tách E2 được không? Nếu đun nóng đồng phân này trong ancol loãng thì thu được 2 sản phẩm như câu (a). Giải thích? Cho biết tại sao phản ứng tương tự như trên mà không cần xúc tác axit.

Bài 4. Đun nóng (S)-1-phenyl-1-brompentan trong CH₃COOH tạo hỗn hợp racemic, còn trong CH₃COONa/axeton tạo sản phẩm nghịch chuyển cấu hình. Xác định cơ chế phản ứng.

Bài 5. Đề nghị cơ chế của phản ứng sau: $C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$

Bài 6. Tert-butyl peoxit là chất tạo ra gốc tự do xúc tiến cho phản ứng S_R. Khi đun nóng 2-metyl propan và cacbon tetra clorua có mặt tert-butyl peoxit đến 130°C thu được sản phẩm gồm 2-clo-2-metyl propan và clorofrom. Trình bày cơ chế phản ứng.

Bài 7. Hợp chất đơn chức A có công thức đơn giản nhất là C₃H₆O và có tính quang hoạt. Đun nóng 23,2g A với một lượng dư dd NaOH, sau đó để nguội rồi lắc hh thu được với dimetyl ete. Tách lấy phần lớp ở trên rồi chưng cất ete thì thu được 14,8gam chất lỏng có tính quang hoạt. Lớp bên dưới không có tính quang hoạt. Giả sử hiệu suất phản ứng là 100%.

a) Xác định cấu tạo của A và viết ptpứ

b) Căn cứ vào kết quả thí nghiệm hãy xác định cơ chế pứ.

Bài 8. T-Butyl axetat tác dụng với dd natri metylat trong metanol biến thành metyl axetat, phản ứng chậm 10 lần so với pứ tương tự chuyển etyl axetat thành metyl

axetat trong điều kiện thí nghiệm như nhau. Ngược lại t-butyl axetat phản ứng nhanh với CH₃OH trong sự có mặt của một lượng nhỏ hidroclorua tạo ra axit axetic và metyl t-butyl ete. Tương tự etyl axetat lại chuyển rất chậm thành etanol và metyl axetat.

- Viết cơ chế pứ và giải thích tốc độ pứ
- Có thể sử dụng đồng vị ¹⁸O như thế nào để khảo sát tính đúng đắn của cơ chế được đề nghị ở trên.

Bài 9. Xyclopropanon không có phản ứng chung với các xeton khác là chỉ phân cắt một liên kết cacbon-cacbonyl. Xyclopropanon pứ với NaOH trong nước cho natri propionat. Đề nghị cơ chế cho phản ứng này. Dự đoán sản phẩm khi 2-metylxyclopropanon trong cùng pứ. Xử lý 2-brom-3-pentanon với NaOH trong nước thu được axit 2-metylbutanoic. Đề nghị cơ chế cho pứ này.

Bài 10. Viết phản ứng và suy ra cơ chế cho các chuyển hoá sau:

- $C_6H_5-CO-CHO + HO^- \rightarrow C_6H_5CH(OH)COO^-$
- $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5 + OH^- \rightarrow (C_6H_5)_2C(OH)COO^-$
- $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5 + CH_3O^- \rightarrow (C_6H_5)_2C(OH)COOCH_3$

Bài 11. So sánh phản ứng của etilen và CF₂=CF₂ với C₂H₅ONa trong etanol

Bài 12. So sánh phản ứng của but-1-in và but-2-in với các tác nhân sau:

- | | |
|----------------------------|---|
| a) H ₂ /Ni | b) dd AgNO ₃ /NH ₃ |
| c) Na/NH ₃ lỏng | d) H ₂ /Pd, BaSO ₄ , quinolin |
| đ) n-butylliti, THF | e) 1-B ₂ H ₆ , 2-H ₂ O ₂ , NaOH |
| f) 2 mol HBr | g) HgSO ₄ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O |

Bài 13. Sắp xếp các chất sau đây theo thứ tự giảm dần khả năng phản ứng của các chất sau đây với HNO₃ trong H₂SO₄ đậm đặc: C₆H₅NO₂, C₆H₅CH₂NO₂, C₆H₅CH₂CH₂NO₂

Bài 14. Sắp xếp theo thứ tự tăng dần khả năng phản ứng của các ancol:

1-phenylpropan-1-ol (A), 1-phenylpropan-2-ol (B), 3-phenylpropan-1-ol (C) với thuốc thử Luca (HCl đặc + ZnCl₂).

Bài 15. Cho tác dụng C₇H₁₅Br với kiềm mạnh cho hỗn hợp anken được phân tích bằng sắc ký khí cho thấy gồm 3 anken C, D, E có cùng công thức chung là C₇H₁₄. Hydro hoá mỗi anken đều cho 2-metyl hexan. Phản ứng của C với B₂H₆ trong ete rồi tác dụng tiếp với H₂O₂ và OH⁻ cho ancol F. Phản ứng tương tự của D và E cho một lượng bằng nhau của F và đồng phân của nó là G. Xác định công thức cấu tạo của C và G.

Bài 16. Một hợp chất (H) C₁₁H₂₄O pứ với PBr₃ trong ete ở 0°C cho (I) C₁₁H₂₃Br. Cho (I) tác dụng với etoxit kali trong etanol cho một lượng lớn (L) và một lượng nhỏ (K) có cùng công thức C₁₁H₂₂. Cho mỗi chất pứ trước hết với ozon trong CHCl₃ ở 0°C rồi xử lý với NaBH₄ đều cho hỗn hợp 3-metyl-1-butanol và 4-metyl-1-pentanol. Xác định (H) và (K)

Bài 17. Hợp chất E có công thức C₇H₁₂ phản ứng với HCl ở -25°C cho F có công thức C₇H₁₃Cl. Hợp chất F phản ứng với Kali *tert*-butoxit trong *tert*-butanol cho

một lượng nhỏ E và một lượng lớn G có công thức C_7H_{12} . Ozon hoá G cho xyclohexanon và formadehit. Xác định công thức của E và G.

Bài 18. Xác định cấu tạo hợp chất (A) $C_{10}H_{10}$ mà khi oxi hoá chỉ cho một axit $CH(CH_2COOH)_3$ (B)

Bài 19. Viết các phản ứng của furan và thiopen với diazometan. Tại sao furan cho hiệu suất cao hơn.

Bài 20. Chọn tác nhân khử $RCOOH \rightarrow RCH_2OH$ bằng các tác nhân sau:

a) $NaBH_4$ b) $LiAlH_4$ c) Na/C_2H_5OH d) $H_2/xúc\ tác$ e) BH_3/THF rồi với H_3O^+

Bài 21. Cho biết sản phẩm oxi hoá bằng peiodat các hợp chất sau

a) CH_3COCHO b) $C_6H_5CHOHCHO$ c) $CH_3CH_2CHOHCOCH_3$

Bài 22. Hợp chất A $C_7H_{16}O$ với natri đicromat trong dung dịch H_2SO_4 cho B $C_7H_{14}O$. Khi đun nóng B với $NaOD$ ở $25^\circ C$ phân tích sau 4 giờ thì sản phẩm có 2 deuteri. Hợp chất B không bị oxi hoá bằng Ag_2O . Xác định A và B?

Bài 23. a) Viết cơ chế khử Wolff Kishner của andehyt $RCHO$.

b) Cho biết sản phẩm khử Wolff Kishner của các chất sau:

(1) $C_6H_5COCH_2CH_3$ (2) $CH_3CH=CHCH_2CHO$ (3) $p-CH_3OC_6H_4COCH_3$

(4) 4,4-dimetylxyclohexanon.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan Tổng Sơn, Trần Quốc Sơn, Đặng Như Tại, *Cơ sở lý thuyết hoá hữu cơ*, tập 1,2, NXB Đại học và trung học chuyên nghiệp Hà Nội, 1980
2. Trần Quốc Sơn, Đặng Văn Liễu *Giáo trình cơ sở hóa học hữu cơ, Tập 1, 2*, NXB Đại học sư phạm, 2007.
3. Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Hữu Tính, *Bài tập hóa học hữu cơ*, NXB Hàn Thuyên, Thành phố Hồ Chí Minh, 1995.
4. Trần Quốc Sơn, Trần Thị Tú, *Danh pháp hợp chất hữu cơ*, NXB Giáo dục, Hà Nội, 2007.
5. Thái Doãn Tĩnh, *Cơ sở hoá học hữu cơ, Tập 1, 2*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2006.
6. Thái Doãn Tĩnh, *Cơ chế và phản ứng hóa học hữu cơ (tập 1,2,3)*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 2008.
7. Đặng Như Tại, *Cơ sở lý thuyết hóa lập thể*, NXB Giáo dục, Hà Nội, 1998.
8. Ngô Thị Thuận *Hoá học hữu cơ phần bài tập (tập 1,2)*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 2006.
9. Hoàng Trọng Yên, *Hoá học hữu cơ*, NXB Khoa học & Kỹ thuật, Hà Nội, 2002.
10. John D. Roberts, Marjorie C. Caserio, *Hóa học hữu cơ hiện đại*, tập 1,2,3, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1984.
11. Francis A Carey, *Organic Chemistry*, Mc-Graw Hill Companies, 2001.
12. R. Morrison and R. Boyd, *Organic Chemistry*, Prentice-Hall International (UK) Limited, London, 2001.

MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu	1
Chương 1. Mở đầu	2
1.1. Đối tượng của hoá học hữu cơ.....	2
1.2. Sơ lược lịch sử phát triển của hoá học hữu cơ.....	2
1.3. Những quan điểm về cấu tạo của hợp chất hữu cơ.....	3
1.3.1. Thuyết gốc.....	3
1.3.2. Thuyết kiểu.....	3
1.3.3. Thuyết Butlerop	5
1.4. Cách biểu diễn công thức cấu tạo hợp chất hữu cơ	5
1.4.1. Công thức Lewis	5
1.4.2. Công thức Kekulê	6
1.5. Danh pháp hợp chất hữu cơ	7
1.5.1. Danh pháp thông thường.....	7
1.5.2. Danh pháp hợp lý	7
1.5.3. Danh pháp thương mại	8
1.5.4. Danh pháp IUPAC	8
1.6. Phân loại các hợp chất hữu cơ	10
Câu hỏi và bài tập	11
Chương 2. Cấu trúc không gian phân tử hợp chất hữu cơ	12
2.1. Chiết tách và tinh chế hợp chất hữu cơ.....	12
2.1.1. Tinh chế chất rắn.....	12
2.1.2. Tinh chế chất lỏng	13
2.1.3. Phương pháp sắc ký.....	16
2.2. Công thức phân tử hợp chất hữu cơ	17
2.2.1. Phân tích nguyên tố	18
2.2.2. Thiết lập công thức tổng quát của hợp chất	20
2.2.3. Xác định khối lượng phân tử của một chất	21
2.2.4. Thiết lập công thức nguyên của một hợp chất	22
2.3. Cấu trúc phân tử hợp chất hữu cơ.....	23
2.3.1. Đồng phân	23
2.3.2. Đồng đẳng	50
2.3.3. Đồng cấp.....	50

2.3.4. Cấu hình	51
Câu hỏi và bài tập.....	54
Chương 3. Liên kết trong hóa học hữu cơ	57
3.1. Liên kết cộng hoá trị	57
3.1.1. Theo thuyết cổ điển	57
3.1.2. Quan niệm hiện đại.....	57
3.1.3. Đặc điểm của liên kết cộng hoá trị	64
3.1.4. Các liên kết đơn, đôi, ba, hệ liên hợp	64
3.2. Liên kết phối trí	67
3.3. Các loại liên kết yếu	68
3.3.1. Liên kết hydro	68
3.3.2. Liên kết Vandecvan	70
3.4. Một số loại liên kết không mang bản chất hoá học	73
3.4.1. Liên kết bọc Clatrat	73
3.4.2. Liên kết Catenan, Rotaxan	73
Câu hỏi và bài tập	74
Chương 4. Hiệu ứng cấu trúc phân tử hợp chất hữu cơ.....	75
4.1. Hiệu ứng điện tử	75
4.1.1. Khái niệm.....	75
4.1.2. Phân loại.....	75
4.2. Hiệu ứng không gian S	80
4.2.1. Khái niệm.....	80
4.2.2. Phân loại.....	80
4.2.3. Hiệu ứng không gian loại một.....	80
4.2.4. Hiệu ứng không gian loại hai.....	81
4.2.5. Hiệu ứng octo.....	82
Câu hỏi và bài tập.....	84
Chương 5. Các axit – bazơ hữu cơ	85
5.1. Khái niệm axit - bazơ	85
5.1.1. Thuyết axit, bazơ	85
5.1.2. Cách đo axit, bazơ	88
5.2. Cấu trúc phân tử ảnh hưởng đến tính axit, bazơ hữu cơ	88
5.2.1. Tính chất axit và cấu trúc của hợp chất hữu cơ	88
5.2.2. Tính chất bazơ và cấu trúc của hợp chất hữu cơ.....	93
Câu hỏi và bài tập	98
Chương 6. Phản ứng hữu cơ	99

6.1. Định nghĩa cơ chế phản ứng hữu cơ.....	99
6.2. Phân loại phản ứng hữu cơ.....	99
6.2.1. Phân loại theo hướng biến đổi thành phần chất phản ứng	99
6.2.2. Phân loại theo đặc điểm của sự biến đổi liên kết.....	100
6.2.3. Phân loại theo số lượng tiểu phân của giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng	101
6.2.4. Phân loại theo tiến trình phản ứng.....	101
6.3. Cơ chế phản ứng hữu cơ	102
6.3.1. Phản ứng thế.....	102
6.3.2. Phản ứng tách.....	125
6.3.3. Phản ứng cộng.....	133
6.4. Phản ứng oxi hóa khử	144
6.4.1. Khái niệm chung.....	144
6.4.2. Phản ứng oxi hóa	145
6.4.3. Phản ứng khử	156
6.4.4. Cân bằng oxi hoá khử.....	165
Câu hỏi và bài tập.....	168
Tài liệu tham khảo	171
Mục lục	172