

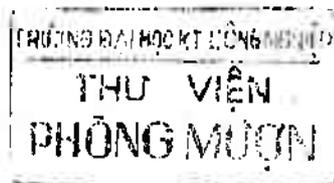
PGS. TS. THÁI DOÃN TÍNH

CƠ SỞ HÓA HỌC HỮU CƠ

TẬP 1

(In lần thứ ba có sửa chữa và bổ sung)

*(Giáo trình dùng cho sinh viên ngành Hóa học, Công nghệ Hóa học,
Sinh học, Công nghệ Sinh học, Y học, Dược học, Môi trường...)*



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

HÀ NỘI – 2009

Chịu trách nhiệm xuất bản: TS. PHẠM VĂN DIỄN

Biên tập: THS. NGUYỄN HUY TIẾN

NGỌC LINH

Trình bày bìa:

XUÂN DŨNG

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

70 Trần Hưng Đạo, Hà Nội

In 800 cuốn khổ 19 x 27cm, tại Xưởng in NXB Văn hóa Dân tộc.

Số đăng ký kế hoạch XB: 209 – 2009/CXB/125.1 – 10/KHKT, ngày 18/3/2009.

Quyết định XB số: 243/QĐXB – NXBKHKT, ký ngày 13/8/2009.

In xong và nộp lưu chiểu quý III năm 2009.

LỜI NÓI ĐẦU

Bộ sách "Cơ sở hóa học hữu cơ" được biên soạn theo chương trình đào tạo môn học hóa hữu cơ cơ bản ở hệ đại học và hệ cao học trong nhiều năm giảng dạy ở Đại học Sư phạm (Hà Nội).

Bộ sách trình bày những kiến thức cơ bản về danh pháp, phương pháp tổng hợp, cấu trúc, tính chất vật lý và hóa học của các hợp chất hidrocarbon, các hợp chất đơn chức, các hợp chất đa chức, hợp chất tạp chức, hợp chất thiên nhiên và hợp chất cao phân tử.

Nội dung bộ sách được trình bày trong 18 chương và chia làm ba tập:

- Tập 1: Chương 1 đến Chương 7
- Tập 2: Chương 8 đến Chương 12
- Tập 3: Chương 13 đến Chương 18.

Bộ sách có thể làm giáo trình học tập cho sinh viên các trường đại học, cho hệ cao học; làm tài liệu tham khảo cho các giáo viên phổ thông, các học sinh chuyên hóa, các cán bộ giảng dạy ở bậc đại học và các nghiên cứu sinh các cán bộ nghiên cứu về hóa hữu cơ.

Chắc rằng, bộ sách còn có những chỗ chưa được hài lòng bạn đọc, chúng tôi mong được góp ý kiến để nội dung sách được hoàn thiện hơn.

Tác giả

MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu	3
<i>Chương 1. Cấu trúc và phản ứng của hợp chất hữu cơ</i>	
1.1. Thành phần nguyên tố của hợp chất hữu cơ	11
1.2. Phương pháp mô tả hợp chất hữu cơ	12
1.2.1. Công thức đơn giản hay công thức kinh nghiệm	12
1.2.2. Công thức phân tử	12
1.2.3. Công thức cấu tạo phẳng	13
1.3. Obitan nguyên tử	18
1.4. Obitan phân tử	20
1.5. Obitan lai hóa	22
1.6. Tính hình học của phân tử	27
1.6.1. Chiều dài liên kết	27
1.6.2. Năng lượng liên kết	28
1.6.3. Góc liên kết	30
1.7. Nhóm chức	30
1.8. Cấu trúc không gian của phân tử hữu cơ	32
1.9. Hiện tượng đồng đẳng	36
1.10. Hiện tượng đồng phân	37
1.10.1. Đồng phân phẳng	37
1.10.2. Đồng phân không gian hay đồng phân lập thể	37
1.11. Phản ứng và cơ chế phản ứng	48
1.12. Axit và bazơ hữu cơ	53
<i>Chương 2. Ankan</i>	
2.1. Danh pháp	55
2.2. Phương pháp tổng hợp	58
2.2.1. Nguồn tự nhiên	58
2.2.2. Phương pháp tổng hợp không thay đổi mạch cacbon chất ban đầu	59
2.2.3. Phương pháp giảm mạch cacbon chất ban đầu	59
2.2.4. Phương pháp tổng hợp tăng mạch cacbon	59
2.2.5. Tổng hợp metan	60
2.3. Tính chất vật lý	60

2.4. Cấu trúc của ankan	62
2.4.1. Công thức phẳng	62
2.4.2. Công thức không gian	63
2.5. Đồng phân	66
2.5.1. Đồng phân cấu trúc	66
2.5.2. Đồng phân cấu dạng	66
2.6. Tính chất hóa học	71
2.6.1. Phản ứng thế hidro	74
2.6.1.1. Phản ứng halogen hóa	74
2.6.1.2. Phản ứng nitro hóa	81
2.6.1.3. Phản ứng sunfo hóa	81
2.6.1.4. Phản ứng sunfo clo hóa	81
2.6.2. Phản ứng của ankan với cacben	81
2.6.3. Phản ứng đốt cháy	82
2.6.4. Phản ứng dehidro hóa xúc tác	84
2.6.5. Phản ứng cracking	84
2.6.6. Phương pháp xác định ankan	87

Chương 3. Hidrocacbon alixyclic

3.1. Danh pháp	89
3.2. Phương pháp tổng hợp	92
3.2.1. Vòng hóa dẫn xuất ankan	92
3.2.2. Cộng hợp cacbon vào anken	92
3.2.3. Cộng hợp quang hóa của anken và dẫn xuất	92
3.2.4. Dime hóa allen	93
3.2.5. Nhiệt phân một số dẫn xuất vòng và dị vòng	93
3.2.6. Phương pháp khử các hợp chất thơm	93
3.2.7. Điều chế xyclopropan	94
3.3. Tính chất vật lý	94
3.4. Tính bền của vòng	94
3.5. Tính chất hóa học	108
3.5.1. Tính axit của H trong xyclopropan	108
3.5.2. Phản ứng cộng mở vòng	108
3.5.3. Phản ứng thế	110
3.5.4. Phản ứng tách E	111
3.5.5. Phản ứng chuyển hóa giữa các vòng	114
3.5.6. Phương pháp xác định hidrocacbon alixyclic	115
3.6. Hợp chất đa vòng	116
3.6.1. Hợp chất hai vòng riêng rẽ	116
3.6.2. Hợp chất spiran	116
3.6.3. Hợp chất hai vòng ngưng tụ	117

3.6.4. Hợp chất đa vòng có nối cầu	119
3.6.5. Hợp chất vòng lớn	121
3.6.6. Hợp chất vòng đa diện	123
3.7. Steroit	124
. Sterol	125
. Axit mật	126
. Hocmon steroid	127
. Corticosteroit	127
. Genin và saponin	128

Chương 4. Anken

4.1. Danh pháp	130
4.2. Phương pháp tổng hợp	132
4.3. Tính chất vật lý	133
4.4. Cấu trúc của anken	134
4.5. Tính bền tương đối của anken	138
4.6. Tính chất hóa học của anken	141
4.6.1. Phản ứng cộng electrophin A_E	142
1. Phản ứng cộng halogen	142
2. Phản ứng cộng halogenua hidro vào anken	149
3. Phản ứng cộng H_2SO_4	153
4. Phản ứng hidrat hóa anken	153
5. Phản ứng tạo thành halogenhidrin	154
6. Phản ứng dime hóa anken	155
7. Phản ứng ankyl hóa anken	155
8. Phản ứng với fomandehit	155
4.6.2. Phản ứng đồng phân hóa	156
4.6.3. Phản ứng cộng gốc	156
1. Cộng halogen	156
2. Cộng với HX có peroxit (hiệu ứng Kharasch và Mayo)	156
4.6.4. Phản ứng thế gốc allyl	158
4.6.5. Phản ứng cộng với cacben và cacbenoit	159
4.6.6. Phản ứng trùng hợp	162
1. Trùng hợp gốc	163
2. Trùng hợp ion	164
3. Phản ứng trùng hợp phối trí	165
4.6.7. Phản ứng khử	166
1. Phản ứng khử bằng cộng hidro	166
2. Phản ứng khử bằng đimit	170
3. Phản ứng khử bằng boran (phản ứng hidro bo hóa)	171

4.6.8. Phản ứng oxi hóa	173
1. Phản ứng hidroxyl hóa. Sự tạo thành 1,2-diol	173
2. Phản ứng epoxy hóa	174
3. Phản ứng oxi hóa phân cắt liên kết C = C	175
4.6.9. Tính chất đặc trưng của anken	177

Chương 5. Ankin

5.1. Danh pháp	180
5.2. Phương pháp tổng hợp	181
5.2.1. Tổng hợp axetylen	181
5.2.2. Loại hidro halogenua từ dẫn xuất dihalogen	181
5.2.3. Phản ứng của RX với axetylenua kim loại	182
5.2.4. Điều chế axetylen trong phòng thí nghiệm	183
5.3. Tính chất vật lý	184
5.4. Cấu trúc của ankin	184
5.5. Tính chất hóa học	186
5.5.1. Phản ứng của H ($H-C \equiv CR$)	186
5.5.2. Phản ứng chuyển vị nối ba trong ankin (chuyển vị Favorski)	189
5.5.3. Phản ứng cộng electrophin vào nối ba	189
5.5.4. Phản ứng cộng gốc	195
5.5.5. Phản ứng cộng của cacben	195
5.5.6. Phản ứng cộng nucleophin	196
5.5.7. Phản ứng trùng hợp	196
5.5.8. Phản ứng khử	197
5.5.9. Phản ứng oxi hóa	199
5.5.10. Tính chất đặc trưng của ankin	200
5.6. Polyyn - polyaxetylen	202
5.7. Enyn	203

Chương 6. Ankadien

6.1. 1,2-Ankadien - Allen	204
6.1.1. Cấu trúc của allen	205
6.1.2. Tính chất hóa học của allen	207
6.2. Ankadien liên hợp - 1,3-butadien	209
6.2.1. Cấu trúc của dien liên hợp	209
6.2.2. Phản ứng hóa học của 1,3-butadien	212
6.2.2.1. Phản ứng cộng electrophin A_E	212
6.2.2.2. Phản ứng cộng gốc	215
6.2.2.3. Phản ứng trùng hợp dien liên hợp	216
6.2.2.4. Phản ứng cộng vòng. Phản ứng Diels - Alder	216

6.3. Polyen	231
6.4. Cao su	231
6.4.1. Cao su thiên nhiên	231
6.4.2. Cao su tổng hợp	235
6.5. Terpen - terpenoit - steroid	236
6.5.1. Tổng hợp sinh học của terpen - terpenoit	236
6.5.2. Terpen	243

Chương 7. Aren

7.1. Cấu trúc của benzen	251
7.2. Tính bền của benzen	252
7.3. Phương pháp tổng hợp benzen	255
7.4. Dẫn xuất của benzen	256
7.4.1. Danh pháp	256
7.4.2. Tính chất vật lý	258
7.4.2.1. Momen lưỡng cực của dẫn xuất của benzen	258
7.4.2.2. Nhiệt độ nóng chảy, sôi và tính tan	259
7.5. Tính chất hóa học của aren	260
7.5.1. Phản ứng thế S_E của benzen	260
7.5.1.1. Cơ chế chung	260
7.5.1.2. Phản ứng halogen hóa	264
7.5.1.3. Phản ứng nitro hóa	266
7.5.1.4. Phản ứng sunfo hóa	267
7.5.1.5. Phản ứng ankyl hóa (phản ứng Friedel - Crafts)	269
7.5.1.6. Phản ứng axyl hóa	271
7.5.1.7. Phản ứng trao đổi hiđro	273
7.5.1.8. Phản ứng quang hóa benzen	274
7.5.1.9. Phản ứng với anken	275
7.5.1.10. Phản ứng nhận electron	276
7.5.1.11. Hợp chất bực của benzen	276
7.5.2. Phản ứng thế S_E vào dẫn xuất của benzen	276
7.5.2.1. Khả năng thế	276
7.5.2.2. Sự định hướng của nhóm thế hay nhóm định hướng	278
7.5.2.3. Nhân tố tốc độ phần (f_x)	284
7.5.2.4. Định hướng của dẫn xuất hai hay nhiều lần thế	285
7.5.2.5. Nhân tố chọn lựa	288
7.5.3. Phản ứng thế gốc S_R	288
7.5.4. Phản ứng oxi hóa	290
7.5.5. Phản ứng khử	291
7.6. Aren đa vòng thơm	293
7.6.1. Aren đa vòng rời	293

7.6.2. Aren đa vòng ngưng tụ	296
7.6.2.1. Naphtalen	296
7.6.2.2. Antraxen - phenantren	306
7.6.2.3. Hợp chất đa vòng ngưng tụ cao	311
7.7. Phản ứng đặc trưng của aren	314
7.8. Khái quát về tính thơm	316

MỤC LỤC TẬP 2

- Chương 8.* Dẫn xuất halogen
Chương 9. Hợp chất cơ nguyên tố
Chương 10. Ancol - Phenol - Ete
Chương 11. Hợp chất oxo (andehit - xeton)
Chương 12. Axít cacboxylic và dẫn xuất

MỤC LỤC TẬP 3

- Chương 13.* Hợp chất nitơ
Chương 14. Hợp chất dị vòng
Chương 15. Hidroxo và hydratecarbon
Chương 16. Aminoaxit và protit
Chương 17. Hợp chất cao phân tử
Chương 18. Quang phổ trong hóa hữu cơ

CHƯƠNG 1

CẤU TRÚC VÀ PHẢN ỨNG CỦA HỢP CHẤT HỮU CƠ

Hợp chất hữu cơ là những hợp chất chứa cacbon và hóa học hữu cơ là môn khoa học nghiên cứu về các hợp chất của cacbon.

Để phân biệt với lĩnh vực vô cơ và tuyệt đại đa số các hợp chất hữu cơ đều chứa cacbon và hidro, có thể nói các hợp chất hữu cơ là hidrocarbon và dẫn xuất thế hidro của hidrocarbon, còn môn hóa học hữu cơ là môn khoa học nghiên cứu về hidrocarbon và dẫn xuất.

Song cũng có những hợp chất hữu cơ chứa cacbon mà không chứa hidro, chẳng hạn hợp chất hữu cơ thiên nhiên như than chì (graphit) và hợp chất hữu cơ tổng hợp như cacbin ($-C \equiv C-$)_n. Hiện nay vẫn dùng định nghĩa cơ bản và đơn giản trên vì không có thể phân biệt rõ ràng ranh giới giữa các ngành khoa học được.

Như vậy, có thể phân loại hợp chất hữu cơ thành hai loại; hidrocarbon và hợp chất hữu cơ chứa nhóm chức (sản phẩm thế hidro của hidrocarbon bằng các nhóm chức khác nhau như nhóm chức ancol $-OH$, axit $-COOH$,...), nghĩa là về mặt cấu trúc, hợp chất hữu cơ gồm hai phần: nhóm chức và phần gốc hidrocarbon. Hợp chất có nhóm chức có tính chất đặc trưng của nhóm chức, song tính chất của nhóm chức chịu ảnh hưởng của gốc hidrocarbon khác nhau.

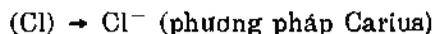
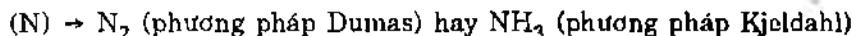
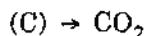
Các hợp chất hữu cơ có thể phân loại dựa vào tính chất hóa học và các nhà hóa học đã phân loại hợp chất hữu cơ ra làm hai loại: hợp chất loại béo và hợp chất loại thơm. Các hợp chất loại béo có tính chất đặc trưng là phản ứng thế gốc hidro ở trong mạch hidrocarbon và có khả năng cộng vào những liên kết ngắn như nối đôi, nối ba, còn các hợp chất thơm có phản ứng đặc trưng là phản ứng thế ion.

1.1. THÀNH PHẦN NGUYÊN TỐ CỦA HỢP CHẤT HỮU CƠ

Nguyên tố cacbon chiếm vị trí trung gian trong bảng hệ thống tuần hoàn Mendeleev, do đó có khả năng liên kết với hầu hết các nguyên tố khác trong bảng hệ thống tuần hoàn cũng như với chính nó.

Thành phần nguyên tố chung của hợp chất hữu cơ là C, H, N, O, S, halogen, thường gọi là các nguyên tố cổ điển. Ngoài ra còn có những hợp chất hữu cơ chứa các nguyên tố kim loại như Zn, Mg, Hg, ... gọi chung là các hợp chất cơ kim (cơ kẽm, cơ magie, cơ thủy ngân, ...) và chứa các nguyên tố phi kim như P, Si, N, ... gọi chung là các hợp chất cơ phi kim (như cơ photpho, cơ silic, ...). Thành phần các nguyên tố được xác định bằng

phương pháp định tính hay định lượng theo nguyên tắc chuyển các nguyên tố trong hợp chất hữu cơ thành hợp chất vô cơ và nghiên cứu các hợp chất vô cơ này:



Chú ý là nguyên tố O thường không phân tích trực tiếp mà là hiệu khối lượng của tổng các nguyên tố so với khối lượng phân tích.

1.2. PHƯƠNG PHÁP MÔ TẢ HỢP CHẤT HỮU CƠ

Theo thuyết cấu tạo hóa học, mỗi chất hữu cơ có một thành phần nguyên tố và cấu tạo xác định, có thể biểu diễn bằng các công thức hóa học.

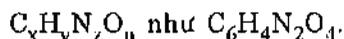
1.2.1. Công thức đơn giản hay công thức kinh nghiệm

Công thức đơn giản hay kinh nghiệm chỉ rõ thành phần các nguyên tố và tỷ lệ nguyên tử giữa các nguyên tố. Chẳng hạn, công thức phân tử của axit axetic là $C_2H_4O_2$ nên công thức đơn giản hay kinh nghiệm là $C_2H_4O_2/2$ hay (CH_2O) .

1.2.2. Công thức phân tử

Công thức phân tử cho biết thành phần nguyên tố và số lượng nguyên tử của mỗi nguyên tố có trong phân tử.

Khi viết công thức phân tử, phải viết theo quy ước: trước hết là C sau đến H, còn các nguyên tố tiếp theo viết theo thứ tự vần chữ cái. Chẳng hạn:



Muốn xác định công thức đơn giản hay công thức phân tử phải dựa vào kết quả phân tích nguyên tố theo phương pháp Lavoisier–Liebig hay Fritz Pregl của phản ứng đốt cháy hay oxi hóa. Chẳng hạn khi đốt cháy 0,500 g một chất hữu cơ A trong oxi tinh khiết thu được 0,600 g H_2O và 1,099 g CO_2 .

$$\text{Khối lượng H: } (0,600 \times 2,016)/18,016 = 0,067 \text{ g}$$

$$\text{Khối lượng C: } (1,099 \times 12,01)/44,01 = 0,300 \text{ g}$$

$$\% \text{ H: } (0,067 \times 100)/0,500 = 13,4$$

$$\% \text{ C: } (0,300 \times 100)/0,500 = 60,0$$

Khối lượng hay thành phần phần trăm còn lại là của O:

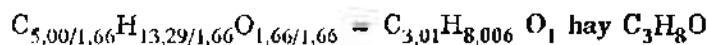
$$100 - (13,4 + 60,0) = 26,6$$

$$\text{Số mol của các nguyên tố: } 60,0/12,01 = 5,00 \text{ mol C}$$

$$13,4 / 1,008 = 13,29 \text{ mol H}$$

$$26,6/16 = 1,66 \text{ mol O}$$

Công thức kinh nghiệm có thể viết là: $C_{5,00}H_{13,29}O_{1,66}$, song các nguyên tử trong phân tử phải biểu diễn bằng các số nguyên nên phải chia các hệ số cho số nhỏ nhất:



Công thức trên là công thức đơn giản hay kinh nghiệm, cho biết tỷ lệ thành phần nguyên tố của chất A là nếu có một nguyên tử O thì có ba nguyên tử C và tám nguyên tử H.

Muốn xác định công thức phân tử của chất A, cần phải biết khối lượng phân tử của chất. Khối lượng phân tử thường xác định bằng tỷ khối hơi so với H ($M = 2d$), theo không khí ($M = 29d$) hoặc bằng phương pháp nghiệm lạnh hay nghiệm sôi ($M = K.1000.m_1/\Delta T.m_2$) hoặc bằng các phương pháp vật lý khác.

Chẳng hạn, chất trên có khối lượng phân tử là 60 thì công thức phân tử sẽ là: $60/(12 \times 3 + 1 \times 8 + 16 \times 1) = 1$ và công thức phân tử cũng là C_3H_8O .

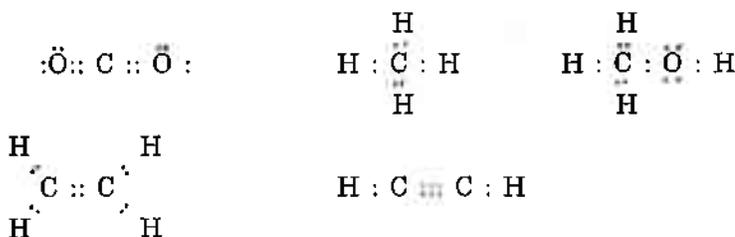
1.2.3. Công thức cấu tạo phẳng

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

1) Công thức Lewis:

Công thức Lewis biểu diễn các liên kết giữa các phân tử hay số electron hóa trị của mỗi nguyên tử bằng 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 (đối với H là 2 và C là 8 gọi là quy tắc bát tử và các nguyên tử khác là 18 electron).

Ví dụ:



Tổng số electron hóa trị của nguyên tố bằng tổng số electron đóng góp vào của mỗi nguyên tố và trừ hay cộng số điện tích có trên nguyên tố. Chẳng hạn:

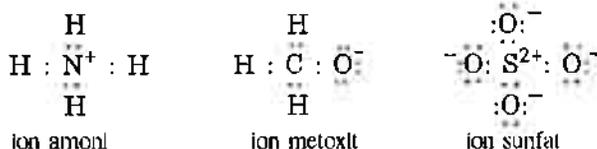
Chất	Electron nguyên tử đóng góp	Điện tích dương	Điện tích âm	Tổng electron
CH ₄	4(C) + 4 x 1 (H) = 8	0	0	8
NH ₃	5(N) + 3 x 1 (H) = 8	0	0	8
H ₃ O ⁺	6(O) + 3 x 1 (H) = 9	1	0	8
NO ₂ ⁻	5(N) + 2 x 6(O) = 17	0	1	18

Trong công thức Lewis, mỗi nguyên tố có đại lượng lớn nhất có thể có thường là có số electron theo quy tắc bát tử:

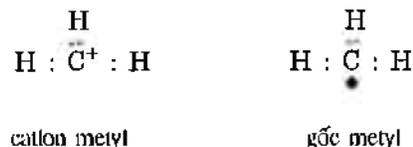
CO₂ có cấu trúc đúng $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \text{C} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}$, còn cấu trúc sau $\ddot{\text{O}}\text{:C}::\ddot{\text{O}}\text{:}$, $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \text{C} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}$ là sai.

N_2 có cấu trúc đúng $:N::N:$; còn cấu trúc $:N::N::N:N:$ là sai.

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



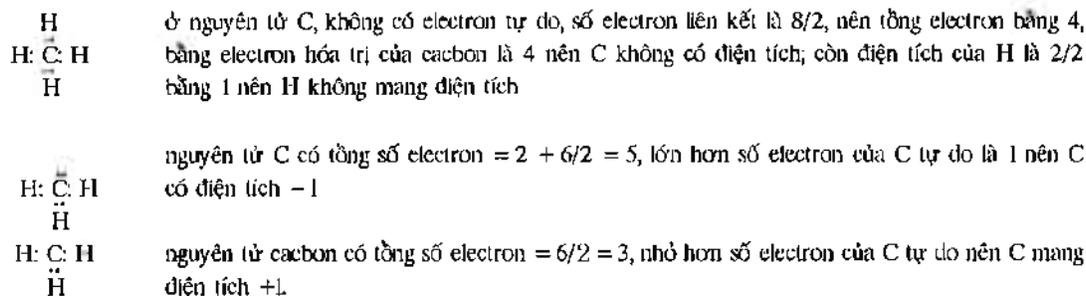
Khi những tiểu phân không có đủ vòng bát tử thì thường đó là những tiểu phân trung gian không bền, có khả năng phản ứng cao và trong phản ứng có xu hướng nhanh tạo thành cấu trúc electron bát tử:



2) Điện tích quy ước

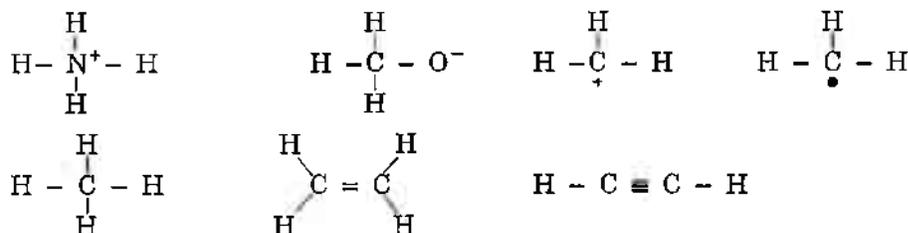
Từ khái niệm bát tử và electron hóa trị trên công thức Lewis, có thể tính điện tích quy ước cho mỗi nguyên tử. Nếu tổng electron của nguyên tử (bao gồm electron tự do và nửa số electron tạo thành liên kết cộng hóa trị) bằng số electron hóa trị của nguyên tố tự do thì điện tích quy ước cho nguyên tố đó bằng không, nếu lớn hơn thì nguyên tố mang điện tích âm: -1 ; -2 ; -3 ,... nếu nhỏ hơn thì nguyên tố mang điện tích dương: $+1$; $+2$; $+3$...

Chẳng hạn:



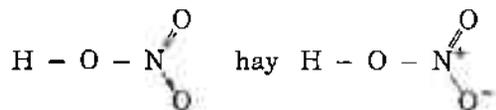
3) Công thức Kekulé

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.

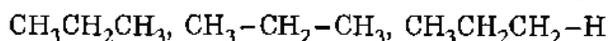


Các công thức này thường gọi là công thức Kekulé (do Kekulé và Cooper đề ra năm 1858).

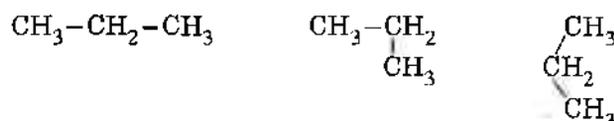
Trong các hợp chất có mang điện tích cũng có thể thay thế liên kết bằng mũi tên từ chất cho tới chất nhận:



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 (cặp electron *n*), gọi là công thức rút gọn:

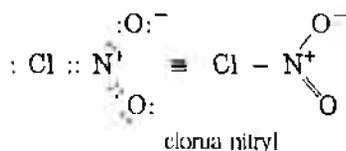


Ngoài ra, một chất có thể biểu diễn dưới nhiều dạng công thức, chẳng hạn:

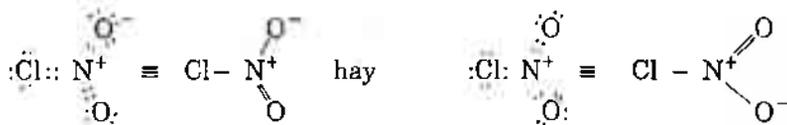


4) Công thức cộng hưởng

Trong một số trường hợp không có thể biểu diễn cấu trúc phân tử bằng cấu trúc Lewis, chẳng hạn trong trường hợp phân tử sau:



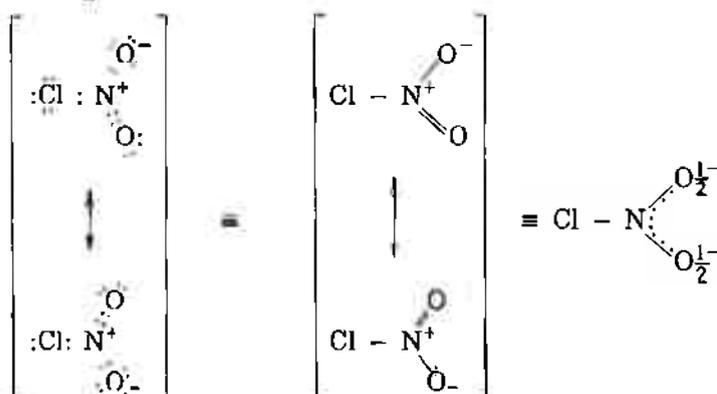
Trong công thức trên, N có một liên kết đơn và một liên kết đôi với hai O, song thực nghiệm xác định rằng, cả hai liên kết của N với O đều như nhau, với chiều dài liên kết là 1,21A, nằm trung gian giữa liên kết đơn và đôi, và có thể có các công thức khác nhau về vị trí điện tích:



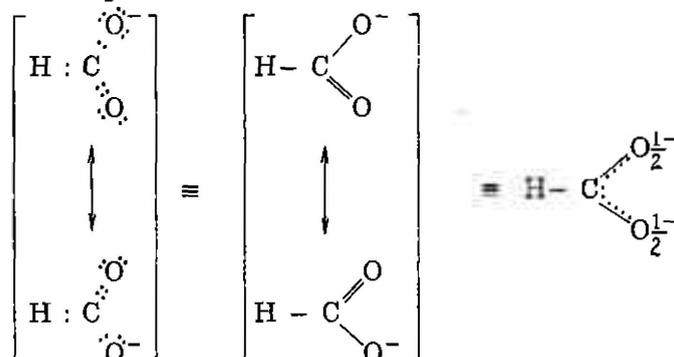
Cấu trúc electron thực của phân tử trên là tổ hợp của hai cấu trúc Lewis trên và các công thức này gọi là công thức cộng hưởng hay công thức giới hạn. Công thức thực là công thức lai hóa của các công thức cộng hưởng và phân tử có sự lai hóa cộng hưởng.

Trường hợp clorua nitryl ở trên, công thức Lewis chỉ rằng chiều dài liên kết N-O là trung gian giữa liên kết đơn và đôi. Mỗi liên kết N-O là liên kết đơn trong công thức

Lewis này và là liên kết đôi trong công thức Lewis khác; còn trong công thức lai hóa cộng hưởng tìm thấy bậc $1\frac{1}{2}$:



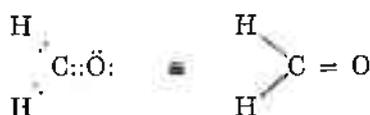
Cũng như ion HCO_2^- cũng có hai công thức cộng hưởng:



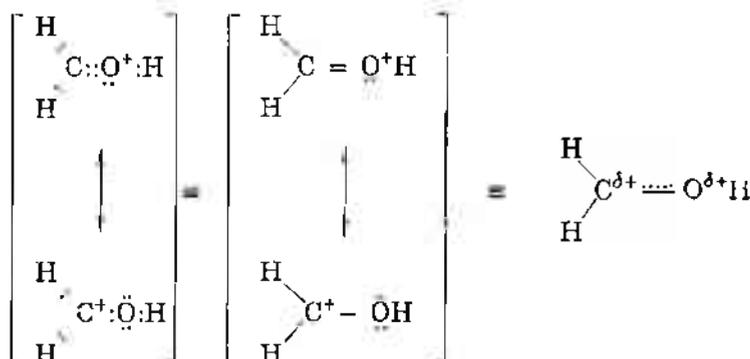
và trong công thức lai hóa cộng hưởng đã tìm thấy chiều dài liên kết C-O là 1,26Å nằm trung gian giữa liên kết đôi $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$ (1,20Å) và liên kết đơn



Fomandehit có thể biểu diễn bằng công thức Lewis:



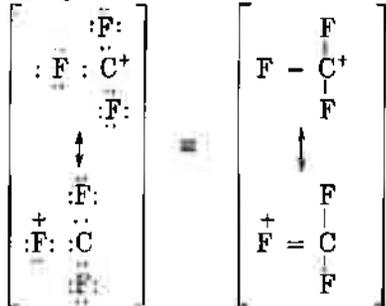
song khi proton hóa thành $[\text{H}_2\text{COH}]^+$ có thể biểu diễn dưới nhiều công thức cộng hưởng khác nhau:



trong hai công thức cộng hưởng có công thức có liên kết đôi C = O và oxi mang điện tích, còn công thức lai hóa cộng hưởng có sự phân bố điện tích dương ở cacbon và oxi.

Công thức cộng hưởng của cation triflo cacbon F_3C^+ có chiều dài liên kết:

C-F là 1,27Å, ngắn hơn liên kết C - F bình thường (1,38Å):



Từ các công thức trên, có thể rút ra vài quy tắc đơn giản chung:

a) Cấu trúc cộng hưởng không làm thay đổi điện tích dương của hạt nhân mà chỉ có thay đổi cấu trúc electron.

b) Trong tất cả các cấu trúc, cấu trúc có vòng bát tử electron đóng vai trò quan trọng hơn các công thức có vòng electron chưa chất đầy. Các cấu trúc không chất đầy electron làm tăng sự khác nhau về độ âm điện giữa các nguyên tử.



quan trọng hơn

ít quan trọng hơn

c) Cấu trúc có sự phân chia điện tích cực tiểu có đóng góp lớn hơn vào cấu trúc lai hóa hơn là những công thức có phân chia điện tích lớn.



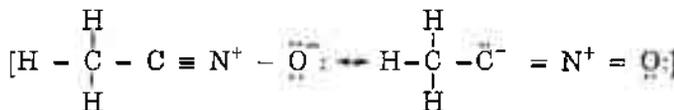
quan trọng hơn

kém quan trọng hơn

d) Trong những công thức chứa điện tích, điện tích âm ở nguyên tố âm điện hơn sẽ quan trọng hơn, còn điện tích dương ở nguyên tố dương điện hơn quan trọng hơn và đóng góp chung cho lai hóa cấu trúc.



diazometan

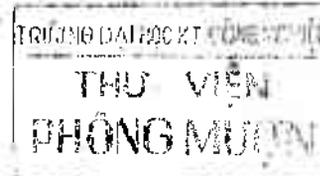


oxit axetonitrin

quan trọng hơn

kém quan trọng hơn

Công thức cộng hưởng thường được áp dụng nhiều trong các hợp chất trung gian trong các phản ứng hữu cơ và chỉ dùng khi không áp dụng được công thức Lewis.



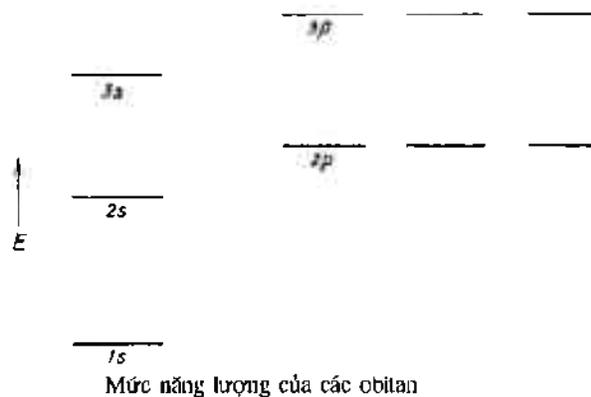
1.3. OBITAN NGUYÊN TỬ

Cấu trúc electron của nguyên tử được xác định bằng các số lượng tử: n , l , m và s ... Sự chuyển động của electron được xác định bằng phương trình toán học trong cơ học lượng tử gọi là phương trình sóng Schrödinger và ba số lượng tử đầu xác định vị trí của electron và cũng là xác định cấu trúc obitan của một electron. Mỗi electron có một hàm số sóng xác định ψ , hay nói cách khác là hàm số sóng đặc trưng cho một electron gọi là obitan. Xác suất tìm thấy electron được xác định bằng giá trị $|\psi|^2$ ở mỗi điểm trong không gian có thể tìm thấy xác suất tồn tại của electron, thường gọi là sự phân bố mật độ electron. Trên một obitan chỉ có thể có hai electron ngược spin và mỗi obitan có năng lượng xác định.

Cấu hình electron của một số nguyên tử

Chu kỳ 1		Chu kỳ 2	
H	$1s^1$	Li	$1s^2 2s^1$
He	$1s^2$	Be	$1s^2 2s^2$
		B	$1s^2 2s^2 2p^1$
		C	$1s^2 2s^2 2p^2$
		N	$1s^2 2s^2 2p^3$
		O	$1s^2 2s^2 2p^4$
		F	$1s^2 2s^2 2p^5$
		Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$

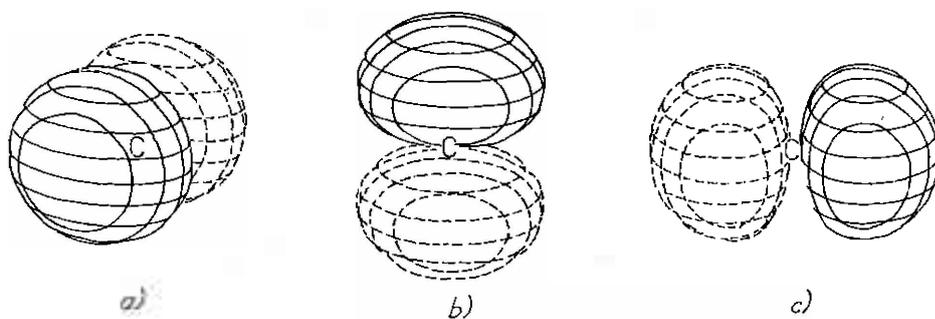
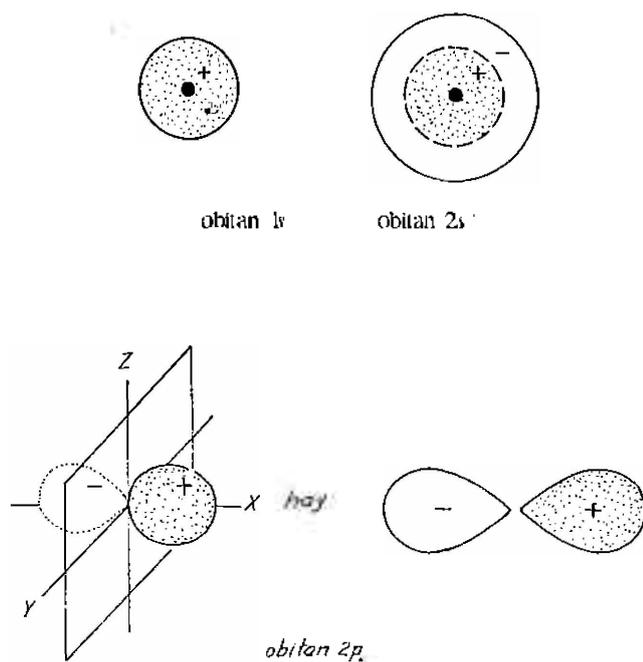
Trong nguyên tử có số electron lớn hơn một, năng lượng obitan tăng theo thứ tự: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p$ và nói chung, một hàm số sóng có nhiều nút hơn sẽ có năng lượng cao hơn:



Orbitan $1s$ không có nút, hàm số sóng có đối xứng cầu mà giá trị về số giảm dần khi xa hạt nhân.

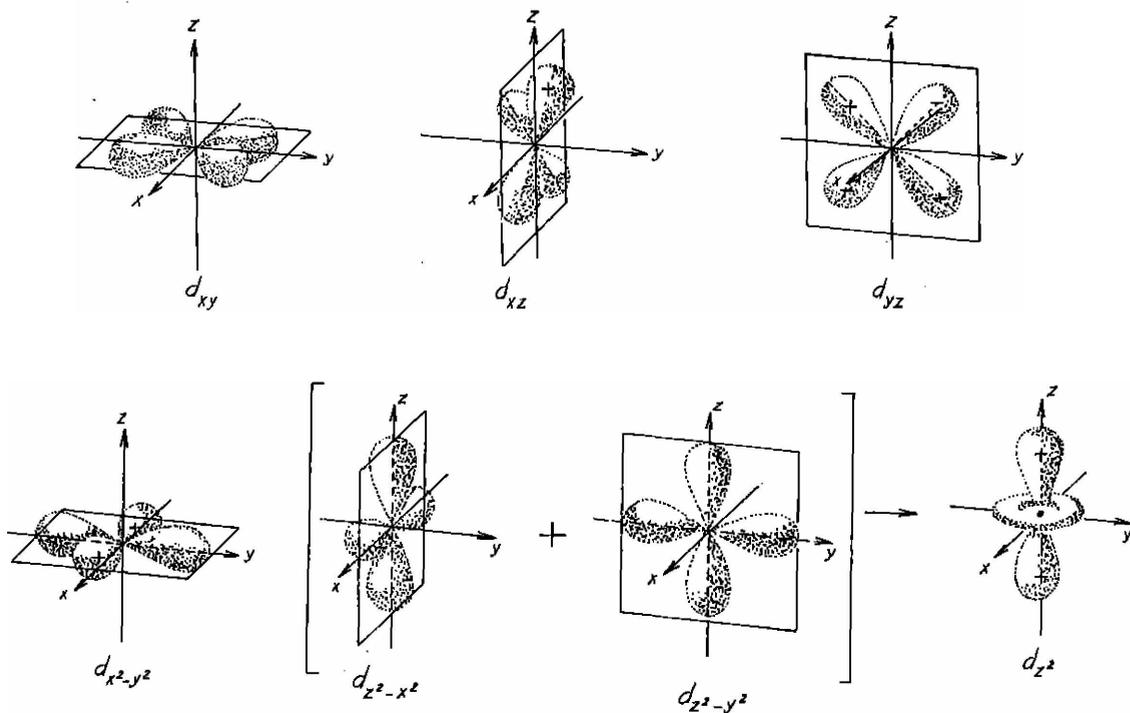
Orbitan $2s$ có một nút cầu

Orbitan $2p$ có ba orbitan $2p_x$ trên mặt phẳng yz , $2p_y$ trên mặt phẳng xz và $2p_z$ trên mặt phẳng xy và mỗi orbitan đều có một nút. Mật độ electron ở đầu nút lớn hơn và giảm khi đi vào hạt nhân, còn ở mặt phẳng nút có giá trị bằng không.



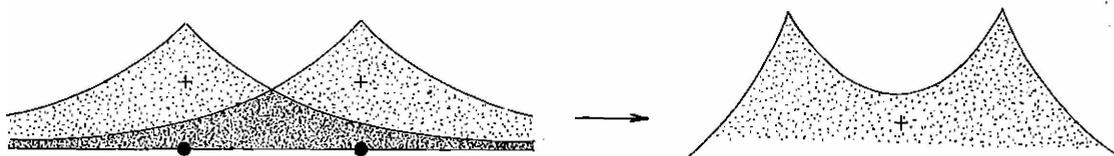
Hình 1.1 Giản đồ phối cảnh ba chiều của orbitan $2p_x$ (a), $2p_y$ (b), $2p_z$ (c).

Trong hóa hữu cơ, trong một số trường hợp có sự tham gia của các nguyên tử có orbitan d . Mức d có 5 orbitan có cấu trúc sau:

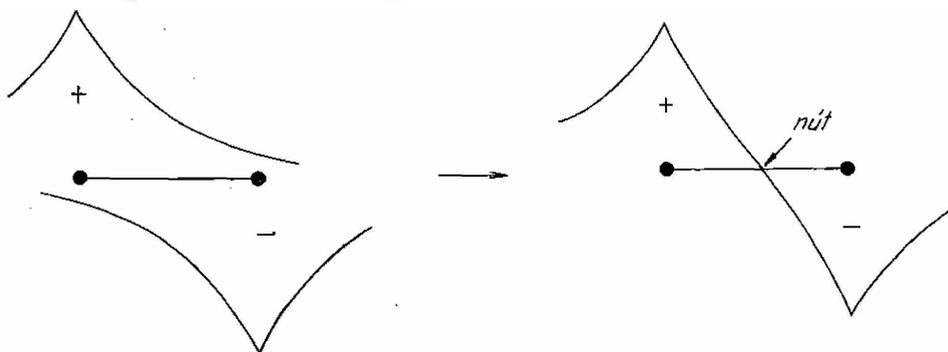


1.4. OBITAN PHÂN TỬ (LIÊN KẾT HOÁ HỌC)

Hai obitan có thể xen phủ với nhau để tạo nên một obitan mới bao trùm cả hai hạt nhân gọi là obitan phân tử. Sự xen phủ này chỉ có thể xảy ra khi hai hàm số sóng cùng dấu, gọi là xen phủ dương, còn khác dấu là xen phủ âm (hình 1.2 và 1.3).

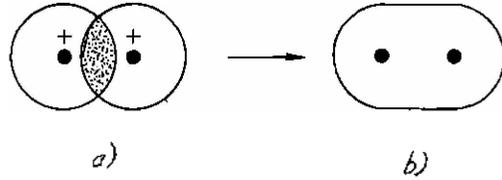


Hình 1.2. Hai hàm số sóng cùng dấu là dương tạo obitan phân tử.

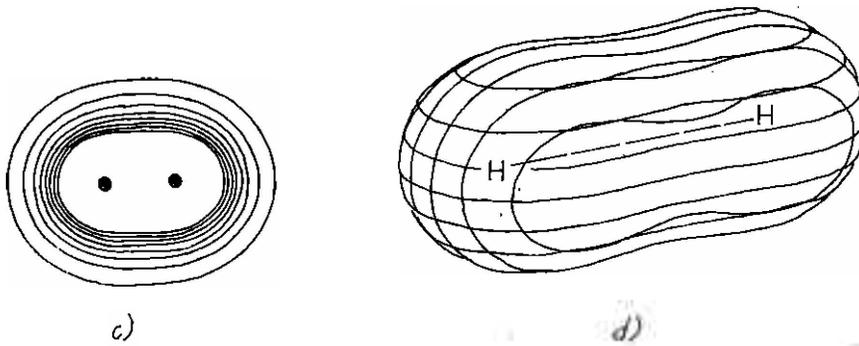


Hình 1.3. Hai hàm số sóng xen phủ khác dấu là âm hay nhiều tạo obitan phân liên kết.

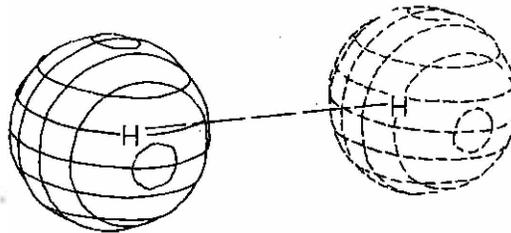
Chẳng hạn, sự tạo thành phân tử hydro do sự xen phủ của hai obitan 1s cùng dấu của hai nguyên tử H tạo nên obitan phân tử hai trung tâm và cũng là tạo liên kết giữa hai nguyên tử (hình 1.4).



Hình 1.4. Độ xen phủ (a) và obitan phân tử H₂ (b).



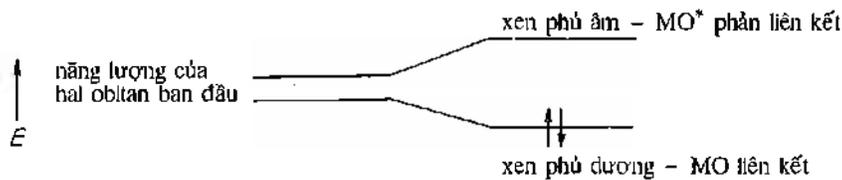
Hình 1.5. Mô hình chu tuyến (c) và phối cảnh (d) của obitan phân tử H₂.



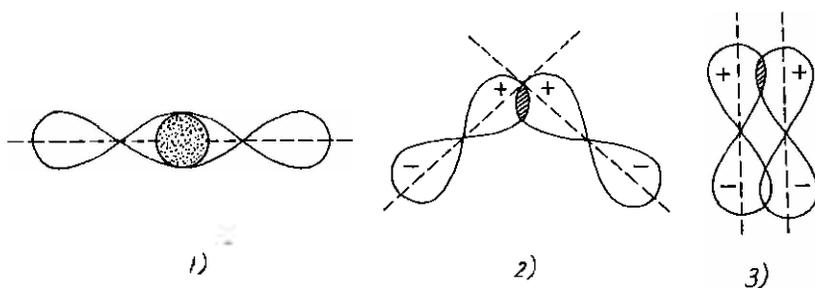
Hình 1.6. Mô hình phối cảnh obitan phân liên kết của phân tử H₂.

Trong obitan phân tử, mật độ electron nằm phần lớn ở giữa hai hạt nhân nguyên tử. Nếu sự xen phủ của hai obitan khác dấu thì hàm số sóng có nút nên có năng lượng cao, có tính ổn định thấp nhất và obitan phân tử hai trung tâm này gọi là phản liên kết.

Sự khác nhau về năng lượng của hai loại xen phủ như sau:



Đối với obitan p có sự đối xứng trục, có thể có các kiểu xen phủ khác nhau;



Sự xen phủ ở (1) là sự xen phủ đi qua hai hạt nhân gọi là sự xen phủ trục, là sự xen phủ cực đại có phần lớn electron nằm giữa hai hạt nhân nguyên tử tạo nên liên kết bền nhất, sự xen phủ (2) và (3) là sự xen phủ ngoài trục tạo nên obitan phân tử nằm trên và dưới trục đi qua hạt nhân, có mật độ electron nằm xa hạt nhân, trong đó sự xen phủ (3) là cực đại vì hai obitan này song song với nhau, còn (2) có hai trục không song song, nghĩa là có sự xen phủ yếu hơn. Sự xen phủ này gọi là sự xen phủ bên.

Như vậy, các obitan s không có sự định hướng khi xen phủ, còn obitan p có sự định hướng chặt chẽ trong không gian.

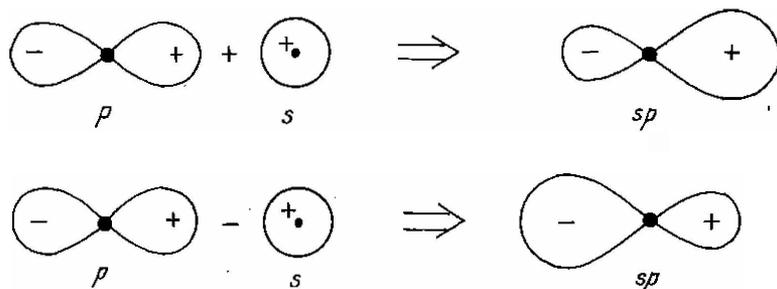
Sự xen phủ của hai obitan trên trục của hai hạt nhân tạo nên MO σ cũng gọi là liên kết σ , còn sự xen phủ bên của hai obitan p song song với nhau tạo nên MO π cũng gọi là liên kết π . Những xen phủ khác là liên kết nằm trung gian giữa hai dạng xen phủ trên.

1.5. OBITAN LAI HÓA

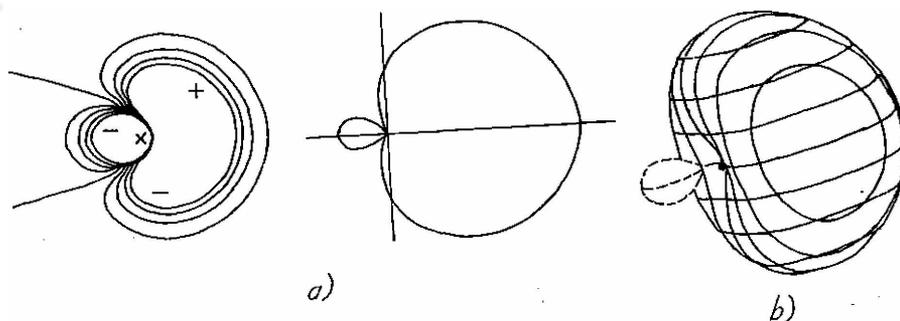
Đối với những nguyên tử có nhiều electron tham gia vào liên kết, các obitan riêng của mình không thể tham gia trực tiếp tạo thành liên kết với các nguyên tử khác.

Chẳng hạn, phân tử BeH_2 có hai liên kết Be-H có giá trị như nhau trong phân tử, mặc dầu nguyên tử Be đã tham gia một obitan $2s$ và một obitan $2p$ có cấu trúc khác nhau, có năng lượng khác nhau, nên đáng lẽ phải cho hai liên kết khác nhau. Nguyên nhân là khi tham gia liên kết, có sự tương tác hay trộn lẫn của hai obitan $2s$ và $2p$ của nguyên tử Be để hình thành hai obitan giống nhau, mà về toán học có thể mô tả bằng mô hình obitan hình số 8 không cân đối gọi là obitan lai hóa sp . Hai obitan này có cấu trúc như nhau, có năng lượng như nhau nên có thể xen phủ như nhau với obitan $1s$ của H để hình thành hai liên kết Be-H đồng nhất.

Obitan sp của Be hình thành từ một obitan $2s$ và một obitan $2p$, nên obitan có 50% bản chất s và 50% bản chất p . Obitan này tham gia liên kết dễ hơn obitan nguyên tử đơn giản do tạo được liên kết bền hơn và cấu trúc phân tử cũng bền hơn do hai liên kết H-Be-H nằm trên đường thẳng có tương tác giữa các cặp electron liên kết nhỏ nhất (hình 1.7).



Hình 1.7. Sự tổ hợp toán học của orbital s và p thành hai orbital sp.



Hình 1.8. Mô hình chu tuyến (a) và phối cảnh (b) của orbital sp.

Sự lai hóa orbital chỉ xảy ra khi hai orbital có năng lượng gần giống nhau, tạo nên hai orbital lai hóa có năng lượng thấp hơn orbital ban đầu theo quy tắc bảo toàn orbital. Cấu trúc orbital lai hóa có mật độ electron lớn ở thùy lớn của orbital để tham gia tạo liên kết, còn thùy nhỏ có mật độ electron gần bằng không, không tham gia xen phủ với orbital khác, thường gọi là thùy trống hay phản liên kết, chỉ đóng vai trò nhỏ trong một số phản ứng. Các orbital lai hóa sp tham gia tạo liên kết σ với độ xen phủ lớn hơn, nên tạo được liên kết bền hơn.

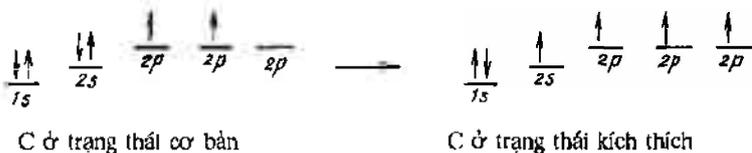
Sự lai hóa là một mô hình toán học, không có ý nghĩa vật lý và có thể đạt được bằng tính toán chính xác của cơ học lượng tử.

Các orbital lai hóa có khả năng xen phủ trực với các orbital s, p,... để tạo thành liên kết σ .

Ta xét sự lai hóa của nguyên tử carbon khi tham gia liên kết.

Nguyên tử C có cấu hình electron $1s^2 2s^2 2p^2$, khi hình thành hợp chất hữu cơ có bốn electron hóa trị tham gia tạo thành bốn liên kết có giá trị như nhau cũng phải đi qua trạng thái lai hóa khác nhau.

Khi tham gia liên kết, carbon chuyển qua trạng thái kích thích:



Carbon có bốn electron tự do ở trên orbital $2s$ và $2p$ khác nhau về năng lượng.

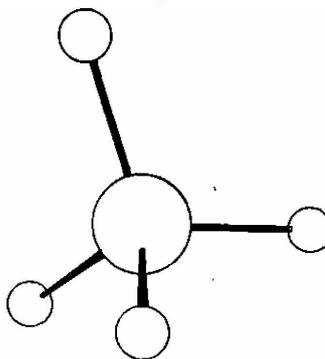
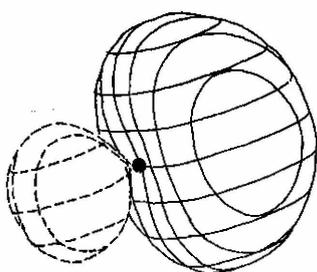
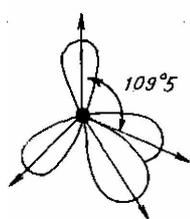
Các orbital này có thể trộn lẫn với nhau để thành các orbital lai hóa theo các cách tổ hợp khác nhau khi tham gia hình thành hợp chất hữu cơ.

Nếu orbital $2s$ trộn lẫn với ba orbital $2p$ sẽ tạo thành bốn orbital lai hóa, gọi là orbital lai hóa sp^3 :



Orbital lai hóa sp^3 tổ hợp bởi một orbital $2s$ và ba orbital $2p$, nghĩa là orbital này có 1/4 (23%) là bản chất s và 3/4 (77%) là bản chất p .

Bốn orbital lai hóa sp^3 được phân bố trong không gian theo hình tứ diện đều tạo nên cấu trúc không gian và tính hình học của các hợp chất chứa carbon.

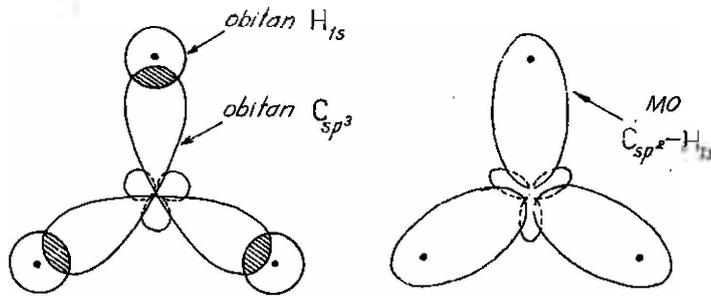


C lai hóa sp^3

Hình 1.9. Cấu trúc chu tuyến và không gian ba chiều của orbital sp^3

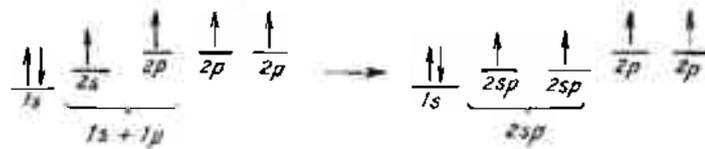
Các orbital này tương tác với orbital $1s$ của H tạo nên orbital phân tử C-H phân bố trong không gian dưới góc $109^\circ 5'$, như cấu trúc phân tử metan CH_4 .

Chẳng hạn trong tiểu phân CH_3^+ , nguyên tử cacbon lai hóa sp^2 liên kết với obitan $1s$ của ba H tạo nên obitan phân tử nằm trên một mặt phẳng:



Hình 1.13. Cấu trúc obitan của CH_3^+ .

Tương tự như vậy, cacbon có trạng thái lai hóa sp . Cấu trúc của obitan sp của cacbon như ở trường hợp của BeH_2 .



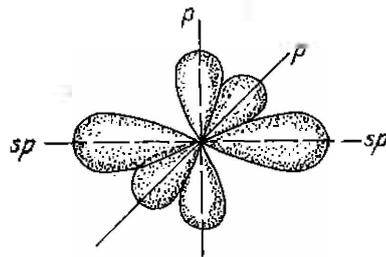
C ở trạng thái kích thích

C lai hóa sp

Cấu trúc của C lai hóa sp có hai obitan sp nằm trên đường thẳng đi qua nhân, còn hai obitan p nằm trên hai mặt phẳng thẳng góc với nhau.

Các cacbon lai hóa sp^2 hay sp có các obitan lai hóa tham gia tạo thành liên kết σ , còn các obitan p thuần túy còn lại sẽ tham gia tạo thành liên kết π sẽ nói ở chương sau.

Sự tạo thành liên kết σ , liên kết trực đi qua hai hạt nhân có thể do tương tác của các obitan s , p , hay obitan lai hóa.



Hình 1.14. Cấu trúc của C lai hóa sp .

Các obitan lai hóa sp^3 , sp^2 và sp có cấu trúc giống nhau, đều là hình số 8 không đều, có đầu lớn tham gia xen phủ tạo liên kết σ nhưng, do tỷ lệ bản chất s và p khác nhau nên cấu trúc và khả năng tham gia liên kết có khác nhau. Nếu như trong obitan lai hóa tỷ lệ s càng lớn thì cấu trúc obitan có xu hướng đi về hình cầu hơn, ngược lại bản chất p lớn thì obitan có chiều hướng kéo dài hơn. Do đó, độ dài của obitan $sp^3 > sp^2 > sp$, còn

độ rộng của thùy obitan của $sp^3 < sp^2 < sp$. Điều này cho thấy, khi tham gia liên kết, chẳng hạn với obitan s của H, chiều dài liên kết $C_{sp^3} - H > C_{sp^2} - H > C_{sp} - H$.

Mặt khác, electron ở trên obitan đó cũng có năng lượng khác nhau. Electron trên obitan s có năng lượng thấp hơn obitan p nên liên kết có bản chất s càng lớn thì có xu hướng càng bền hơn và chiều dài liên kết ngắn hơn.

Liên kết σ và π là hai liên kết cộng hóa trị đặc trưng cho hợp chất hữu cơ.

Liên kết σ có tính đối xứng trục, có xen phủ cực đại nên có năng lượng lớn, có mặt phẳng đối xứng đi qua nhân và mặt phẳng đối xứng thẳng góc với trục liên kết, có khả năng quay xung quanh trục mà liên kết vẫn bảo toàn. Thường gặp các liên kết σ : $-C-H$, $C-C$, $C-O$, $C-N$, $C-Cl$, $C-P$,...

Liên kết π có độ xen phủ yếu hơn nên năng lượng liên kết thấp hơn, có mặt phẳng đối xứng thẳng góc với trục đi qua nhân, có mặt phẳng bất đối xứng đi qua trục liên kết, kìm hãm sự quay xung quanh trục liên kết. Thường gặp các liên kết: $C=C$, $C=O$, $C=N$,...

Ngoài nguyên tố cacbon, các nguyên tố đa hóa trị khác cũng lai hóa để tạo liên kết trong hợp chất hữu cơ như O, S, P, N, Si.

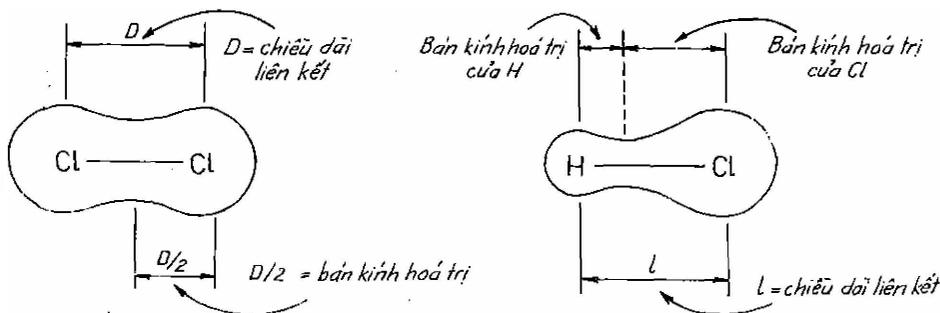
1.6. TÍNH HÌNH HỌC CỦA PHÂN TỬ

Tính hình học của phân tử hữu cơ phụ thuộc vào chiều dài liên kết, góc giữa hai liên kết và tương tác giữa các cặp electron hóa trị.

1.6.1. Chiều dài liên kết

Chiều dài liên kết được xác định bằng phân tích Röntgen, song thực tế thường xác định bằng tổng bán kính hóa trị của hai nguyên tố tạo nên liên kết. Bán kính hóa trị được xác định bằng nửa chiều dài liên kết của phân tử đối xứng. Chẳng hạn chiều dài liên kết của $Cl-Cl$:

$$l_{H-Cl} = (r_H + r_{Cl}) = \frac{1}{2}l_{H-H} + \frac{1}{2}l_{Cl-Cl}$$



Chiều dài của mỗi loại liên kết nói chung không khác nhau bao nhiêu, chẳng hạn như liên kết $O-H$ trong các hợp chất khác nhau chỉ nằm trong khoảng $0,96 \pm 0,97 \text{ \AA}$:

Hợp chất	Chiều dài liên kết, Å
HO-H	0,96
HOO-H	0,97
H ₂ NO-H	0,97
CH ₃ O-H	0,96

Chiều dài liên kết phụ thuộc vào bản chất của các nguyên tố tạo nên liên kết, trạng thái lai hóa của các nguyên tố và số liên kết giữa hai nguyên tố. Liên kết ba có chiều dài liên kết ngắn hơn liên kết đôi và ngắn hơn liên kết đơn.

Bảng 10.1. Bán kính van der Waals

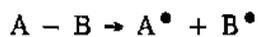
Nguyên tử hay nhóm nguyên tử	Bán kính van der Waals
Br	1,95
CH ₃	2,00
CH ₂	2,00
Cl	1,80
F	1,35
H	1,2
I	2,15
N	1,5
O	1,4

Bảng 1.2. Chiều dài liên kết trung bình, Å

Nguyên tố	C	N	O	Loại liên kết
C	1,54	1,47	1,43	σ
	1,34	1,28	1,23	$\sigma + \pi$
	1,21	1,16	—	$\sigma + \pi + \pi$
N	1,47	1,46	1,41	σ
	1,28	1,25	1,14	$\sigma + \pi$
	1,16	1,10	—	$\sigma + \pi + \pi$
O	1,43	1,41	1,49	σ
	1,23	1,14	1,21	$\sigma + \pi$
	—	—	—	$\sigma + \pi + \pi$

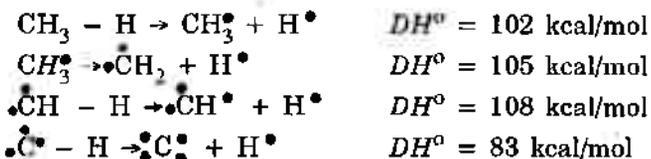
1.6.2. Năng lượng liên kết

Năng lượng cần thiết để phân cắt đồng ly một liên kết gọi là năng lượng phân ly của liên kết đó:



Trong hóa học hữu cơ không thể xác định được năng lượng của từng liên kết riêng, mà chỉ tìm được giá trị năng lượng trung bình, vì vậy khi nói tới năng lượng liên kết thì đó là giá trị trung bình.

Chẳng hạn, năng lượng của liên kết C-H trong metan là trung bình của bốn năng lượng phân ly của bốn giai đoạn phân ly khác nhau:



Năng lượng liên kết C - H trung bình là: $E_{\text{C-H}} = (102 + 105 + 108 + 83)/4 = 99,5$.

Giá trị trung bình của liên kết C-H thường lấy là 99 kcal/mol.

Bảng 1.3. Năng lượng phân ly liên kết, kcal/mol

H - H	104	CH ₃ - H	102	CH ₃ - F	108
D - D	106	CH ₃ CH ₂ - H	98	CH ₃ - Cl	81
F - F	37	(CH ₃) ₂ CH - H	95	CH ₃ - Br	70
Cl - Cl	58	(CH ₃) ₃ C - H	91	CH ₃ - I	56
Br - Br	46	= CH - H	104	CH ₃ CH ₂ - Br	69
I - I	36	C ₆ H ₅ - H	112	(CH ₃) ₂ CH - Br	68
H - F	135	C ₆ H ₅ CH ₂ - H	85	(CH ₃) ₃ C - Br	63
H - Cl	103	= CHCl ₂ - H	88	CH ₃ - CH ₃	88
H - Br	87	CH ₃ CH ₂ - I	106	CH ₃ CH ₂ - CH ₃	85
H - I	71	CH ₃ CH ₂ - Cl	82	(CH ₃) ₂ CH - CH ₃	84
H - OH	119	CH ₃ CH ₂ - I	54	(CH ₃) ₃ C - CH ₃	80
C ₆ H ₅ - CH ₃	93	= CH - CH ₃	92	C ₆ H ₅ CH ₂ - CH ₃	70

Bảng 1.4. Năng lượng liên kết, kcal/mol

C - H	99	C - C	80	C - O	81
N - H	84	C - F	102	C - S	65
H - O	110	C - Cl	77	S - S	49
H - S	81	C - Br	64	N - N	35
C - N	62	C - I	56	O - O	35

Tính bền của liên kết tăng khi năng lượng tạo thành liên kết lớn. Năng lượng liên kết kép cao hơn năng lượng liên kết đơn.

Chú ý rằng, năng lượng của liên kết trong hóa vô cơ phụ thuộc vào độ âm điện của nguyên tố, còn trong hóa hữu cơ, không những phụ thuộc vào độ âm điện mà còn phụ thuộc vào tính đối xứng hay tính hình học của phân tử, hay nói chung là phụ thuộc vào độ xen phủ cực đại của orbital liên kết, sự xen phủ càng lớn, năng lượng liên kết càng

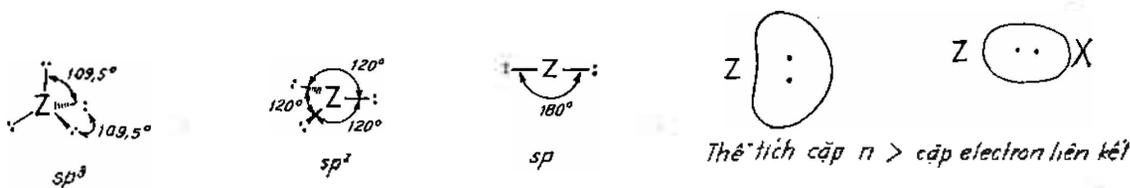
cao, liên kết càng bền.

1.6.3. Góc liên kết

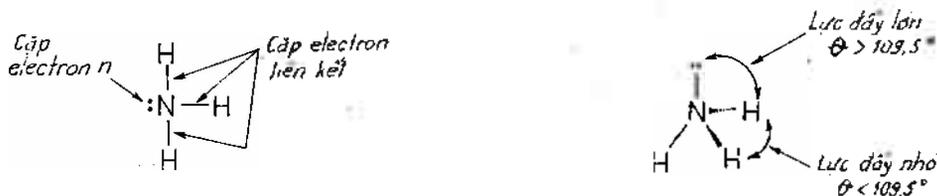
Các liên kết trong phân tử hữu cơ có vị trí xác định trong không gian. Góc giữa hai liên kết gọi là góc hóa trị.

Góc hóa trị phụ thuộc vào cấu hình orbital của các liên kết và thay đổi theo lực đẩy giữa các cặp electron hóa trị, kể cả cặp electron cặp đôi không liên kết, gọi là cặp electron n .

Nội dung thuyết đó là: các cặp electron hóa trị trên đám mây hóa trị của nguyên tử sẽ đẩy nhau và sẽ phân bố như thế nào để giảm lực đẩy đó. Điều này hiểu được tại sao góc hóa trị của nối ba là 180° , của nối đôi là 120° ...



Các cặp electron n có thế tích lớn hơn do chỉ chịu ảnh hưởng của một hạt nhân, còn cặp electron liên kết nằm giữa hai hạt nhân, nên tương tác đẩy giữa hai cặp electron n lớn hơn của cặp n với cặp electron liên kết và lớn hơn giữa hai cặp electron liên kết, do đó góc liên kết của NH_3 như sau:

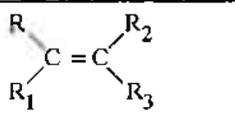
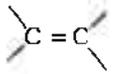
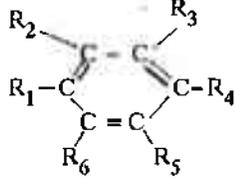
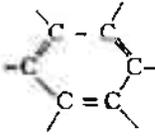
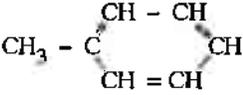


1.7. NHÓM CHỨC

Nhóm chức là những nguyên tử hay nhóm nguyên tử có khả năng phản ứng rất cao, đặc trưng cho tính chất vật lý và hóa học của chất. Tính chất hóa học của nhóm chức được xác định bằng cấu trúc của nhóm chức đó, chẳng hạn anken có nhóm nguyên tử có khả năng quyết định tính chất hóa học của anken là liên kết đôi, trong khi đó ankan chỉ gồm có C và H, với liên kết C - H và C - C bền nên không có nhóm chức đặc trưng.

Sự phân loại các hợp chất hữu cơ cũng dựa vào nhóm chức, thường có các loại hợp chất và nhóm chức ở bảng 1.5.

Bảng 1.5. Phân loại hợp chất hữu cơ theo nhóm chức

Loại hợp chất	Cấu trúc	Nhóm chức	Ví dụ
ankan	$R - H$	-	CH_4
anken			$CH_3CH = CH_2$
vòng thơm			
ankyn	$R - C \equiv C - R'$	$-C \equiv C-$	$CH_3 - C \equiv C - CH_3$
ankyl halogenua	RF, RCl, BBr, RI	$-F, -Cl, -Br, -I$	CH_3Cl
ancol	$R - OH$	$-OH$	CH_3OH
ete	$R - O - R'$	$-O-$	CH_3OCH_3
amin bậc nhất	$R - NH_2$	$-NH_2$	CH_3NH_2
bậc hai	$R - NH - R'$	$>N - H$	CH_3NHCH_3
bậc ba	$R - \underset{R''}{N} - R'$	$>N -$	$CH_3\underset{CH_3}{N}CH_3$
thiol	$R - SH$	$-SH$	CH_3SH
sunfua	$R - S - R'$	$-S-$	CH_3SCH_3
disunfua	$R - S - S - R'$	$-S-S-$	CH_3SSCH_3
boran	R_3B	$-B-$	$(CH_3)_3B$
cơ kim	RM, R_2M, R_3M	$-M$	$CH_3Li, (CH_3)_2Mg, (CH_3)_3Al$
andehit	$R - \overset{O}{\parallel}C - H$	$\overset{O}{\parallel}C - H$	$CH_3 - \overset{O}{\parallel}C - H$
xeton	$R - \overset{O}{\parallel}C - R'$	$\overset{O}{\parallel}C -$	$CH_3 - \overset{O}{\parallel}C - CH_3$
imin	$R - \overset{N - R'}{\parallel}C - R''$	$\overset{N -}{\parallel}C -$	$CH_3 - \overset{N - CH_3}{\parallel}C - H$

Tiếp bảng 1.5.

axit cacboxylic	$\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$\text{H} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$
este	$\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OR}'$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OCH}_3$
amit	$\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{NR}'_2$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}$	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{NH}_2$
axyl halogenua	$\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{X}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{Cl}$
nitrin	$\text{R} - \text{C} \equiv \text{N}$	$-\text{C} \equiv \text{N}$	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{N}$
hợp chất nitro	$\text{R} - \text{NO}_2$	$-\text{NO}_2$	$\text{CH}_3 - \text{NO}_2$
hợp chất sunfon	$\text{R} - \text{SO}_2 - \text{R}'$	$-\text{SO}_2-$	$\text{CH}_3 - \text{SO}_2 - \text{CH}_3$
axit sunfonic	$\text{R} - \text{SO}_2 - \text{OH}$	$-\text{SO}_2 - \text{OH}$	$\text{CH}_3 - \text{SO}_2 - \text{OH}$
hợp chất nitrozo	$\text{R} - \text{NO}$	$-\text{N} = \text{O}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}$
hợp chất diazo	$\text{Ar} - \text{N} = \text{N} - \text{Ar}$	$-\text{N} = \text{N}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{NC}_6\text{H}_5$

Trong phân tử, ngoài nhóm chức, phần còn lại gọi là gốc. Quan niệm về gốc ở đây xuất phát từ quan niệm của thuyết gốc là phân phân tử không thay đổi khi chuyển từ chất ban đầu sang sản phẩm mà không thay đổi cấu trúc cơ bản.

Chẳng hạn, trong phân tử $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{OH}$, nhóm $-\text{OH}$ là nhóm chức ancol, gốc là $\text{CH}_3\text{CH}_2 -$ mà khi tác dụng với HCl cho $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{Cl}$, nghĩa là gốc $\text{CH}_3\text{CH}_2 -$ đã chuyển từ phân tử ancol sang phân tử sản phẩm.

Cần phân biệt rõ với gốc tự do, mà có khi gọi tắt là gốc, là tiểu phân có chứa electron tự do không cặp đôi, có khả năng phản ứng rất cao trong các phản ứng hữu cơ gọi là phản ứng gốc hay gốc chuỗi.

1.8. CẤU TRÚC KHÔNG GIAN CỦA PHÂN TỬ HỮU CƠ

Trên cơ sở thuyết cấu tạo tứ diện của Jacobus Hendricus van't Hoff và Joseph Achille Le Bel (1874) cũng như mô hình toán học lai hóa ở trên, phân tử hữu cơ có một trật tự sắp xếp xác định các nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong không gian ba chiều. Các phân tử có cùng công thức phân tử nhưng có cách phân bố trong không gian khác nhau gây ra hiện tượng đồng phân gọi là đồng phân lập thể hay đồng phân không gian.

Cấu trúc không gian thường được biểu diễn bằng những công thức quy ước hay bằng các mô hình phân tử.

Công thức tứ diện

Công thức tứ diện được biểu diễn trong không gian dưới một hình tứ diện mà bốn đỉnh là bốn nhóm thế và trung tâm là nguyên tử cacbon. Chẳng hạn phân tử metan có công thức tứ diện như hình bên.

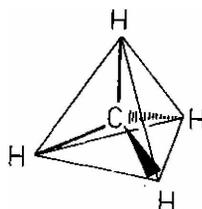


Công thức tứ diện

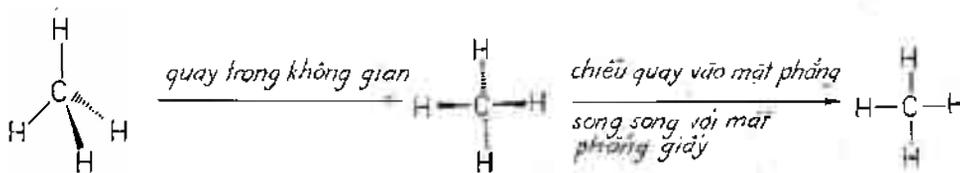
Công thức tứ diện được biểu diễn ở dạng khai triển theo chiều người quan sát chẳng hạn:

- đường mũi tên đậm ở phía trước mặt phẳng giấy hay ở gần người quan sát.
- đường hay mũi tên chấm chấm ở phía sau mặt phẳng giấy hay ở xa người quan sát.
- đường nét thường nằm trên mặt phẳng giấy.

Để đơn giản cho cách biểu diễn công thức tứ diện, người ta hay dùng công thức chiếu Fischer, là công thức không gian ba chiều được quy ước biểu diễn trong tọa độ hai chiều.



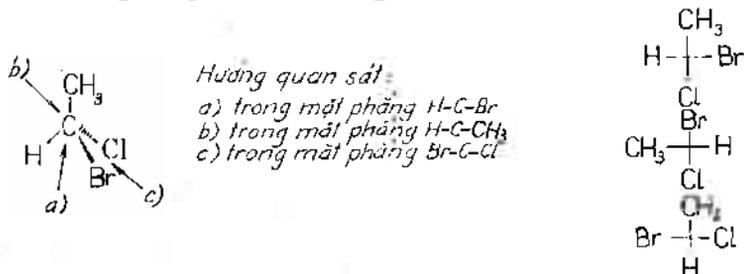
Từ công thức tứ diện chuyển sang công thức Fischer, người ta chiếu các nhóm thế ở phía trước mặt phẳng giấy vào đường ngang đi qua trung tâm cacbon, các nhóm thế nằm phía sau được chiếu vào trục đứng đi qua trung tâm cacbon.



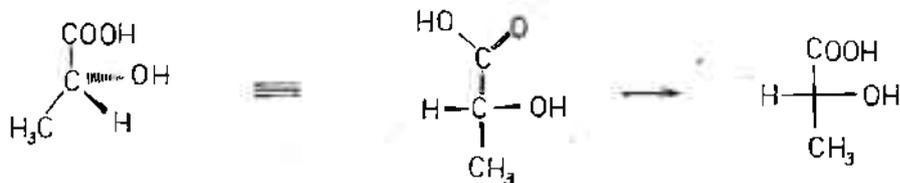
Công thức tứ diện

Công thức chiếu Fischer

Từ một công thức tứ diện có thể biểu diễn được nhiều dạng công thức chiếu Fischer phụ thuộc vào vị trí người quan sát. Chẳng hạn:



Đối với hợp chất có nhiều cacbon, trục thẳng đứng là trục cacbon, nhóm chức có bậc oxy hóa cao hơn ở phía trên, các nhóm thế ở trục ngang:



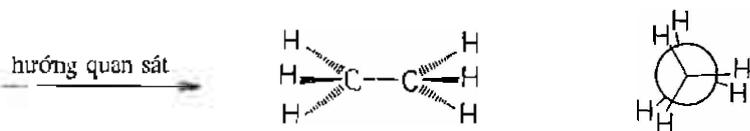
Công thức chiếu Fischer

Công thức khai triển này thường dùng cho các trung tâm cacbon đính với bốn nhóm thế khác nhau hay phân tử có nhiều cacbon. Công thức biểu diễn theo trục liên kết C - C từ gần tới xa, còn gọi là công thức bàn cờ hay phối cảnh (hình 1.15).



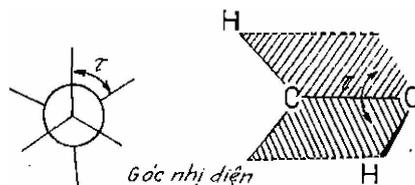
Hình 1.15. Công thức phối cảnh của etan: dạng che khuất (a) và anti (b).

Ngoài ra có thể biểu diễn dưới dạng công thức chiếu Newman, chủ yếu để biểu diễn cấu hình của một liên kết C-C, trong đó cacbon gần người quan sát là giao điểm của các nhóm thế, cacbon sau bị che khuất bởi cacbon trước biểu diễn bằng hình tròn với các liên kết ở ngoài vòng tròn.

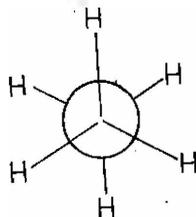


Hình 1.16. Công thức Newman (dạng che khuất).

Một chất có thể biểu diễn được nhiều công thức phối cảnh hay Newman đối với một liên kết cụ thể. Sự khác nhau giữa các công thức phối cảnh hay giữa các công thức Newman của một liên kết là góc giữa hai mặt phẳng liên kết, gọi là góc nhị diện τ (xem hình bên).

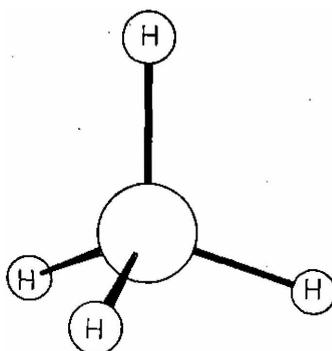
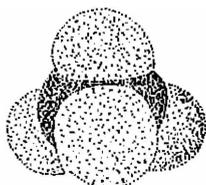


Nếu như góc nhị diện τ bằng không thì có dạng che khuất, nếu bằng 180° gọi là dạng xen kẽ *anti* hay *trans*, nếu bằng 60° gọi là xen kẽ *gauche* (hình 1.17).



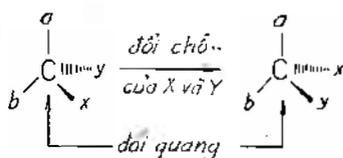
Hình 1.17. Công thức Newman (dạng *anti* hay *trans*).

Cấu trúc không gian thường được mô tả bằng mô hình, thường dưới dạng mô hình tứ diện hay phối cảnh (hoặc bàn cờ) (hình 1.18).

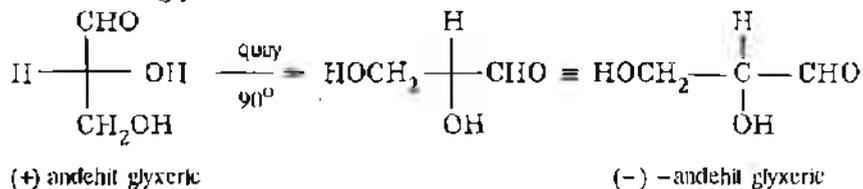


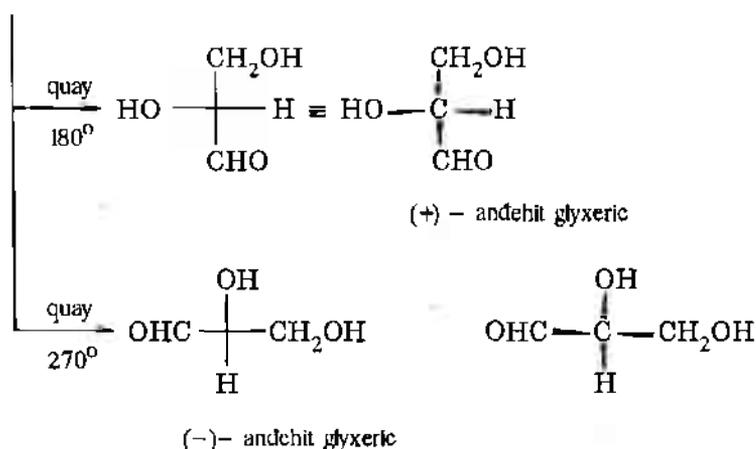
Hình 1.18. Mô hình cấu trúc của metan.

Chú ý rằng, nếu thay đổi vị trí của hai nhóm thế bất kỳ cạnh nhau trong một công thức tứ diện thì sẽ thu được đối quang của nó:

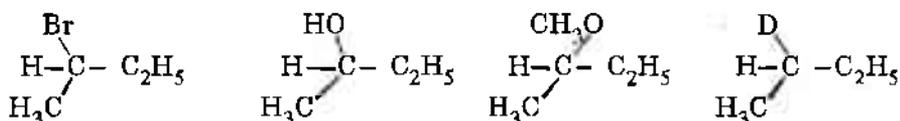


Còn trong công thức chiếu Fischer, nếu quay trong mặt phẳng giấy một góc 90° hay 270° thì thu được đối quang, còn nếu quay một góc 180° thì lại thu được chính nó. Chẳng hạn như andehit glyxeric.





Trong cấu hình tương đối, các hợp chất có cùng cấu hình tương đối nếu trung tâm không trùng ảnh vật có ba nhóm thế định hướng giống nhau đối với một nhóm thứ tư. Chẳng hạn, các hợp chất sau có cùng cấu hình tương đối:



Còn dấu quay của cấu hình không có quan hệ với cấu hình, hai hợp chất có cùng cấu hình nhưng lại có góc quay ngược lại, hai hợp chất có góc quay giống nhau lại có thể có cấu hình ngược nhau.

1.9. HIỆN TƯỢNG ĐỒNG ĐẲNG

Những hợp chất có tính chất vật lý và hóa 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.

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. Do đó, khái niệm đồng đẳng thường dùng để dự đoán sự thay đổi tính chất vật lý khi thay đổi thành phần nhóm metylen, nên nói chung ít được nghiên cứu. Song ở đây cần chú ý rằng, các chất trong dãy đồng đẳng cần phải có cùng cấu trúc mạch cacbon. Chẳng hạn:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ và $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ là hai đồng đẳng của nhau, cũng như $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$ và $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ là hai đồng đẳng của nhau, song giữa $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ và $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ có khác nhau một nhóm metylen nhưng 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 -ankyn hay n -ancol, n -axit,...

1.10. HIỆN TƯỢNG ĐỒNG PHẦN

Đồng phân là những hợp chất hữu cơ có cùng công thức phân tử nhưng khác nhau về cấu trúc, do đó tính chất vật lý và hóa học khác nhau.

1.10.1. Đồng phân phẳng

Nếu các chất đồng phân khác nhau về cấu trúc phẳng gọi là đồng phân phẳng. 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:



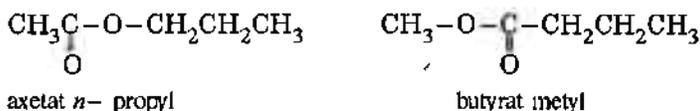
– Đồng phân về vị trí của nhóm chức. Các hợp chất này có cùng nhóm chức nhưng khác nhau về sự phân bố vị trí của nhóm chức:



– Đồng phân về nhóm chức:



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



Hai chất đều thuộc loại 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 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$.

1.10.2. Đồng phân không gian hay đồng phân lập thể

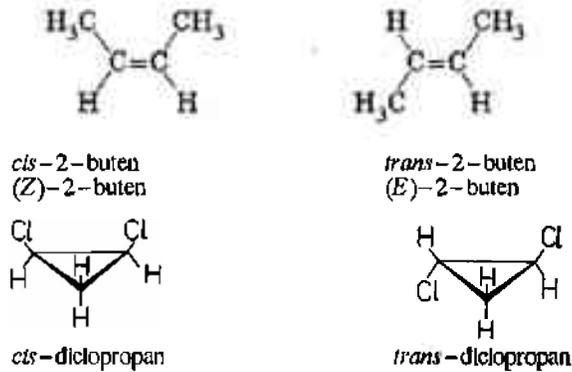
Những hợp chất hữu cơ có cùng công thức phân tử nhưng có tính chất khác nhau do phân bố các nhóm thế trong không gian khác nhau gọi là đồng phân không gian hay lập thể.

Những đồng phân không gian có sự sắp xếp khác nhau trong không gian gọi là đồng phân cấu hình gồm hai loại sau:

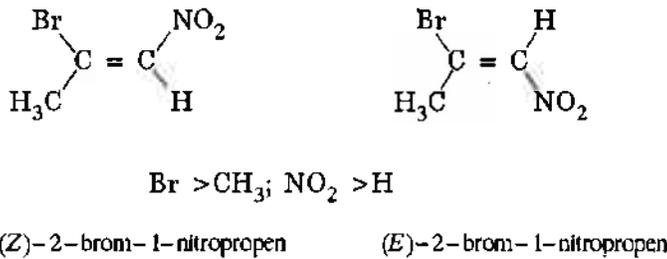
1. Đồng phân hình học

Nếu sự phân bố khác nhau đối với một mặt phẳng, mặt phẳng π hay mặt phẳng vòng gọi là đồng phân hình học.

Theo danh pháp *cis-trans*, 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*.



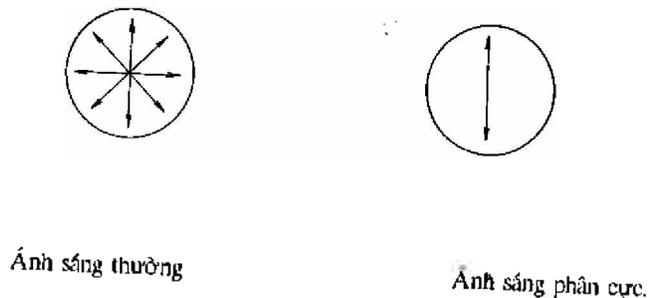
Theo danh pháp *E* - *Z*, nhất là trong trường hợp không dùng được danh pháp *cis* - *trans* thì dùng danh pháp chung gọi là danh pháp *E* - *Z*. Danh pháp *E* - *Z* dựa trên tính hơn cấp của nguyên tố đính với cacbon. Nhóm thế có nguyên tố có số thứ tự nguyên tố cao hơn thì có tính hơn cấp cao hơn. Nếu hai nhóm thế có tính hơn cấp cao hơn ở hai C ở cùng phía của mặt phẳng gọi là đồng phân *Z*, khác phía là đồng phân *E*:



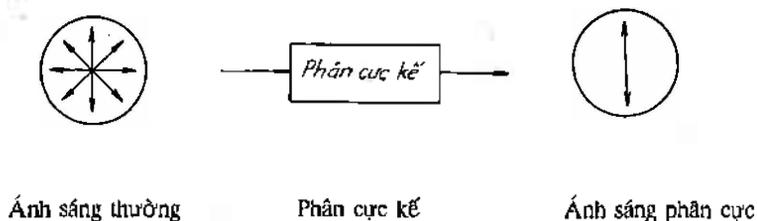
2. Đồng phân quang học

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

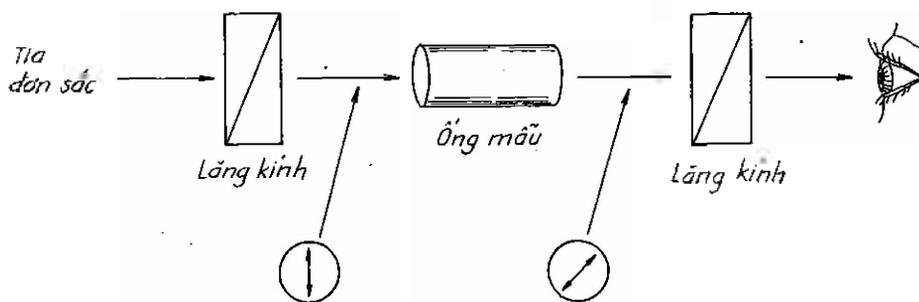
Ánh sáng là dao động sóng của trường điện và từ. Khi một electron tương tác với ánh sáng thì có dao động theo tần số của ánh sáng theo hướng của trường điện. Ánh sáng thường có vectơ trường điện của sóng ánh sáng trong tất cả các hướng của mặt phẳng. Ánh sáng phân cực có vectơ của trường điện của tất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



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



Khi cho ánh sáng phân cực đi qua một chất, chẳng hạn như 2-iotbutan, người quan sát thấy mặt phẳng ánh sáng phân cực quay đi một góc, chất đó có tính hoạt động quang học, hay chất đó có một trung tâm bất đối xứng hay trung tâm không trùng ảnh vật (trung tâm chiral):

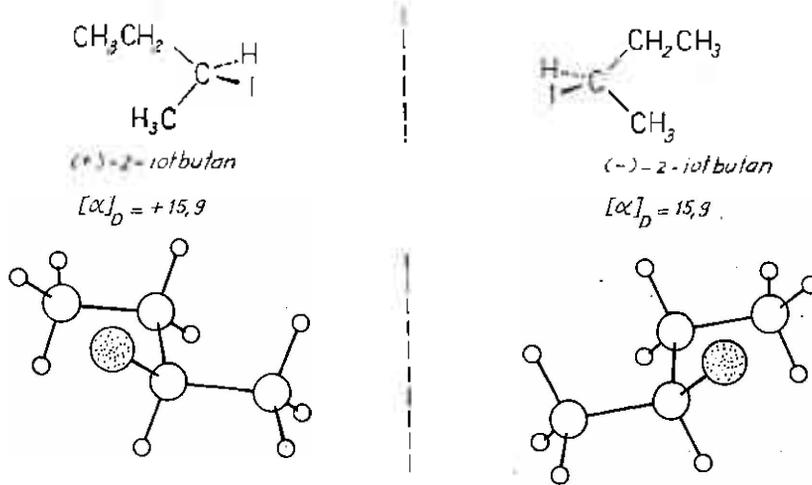


Khi nghiên cứu mẫu 2-iotbutan cho thấy có hai chất có năng suất quay cực với chiều quay ngược nhau: một chất có góc quay cực dương (+) $[\alpha]_D^{24} = +15,9^\circ$ và một chất có góc quay cực âm (-) $[\alpha]_D^{24} = -15,9^\circ$.

Hai chất này có cùng trị số góc quay cực nhưng chiều quay ngược nhau gọi là hai chất nghịch quang (đối quang) hay đồng phân *enantiome*, tạo nên một cặp nghịch quang hay một cặp *enantiomere*.

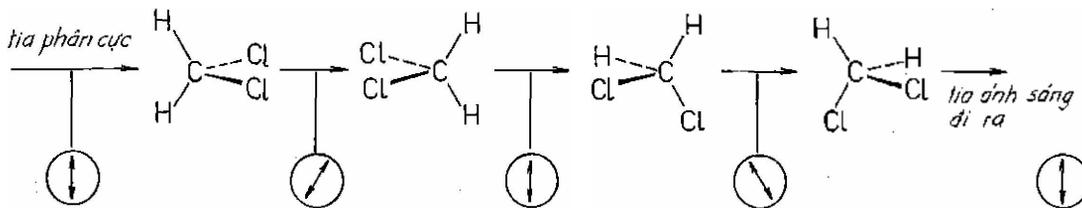
Nguyên nhân gây ra tính hoạt động quang học là do phân tử không có yếu tố đối xứng nào trong phân tử (trục, tâm hay mặt phẳng đối xứng,...). Một trung tâm cacbon liên kết với bốn nhóm thế khác nhau, gọi là cacbon bất đối C^* (theo Lewis) hay là trung tâm không trùng ảnh vật hay trung tâm *chiral*.

Một trung tâm không trùng ảnh vật có hai cấu trúc đồng phân đối xứng với nhau qua một mặt phẳng gương, nên gọi là đồng phân gương. Vật và ảnh trong gương của nó không có khả năng chồng khít từng nhóm thế với nhau, như là hai bàn tay trái và phải. Chẳng hạn, phân tử 2-iotbutan có C là trung tâm chiral do đính với bốn nhóm thế khác nhau (C_2H_5 , I, CH_3 , H) là trung tâm lập thể có hai đồng phân:



Trong phân tử, electron không có thể tự do dao động trong tất cả mọi hướng, tính phân cực của phân tử là bất đẳng hướng. Khi electron trong phân tử dao động trong mặt phẳng phân cực, các electron có khuynh hướng dao động ra ngoài mặt phẳng phân cực. Vì tương tác của chúng với electron dao động, ánh sáng có trường điện và từ thay đổi. Khi ánh sáng phân cực tương tác với phân tử, mặt phẳng phân cực sẽ quay.

Đối với phân tử mà trung tâm không liên kết với các nhóm thế khác nhau, không gây ra tính hoạt động quang học, gọi là trung tâm trùng ảnh vật hay trung tâm achiral. Khi có ánh sáng phân cực đi qua trung tâm achiral, chẳng hạn như 1,1-dicloetan, mặt phẳng ánh sáng phân cực thay đổi đối với mỗi sự định hướng của phân tử, sự quay của phân tử này lại được bù trừ bởi sự định hướng của đồng phân gương của nó, nên kết quả sự quay cực bằng không nghĩa là mặt phẳng ánh sáng không đổi:



Ánh sáng phân cực

Ánh sáng đi ra

Nguyên nhân không có tính hoạt động quang học là do phân tử 1,1-dicloetan có mặt phẳng đối xứng (hình 1.19).

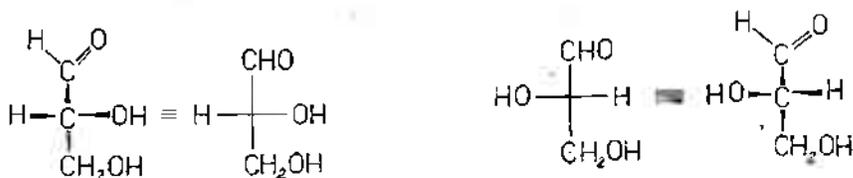


Hình 1.19. Tính không trùng ảnh vật của 1,1-dicloetan.

Một trung tâm không trùng ảnh vật được biểu diễn bằng cấu hình tương đối hay tuyệt đối.

3. Cấu hình tương đối

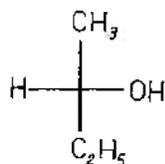
Cấu hình tương đối biểu diễn theo danh pháp *D*, *L* so sánh với cấu hình của anđehit glyxeric:



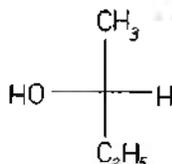
D-(+)-anđehit glyxeric

L-(-)-anđehit glyxeric

Những trung tâm bất đối có nhóm chức trong cấu hình giống *D*-anđehit glyxeric có cấu hình tương đối *D*, và hợp chất đó thuộc dãy *D*, còn có cấu hình giống *L*-anđehit glyxeric có cấu hình *L*.



D-2-butanol



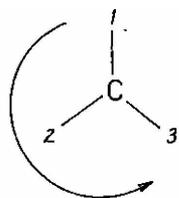
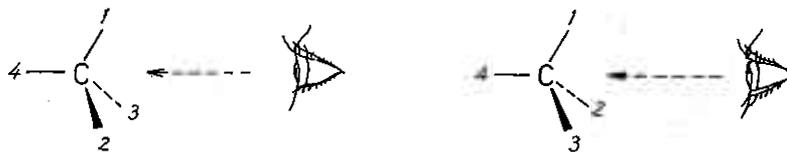
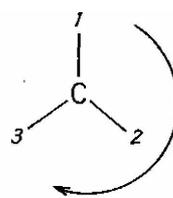
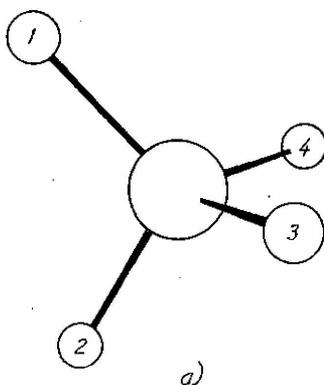
L-2-butanol

4. Cấu hình tuyệt đối - Danh pháp *R* - *S*

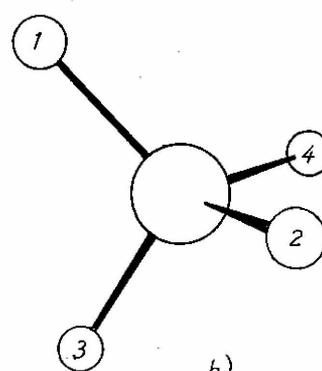
Cấu hình tuyệt đối dùng danh pháp tổng quát hơn là danh pháp *R* - *S*. Cấu hình *R* - *S* được xác định theo tính hơn cấp của trung tâm *chiral*, gọi là quy tắc Cahn - Ingold - Prelog.

Nếu trung tâm chiral có các nhóm thế theo tính hơn cấp là $1 > 2 > 3 > 4$, trong đó nhóm thế nhỏ nhất là nhóm 4.

Người quan sát nhìn theo hướng từ trung tâm tới nhóm thế nhỏ nhất, các nhóm thế còn lại có thứ tự hơn cấp là $1 > 2 > 3$, nếu thứ tự này được định hướng theo chiều kim đồng hồ thì trung tâm có cấu hình *R* (rectus), nếu ngược kim đồng hồ là cấu hình *S* (sinister):

Cấu hình *S*Cấu hình *R*

a)

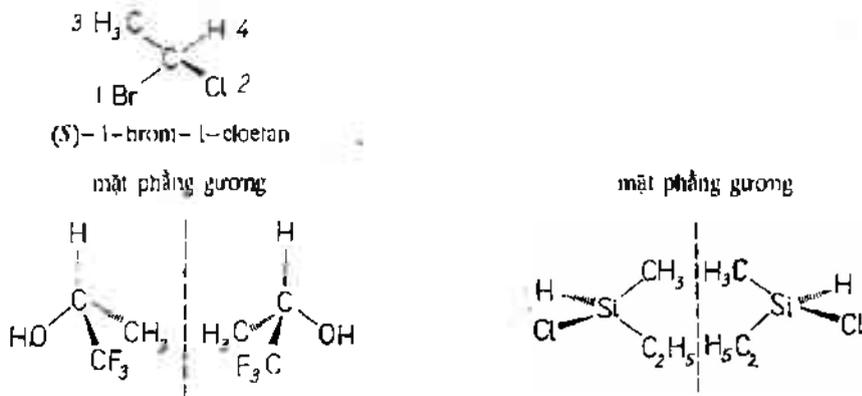


b)

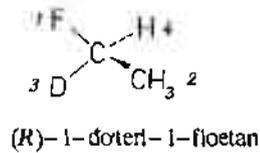
Hình 1.20. Mô hình lập thể của cấu hình *R*(b) và *S*(a).

Tính hơn cấp được xác định theo quy tắc sau:

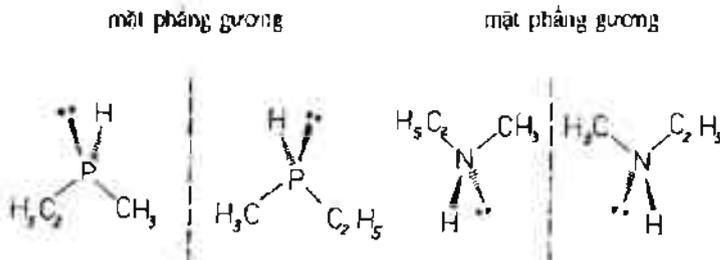
a) Nguyên tố có số thứ tự nguyên tố lớn hơn sẽ hơn cấp hơn:



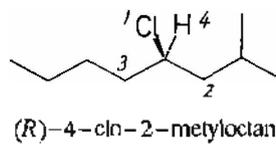
b) Các nguyên tố đồng vị có khối lượng cao hơn có tính hơn cấp cao hơn:



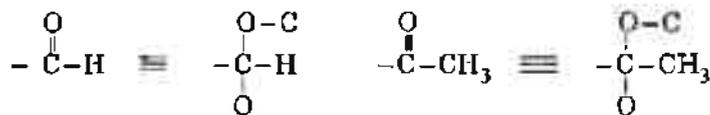
c) Nếu trung tâm có ba nhóm thế và cặp electron n thì cặp electron n có tính hơn cấp bằng không.



d) Nếu các nguyên tố có cùng số nguyên tử thì xét lớp tiếp theo để xét tính hơn cấp:

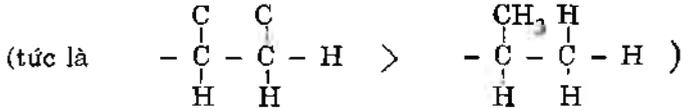


e) Liên kết đôi và ba có số thứ tự gấp hai hay ba lần. Chẳng hạn:





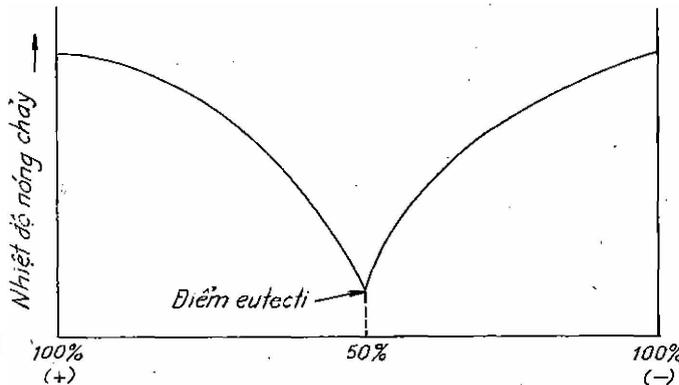
Do đó, nhóm $-CH=CH_2$ hơn cấp hơn $-CH(CH_3)_2$



Trong phản ứng hữu cơ, sự hình thành hai sản phẩm đối quang gọi là sự raxemic hóa. Sự raxemic hóa có thể hoàn toàn hay một phần.

Khi trộn một lượng bằng nhau của hai nghịch quang, ta thu được sản phẩm raxemic hay còn gọi là raxemat. Hỗn hợp raxemic bao gồm một lượng đồng phân quay trái và một lượng đồng phân quay phải nên góc quay cực bằng không, thường ký hiệu bằng dấu (\pm), chẳng hạn (\pm)-2-butanol.

Tính chất vật lý của raxemat không giống tính chất của đối quang tinh khiết. Raxemat có thể kết tinh bằng con đường thông thường. Trong trường hợp raxemat kết tinh là hỗn hợp cơ học của hai hợp chất kết tinh khác nhau gọi là hỗn hợp raxemic. Hỗn hợp này có điểm eutecti ở tỷ lệ 50 : 50 trên giản đồ nóng chảy, nếu thêm vào lượng nghịch quang tinh khiết sẽ làm tăng nhiệt độ nóng chảy.

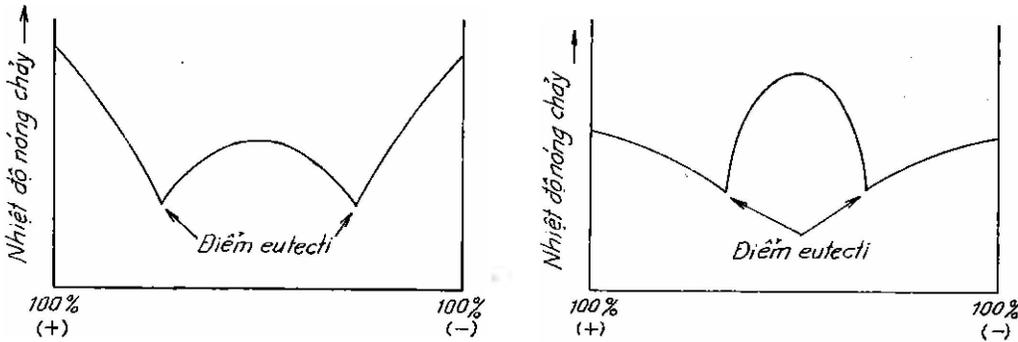


Hình 1.21. Giản đồ nóng chảy của hỗn hợp raxemic.

Raxemat kết tinh tạo được một mạng lưới tinh thể gọi là hợp chất raxemic. Trong trường hợp này, tinh thể được tạo thành cũng bằng hai lượng bằng nhau của hai đối quang (+) và (-) có một cực đại trên giản đồ pha. Hợp chất raxemic này có nhiệt độ nóng chảy có thể cao hơn hay thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của đối quang tinh khiết. Khi thêm một lượng đối quang tinh khiết thì làm giảm nhiệt độ nóng chảy (hình 1.22).

Sự khác nhau về nhiệt độ sôi cũng như những tính chất vật lý khác giữa raxemat và đối quang tinh khiết là do khác nhau về tương tác giữa các phân tử.

Nếu phân tử có n trung tâm bất đối có 2^n đồng phân với n cặp đối quang. Chẳng hạn, 1,2-diclobutan có hai trung tâm không trùng ảnh vật, có bốn đồng phân với hai cặp

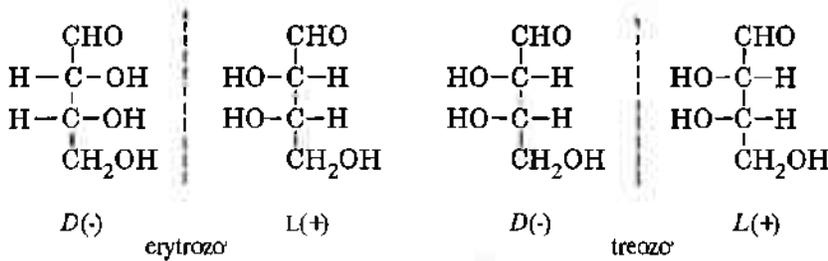


Hình 1.22. Giảm độ nóng chảy của hợp chất racemic

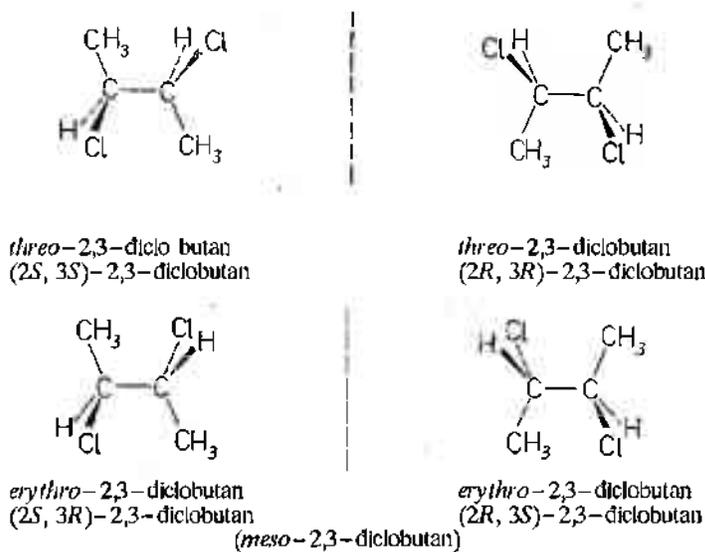
ngịch quang.

Để gọi các đồng phân, có thể dùng danh pháp *R-S* hay dùng danh pháp tương đối *erythro - threo*.

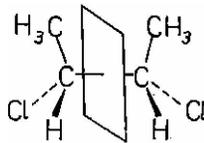
Danh pháp *erythro-threo* dựa vào cấu hình của đường erytrozơ và treozơ.



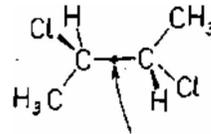
Những hợp chất có hai trung tâm bất đối, có hai nhóm chức ở cùng phía với mặt phẳng phân tử, giống như hai nhóm OH của đường erytrozơ gọi là đồng phân *erythro*, còn giống đường treozơ là đồng phân *threo*.



Trong công thức *erythro*, các nhóm thế giống nhau che khuất nhau, còn đồng phân *threo* chỉ có một nhóm thế che khuất nhau, còn hai nhóm kia không trùng nhau. Đồng phân *erythro* có hai trung tâm bất đối có cấu trúc giống nhau gọi là đồng phân *meso*. Đồng phân *meso* tuy có trung tâm không trùng ảnh vật nhưng không hoạt động quang học vì có sự bù trừ nhau của hai trung tâm đối xứng nhau hay nói cách khác, đồng phân này có yếu tố đối xứng là mặt phẳng đối xứng hoặc tâm đối xứng:

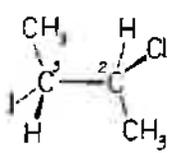
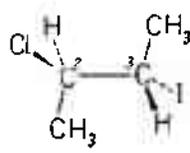
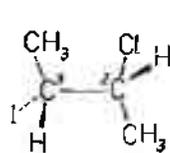
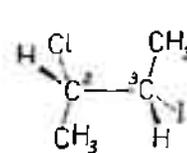
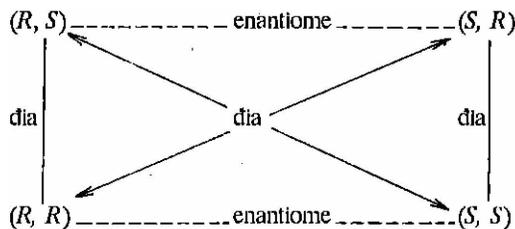


mặt phẳng đối xứng



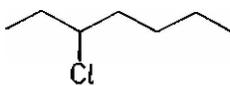
tâm đối xứng

Nếu phân tử có hai trung tâm bất đối có cấu hình khác nhau, chẳng hạn phân tử $\text{CH}_3\text{CHICHClCH}_3$ sẽ có bốn đồng phân khác nhau, trong đó có hai cặp enantiome hay hai cặp nghịch quang.

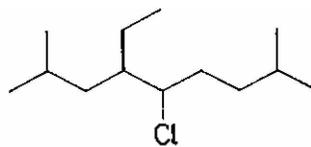
(2*R*, 3*R*)-2-clo-3-iotbutan(2*R*, 3*S*)-2-clo-3-iotbutan(2*R*, 3*R*)-2-clo-3-iotbutan(2*S*, 3*S*)-2-clo-3-iotbutan

Enantiome hay nghịch quang là đồng phân có cùng trị số tuyệt đối góc quay cực nhưng khác nhau về chiều quay, còn đồng phân đia (diaisome) khác nhau cả về trị số góc quay và chiều quay.

Cấu hình cũng có thể biểu diễn đơn giản hơn theo quy ước nhóm trước và nhóm sau:



(S)-3-cloheptan

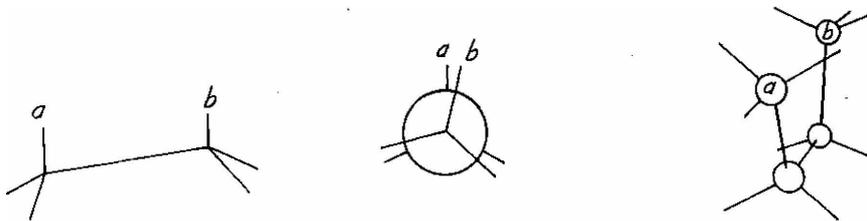
(4*R*, 5*S*)-5-clo-4-etyl-2,8-dimetylnonan

Danh pháp *D*, *L* cũng dùng để chỉ dãy *D* và *L*. Trong các hợp chất đường, cấu hình cacbon xa nhất đối với nhóm oxi hóa cao nhất giống cấu hình của cacbon trong *D*-andehit glyxeric, hợp chất đó thuộc dãy *D*, còn giống cấu hình của *L*-andehit glyxeric là dãy *L*.

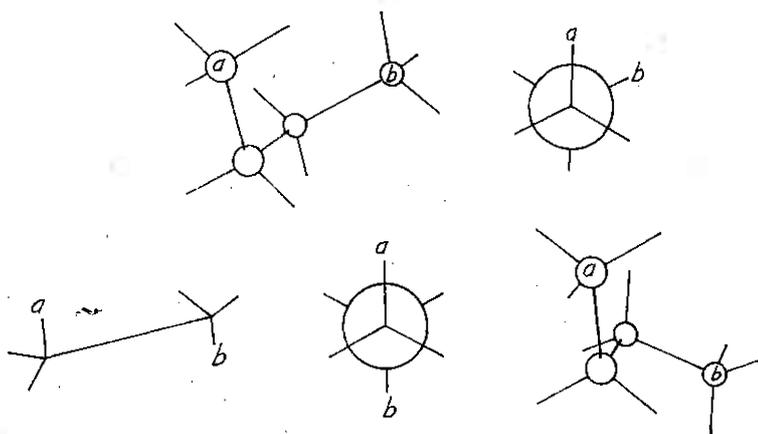
Trong aminoaxit, người ta chọn cacbon gần nhóm oxi hóa cao nhất để có dãy *D* và *L* như trong andehit glyxeric.

5. Đồng phân cấu dạng

Đồng phân cấu dạng (conformer) là những đồng phân sinh ra do khả năng quay xung quanh liên kết σ C - C. Các đồng phân này khác nhau về năng lượng phân tử, thường không bền, chỉ tồn tại đồng phân riêng biệt ở nhiệt độ rất thấp - 230°C. Ở nhiệt độ thường, các phân tử tồn tại ở dạng hỗn hợp của các đồng phân quay, trong đó chỉ chú ý tới đồng phân có năng lượng cao nhất gọi là đồng phân che khuất và đồng phân có năng lượng thấp nhất gọi là đồng phân xen kẽ (xen kẽ *kề* (*gauche*) hay xen kẽ *anti* hay *trans*). Chẳng hạn, etan:

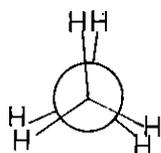


Cấu dạng che khuất

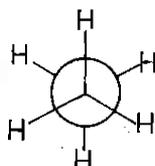


Cấu dạng xen kẽ *kề* và *anti*

Độ bền của cấu dạng phụ thuộc vào tương tác giữa các nhóm thế, thường dạng xen kẽ bền hơn dạng che khuất. Chẳng hạn, dạng xen kẽ của etan bền hơn dạng che khuất là 3 kcal/mol do tương tác đẩy giữa các cặp hydro gần nhau ở cấu dạng che khuất.



etan che khuất

etan *anti*

1.11. PHẢN ỨNG VÀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

Phản ứng xảy ra bằng sự phân cắt liên kết cũ và hình thành liên kết mới hay là sự phân bố lại các obitan phân tử. Chẳng hạn phản ứng:



trong đó có sự phân cắt liên kết C-Cl và hình thành liên kết mới C-OH hay là obitan phân tử C-Cl chuyển thành obitan phân tử C-OH.

Đặc tính của phản ứng hữu cơ thường xảy ra chậm, cân bằng, không đi tới cùng và có thể xảy ra theo nhiều hướng khác nhau.

Phản ứng xảy ra hoàn toàn nếu như trong hỗn hợp phản ứng chỉ còn ít hơn 0,1% chất ban đầu. Hằng số cân bằng liên quan tới năng lượng tự do:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

1. Phương pháp nhiệt động học

Về nhiệt động học, phản ứng hữu cơ xảy ra khi $\Delta G^\circ < 0$, nghĩa là phản ứng phát nhiệt. Năng lượng tự do chuẩn liên quan tới entalpi và entropi của phản ứng:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Entalpi là nhiệt của phản ứng, liên quan tới năng lượng liên kết. Nếu liên kết hình thành trong phản ứng là liên kết bền hơn thì ΔH° là âm và phản ứng là phát nhiệt, ngược lại, ΔH° dương là thu nhiệt. Entropi phụ thuộc vào độ chuyển động tự do của phân tử, nếu nhiều phân tử bị hạn chế dao động tự do thì entropi âm hơn. Sự hình thành liên kết bền và sự chuyển động tự do lớn là động lực thúc đẩy cho phản ứng xảy ra,

Trong phản ứng trên, $\Delta H^\circ = -18 \text{ kcal/mol}$ và $\Delta S^\circ = +13 \text{ đ.v.e.}$ (ΔS° tính bằng đơn vị entropi (đ.v.e) bằng $\text{cal.độ}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, nên động lực thúc đẩy phản ứng trên là sự hình thành liên kết bền (C-O bền hơn C-Cl), còn entropi trong trường hợp này là dương vì ion clorua bị solvat kém bền hơn ion hydroxyl, do đó, $(-T\Delta S^\circ)$ đóng góp vào giá trị âm của ΔG° .

Phương pháp nhiệt động học cho biết phản ứng có thể xảy ra hay không khi tính được nhiệt phản ứng dựa vào năng lượng liên kết hay nhiệt tạo thành của chất đầu và sản phẩm, không cho biết về cơ chế hay tiến trình phản ứng.

2. Phương pháp động học

Về động học của phản ứng, trong phản ứng trên, tuy phản ứng có động lực phản ứng lớn nhưng phản ứng giữa clorua metyl và kiềm xảy ra vẫn chậm. Ở nhiệt độ phòng, chẳng hạn, nếu dùng 0,05M dung dịch metyl clorua trong dung dịch 0,1M hidroxit natri, phản ứng chỉ đạt 10% sau hai ngày ở nhiệt độ phòng.

Như vậy, yếu tố nhiệt động học thuận lợi vẫn chưa đủ cho phản ứng thực hiện được trong thực tế.

Trong phản ứng, không phải mọi phân tử có thể đi tới sản phẩm mà chỉ có những phân tử nhận thêm được năng lượng bên ngoài để có thể vượt qua hàng rào năng lượng của phản ứng khi chuyển từ chất đầu sang sản phẩm.

Hàng rào năng lượng này gọi là năng lượng hoạt hóa hay entalpi hoạt hóa, ký hiệu bằng ΔH^\ddagger . Trong phản ứng metyl clorua với hidroxit, ΔH^\ddagger là 25 kcal/mol, còn năng lượng động học trung bình là 0,6 kcal/mol.

Ở nhiệt độ cao, năng lượng động học trung bình tăng lên, một số phân tử có năng lượng động học trung bình đủ để tham gia phản ứng tăng lên. Chẳng hạn, phản ứng của metyl clorua ở 50°C gấp 50 lần ở 25°C. Thực tế, trong phản ứng hữu cơ, nhiệt độ tăng 10°C, tốc độ phản ứng có thể tăng hai ba lần.

Tốc độ phản ứng không chỉ phụ thuộc vào năng lượng của phân tử đủ cho phản ứng mà còn phụ thuộc vào nồng độ tác nhân, trong phản ứng trên:

$$v = k[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{HO}^-],$$

với $k = 6 \cdot 10^{-6} \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ở 25°C.

Phản ứng là bậc hai và bậc một cho mỗi tác nhân.

Nếu tiến hành phản ứng thủy phân clorua metyl trong H_2O , phản ứng là bậc một vì nồng độ nước coi như không đổi, nên:

$$v = k[\text{CH}_3\text{Cl}],$$

với $k = 3 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ ở 25°C.

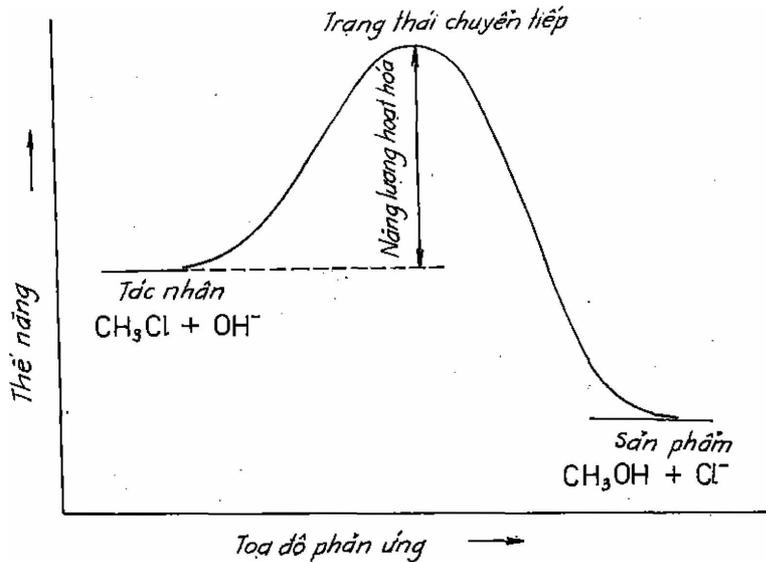
Do đó, nếu tiến hành phản ứng của 0,01M CH_3Cl với 1M NaOH, nồng độ của ion hidroxit thay đổi từ 1M đến 0,99 M suốt trong quá trình phản ứng, vì thế có thể coi nồng độ của ion hidroxit là không đổi và phản ứng là bậc nhất với $k = 6 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$. Thường các phản ứng này gọi là phản ứng giả bậc một.

Nhân tố quan trọng khi nghiên cứu động học là xác định tốc độ của phản ứng, bậc của phản ứng, những nhân tố ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng.

3. Cơ chế và tiến trình phản ứng

Trong phản ứng, tác nhân tiếp cận tới trung tâm phản ứng, làm thay đổi bậc của liên kết để đi tới sản phẩm, nên cần phải suy xét sự thay đổi cấu trúc trong hệ phản ứng. Mỗi cấu hình của nguyên tử trong suốt quá trình thay đổi từ tác nhân tới sản phẩm có liên quan trực tiếp tới năng lượng. Tác nhân đi tới trung tâm phản ứng và liên kết bị phân cắt đòi hỏi năng lượng cao hơn là phân tử riêng biệt. Tác nhân đi tới trung tâm phản ứng làm cho cấu trúc phân tử thay đổi để đi tới sản phẩm làm cho thế năng của hệ tăng. Thế năng tiếp tục tăng cho đến một cấu trúc có năng lượng cực đại, sau đó, năng lượng thay đổi tiếp tục giảm cho tới khi hình thành sản phẩm.

Sự khác nhau giữa năng lượng chất ban đầu và năng lượng cực đại của cấu trúc mà hệ cần đi qua gọi là năng lượng hoạt hóa. Năng lượng cực đại tương ứng với một cấu trúc xác định gọi là trạng thái chuyển tiếp hay phức hoạt hóa. Một quá trình diễn biến từ chất đầu tới sản phẩm gọi là tọa độ phản ứng.



Hình 1.23. Sơ đồ phản ứng của $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$.

Sơ đồ trên cho thấy, phản ứng đi qua một trạng thái chuyển, phản ứng là một giai đoạn. Thực tế, không có thể xác định được chính xác cấu trúc trạng thái chuyển, song nếu ước tính được năng lượng của trạng thái chuyển thì có thể tiên đoán được tốc độ phản ứng và hướng của phản ứng. Chẳng hạn, nếu trạng thái chuyển có sự phân cắt liên kết với năng lượng cao thì phản ứng xảy ra chậm.

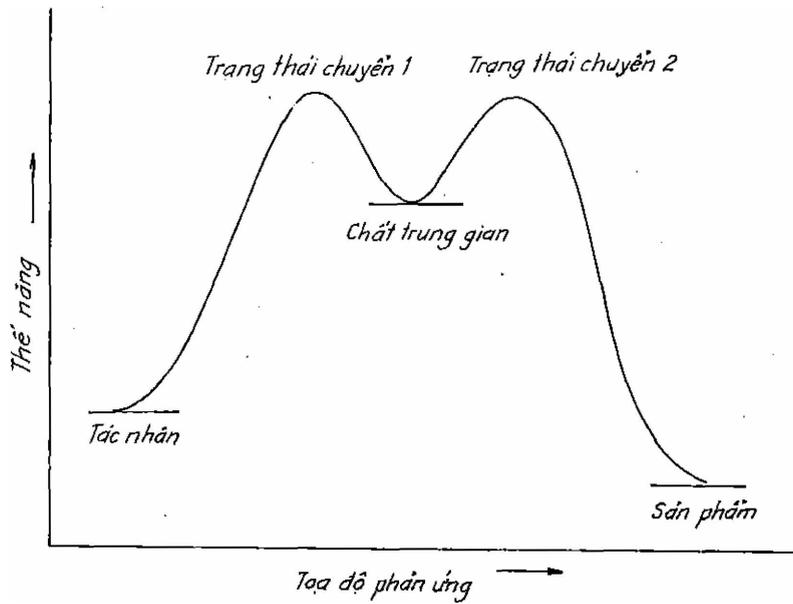
Nhiều phản ứng hữu cơ xảy ra qua nhiều giai đoạn, đi qua các trạng thái chuyển tiếp và hợp chất trung gian để đi tới sản phẩm.

Hợp chất trung gian tương ứng với năng lượng cực tiểu trên tọa độ phản ứng mà trong một số ít trường hợp là những tiểu phân bền có thể tách ra được. Hợp chất trung gian càng bền thì độ sâu của cực tiểu càng lớn và thời gian tồn tại càng lâu. Phản ứng có thể có hai hay nhiều giai đoạn nghĩa là đi qua hai hay nhiều trạng thái chuyển và hợp chất trung gian (hình 1.24).

Khi biết được cơ chế phản ứng, có thể suy ra bậc của phản ứng và phân tử số của phản ứng. Bậc của phản ứng là tổng số của bậc mỗi cấu tử, còn phân tử số là số phân tử tham gia tạo thành trạng thái chuyển tiếp, song thường hai khái niệm này đi đôi với nhau.

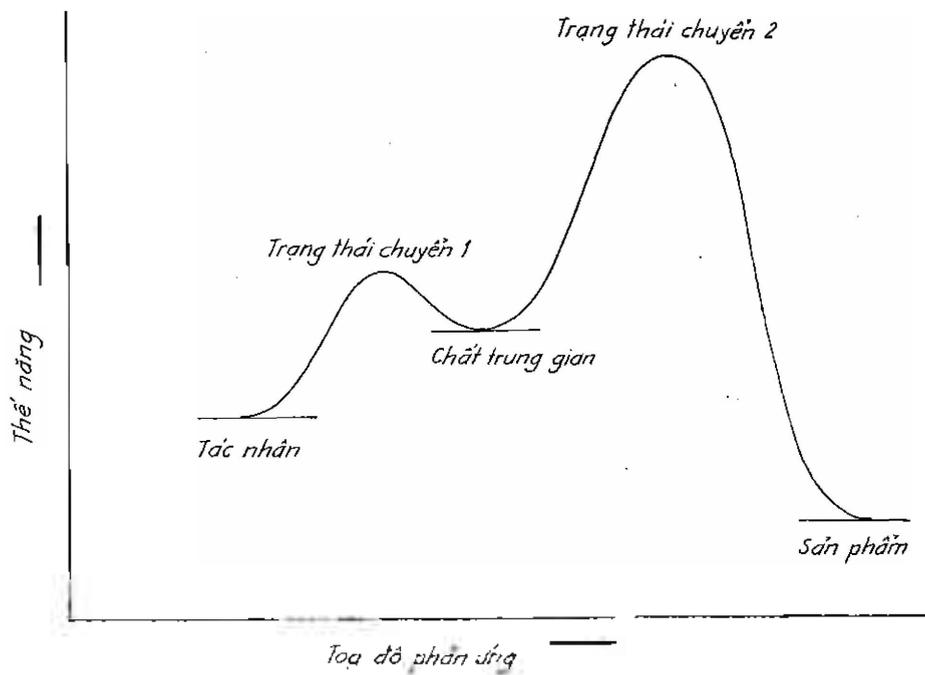
Trong giản đồ trên hình 1.24, phản ứng đi qua hợp chất trung gian có năng lượng cực tiểu và hai trạng thái chuyển:





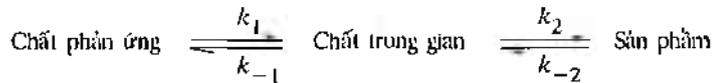
Hình 1.24. Sơ đồ phản ứng hai giai đoạn.

Giản đồ cho thấy, trạng thái chuyển đầu có năng lượng cao hơn trạng thái chuyển thứ hai nên quyết định tốc độ phản ứng.



Hình 1.25. Giản đồ của phản ứng hai giai đoạn phức tạp.

Giản đồ trên hình 1.25 xây dựng trên cơ sở phản ứng:

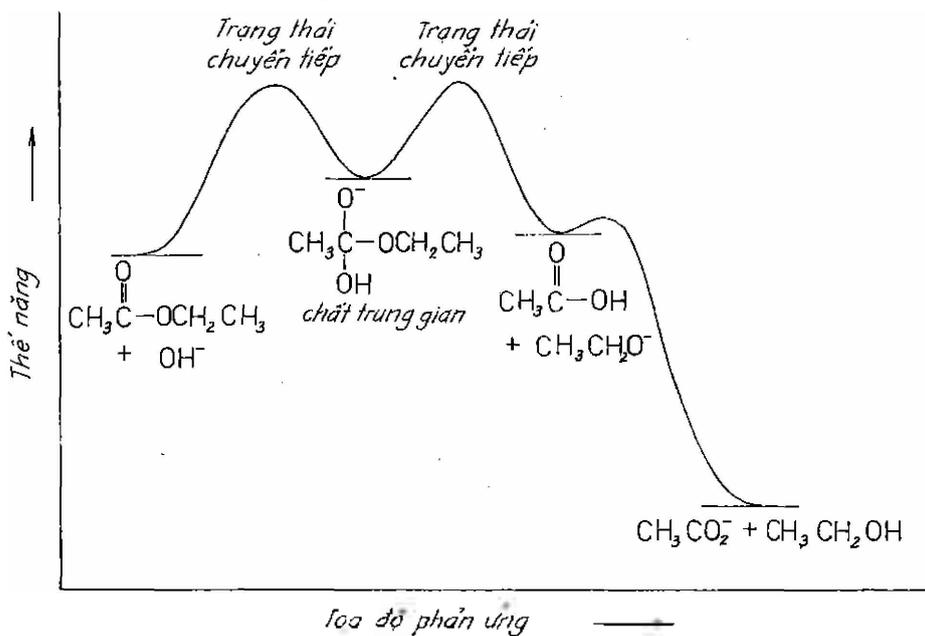
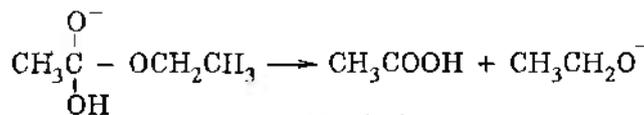
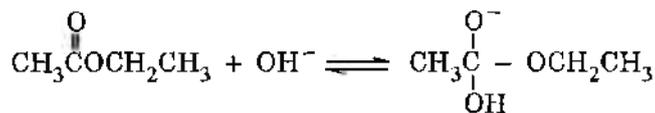


Giản đồ cho thấy $k_{-1} > k_1 > k_2 > k_{-2}$ và trạng thái thứ hai quyết định tốc độ phản ứng.

Giản đồ cũng cho thấy, tốc độ phản ứng và hằng số tốc độ không giống nhau. Giai đoạn đầu có hằng số tốc độ lớn hơn giai đoạn hai ($k_1 > k_2$), cũng cho thấy chất B kém bền hơn A, ở trạng thái cân bằng giữa [A] và [B] ở một thời điểm nào đó thì $[A] > [B]$.

Giai đoạn đầu xảy ra nhanh hơn giai đoạn hai ($k_1 [A] > k_2 [B]$), còn giai đoạn hai xảy ra chậm hơn quyết định tốc độ phản ứng.

Phản ứng có hai chất trung gian và ba trạng thái chuyển như phản ứng thủy phân este:



Hình 1.26. Giản đồ năng lượng của phản ứng thủy phân este.

Trong phản ứng trên, hai giai đoạn đầu là cân bằng nhưng giai đoạn sau trao đổi proton là phản ứng một chiều nên nói chung phản ứng là không cân bằng. Phản ứng có giai đoạn đầu là thu nhiệt và năng lượng cao hơn nên quyết định tốc độ phản ứng.

Một quá trình mô tả tiến trình phản ứng đi qua các trạng thái chuyển tiếp và hợp chất trung gian gọi là cơ chế phản ứng.

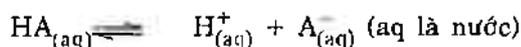
Cơ chế phản ứng mô tả một tiến trình phản ứng diễn ra từ chất đầu tới chất cuối đi qua các trạng thái chuyển tiếp và hợp chất trung gian.

1.12. AXIT VÀ BAZƠ HỮU CƠ

Quan niệm về axit-bazơ trong hóa hữu cơ cũng theo các quan niệm về axit-bazơ của Brønsted và Lewis, song cũng có những tính chất riêng.

Axit là chất có khả năng cho proton và bazơ là chất có khả năng nhận proton.

Quá trình xác định tính axit hay bazơ thường tiến hành trong nước, trong đó phân tử axit và các ion phân ly ra dưới dạng solvat hóa. Chẳng hạn:



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

và
$$pK_a = -\lg K_a$$

Một axit HA phân ly ra cation H^+ đồng thời một anion A^- và quá trình ngược là anion A^- kết hợp với proton cho AH, nên A^- là bazơ liên hợp của HA và ngược lại HA là axit liên hợp của A^- :



do đó có mối tương quan giữa tính axit của HA và tính bazơ của A^-

Một axit HA càng mạnh thì tính bazơ của A^- càng yếu, ngược lại, một bazơ càng mạnh thì axit liên hợp của nó càng yếu. Do đó, thường dùng K_a hay pK_a của axit liên hợp của một bazơ để đặc trưng cho tính bazơ của một bazơ.

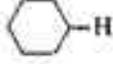
Một axit HA có tính axit tăng khi A là nguyên tố đi xuống trong một nhóm nguyên tố và đi sang phải của một chu kỳ.

Một tiểu phân mang điện tích dương là một axit, điện tích dương làm tăng tính axit, ngược lại điện tích âm làm giảm tính axit.

Trong quá trình phân ly một axit, độ bền của anion hình thành càng bền thì tính axit càng cao. Các anion thường được ổn định bằng cộng hưởng.

Trong hóa hữu cơ, có thể xem phản ứng hữu cơ là phản ứng axit-bazơ, đặc biệt rõ là những phản ứng có tương tác ion. Một hợp chất có trung tâm mang một phần điện tích dương là một axit, một hợp chất có cặp electron n hay mang điện tích âm hay một phần điện tích âm là một bazơ. Một chất khi tác dụng với một bazơ mạnh hơn thì chất đó sẽ trở thành axit, hay ngược lại.

Bảng 1.6. Tính axit pK_a của một số hợp chất hữu cơ

CH_3COOH	4,74	CH_3OH	15,5
CF_3COOH	0,2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	15,9
CH_3NH_3^+	10,62	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	12,4
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	10,73	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10,0
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	9,79	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	18
CH_3COCl	20,0	CH_4	49
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	16	C_2H_6	50
CH_3NO_2	10,21	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	44
CH_3CN	25	$\text{CH} \equiv \text{CH}$	25
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	7,8		43
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	35		52
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	41		46
$\text{CH}_3\text{O}^+\text{H}_2$	-22	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCH}_3$	-6,2
CH_3COH	-6,1	O^+H	
O^+H		$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} = \text{O}^+\text{H}$	-7,3
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	-12		
$\text{CH}_3\text{C} = \text{O}^+\text{H}$	-6,5		
OC_2H_5			

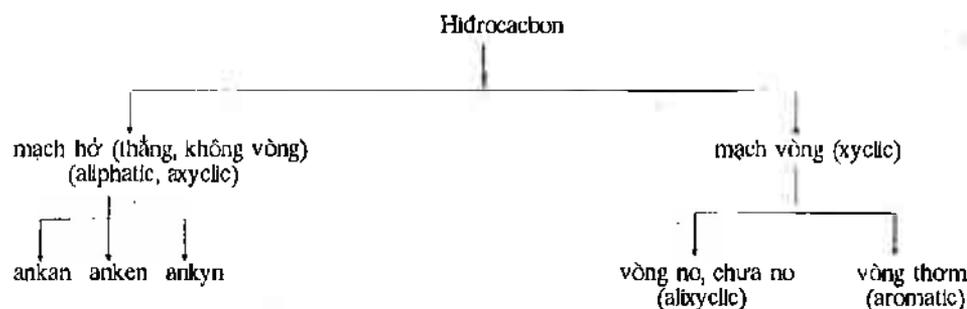
CHƯƠNG 2

ANKAN

Hidrocarbon là những hợp chất hữu cơ chỉ chứa hai nguyên tố cacbon và hidro, nghĩa là chỉ gồm hai loại liên kết: C-H và C-C.

Công thức chung là: C_nH_m

Dựa vào cấu trúc phân tử, có thể phân loại hidrocarbon như sau:



Trong mỗi loại mạch hở hay vòng, các phân tử có cùng cấu trúc mạch cacbon nhưng khác nhau về loại liên kết như σ_{Csp^3-H} , σ_{Csp^2-H} , σ_{Csp-H} cũng như liên kết σ_{CC} và π_{CC} .

Còn sự khác nhau giữa mạch hở và vòng là sự thay đổi cấu trúc mạch cacbon: mạch dài không vòng và mạch vòng, do đó, có sự khác nhau về cấu trúc phân tử và cấu hình không gian. Ảnh hưởng này có tính chất quan trọng trong phản ứng hóa học hơn là liên kết trong các phân tử đó. Chẳng hạn, chuyển hóa từ ankan thành xycloankan, sự khác nhau là cấu trúc vòng, còn liên kết hầu như giống nhau, từ polyen mạch hở thành vòng thơm cũng quan trọng là sự khác nhau về cấu trúc phân tử.

Ankan là hidrocarbon mạch hở (thẳng) có các liên kết hóa trị của cacbon được bão hòa bằng hidro, nghĩa là có hai loại liên kết σ_{C-C} và σ_{C-H} . Do ankan có ít ái lực trong các phản ứng hóa học nên còn gọi là parafin.

Công thức chung là: C_nH_{2n+2} hay $H(CH_2)_nH$. Ký hiệu là RH.

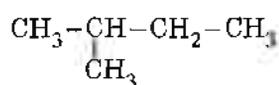
2.1. DANH PHÁP

Những ankan có từ 1 đến 4 cacbon được gọi theo tên riêng, từ 5 cacbon trở lên, được gọi theo chữ số Hy Lạp chỉ số cacbon rồi thêm đuôi an.

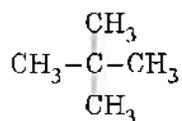
Bảng 2.1. Danh pháp và tính chất vật lý của ankan

Số C	Tên gọi	Công thức	Số đồng phân	t_s^0	t_{nc}^0	d_4^{20}
1	metan	CH ₄		-162	-183	
2	etan	CH ₃ CH ₃		-88,5	-172,3	
3	propan	CH ₃ CH ₂ CH ₃		-42	187	
4	<i>n</i> -butan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	2	-0,5	-138	0,622 (-20°C)
5	<i>n</i> -pentan	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	3	36	-130	0,626
6	<i>n</i> -hexan	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	5	69	-95	650
7	<i>n</i> -heptan	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	9	98	-90,5	644
8	<i>n</i> -octan	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	18	126	-57	703
9	<i>n</i> -nonan	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	35	151	-54	718
10	<i>n</i> -dekan	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	75	174	-30	730
11	<i>n</i> -undekan	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃		196	-26	740
12	<i>n</i> -dodekan	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	355	216	-10	749
13	<i>n</i> -tridekan	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃		234	-6	757
14	<i>n</i> -tetradekan	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃		252	5,5	764
15	<i>n</i> -pentadekan	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	4347	266	10	769
20	<i>n</i> -eicozan	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	366319		36	
30	<i>n</i> -tricontan	CH ₃ (CH ₂) ₂₈ CH ₃				
4	isobutan	(CH ₃) ₂ CHCH ₃		-12	-159	0,604
5	isopentan	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃		28	-160	620
5	neopentan	(CH ₃) ₃ CCH ₃		9,5	-17	
6	isohexan	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ CH ₃		60	-154	644
6	3-metylpentan	CH ₃ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃		63	-118	676
6	2,2-dimetylbutan	CH ₃ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH ₃		50	-98	649
6	2,3-dimetylbutan	CH ₃ -CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-CH ₃		58	-129	668

• Những ankan mạch hở hay thẳng không nhánh có tiếp đầu ngữ: *n*
 • Những ankan có hai nhóm methyl ở đầu mạch có tiếp đầu ngữ: *iso*
 • Những ankan có ba nhóm methyl ở đầu mạch có tiếp đầu ngữ: *neo*

*n*-pentan

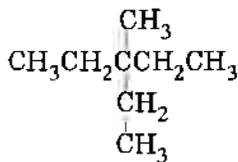
isopentan



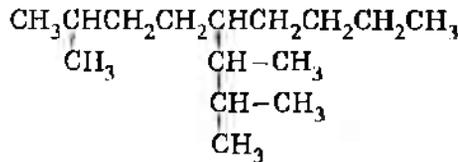
neopentan

Danh pháp IUPAC (International Union Pure and Applied Chemistry):

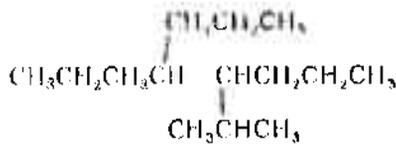
- + Ankan có đuôi là an
- + Mạch chính là mạch dài nhất.
- + Đánh số mạch chính sao cho tổng số các chỉ số có trong danh pháp là nhỏ nhất.
- + Nếu có hai hay nhiều mạch chính có cùng số cacbon thì chọn mạch có nhiều mạch nhánh nhất.
- + Các mạch nhánh trong danh pháp phải có chỉ số chỉ vị trí trong mạch chính đặt trước tên mạch nhánh sau dấu ngang. Giữa các con số có dấu phẩy.
- + Thứ tự các mạch nhánh trong danh pháp được viết theo vần chữ cái, các mạch nhánh giống nhau được gộp lại: di, tri, tetra,...
- + Nếu có hai hay nhiều mạch nhánh có cùng chỉ số vị trí thì dùng tên gọi theo chỉ số nhỏ nhất chỉ cho mạch nhánh đặt trước trong danh pháp (theo vần chữ cái).
- + Nếu mạch nhánh còn có mạch nhánh thì đánh số mạch nhánh bắt đầu từ cacbon dính với mạch chính và đặt trong dấu ngoặc trong danh pháp.



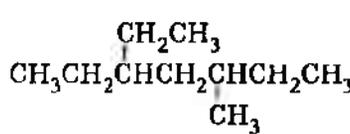
3-etyl-3-methylpentan



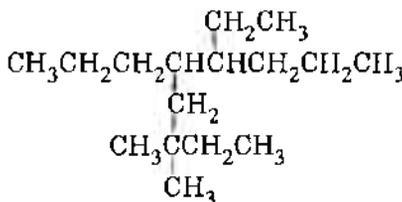
2-metyl-5-(1,2-dimetylpropyl) nonan



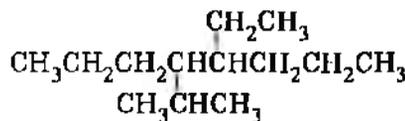
4-isopropyl-5-propyloctan



3-etyl-5-metylheptan (không phải 5-etyl-3-metylheptan)

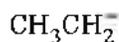


3,3-dimetyl-6-etyl-5-propylnonan

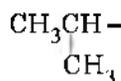


4-etyl-5-isopropyloctan
(không dùng 4-isopropyl-5-etyloctan)

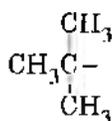
Khi loại một hidro của ankan thu được gốc hidrocarbon có bậc khác nhau. Bậc của cacbon bằng số liên kết với nó, còn bậc của gốc cũng tương tự:



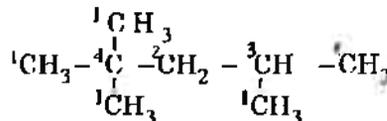
gốc bậc 1



gốc bậc 2



gốc bậc 3



(xem số chỉ thực của C)

Danh pháp của gốc được gọi theo tên ankan tương ứng, đổi đuôi an thành yl.

ankan → ankyl

R-H → R-

Thường dùng các gốc sau đây:

H ₃ C-	metyl	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	<i>n</i> -butyl
CH ₃ CH ₂ -	etyl	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -	isobutyl
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	<i>n</i> -propyl	CH ₃ CH ₂ CH-	
(CH ₃) ₂ CH-	isopropyl	 CH ₃	<i>sec</i> -butyl
CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -	<i>n</i> -pentyl (<i>n</i> -amyl)	(CH ₃) ₃ C-	<i>tert</i> -butyl
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -CH ₂ -	isopentyl (isoamyl)	(CH ₃) ₃ CH ₂ -	neopentyl
 CH ₂ CH ₃	<i>tert</i> -pentyl (<i>tert</i> -amyl)		
(CH ₃) ₂ C-			

2.2. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP

2.2.1. Nguồn tự nhiên

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

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

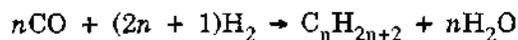
Nguồn ankan chủ yếu là dầu mỏ. Khi chưng cất dầu mỏ, thường thu được các chất sau:

Khí thành phần	C ₁ -C ₄	ở dưới 20°C
Ete dầu hỏa	C ₅ -C ₆	20-60°C
Xăng	C ₆ -C ₈	60-200°C
Ligroin	C ₇	60-90°C
Gazolin	C ₆ -C ₁₂	85-200°C
Kerolin	C ₁₂ -C ₁₅	200-300°C
Dầu mazút	C ₁₆ -C ₂₃	200-400°C
Dầu bôi trơn	C ₁₈ -C ₂₂	300°C
Atphan	C ₂₀ và > C ₂₀	

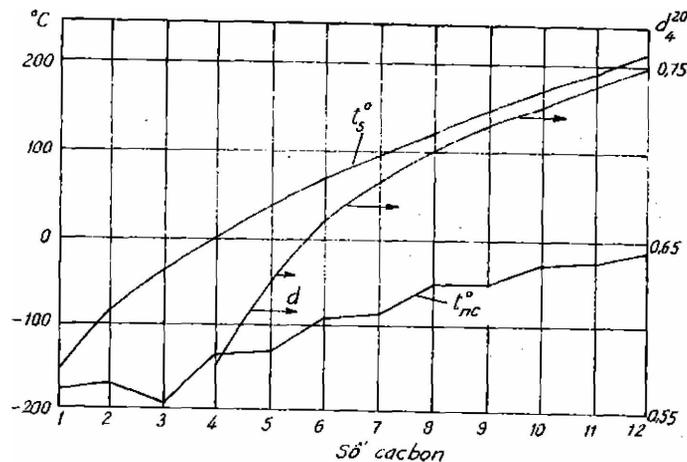
Metan và ankan thấp phân tử có thể thu được từ than đá qua các chuyển hóa hóa học nhưng phương pháp chưa hoàn chỉnh.

Đã dùng phương pháp hidro hóa than nâu khi nghiền nhỏ than với dầu nặng, có xúc tác sắt và H₂ ở nhiệt độ 450-500°C, áp suất 200-300 atm, thu được sản phẩm thô. Sau khi chưng cất thu được khí, xăng và sản phẩm dầu nặng.

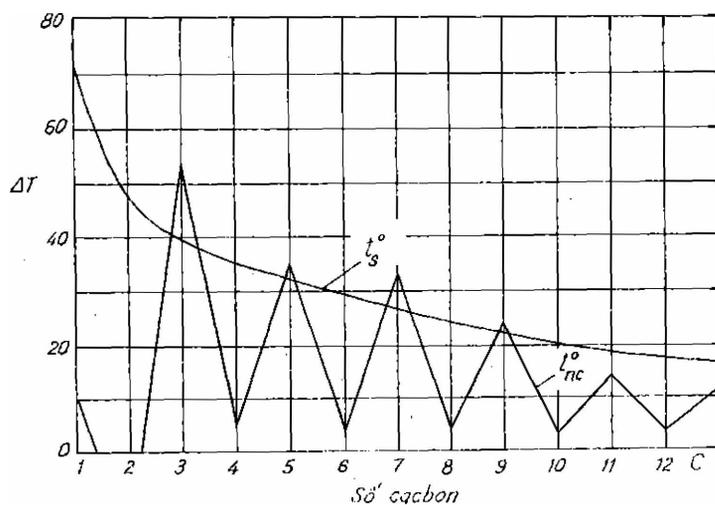
Cũng đã tổng hợp ankan từ oxit cacbon: Cho hỗn hợp CO, H₂ đi qua xúc tác Fe ở nhiệt độ 200°C và áp suất cao, thu được hỗn hợp ankan gọi là xitit, bao gồm chủ yếu là parafin mạch thẳng và một ít ankan mạch nhánh.



độ nóng chảy của ankan có số cacbon lẻ thấp hơn ankan có số cacbon chẵn bên cạnh. Sự khác nhau về nhiệt độ nóng chảy trong dãy cacbon lẻ và chẵn cũng giảm đều đặn.



Hình 2.1. Sự phụ thuộc tính chất vật lý vào mạch cacbon



Hình 2.2. Sự phụ thuộc t_s^o , t_{nc}^o vào số cacbon chẵn, lẻ.

Đối với ankan mạch nhánh, sự thay đổi tính chất vật lý không có quy luật rõ ràng, Ankan mạch nhánh có nhiệt độ sôi thấp hơn n -ankan cùng số cacbon. Chẳng hạn, t_s^o của n -butan và isobutan tương ứng là 0°C và -12°C ; n -pentan, isopentan và neopentan tương ứng là 36°C , 28°C và $9,5^\circ\text{C}$. Nhiệt độ sôi giảm khi tăng mạch nhánh có thể hiểu được nếu thấy rằng phân tử ankan có mạch nhánh hướng tới hình cầu nên diện tích bề mặt tương tác phân tử giảm, làm giảm nhiệt độ sôi.

Nói chung, tính chất vật lý của ankan mạch nhánh thấp hơn n -ankan do diện tích bề mặt cho một đơn vị khối lượng nhỏ hơn, tương tác van der Waals giữa chúng nhỏ hơn. Song cần chú ý rằng, những ankan mạch nhánh có cấu trúc đối xứng, chẳng hạn như 2,2-dimetylbutan, do hình thành được mạng lưới tinh thể dễ hơn nên có t'_{nc} cao hơn nhưng nhiệt độ sôi lại thấp hơn so với đồng đẳng của nó. Chẳng hạn, nhiệt độ sôi và nóng chảy của 2,2,3,3-tetrametylbutan chỉ khác nhau có 5°C .

Các hidrocarbon có tính đối xứng càng cao, càng có khuynh hướng đi lối thăng hoa hơn là sôi, nghĩa là khi đun nóng nó trực tiếp chuyển thành hơi không đi qua pha lỏng.

Ankan không có tính phân cực nên tan trong các dung môi không hay ít phân cực, không tan trong dung môi phân cực cao.

Tỷ khối của ankan cũng tăng khi tăng số cacbon, song chỉ đạt tới giá trị 0,8, nghĩa là ankan kém đồng đặc hơn nước vì chỉ có cacbon và hiđro.

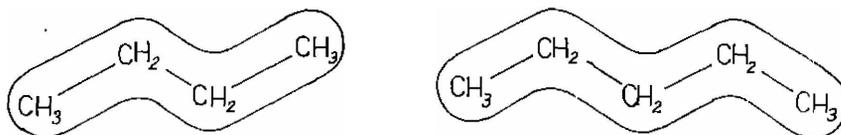
Bảng 2.2. Tính chất vật lý của một số ankan mạch nhánh

Ankan	t_s°	t'_{nc}	d_4^{20}
2-metylpropan	-11,7	-159,4	0,5572
2-metylbutan	29,9	-159,9	6196
2,2-dimetylpropan	9,4	-16,8	5904
2-metylpentan	60,3	-133,6	6532
3-metylpentan	63,3	-118	6644
2,2-dimetylbutan	49,7	-100,0	6492
2,3-dimetylbutan	58	-128,4	6616
2,2,3,3-tetrametylbutan	106,3	100,6	6568

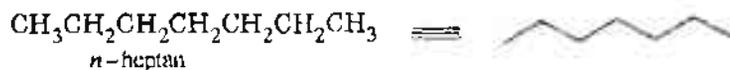
2.4. CẤU TRÚC CỦA ANKAN

2.4.1. Công thức phẳng

Trong phân tử ankan, các cacbon đều lai hóa sp^3 nên phân tử được biểu diễn bằng đường zigzag:



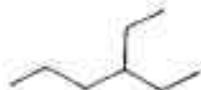
và để đơn giản, người ta chỉ biểu diễn mạch cacbon bằng đường zigzag, ẩn các nguyên tử cacbon ở các góc, còn hiđro không biểu diễn:



Các ankan có mạch nhánh cũng biểu diễn tương tự:

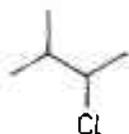


2,2-dimethylheptan

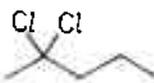


3-ethylhexan

Chỉ có các nhóm thế khác ngoài hidrocarbon thì phải ghi rõ, chẳng hạn:

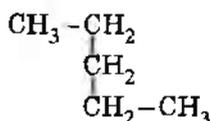
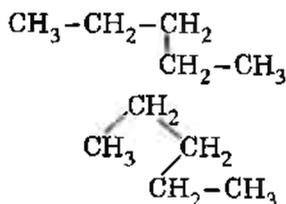
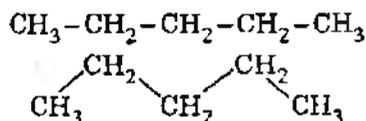


2-clo-3-metylbutan



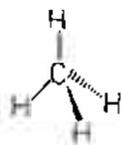
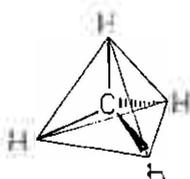
2,2-diclopentan

Khi viết công thức ankan, một chất có thể biểu diễn bằng nhiều cách khác nhau, chẳng hạn *n*-pentan:

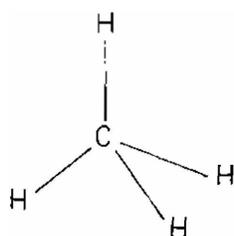


2.4.2. Công thức không gian

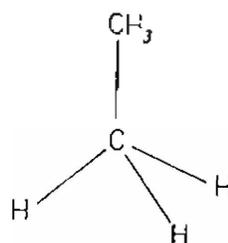
Những công thức trên được biểu diễn trong một mặt phẳng gọi là công thức phẳng. Cấu trúc không gian của ankan gây ra bởi cấu trúc tứ diện của cacbon (van't Hoff-LeBel), được biểu diễn theo hình tứ diện:



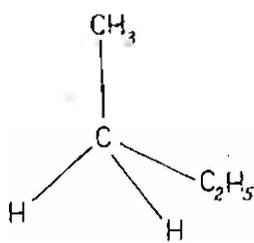
Hình tứ diện đều nếu bốn nhóm thế giống nhau, lệch nếu các nhóm thế khác nhau. Nguyên tử đính với bốn nhóm thế khác nhau gọi là cacbon bất đối xứng hay là trung tâm không trùng ảnh vật (trung tâm chiral). Trung tâm này gây ra tính bất đối xứng hay tính không trùng ảnh vật của phân tử (chirality) gây ra tính hoạt động quang học của phân tử. Chẳng hạn:



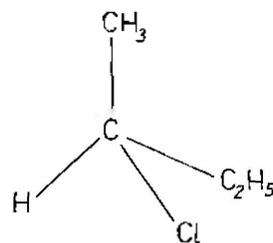
metan
4 trục đối xứng
6 mặt phẳng đối xứng



metylmetan
1 trục đối xứng
3 mặt phẳng đối xứng

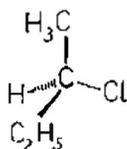


etylmetylmetan
không trục đối xứng
1 mặt phẳng đối xứng

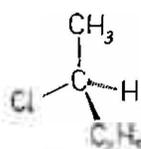


cloetylmetylmetan
không còn yếu tố đối xứng nào

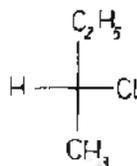
Cấu hình của carbon bất đối hay chiral này được biểu diễn bằng công thức tứ diện hay bằng công thức chiếu Fischer.



(R)-2-clobutan



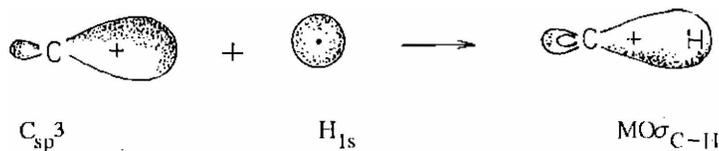
(S)-2-clobutan



Công thức Fischer

Phân tử ankan chỉ có hai loại liên kết C-H và C-C.

Liên kết C-H tạo thành do sự xen phủ của orbital sp^3 của C với orbital $1s$ của H với năng lượng liên kết là 99,5 kcal/mol:

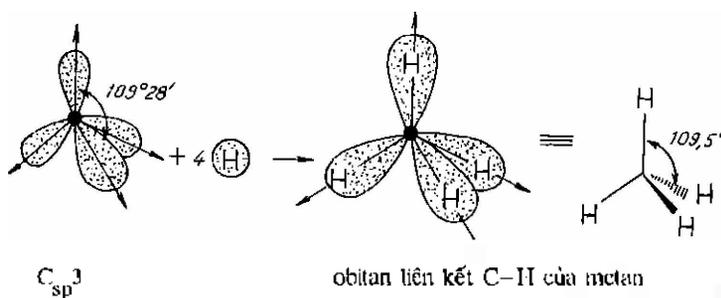


Chẳng hạn, sự tạo thành phân tử metan:



C lai hóa sp^3

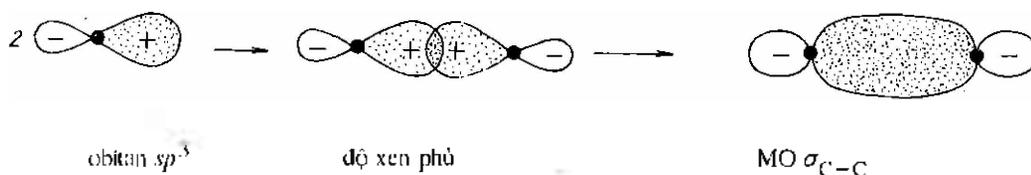
liên kết C-H trong CH_4



C_{sp^3}

orbitan liên kết C-H của metan

Liên kết C-C tạo thành do sự xen phủ của hai orbitan lai hóa sp^3 của C với năng lượng liên kết là 98 kcal/mol:

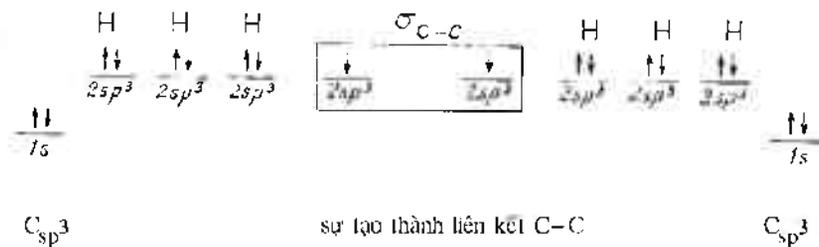


orbitan sp^3

độ xen phủ

MO σ_{C-C}

Chẳng hạn, sự tạo thành phân tử etan:

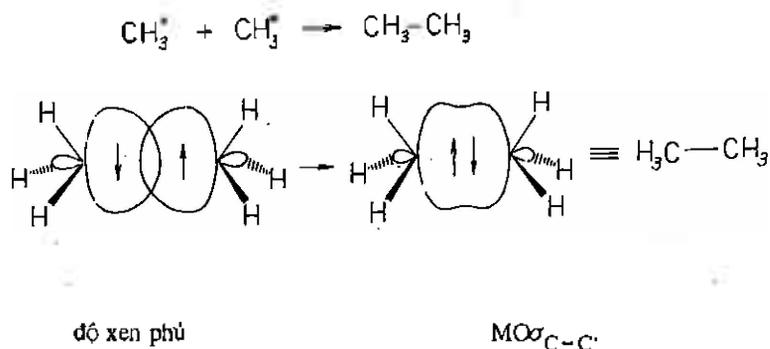


C_{sp^3}

sự tạo thành liên kết C-C

C_{sp^3}

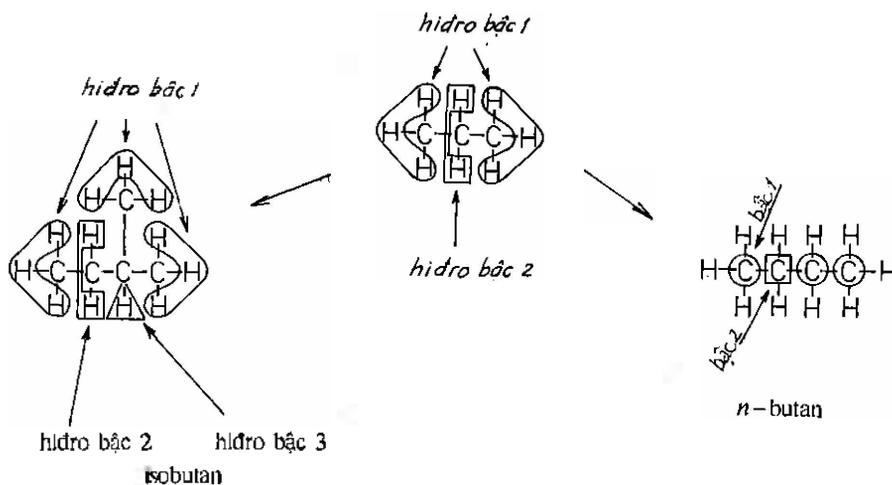
Sự tạo thành liên kết C-C trong phân tử etan có thể hình dung bằng sự tương tác của hai orbitan chứa một electron của hai gốc methyl để thành MO σ trong phân tử etan:



2.5. ĐỒNG PHÂN

2.5.1. Đồng phân cấu trúc

Ankan có đồng phân cấu trúc là đồng phân mạch cacbon. Bắt đầu từ propan có hai loại cacbon bậc khác nhau nên thế tiếp sẽ cho hai đồng phân *n*-butan và isobutan:



Số đồng phân tăng nhanh khi tăng số cacbon.

Số cacbon:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	30	40
Số đồng phân:	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75	366	$4 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^{13}$

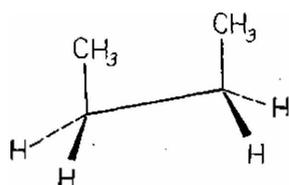
2.5.2. Đồng phân cấu dạng

Ngoài các đồng phân cấu trúc ở trên, ankan có đồng phân cấu dạng do khả năng quay xung quanh liên kết $\sigma_{\text{C-C}}$. Các cấu dạng thường biểu diễn ở mô hình lập thể: phối cảnh (hay bàn của saw-horse) và Newman.

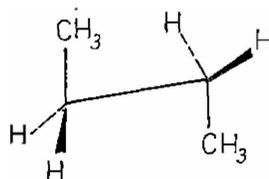
Do khả năng quay xung quanh liên kết C-C với các góc khác nhau nên có vô số đồng phân, song người ta chỉ chú ý tới hai cấu dạng: đồng phân che khuất có năng lượng cao

nhất và đồng phần xen kẽ hay kìm hãm có năng lượng thấp nhất.

Công thức phối cảnh biểu diễn sự phân bố các nhóm thế ở hai carbon đã chọn theo hướng người quan sát từ gần tới xa dọc theo trục liên kết C-C đã chọn:



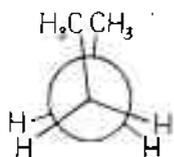
che khuất ($\tau = 0^\circ$)



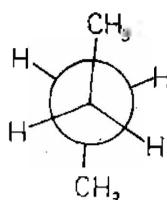
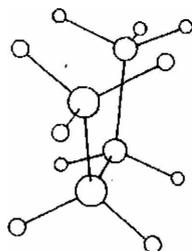
xen kẽ *anti* (180°)

Nếu theo hướng này, các nhóm thế trùng nhau gọi là che khuất nhau, nếu nhóm thế sau nằm giữa hai nhóm thế trước gọi là xen kẽ hay kìm hãm.

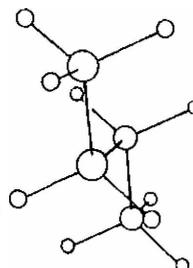
Công thức chiếu Newman biểu diễn các nhóm thế theo hướng người quan sát theo trục carbon C-C, carbon sau che khuất bởi carbon trước biểu diễn bằng đường tròn, còn carbon trước là giao điểm của các nhóm thế. Các nhóm thế trùng nhau gọi là che khuất ($\tau = 0$) và ở giữa góc của nhau gọi là xen kẽ hay kìm hãm ($\tau = 60^\circ$).



che khuất ($\tau = 0$)



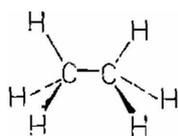
xen kẽ *anti* (180°)



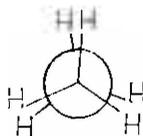
Sự khác nhau giữa các công thức trên là do góc quay khác nhau hay là do góc giữa hai mặt phẳng liên kết gọi là góc nhị diện τ .

Etan có hai cấu dạng: che khuất và xen kẽ:

Mô hình lập thể dạng che khuất: phối cảnh (a) và Newman (b)



a)



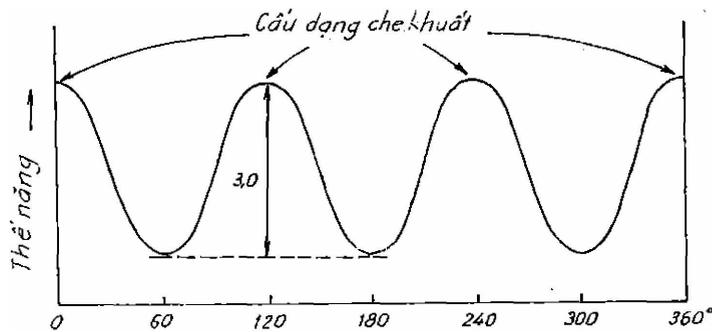
b)

Mô hình lập thể dạng xen kẽ: phối cảnh (c) và Newman (d):



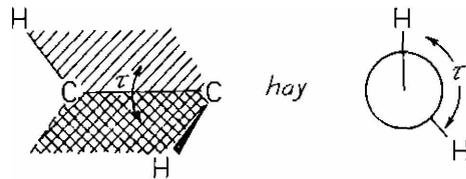
Sự khác nhau về năng lượng của hai cấu dạng này là 3 kcal/mol.

Trong dạng che khuất, khoảng cách H-H là 2,29 Å, trong xen kẽ là 2,55 Å. Các orbital ở gần nhau chỉ có thể đẩy nhau. Ở khoảng cách trong dạng che khuất này tương tác đẩy nhỏ, chỉ khoảng 1 kcal/mol cho một cặp hydro. Tương tác này gọi là sức căng quay hay Pitzer (hình 2.3).



Hình 2.3. Giảm đồ thế năng của etan.

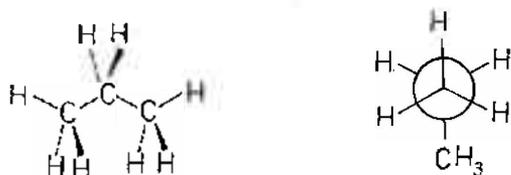
Sự quay xung quanh một liên kết thường không đòi hỏi năng lượng lớn. Đối với ba nhóm methyl của etan, sự quay hầu như tự do xung quanh liên kết C-C. Song sự quay xung quanh liên kết đơn không hoàn toàn tự do, do đó, cần phải tính đến cực tiểu năng lượng cần thiết cho sự quay hoàn toàn. Năng lượng này gọi là hàng rào năng lượng quay. Hàng rào năng lượng quay này được biểu thị qua sự thay đổi thế năng của phân tử như là một hàm số của sự thay đổi góc nhị diện:



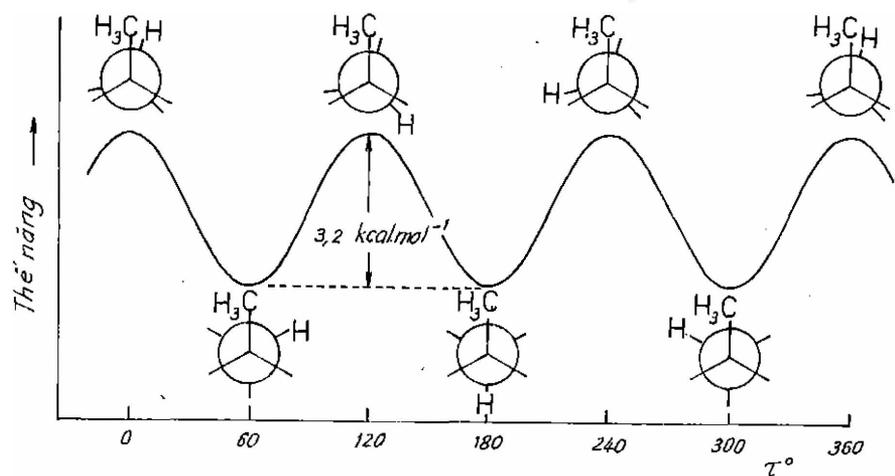
Góc nhị diện τ

Trong giản đồ năng lượng của etan, hai dạng có năng lượng thấp với góc nhị diện là bội số của 60° gọi là dạng xen kẽ hay kim hãm và hai dạng có năng lượng cao là cấu dạng che khuất. Ở nhiệt độ phòng, năng lượng va chạm phân tử đã là 20 kcal/mol mà hàng rào năng lượng quay của etan chỉ có 3 kcal/mol, cho nên có thể coi sự quay trong etan là tự do.

Khi chuyển qua propan, tương tác giữa các nhóm thế cũng là sức căng quay, nhưng có hai loại tương tác: C-H : C-H (tương tự như trong etan) và C-H : C-CH₃ nên có hàng rào năng lượng quay là 3,2 kcal/mol, cao hơn etan. Propan cũng có hai cấu dạng: cấu dạng xen kẽ có năng lượng thấp hơn và cấu dạng che khuất có năng lượng cao hơn (hình 2.4).



Cấu dạng bền của propan



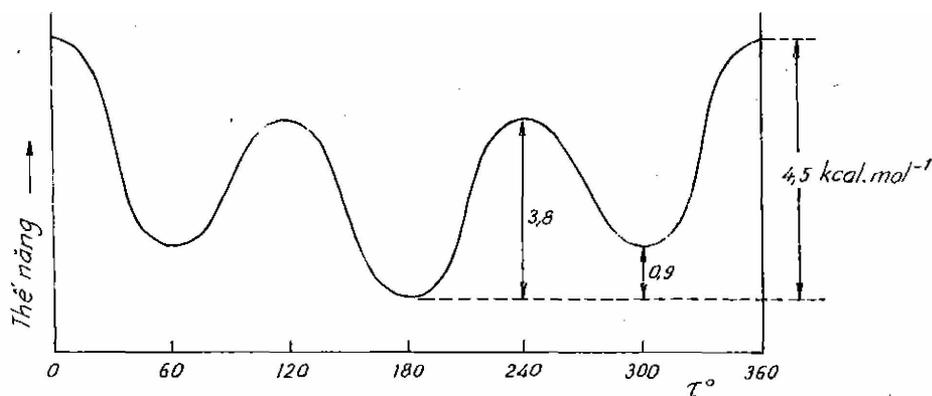
Hình 2.4. Giản đồ thế năng quay của propan.

Butan có hai dạng đồng phân cấu trúc: *n*-butan và isobutan có tính chất vật lý khác nhau, như *n*-butan tan được 1813 ml trong 100 ml ancol, còn isobutan chỉ 1320 ml. Về đồng phân cấu dạng, *n*-butan có khả năng quay giữa C₂-C₃ bao gồm hai dạng xen kẽ: xen kẽ *anti* và xen kẽ *gauche* và hai dạng che khuất (hình 2.5).

Hai dạng xen kẽ bền hơn hai dạng che khuất. Hàng rào quay của *n*-butan là 4,5 kcal/mol, cũng dễ khắc phục ở nhiệt độ phòng, nên butan tồn tại ở hỗn hợp các đồng phân quay, trong đó ưu tiên là đồng phân xen kẽ *anti* và xen kẽ *gauche*. Thành phần hỗn hợp được xác định theo phương trình Gibbs:

$$\Delta G = -RT \ln K_{cb}$$

trong đó tính được K_{cb} (K cân bằng) giữa các đồng phân, chẳng hạn giữa hai đồng phân $A \rightleftharpoons B$.



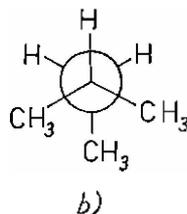
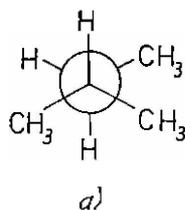
Hình 2.5. Glãn đồ thế năng quay của n -butan.

Hai đồng phân xen kẽ, nói chung được giải phóng khỏi sức căng quay, có tính chất vật lý và quang phổ khác nhau, có thể tách ra khỏi nhau ở nhiệt độ thấp -230°C . Dạng xen kẽ có hai nhóm methyl ở vị trí kề nhau (60°) gọi là xen kẽ kề có năng lượng cao hơn dạng anti là $0,9$ kcal/mol do có tương tác đẩy giữa hai nhóm methyl kề nhau. Năng lượng này phản ánh sự tăng năng lượng khi chuyển hai nhóm methyl ở vị trí anti không có tương tác này sang vị trí có tương tác kề. Tương tác đẩy này gọi là tương tác kề hay tương tác kề butan.

Sự chuyển hoá giữa hai dạng xen kẽ này (anti - kề) cần đi qua dạng che khuất có hai tương tác CH_3H và một tương tác H:H , nên cần khắc phục một năng lượng bằng $3,8$ kcal/mol. Sự chuyển hoá giữa hai dạng xen kẽ kề với nhau phải đi qua cấu dạng che khuất với một tương tác CH_3CH_3 và hai tương tác H:H nên đòi hỏi hàng rào năng lượng là $4,5$ kcal/mol.

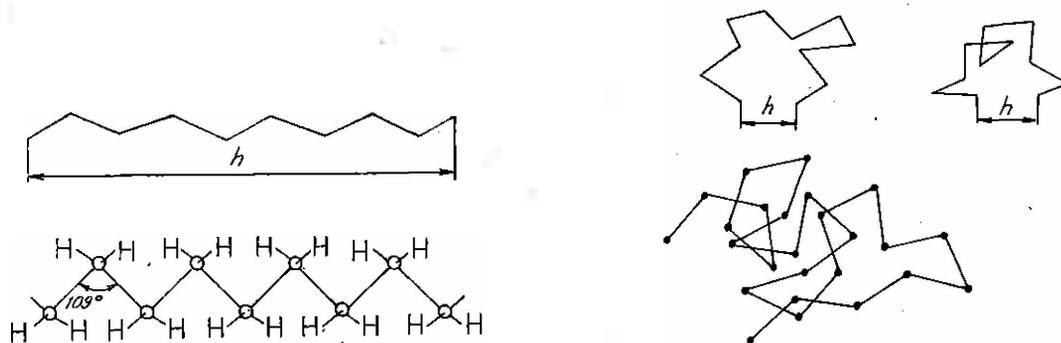
Hai dạng xen kẽ kề có cùng năng lượng nhưng là hai đồng phân gương của nhau. Như vậy, n -butan tồn tại ở hai dạng đồng phân xen kẽ anti và kề và thường dạng anti chiếm 72% , còn dạng xen kẽ kề chiếm 28% .

Đối với ankan mạch nhánh, chẳng hạn 2-metylbutan, khi quay xung quanh liên kết C_2-C_3 , có hai dạng xen kẽ hèn:



Hàng rào năng lượng chuyển hóa của hai dạng này là 5 kcal/mol. Ở nhiệt độ phòng, dạng xen kẽ chỉ có một tương tác xen kẽ (a) $\text{CH}_3:\text{CH}_3$ bền hơn dạng xen kẽ có hai tương tác xen kẽ $\text{CH}_3:\text{CH}_3$ (b), do đó, tỷ lệ trong hỗn hợp chiếm 90 : 10%.

Khi ankan có nhiều cacbon, số đồng phân cấu dạng tăng nhiều do tăng số liên kết C-C, nên chỉ chú ý tới hai dạng: dạng duỗi thẳng và dạng gấp khúc khác nhau về khoảng cách giữa hai đầu mạch h :



dạng duỗi thẳng

dạng gấp khúc

Khi tăng số cacbon, tương tác nội phân tử thay đổi, góc hóa trị và chiều dài liên kết thay đổi, do đó, trạng thái lai hóa cũng thay đổi. Cacbon không giữ được trạng thái lai hóa thuần khiết sp^3 như ở metan.

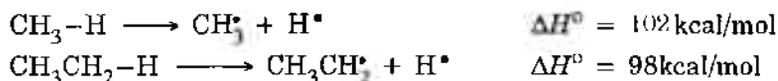
2.6. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Phân tử ankan chỉ gồm hai loại liên kết: C-H và C-C, do đó, ankan chỉ có hai loại phản ứng chủ yếu: phân cắt liên kết C-H và phân cắt liên kết C-C.

Phản ứng phân cắt liên kết C-H đặc trưng bằng sự phân cắt đồng ly vì sự phân cắt dị ly sinh ra cacbocation đòi hỏi năng lượng quá lớn, do đó, phản ứng phân cắt liên kết C-H đặc trưng bằng phản ứng thế gốc tự do.

Phản ứng phân cắt này được tính theo năng lượng phân ly ΔH° của C-H. Năng lượng này của H khác nhau khi đính với cacbon bậc khác nhau, do sự lai hóa khác nhau của cacbon, bản chất s của orbital liên kết C-H khác nhau, góc hóa trị và chiều dài liên kết khác nhau. Mặt khác, năng lượng này cũng phụ thuộc vào độ bền của gốc hình thành sau khi phân cắt (hình 2.6).

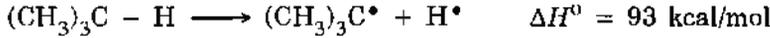
Năng lượng phân ly của liên kết được xác định bằng ΔH° của phản ứng phân cắt liên kết thành gốc tự do:



và nói chung: $R-H \rightarrow R^\bullet + H^\bullet$ có năng lượng phân ly của liên kết C-H cuối mạch là 98 kcal/mol.



nghĩa là ΔH° ở cacbon bậc hai là 95 kcal/mol, thấp hơn ở cacbon bậc nhất khoảng 3kcal/mol.



nghĩa là ΔH° của liên kết C-H bậc ba là 93 kcal/mol.

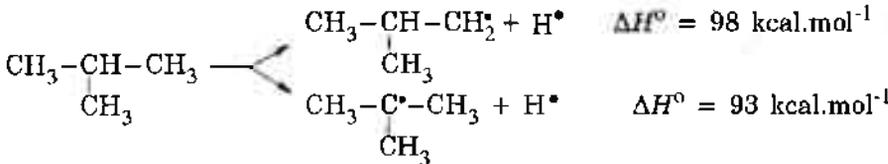
Như vậy, năng lượng phân cắt của liên kết C-H có bậc khác nhau chỉ khác nhau khoảng 2-3 kcal/mol.

Sự khác nhau về ΔH° của phản ứng ở trên cũng đặc trưng cho tính bền của gốc tự do tạo thành. Từ các giá trị đó, có thể rút ra tính bền của các gốc ankyt như sau:

gốc bậc ba > gốc bậc hai > gốc bậc nhất

điều này được giải thích bằng sự giải tỏa của electron tự do của gốc ở obitan p với các obitan của liên kết C-H bên cạnh (hiệu ứng siêu liên hợp). Số obitan C-H càng lớn, sự giải tỏa càng lớn, gốc càng bền.

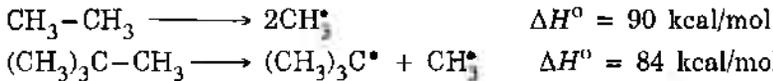
Chẳng hạn sự phân cắt liên kết C-H từ 2-metylpropan:



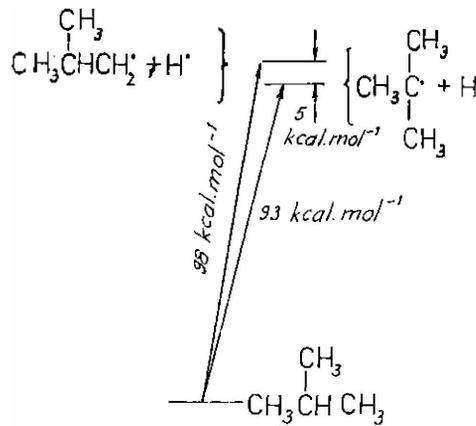
Từ cùng một chất ban đầu và cùng một sản phẩm là H^\bullet nên sự khác nhau về ΔH° là mức độ do độ bền của hai gốc này.

Gốc tert-butyl bền hơn gốc isobutyl là 5 kcal/mol.

Năng lượng phân ly của liên kết C-C cũng được xác định tương tự:



Nguyên nhân gây ra sự khác nhau về năng lượng phân cắt liên kết C-C cũng như ở C-H. Ở đây cần chú ý rằng, sự phân cắt liên kết C-C của một mạch cacbon dài dễ hơn là phân cắt C-C của một mạch cacbon ngắn. Các phân tử có khối lượng nhỏ có khả năng quay xung quanh liên kết C-C lớn hơn, số đồng phân cấu dạng lớn hơn, do đó, nội năng phân tử thấp hơn. Khi tăng khối lượng phân tử, tăng mạch cacbon của phân tử thì số đồng phân cấu dạng giảm, tương tác giữa các nhóm phân tử trong hệ tăng lên làm tăng nội năng của hệ.



Hình 2. 6. ΔH° của hai liên kết C-H.

Mặt khác, khi phân cắt mạch phân tử lớn thành mạch phân tử nhỏ hơn, số bậc tự do của phân tử nhỏ lớn hơn của phân tử lớn, do đó, hệ có sự tăng entropi. Như vậy, rõ ràng là sự phân cắt liên kết C-C ở mạch dài dễ hơn ở mạch ngắn (bảng 2.3).

Bảng 2.3. Năng lượng phân ly liên kết của ankan: ΔH° , kcal/mol

CH ₃ -H	102	CH ₃ -CH ₃	90
CH ₃ CH ₂ -H	98	CH ₃ -CH ₂ CH ₃	86
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -H	98	CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₃	87
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -H	98	CH ₃ CH ₂ -CH ₂ CH ₃	82
(CH ₃) ₂ CH-H	95	(CH ₃) ₂ CH-CH ₃	86
(CH ₃) ₃ C-H	93	(CH ₃) ₃ C-CH ₃	84

Có thể tính được năng lượng tạo thành (còn gọi là sinh nhiệt) của các gốc tự do ΔH_f° từ năng lượng liên kết DH° và từ ΔH_f° của chất phản ứng. Ví dụ:

$$\Delta H_f^\circ \text{ của } H^\bullet : H_2 \rightarrow 2H^\bullet \quad \Delta H^\circ = DH^\circ = 104 \text{ kcal/mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(H^\bullet) &= [DH^\circ + \Delta H_f^\circ(H_2)/2] \\ &= 104/2 + 0 = 52 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ của } (CH_3)_2CHCH_2^\bullet:$$

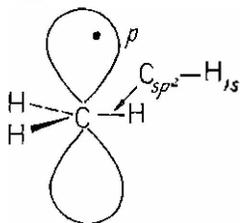
$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ[(CH_3)_2CHCH_2^\bullet] &= \Delta H_f^\circ[(CH_3)_3CH] + DH^\circ[(CH_3)_2CHCH_2-H] - \Delta H_f^\circ[H^\bullet] \\ &= -32,4 + 98 - 52 = 14 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Nhiệt tạo thành của một số gốc tự do $\Delta H_f^\circ[R^\bullet]$, kcal/mol như sau:

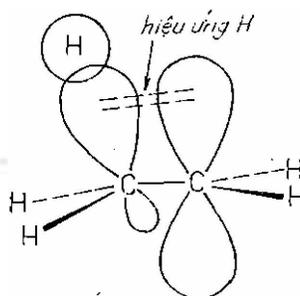
H [•]	52	(CH ₃) ₂ CH [•]	18
CH ₃ [•]	35	(CH ₃) ₃ C [•]	9
CH ₃ CH ₂ [•]	26	CH ₃ CH ₂ CH [•] CH ₃	13
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ [•]	16	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ [•]	14

Gốc tự do là tiểu phân electrophin, có một electron trên orbital *p* của carbon *sp*², thẳng góc với ba liên kết σ của carbon đó. Electron tự do ở trên orbital *p* nên còn gọi là gốc π .

Chẳng hạn, gốc methyl CH₃[•] xem hình 2.7.



Hình 2.7. Cấu trúc gốc methyl.



Hình 2.8. Sự liên hợp *p*- σ .

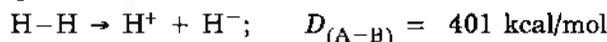
Gốc ổn định nếu electron tự do của gốc được giải tỏa lớn.

Sự giải tỏa có thể bằng hiệu ứng $+I$, nhưng chủ yếu bằng hiệu ứng siêu liên hợp của các orbital σ_{C-H} với orbital p , gọi là sự liên hợp $p-\sigma$ (hình 2.8).

Số tương tác này càng lớn thì gốc càng bền.

Sự giải tỏa có thể bằng hiệu ứng C , bằng tương tác của orbital π với orbital p của gốc tự do. Tương tác này mạnh nên có khả năng giải tỏa lớn, hầu như hoàn toàn, gọi là sự liên hợp $p-\pi$, nên các gốc loại này rất bền, chẳng hạn gốc allyl (hình 2.9).

Như trên đã nói, sự phân cắt dị ly của các liên kết xảy ra với năng lượng lớn, chẳng hạn, phân cắt dị ly H_2 :



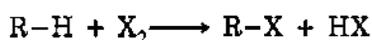
phản ứng dị ly vẫn xảy ra. Nói chung, năng lượng phân cắt dị ly của liên kết trong pha khí cao hơn năng lượng phân cắt đồng ly, hơn 100 kcal/mol, do đó, sự phân cắt dị ly của các phân tử phản ứng hữu cơ chỉ xảy ra trong dung môi do có sự bù trừ năng lượng phân cắt liên kết bằng năng lượng solvat của dung môi với các tiểu phân.

2.6.1. Phản ứng thế hidro

2.6.1.1. Phản ứng halogen hóa

1. Cơ chế

Phản ứng chung là:

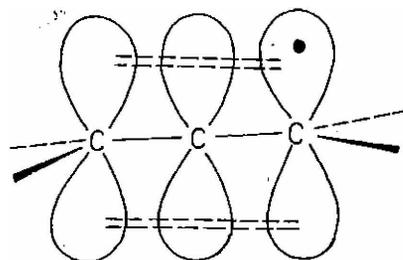


Phản ứng halogen hóa ankan xảy ra với những đặc tính sau:

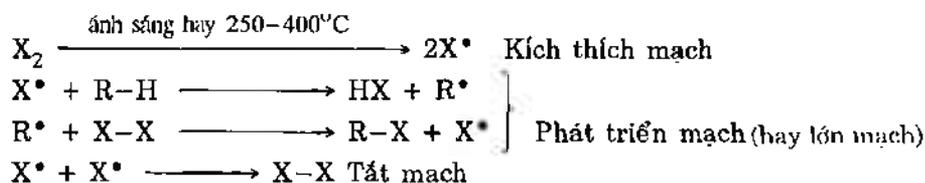
- Phản ứng không xảy ra ở nhiệt độ thấp hay trong tối.
- Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ cao trên 320° hay có ánh sáng tím.
- Phản ứng khi đã bắt đầu xảy ra thì xảy ra nhanh, có khi nổ.
- Khi phản ứng hấp thụ năng lượng của photon ánh sáng, tạo thành một số lớn phân tử sản phẩm.
- Phản ứng cho nhiều sản phẩm thế phụ thuộc vào số hidro có trong phân tử ankan.
- Phản ứng là phát nhiệt.

Vì phản ứng xảy ra với điều kiện có ánh sáng và nhiệt, halogen hấp thụ năng lượng này chỉ có thể phân ly đồng ly thành gốc X^\bullet , không có khả năng phân ly ra ion vì cần năng lượng cao khoảng lớn hơn 270 kcal/mol. Do đó, phản ứng halogen hóa xảy ra theo cơ chế gốc S_R .

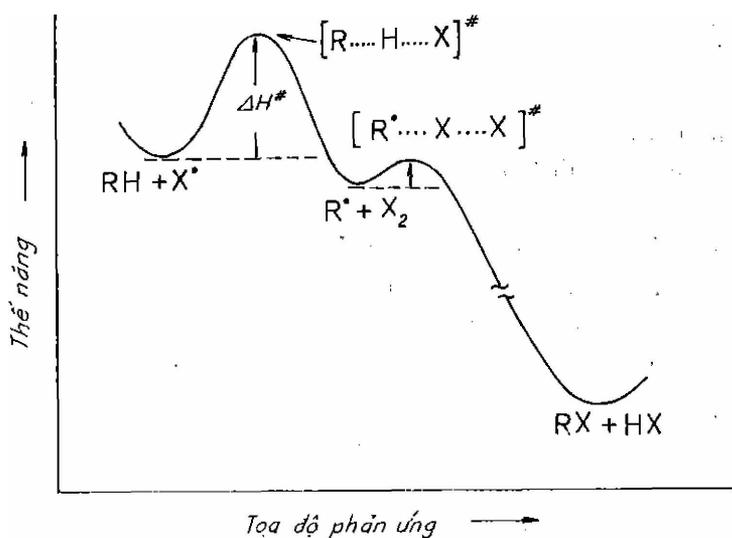
Cơ chế S_R xảy ra qua các giai đoạn sau:



Hình 2.9. Sự liên hợp $p-\pi$ của gốc allyl.



Trong phản ứng trên, giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn hình thành gốc R^\bullet . Gốc R^\bullet là một tiểu phân trung gian được hình thành qua một trạng thái chuyển tiếp của X^\bullet với $R-H$. Quá trình động học như trên giản đồ hình 2.10.



Hình 2.10. Giản đồ thế năng của phản ứng halogen hóa ankan.

Trong giản đồ hình 2.10, giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn hình thành gốc R^\bullet đòi hỏi một năng lượng hoạt hóa cao để hình thành trạng thái chuyển tiếp:

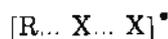


Trạng thái chuyển tiếp này có thể chuyển về phía chất ban đầu hay về phía sản phẩm, do đó, giai đoạn này là thuận nghịch, thường theo hướng có năng lượng hoạt hóa nhỏ. Ở giai đoạn này, orbital chứa một electron của X^\bullet tấn công vào H, xen phủ với orbital $1s$ của H gây ra sự đẩy electron làm giảm sự xen phủ của orbital $1s$ của H với orbital C_{sp^3} liên kết C-H bắt đầu dần ra và yếu đi. Khi liên kết C-H đã yếu đi, không đòi hỏi nhiều bản chất s của orbital nên làm tăng bản chất s của các liên kết C-H khác. Quá trình tái lai hóa cacbon bắt đầu từ chuyển C_{sp^3} sang C_{sp^2} . Cacbon dần dần phẳng ra ngoài, liên kết C-H còn lại trở thành ngắn hơn và bền hơn.

Trạng thái chuyển có thể hình dung bằng tương tác orbital hình 2.11.

Trạng thái chuyển này sẽ tạo thành gốc với cacbon lai hóa sp^2 hay trở về chất ban đầu với cacbon lai hóa sp^3 . Do đó, giai đoạn này là thuận nghịch.

Giai đoạn thứ hai, gốc R^\bullet tương tác với X_2 qua trạng thái chuyển tiếp:



Sự hình thành trạng thái chuyển này đòi hỏi năng lượng hoạt hóa nhỏ, thường khoảng 2–4 kcal/mol. Trạng thái chuyển này sẽ chuyển thành sản phẩm.

Giai đoạn chuyển R^\bullet tới trạng thái chuyển tiếp trên là thu nhiệt và từ trạng thái chuyển tiếp tới sản phẩm là phát nhiệt mạnh, do đó, cả hai giai đoạn này là không cân bằng và phát nhiệt.

Cơ chế halogen hóa ankan như trên là cơ chế chuỗi, trong quá trình có sự tham gia và tái tạo gốc kích thích ban đầu để tiếp tục phản ứng. Song đặc tính chung của phản ứng chuỗi là đường cong động học có thời kỳ cảm ứng, sau giai đoạn cảm ứng đó, tốc độ phản ứng xảy ra rất nhanh, hầu như tức thời. Thường đường cong động học của phản ứng gốc có bản chất của hình chữ S.

Giai đoạn tắt mạch là tổ hợp các gốc tự do nên cũng là giai đoạn phát nhiệt.

2. Ảnh hưởng của halogen

Bản chất halogen có ảnh hưởng trực tiếp tới phản ứng. Nói chung, F_2 phản ứng quá mạnh, I_2 phản ứng khó khăn nên hay dùng Cl_2 và Br_2 . Khả năng phản ứng như sau:

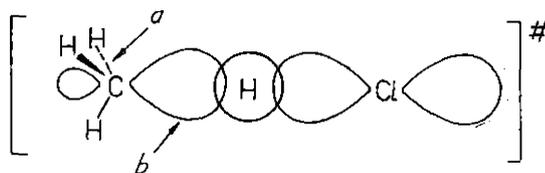


Đối với F_2 , sự phân tích $F_2 \rightarrow 2F^\bullet$ rất thu nhiệt, đòi hỏi năng lượng hoạt hóa cao, song khi có một số nhỏ phân tử F_2 phân ly được thì đã bắt đầu phản ứng lớn mạch. Cả hai giai đoạn lớn mạch có năng lượng hoạt hóa nhỏ, phản ứng dễ xảy ra và phát nhiệt lớn. Nhiệt này đảm bảo cho sự phân ly tiếp F_2 . Sự dễ dàng flo hóa được giải thích bằng năng lượng hoạt hóa thấp của giai đoạn lớn mạch và giá trị ΔH lớn mạch cao. Sự phát nhiệt mạnh có thể gây ra hiện tượng nổ và phá hủy nhiều liên kết trong phân tử. Do đó, nói chung không dùng phản ứng flo hóa trực tiếp bằng F_2 và phản ứng này không được dùng trong phòng thí nghiệm.

Người ta có thể dùng tác nhân yếu hơn để flo hóa, chẳng hạn CoF_3 (do tác dụng của $CoF_2 + F_2$):

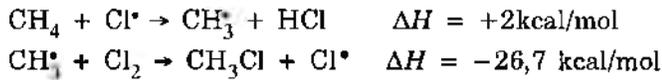


Đối với Cl_2 , năng lượng phân ly Cl_2 là 58 kcal/mol, thu nhiệt do hấp thu năng lượng từ ngoài. Giai đoạn lớn mạch là phát nhiệt mạnh. Do đó, phản ứng xảy ra do giai đoạn phát nhiệt, giá trị ΔH lớn. Chẳng hạn với metan:



Hình 2.11. Tương tác orbital:

a- orbital có bản chất trung gian giữa $C_{sp^3}-H$ và $C_{sp^2}-H$
b- orbital có bản chất trung gian giữa sp^3 và p

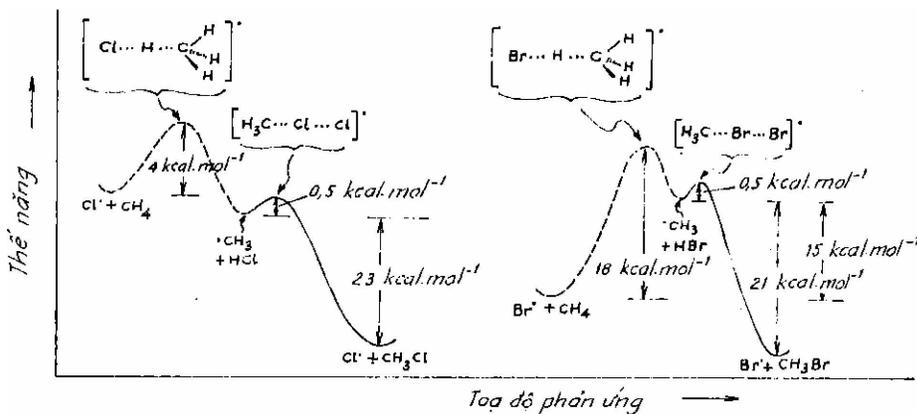


Đối với Br₂, phản ứng có ΔH kích thích trung gian giữa flo và clo hóa, song năng lượng hoạt hóa ở giai đoạn lớn mạch cao (18kcal/mol) do đó chỉ có những nguyên tử brom hoạt động mạnh mới phản ứng được vì mới khắc phục được hàng rào năng lượng cao này. Như vậy, brom phản ứng kém hơn clo, phản ứng ít phát nhiệt hơn.

Đối với I₂, phản ứng với ankan rất chậm, có thể coi như không có khả năng phản ứng, tuy giai đoạn kích thích xảy ra dễ dàng nhưng giai đoạn lớn mạch lại thu nhiệt, năng lượng hoạt hóa cao. Ngay ở 300°C, số nguyên tử iot có năng lượng đủ cao để phản ứng cũng rất ít. Do đó, người ta điều chế dẫn xuất iot bằng cách gián tiếp, như phản ứng thế các nhóm chức khác bằng iot. Thực tế, nguyên tử iot rất kém hoạt động, thường dime hóa cho trở lại I₂ và gốc R[•] phản ứng với HI để tái tạo RH và I₂.

Bảng 2.4. Sự thay đổi ΔH ở phản ứng halogen hóa với CH₄

Giai đoạn	Kích thích	ΔH, kcal/mol			
		F	Cl	Br	I
Phản ứng	X ₂ → 2X [•]	+37	+58	+46	+35
Lớn mạch	X [•] + CH ₄ → CH ₃ [•] + HX	-33	-1	+15	+31
Tắt mạch	CH ₃ [•] + X ₂ → CH ₃ X + X [•]	-71	-23	-21	-17
	2X [•] → X ₂	-37	-58	-46	-36
		-104	-24	-6	+14



Hình 2.12. Giảm đồ so sánh phản ứng của Cl₂ và Br₂ với CH₄.

Phản ứng halogen hóa xảy ra dựa vào hiệu ứng nhiệt của phản ứng, song chủ yếu dựa vào hiệu ứng nhiệt của giai đoạn lớn mạch. Giai đoạn này xác định độ dài mạch động học. Chẳng hạn như clo hóa, chiều dài mạch động học có thể đạt tới 10^4 , nghĩa là phản ứng chuỗi clo hóa có một vòng phản ứng là 10^4 lần phản ứng từ khi bắt đầu lớn mạch cho đến khi tắt mạch phản ứng.

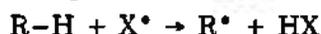
Phản ứng halogen hóa thực tế chỉ dùng hai halogen: clo và brom, trong đó clo phản ứng mạnh hơn, còn Br_2 có tính chọn lọc hơn. Sự khác nhau về khả năng phản ứng của hai halogen này được so sánh bằng giản đồ hình 2.12.

3. Ảnh hưởng của cấu trúc ankan

Cấu trúc của ankan ảnh hưởng tới sự hình thành sản phẩm và năng lượng phản ứng ở giai đoạn lớn mạch. Ở đây có sự khác nhau về khả năng phản ứng của hidro có bậc khác nhau.

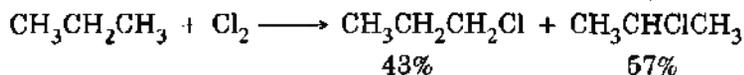
Phản ứng phân cắt lấy H bằng X^\bullet xảy ra với năng lượng hoạt hóa khác nhau:

Năng lượng hoạt hóa ΔH^\ddagger , kcal/mol

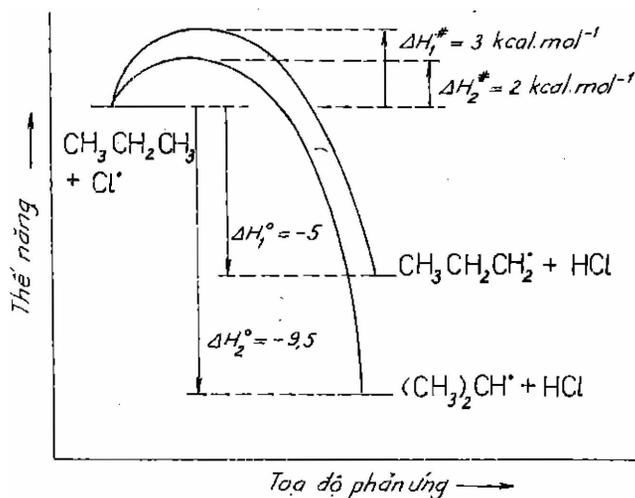


R =	CH_3	R bậc 1	R bậc 2	R bậc 3
X = Cl	4	1	0,5	0,1
X = Br	18	13	10	7,9

Chẳng hạn phản ứng clo hóa propan trong dung dịch CCl_4 ở 25°C :



Tỷ lệ hai sản phẩm tạo thành cho thấy ΔH° của phản ứng với H bậc hai thấp hơn bậc nhất là 3 kcal/mol, nghĩa là H bậc hai tương tác với clo dễ hơn H bậc nhất. Vì trong



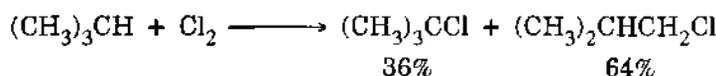
Hình 2.13. Giản đồ thế năng của phản ứng của Cl^\bullet với propan.

propan có 2H bậc hai và 6H bậc nhất cho nên hoạt tính tương đối giữa chúng là:

$$\frac{\text{H bậc hai}}{\text{H bậc nhất}} = \frac{57/2}{43/6} = \frac{4}{1}$$

Phản ứng phản ánh trên giản đồ năng lượng của phản ứng hình 2.13.

Tương tự với 2-metylpropan:



và hoạt tính tương đối là:

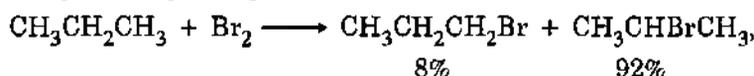
$$\frac{\text{H bậc ba}}{\text{H bậc một}} = \frac{36/1}{64/9} = \frac{5,1}{1}$$

Sự khác nhau đó chứng tỏ ΔH° của H các bậc khác nhau là:



Đồng thời từ các ΔH° của các trạng thái cho thấy, sự khác nhau về ΔH° của trạng thái chuyển chứng tỏ tính bền của gốc bậc ba > bậc hai > bậc nhất và bản chất trạng thái chuyển không có bản chất gốc hoàn toàn.

Brom cũng phản ứng tương tự:



ở 300°C trong tương khí.

Tỷ lệ tốc độ tương đối là:

$$\frac{\text{H bậc hai}}{\text{H bậc nhất}} = \frac{92/2}{8/6} = \frac{34,6}{1}$$

còn tốc độ của hai phản ứng là:

$$v_{\text{H bậc 1}} = k_1[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3][\text{Br}^\bullet]$$

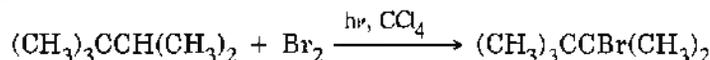
$$v_{\text{H bậc 2}} = k_2[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3][\text{Br}^\bullet]$$

và tỷ lệ sản phẩm cũng là tỷ lệ của hai hằng số tốc độ:

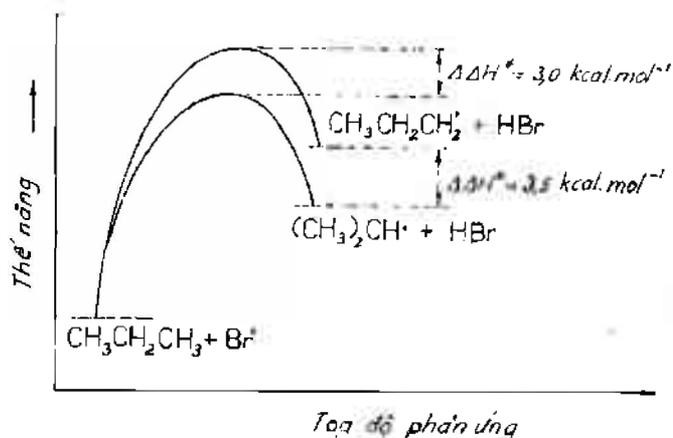
$$\frac{v_{\text{H bậc 2}}}{v_{\text{H bậc 1}}} = \frac{k_2}{k_1}$$

So sánh hai phản ứng trên, ở hai phản ứng giống nhau, phản ứng có năng lượng hoạt hóa cao hơn sẽ có hằng số tốc độ nhỏ hơn. So với clo hóa, ΔH° trong clo hóa chỉ 1 kcal/mol, còn brom hóa là 3 kcal/mol, cũng như tỷ lệ tốc độ tương đối, cho thấy, clo có tính chọn lọc kém hơn, brom có tốc độ phản ứng với H bậc hai lớn hơn hẳn H bậc một nhiều, có tính chọn lọc cao hơn.

Khí phản ứng với 2, 2, 3-trimetylbutan, brom chỉ cho một sản phẩm:

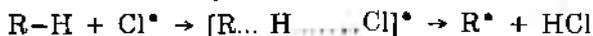


Như vậy, brom có tính chọn lọc cao hơn clo, nguyên tử brom kém hoạt động hơn, trạng thái chuyển trong quá trình phản ứng hình thành chậm hơn, nghĩa là trạng thái



Hình 2.14. Giản đồ so sánh phản ứng của Br^\bullet với H bậc khác nhau.

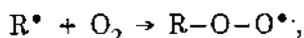
chuyển đã có bản chất gốc khá đầy đủ hơn. Còn clo hoạt động hơn, trạng thái chuyển nhanh hơn và trạng thái chuyển có bản chất gốc kém hơn.



Sự khác nhau về tốc độ phản ứng phụ thuộc vào sự giải tỏa electron tự do làm cho gốc ổn định hơn thì đồng thời cũng làm ổn định trạng thái chuyển bằng tương tác electron với bản chất gốc chớm nở trong trạng thái chuyển. Bản chất gốc càng lớn trong trạng thái chuyển được ổn định bằng giải tỏa electron tự do thì làm tăng tốc độ phản ứng.

4. Ảnh hưởng của các yếu tố khác

Oxi có ảnh hưởng lớn trong các phản ứng gốc tự do. Chẳng hạn, clo hóa metan có chứa một lượng nhỏ oxi, phản ứng không xảy ra ngay mà chỉ bắt đầu sau khi đã chi phí hết oxi. Thời gian từ lúc đầu cho đến khi phản ứng bắt đầu gọi là chu kỳ cảm ứng. Trong thời gian này, gốc tự do sinh ra đã tham gia phản ứng với O_2 theo phản ứng:

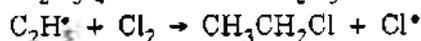
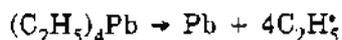


làm tắt mạch phản ứng của gốc R^\bullet .

Oxi có khả năng tương tác lớn với gốc tự do xuất phát từ cấu trúc electron của oxi, trong đó, oxi còn có hai electron độc thân ở trên hai obitan π^* .

Phản ứng của oxi làm kìm hãm phản ứng gốc, nên gọi oxi là chất kìm hãm các quá trình gốc tự do.

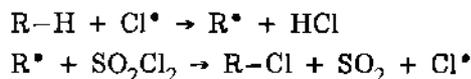
Khi có chất sinh gốc thêm vào phản ứng, chẳng hạn tetraetyl chì thêm vào phản ứng clo hóa metan (0,1%) sẽ làm giảm phản ứng kích thích xuống từ 400 đến 150°C. Ở đây tetraetyl chì là chất kích thích quá trình gốc bằng gốc etyl tạo thành phản ứng với Cl_2 để tạo gốc Cl^\bullet ở giai đoạn kích thích.



Phản ứng halogen hóa thường khó dừng ở giai đoạn sản phẩm thế monohalogen mà có thể cho hỗn hợp các dẫn xuất thế đi-, tri-, tetrahalogen... phụ thuộc vào điều kiện phản ứng. Các phản ứng sau xảy ra khó khăn hơn phản ứng trước.

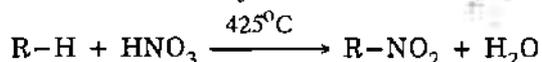
Trong phòng thí nghiệm, thường dùng tác nhân clorua sunfuryl SO_2Cl_2 .

Phản ứng cũng xảy ra theo cơ chế chuỗi gốc và cũng thu được một hỗn hợp sản phẩm như khi clo hóa bằng Cl_2 :

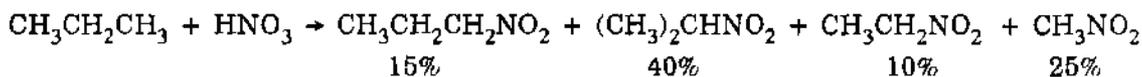


2.6.1.2. Phản ứng nitro hóa

Phản ứng dùng trong kỹ nghệ để điều chế nitroparafin. Phản ứng thường xảy ra trong pha khí, nhiệt độ cao với axit nitric hay tetraoxit nitơ:



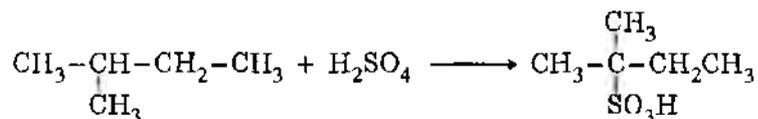
Phản ứng cũng xảy ra theo cơ chế gốc, thường kèm theo sản phẩm oxi hóa cắt mạch, do đó, ngoài sản phẩm thế giữ nguyên mạch cacbon còn có sản phẩm có mạch ngắn hơn:



Trong kỹ nghệ thường cho thêm một lượng xúc tác, chẳng hạn oxi hay halogen để làm tăng nồng độ gốc ankyt.

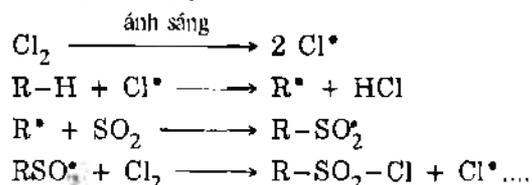
2.6.1.3. Phản ứng sunfo hóa

Axit sunfuric ở dạng oleum khi đun nóng với ankan sẽ sunfo hóa chậm ankan, ưu tiên ở cacbon bậc ba:



2.6.1.4. Phản ứng sunfo clo hóa

Phản ứng sunfo clo hóa xảy ra khi chiếu ánh sáng tím vào hỗn hợp ankan với anhidrit sunfuro và clo. Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc chuỗi mà tác nhân kích thích là clo nguyên tử do phản ứng quang phân clo:



Phản ứng dùng để tổng hợp hợp chất tẩy rửa.

2.6.2. Phản ứng của ankan với cacben

Cacben có khả năng cộng đoạn mạch với ankan, nghĩa là cộng vào liên kết $\sigma_{\text{C-H}}$. Những cacben có khả năng phản ứng cao như metylen singlet hay metylen triplet

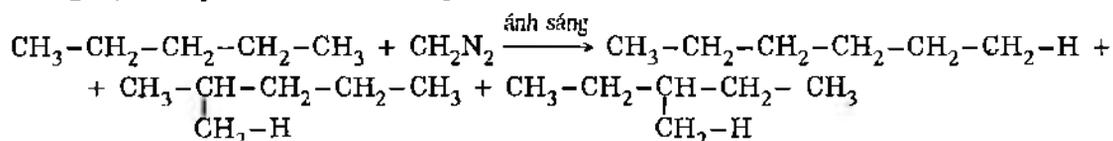
mới có khả năng cộng mạch vào liên kết σ_{C-H} , còn như diclocacben không có khả năng này.

Khả năng phản ứng của hai trạng thái singlet và triplet khác nhau.

Metylen singlet có khả năng cộng mạch vào ankan tạo nên một đồng đẳng của ankan có tăng thêm một cacbon:

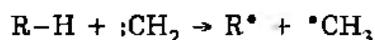


Khả năng phản ứng của metylen singlet rất cao nên không có tính chọn lọc giữa các bậc hidro khác nhau, do đó, metylen phản ứng với ankan cho một hỗn hợp sản phẩm, chẳng hạn với pentan cho ba sản phẩm:



Phản ứng của metylen singlet cộng vào liên kết C-H theo cơ chế tạo thành trạng thái chuyển vòng, giống như ở phản ứng chelat (càng cua) nên sự tham gia của các liên kết C-H bậc khác nhau gần như nhau.

Trong khi đó metylentriplet thường chỉ có khả năng cắt hidro của ankan, nơi cách khác là ankan đã cho cacben này một hidro để hình thành ra các gốc ankyt khác nhau và cacben cũng trở thành gốc tự do:

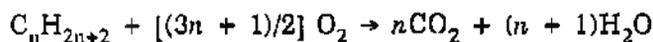


Sau đó các gốc ankyt tổ hợp với nhau để thành ankan có thành phần khác nhau. Như vậy, phản ứng của metylen triplet với ankan là phản ứng gốc hai giai đoạn và phản ứng ưu tiên tạo thành gốc bên hơn, còn phản ứng tổ hợp các gốc tạo thành giữa các gốc bậc khác nhau ít khác nhau hơn.

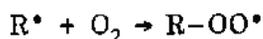
2.6.3. Phản ứng đốt cháy

Phản ứng đốt cháy là phản ứng quan trọng của ankan. Phản ứng thường xảy ra với một hỗn hợp các ankan, sản phẩm đốt cháy không có tầm quan trọng gì, song yếu tố quan trọng là nhiệt năng.

Phản ứng đốt cháy trong động cơ nổ thường không hoàn toàn, còn phản ứng đốt cháy hoàn toàn xảy ra rất đơn giản:



Cơ chế phản ứng đốt cháy trong động cơ rất phức tạp, cho nhiều sản phẩm oxi hóa trung gian, giai đoạn phản ứng gốc cũng phức tạp, song phản ứng quan trọng của ankan với oxi là sự tạo thành gốc peroxit tương tác với hidro của ankan cho hidroperoxit:



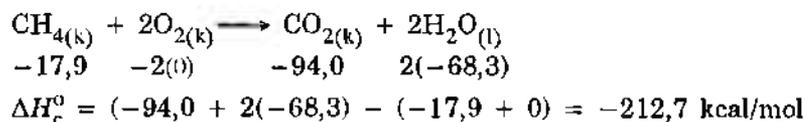
Ankyt hidroperoxit có liên kết oxi-oxi yếu với $DH^\circ = 44\text{kcal/mol}$ dễ phân ly cho nhiều gốc khác nhau:



đều có khả năng kích thích phản ứng.

Phản ứng của ankan với oxi chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao.

Nhiệt đốt cháy $-\Delta H_c^\circ$ của ankan được xác định từ entalpi của phản ứng oxi hóa hoàn toàn ankan, nghĩa là lượng nhiệt tách ra khi chuyển 1 mol ankan thành CO_2 và nước. Phản ứng đốt cháy luôn là phát nhiệt nên nhiệt đốt cháy luôn luôn dương, ΔH_c° âm lớn và thường được tính từ nhiệt tạo thành (sinh nhiệt) của các tác nhân. Chẳng hạn, nhiệt đốt cháy của metan:



Nhiệt đốt cháy $= -\Delta H_c^\circ = +212,7 \text{ kcal/mol}$

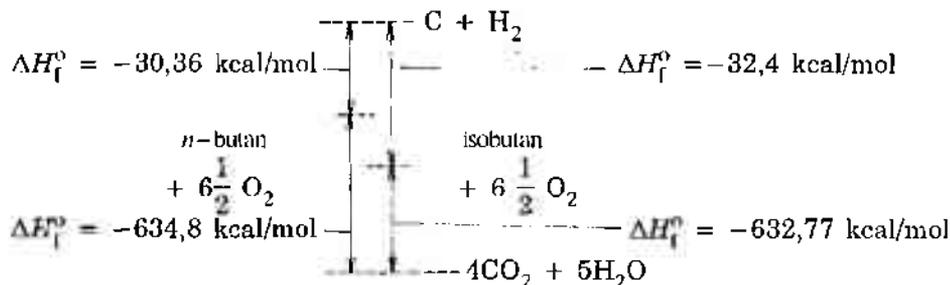
Nhiệt đốt cháy của các ankan có cấu trúc khác nhau cũng khác nhau. Sự khác nhau về nhiệt đốt cháy đặc trưng cho độ bền của ankan khác nhau về cấu trúc. Chẳng hạn, nhiệt đốt cháy của *n*-butan là 634,8 kcal/mol ($\Delta H_c^\circ = -634,8 \text{ kcal/mol}$) còn của isobutan là 632,8 kcal/mol ($\Delta H_c^\circ = -632,8 \text{ kcal/mol}$). Nhiệt đốt cháy của isobutan có mạch nhánh thấp hơn *n*-butan là 2 kcal/mol, chứng tỏ nội năng của isobutan nhỏ hơn *n*-butan là 2 kcal/mol, isobutan bền hơn *n*-butan về nhiệt động học.

Cũng như vậy, nhiệt tạo thành ΔH_f° là sự thay đổi entalpi xảy ra sự tạo thành 1 mol chất từ chất ban đầu tương ứng, nghĩa là sự khác nhau giữa entalpi của chất với tổng entalpi của nguyên tố tạo ra nó. Chẳng hạn của etan:

$$\Delta H_f^\circ(\text{etan}) = H(\text{etan}) - [2H(\text{C}) + 3H(\text{hidro})]$$

entalpi 1 mol etan $-(\text{entalpi 2 nguyên tử gam C} + \text{entalpi 3 mol khí hidro})$

Sự tương quan giữa nhiệt đốt cháy và nhiệt tạo thành của *n*-butan và isobutan như sau:

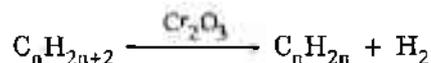


Bảng 2.5. Nhiệt tạo thành ΔH_f° của ankan, kcal/mol

Metan	-17,9	2,2-Đimetylpropan	-40,3
Étan	-20,2	Hexan	-39,9
Propan	-24,0	2-Metylpentan	-41,8
Butan	-30,4	3-Metylpentan	-41,1
Pentan	-25,1	2,2-Đimetylbutan	-44,5
Isobutan	-32,4	2,3-Đimetylbutan	-42,6
2-Metylbutan	-36,9		

2.6.4. Phản ứng dehidro hóa xúc tác

Khi cho khí parafin đi qua xúc tác Cr_2O_3 ở nhiệt độ $300-400^\circ\text{C}$, parafin sẽ mất đi hai hidro để chuyển thành olefin:



Phản ứng có ý nghĩa quan trọng trong công nghệ để tổng hợp cao su.

2.6.5. Phản ứng cracking

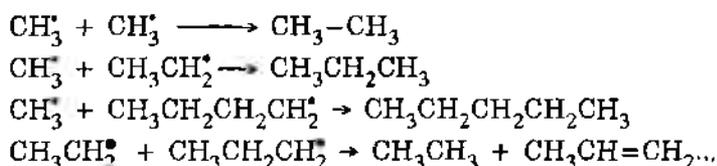
Phản ứng cracking là phản ứng phân cắt liên kết C-C từ ankan có mạch cacbon dài thành ankan có mạch cacbon ngắn hơn. Phản ứng thu được một hỗn hợp sản phẩm có mạch cacbon nhỏ hơn, bao gồm cả ankan và anken và cả những sản phẩm vòng hóa hay thơm hóa.

a) Phản ứng cracking nhiệt

Phản ứng cracking nhiệt xảy ra khi có nhiệt nên là phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc. Chẳng hạn phản ứng cracking *n*-pentan:



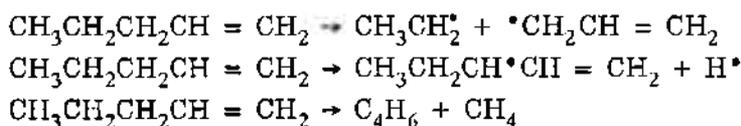
Các gốc này sẽ tổ hợp hay chuyển không cân đối:



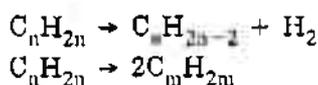
Phản ứng nhiệt phân hidrocarbon chủ yếu xảy ra sự phân cắt liên kết C-C hơn là C-H vì năng lượng C-C yếu hơn.

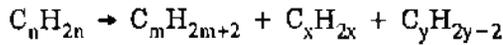
Vì phản ứng phân cắt nhiệt theo cơ chế gốc nên phản ứng phân cắt với sự hình thành các gốc tự do bền vững hơn, đồng thời cũng có quá trình phân cắt hidro. Trong đó, hidro bậc ba dễ bị phân cắt hơn hidro bậc hai và một. Như vậy sản phẩm thu được là H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_6 ,...

Dưới tác dụng của nhiệt, các hidrocarbon olefin cũng chịu sự biến đổi đa dạng, trong đó có sự khử trùng hợp, phân hủy, vòng hóa phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất. Chẳng hạn:

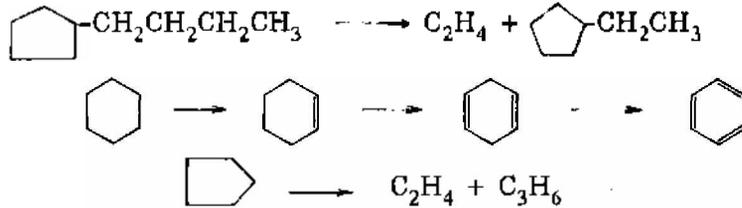


Các gốc tự do cũng có khả năng tổ hợp hay chuyển không cân đối cho một hỗn hợp sản phẩm. Chú ý rằng, vì là phản ứng gốc nên khả năng phân hủy ở cacbon ở vị trí β đối với nối đôi dễ hơn các vị trí khác. Các olefin có khả năng vòng hóa cho hợp chất vòng no, chưa no hay thơm:





Dưới tác dụng của nhiệt, các hidrocacbon naphtenic hay xycloparafin cũng chịu sự biến đổi phức tạp, chủ yếu là gồm các quá trình loại gốc ankyll, loại hidro, phân hủy vòng thành hidrocacbon mạch hở no và chưa no.



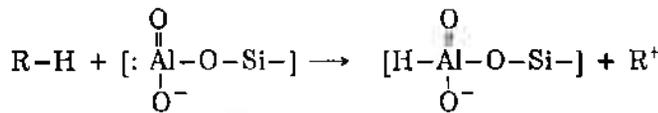
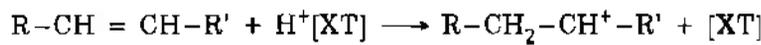
và các hidrocacbon thơm cũng chịu sự biến đổi như phân hủy vòng thơm, ngưng tụ, loại gốc ankyll,...

b) Phản ứng cracking xúc tác

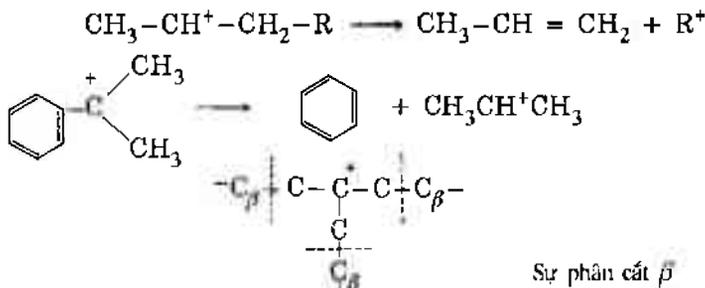
Quá trình cracking xúc tác có những phản ứng xảy ra như cracking nhiệt ở trên, nhưng có khả năng giảm năng lượng hoạt hóa phản ứng, nên có thể tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn và phản ứng xảy ra chọn lọc hơn để tăng một số phản ứng có lợi cho sự hình thành sản phẩm mong muốn như phản ứng đồng phân hóa tạo ra isoparafin, hidrocacbon thơm. Các xúc tác thường dùng là các alumosilicat vô định hình tổng hợp, các zeolit.

Cơ chế của cracking xúc tác là phản ứng ion, là quá trình hình thành cacbocation trong đó xúc tác tác dụng với axit cho dạng $H^+(XT)$.

Sự tạo thành ion cacboni có thể là:



Sự phân hủy các ion cacboni thường xảy ra ở vị trí β . Các ion cacboni cũng chịu sự đồng phân hóa thành ion bền vững hơn, là nguyên nhân làm tăng chỉ số octan của nguyên liệu cracking xúc tác. Ngoài ra cũng có phản ứng trùng hợp của olefin, phản ứng ngưng tụ.



Phản ứng phân hủy ion cacboni hình thành một sản phẩm trung hòa và một ion cacboni có khối lượng phân tử nhỏ hơn. Khi có nhiều vị trí β thì xác suất cao hơn là ion bền hơn và ankan có mạch ngắn hơn.

c) Phản ứng refocming xúc tác

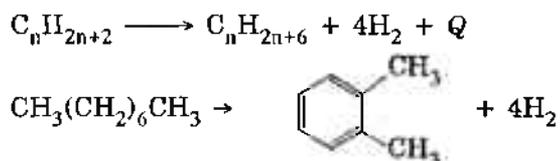
Phản ứng refocming xúc tác thu được xăng có chỉ số octan cao, hidrocarbon thơm làm nguyên liệu và sản phẩm khí mà quan trọng là khí hidro.

Chất xúc tác cho quá trình là chất xúc tác lưỡng chức: chức oxi hóa-khử và chức axit. Chức oxi hóa-khử có tác dụng tăng tốc độ phản ứng hidro hóa và khử hidro. Chức năng axit thúc đẩy quá trình xảy ra theo cơ chế ion cacboni.

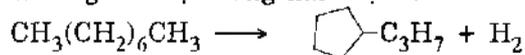
Chất xúc tác hiện nay hay dùng nhất là platin/oxit nhôm Pt/Al₂O₃. Vai trò của Pt là chức năng hidro hóa và khử hidro, làm tăng tốc độ của phản ứng khử hidro của các naphten, thúc đẩy quá trình thơm hóa. Oxit nhôm là chất mang chức axit kích động phản ứng hidro cracking các hidrocarbon parafin và đồng phân hóa các ankan. Ngoài ra có khi thêm dẫn xuất halogen, chất hiếm Re,...

Trong quá trình refocming xúc tác của hidrocarbon xảy ra những phản ứng sau:

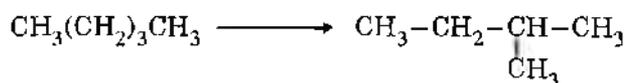
- Khử hidro và vòng hóa các hidrocarbon parafin tạo thành hidrocarbon thơm:



- Khử hidro và vòng hóa tạo vòng năm cạnh:

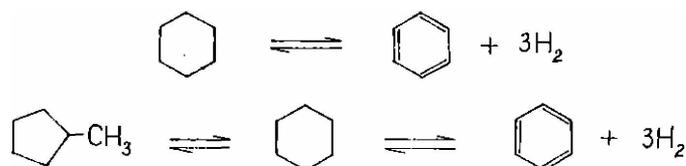


- Đồng phân hóa tạo ra các isoparafin:

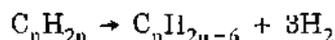


Quá trình sau chỉ xảy ra với parafin có C₄ và C₅, còn n-parafin chủ yếu tham gia vào quá trình khử hidro và vòng hóa.

Trong phản ứng refocming xúc tác, các naphten cũng có quá trình khử hidro các naphten sáu cạnh:



Khác với cracking xúc tác, trong phản ứng refocming xúc tác, các hidrocarbon olefin dễ có xu hướng vòng hóa:



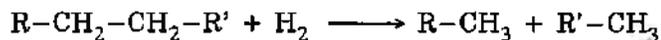
Phản ứng loại hidro và đóng vòng của các olefin xảy ra với tốc độ lớn hơn hidrocarbon parafin, song lại làm mất hoạt tính của xúc tác. Vì vậy, nguyên liệu dùng cho refocming xúc tác không được chứa các hidrocarbon olefin, nếu có thì phải làm sạch olefin trước.

Ngoài các phản ứng trên, trong cracking dầu mỏ, người ta còn dùng phản ứng hidro

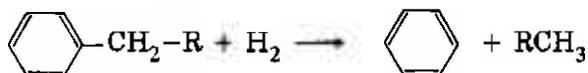
cracking. Quá trình này cũng tương tự như quá trình cracking xúc tác, cũng tuân theo cơ chế ion cacboni nhưng do có mặt hidro nên cũng có những đặc tính riêng.

Quá trình hidro cracking đặc trưng bằng phân cắt liên kết C-C theo ba loại phản ứng:

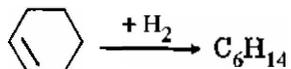
-Hidrocracking thành phân tử nhỏ hơn:



-Phản ứng loại nhóm ankyll:



-Khử vòng naphten:



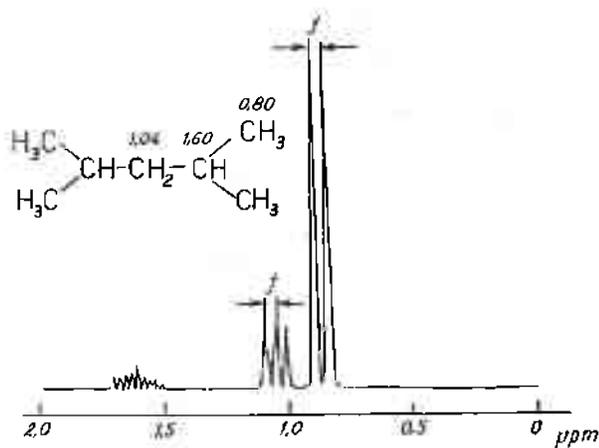
Xúc tác cho loại phản ứng này là sunfit wonfram trên đất sét hoặc xúc tác đó có bổ sung HF và hiện nay cũng dùng các dạng xúc tác Pt, Pd,...

2.6.6. Phương pháp xác định ankan

Ankan không có những phản ứng đặc trưng của nhóm chức do tính trơ hóa học của ankan.

Ankan không hấp thụ trong vùng UV cao hơn 200 nm. Trong phổ IR, ankan đặc trưng bằng pic hấp thụ dao động hóa trị $\nu_{C-H} = 2850-3000 \text{ cm}^{-1}$, dao động biến dạng δ_{C-H} trong nhóm CH_3 bằng 1380 cm^{-1} , δ_{C-H} trong nhóm CH_2 bằng $1460 - 1470 \text{ cm}^{-1}$.

Proton của ankan trong NMR nằm trong vùng trường mạnh (0,8 - 1,7 ppm), proton nhóm CH_3-R trong vùng 0,8-1,4 ppm, nhóm $-CH_2-R$ trong vùng 1-1,2 ppm, còn proton $-CH-R$ trong vùng 1,5-1,7 ppm.



Hình 2.15. Phổ NMR của 2,4-dimethylpentan.

Trong phổ NMR của 2,4--dimethylpentan có proton của bốn nhóm CH_3 với cường độ 12 proton với tương tác spin là $J = 7,6 \text{ Hz}$ với độ chuyển dịch hóa học $0,8 \text{ ppm}$. Cường độ 2 proton của nhóm CH_2 với độ chuyển dịch hóa học $1,04 \text{ ppm}$ và $J = 7,6 \text{ Hz}$ còn cường độ của hai proton hai nhóm CH với độ chuyển dịch hóa học $1,6 \text{ ppm}$.

CHƯƠNG 3

HIĐROCACBON ALIXYCLIC

Hiđrocacbon alixyclic là những hiđrocacbon có cấu trúc mạch vòng no và chưa no. Vòng no có công thức chung là $(\text{CH}_2)_n$ gọi là xycloankan hay xyclan, nếu vòng chứa nối đôi gọi là xycloanken hay xyclen, còn chứa nối ba gọi là xycloankyn hay xyclyn.

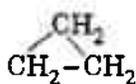
Đặc tính chung của hiđrocacbon alixyclic khác với hiđrocacbon mạch hở là cấu trúc vòng, còn về tính chất hóa học thì hầu như giống nhau.

Theo các nhà hóa học, có thể phân loại các hợp chất hữu cơ thành hai loại: loại béo và loại thơm. Hợp chất loại béo có khả năng thế gốc vào hiđro trong mạch cacbon và phản ứng cộng vào các liên kết đôi hay ba, còn loại thơm có khả năng thế electrophin. Như vậy, hiđrocacbon mạch hở và vòng no hay chưa no đều thuộc hợp chất loại béo, nghĩa là có tính chất hóa học gần giống nhau.

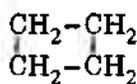
Quan trọng trong các hợp chất mạch vòng là xycloankan hay xyclan.

3.1. DANH PHÁP

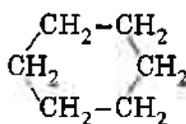
- Tên gọi của hiđrocacbon alixyclic lấy tên của hiđrocacbon mạch hở có cùng số cacbon rồi thêm tiếp đầu ngữ xyclo:



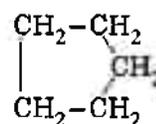
xyclopropan



xyclobutan

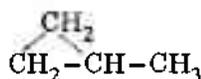


xyclohexan

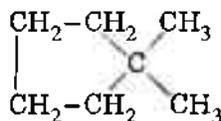


xyclopentan

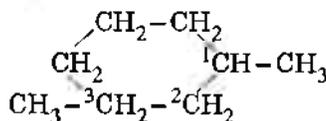
Các dẫn xuất thế được đánh số vòng sao cho tổng các con số có trong danh pháp là nhỏ nhất:



metylcyclopropan

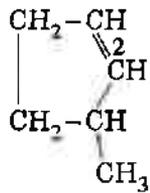


1, 1-dimetylcyclopentan

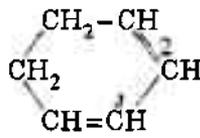


1, 3-dimetylcyclohexan

Các xycloanken và xycloankyn có liên kết ngắn trong vòng thì vị trí liên kết ngắn chiếm vị trí 1, 2:



3-metylcyclopenten

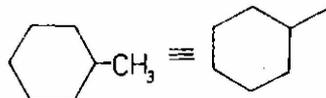


1,3-cyclohexadien

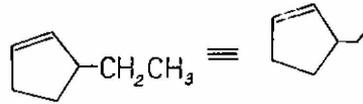
Để đơn giản trong cách biểu diễn công thức, các hidrocarbon alicyclíc được biểu diễn bằng hình đa giác ẩn C và H:



xyclopropan



metylcyclohexan

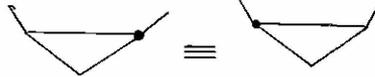


3-etylxcyclopenten

Đối với các dẫn xuất thế ankyt, gốc ankyt cũng được ẩn. Nếu cacbon có một lần thế, nếu hidro ở phía sau mặt phẳng thì không biểu diễn, nếu ở phía trước biểu diễn bằng dấu chấm đậm. Cách biểu diễn này áp dụng cho dẫn xuất hai lần thế có đồng phân hình học:



metylcyclopropan

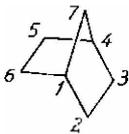
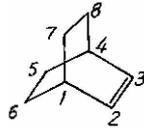


trans-dimetylcyclopropan

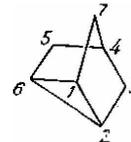


cis-dimetylcyclopropan

Cách biểu diễn này đặc biệt thuận lợi cho các hợp chất đa vòng:

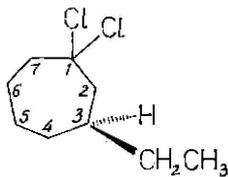
bicyclo[2, 1, 2] heptan
(norbornan)

bicyclo [2, 2, 2] octa-2-en

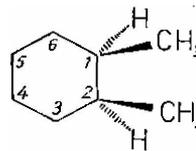
tricyclo[2, 2, 1, 0^{2,6}] heptan
(nortricyclen)

Các hợp chất này thường có tên riêng xuất phát từ nguồn điều chế.

Để biểu diễn cấu hình tuyệt đối của trung tâm chiral, người ta thêm các tiếp đầu ngữ vào danh pháp:



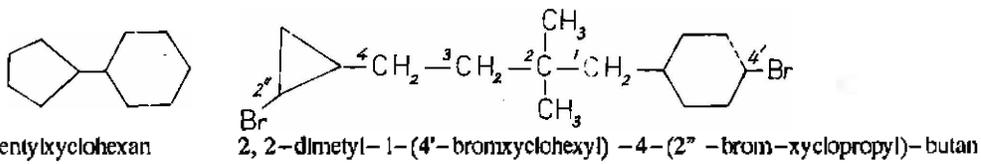
(3S) - 1,1-diclo-3-etylxcycloheptan



(1R, 2S) - 1, 2-dimetylcyclohexan

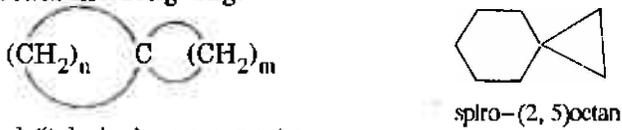
Hidrocarbon alixyclic có nhiều vòng được chia ra làm mấy loại sau:

- Hợp chất có hai vòng cách bởi nhiều nhóm CH₂:

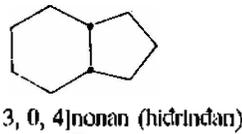


- Hợp chất có hai vòng chung nhau một cacbon (hợp chất spiran):

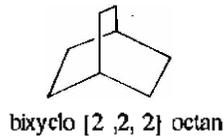
Spiran được gọi theo tiếp đầu ngữ spiro rồi số cacbon của hai vòng trong dấu ngoặc và tên hidrocarbon tương ứng:



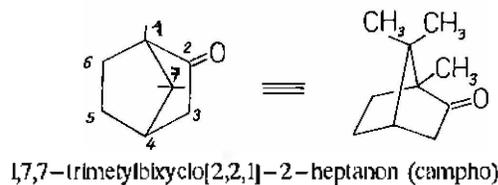
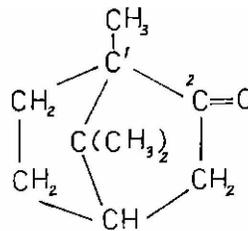
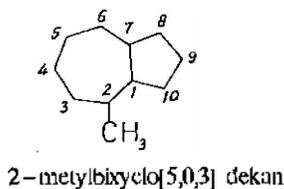
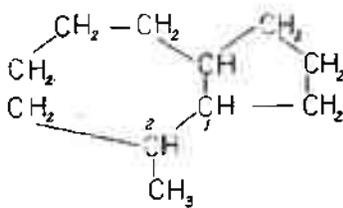
- Hợp chất hai vòng ngưng tụ:



- Hợp chất nhiều vòng có cầu:

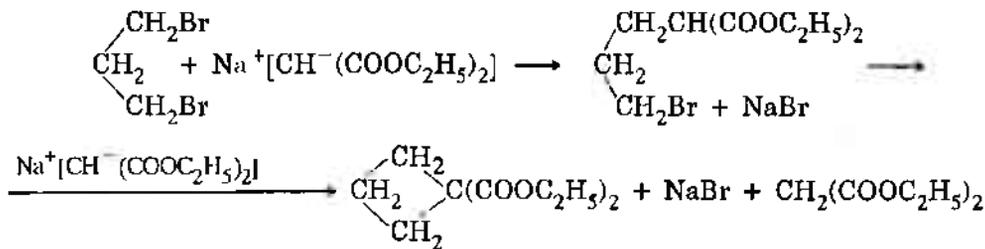
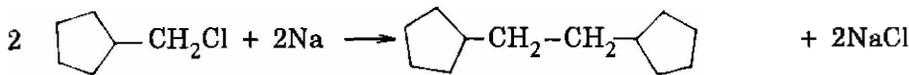
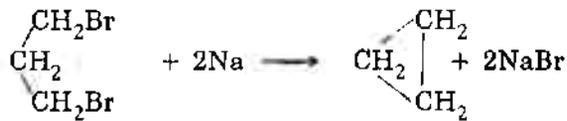


Hai hợp chất sau được coi là hợp chất cầu, được đánh số từ một nguyên tử góc theo cầu mạch dài nhất và quay trở về nguyên tử đầu bằng con đường dài nhất, sau đó đến các cầu nhỏ hơn. Nếu trong vòng có mạch nhánh thì phải chọn bắt đầu từ nguyên tử đỉnh ở đầu cầu gần mạch nhánh nhất. Nguyên tử góc là nguyên tử đỉnh ở đỉnh cầu không đưa vào thành phần cầu. Tên gọi bắt đầu từ thêm chữ xyclo, sau đó trong dấu ngoặc là số nguyên tử cầu rồi tên hidrocarbon tương ứng:

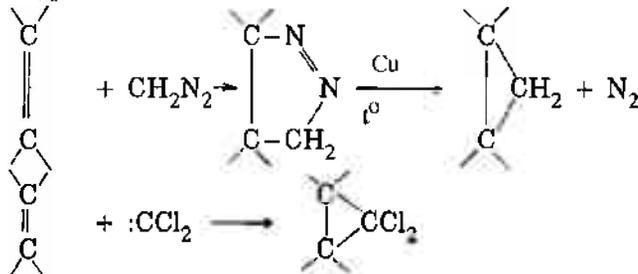


3.2. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP

3.2.1. Vòng hóa dẫn xuất ankan

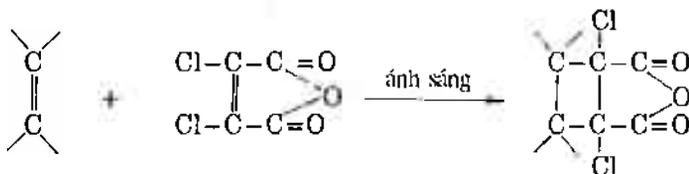


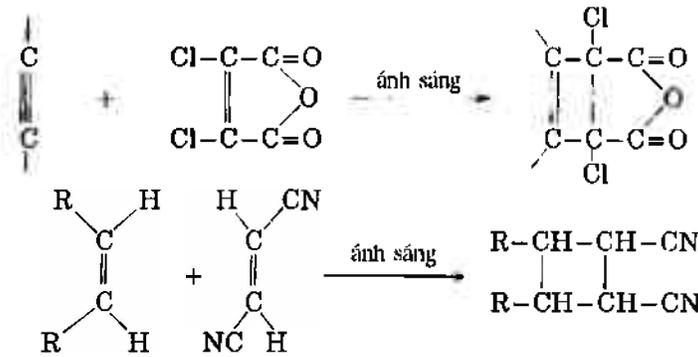
3.2.2. Cộng hợp cacben vào anken



Tính chất lập thể phụ thuộc vào bản chất của cacben. Cacben singlet luôn luôn có tính đặc thù lập thể, nghĩa là từ *cis*-olefin cho sản phẩm thể *cis*-1, 2-xyclopropan, *trans*-olefin cho sản phẩm *trans*-1, 2-xyclopropan do cacben singlet cộng hợp vào nối đôi qua trạng thái chuyển vòng, còn cacben triplet có bản chất gốc kép nên cộng hợp vào nối đôi theo cơ chế gốc hai giai đoạn nên không có đặc thù lập thể.

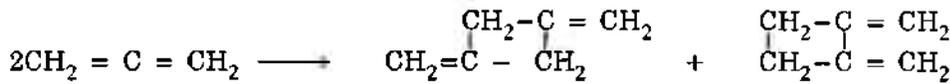
3.2.3. Cộng hợp quang hóa của anken và dẫn xuất



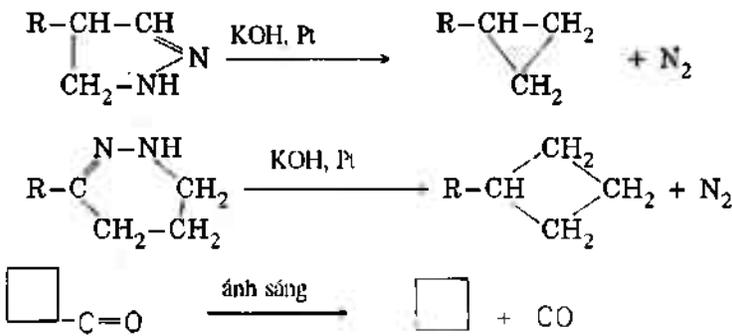


Phản ứng theo cơ chế của phản ứng vòng hóa khí có xúc tác ánh sáng thuộc loại phản ứng pericyclic.

3.2.4. Dime hóa allen

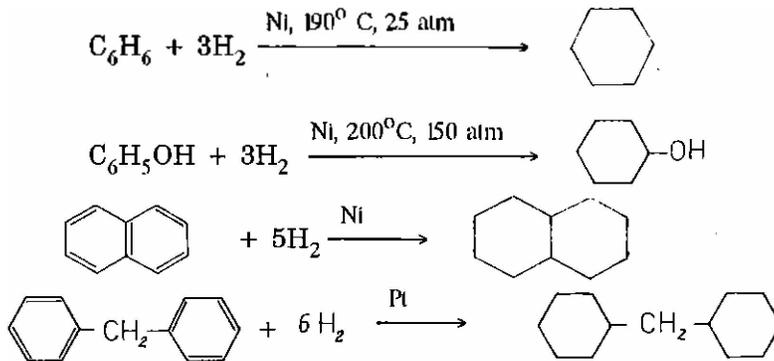


3.2.5. Nhiệt phân một số dẫn xuất vòng và dị vòng



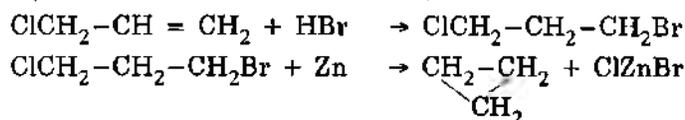
3.2.6. Phương pháp khử các hợp chất thơm

Phản ứng dùng điều chế các hợp chất có vòng lớn.



3.2.7. Điều chế xyclopropan

Xyclopropan là chất khí, có tác dụng gây mê, được dùng rộng rãi trong giải phẫu, có ưu việt hơn là hoàn toàn không có hại cho cơ thể và không gây hậu chứng. Xyclopropan thu được trong kỹ nghệ bằng phản ứng Gustabson khi tác dụng Zn với 1-clo-3-brompropan được tổng hợp từ clorua allyl với HBr:



3.3. TÍNH CHẤT VẬT LÝ

Sự thay đổi nhiệt độ sôi và nóng chảy của xycloankan cũng tuân theo quy luật như ở ankan, song nhiệt độ sôi và nóng chảy của xycloankan cao hơn ankan tương ứng một ít vì mạch ankan có tính uốn dẻo hơn làm cho sự tổ hợp mạng lưới tinh thể khó khăn hơn và tương tác giữa các phân tử cũng khó khăn hơn.

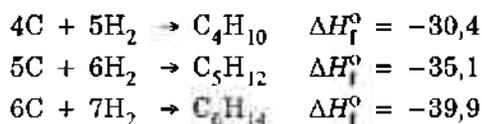
Bảng 3.1. Tính chất vật lý của xycloankan

	t_{nc}°	t_s°	d_4^{20}
Xyclopropan	-127	-38	
Xyclobutan	-80	13	
Xyclopentan	-94	49	0,746
Xyclohexan	6,5	81	778
Metylxyclopentan	-142	72	749
Metylxyclohexan	-126	100	769
Xycloheptan	-12	118,5	8098
Xyclooctan	14,3	150,0	8349
Xyclopropen		-36	
Xyclobuten		2	733
Xyclopenten	-93,3	44	1,7719
Xyclohexen	-103,7	83	0,8102
1,3-Xyclohexadien	-98	80,5	0,8404
1,4-Xyclohexadien	-	86	0,8471

3.4. TÍNH BỀN CỦA VÒNG

Để so sánh độ bền của vòng, người ta dùng nhiệt tạo thành vòng ΔH_f° và nhiệt đốt cháy ΔH_c° của hợp chất vòng so với hợp chất không vòng có cùng thành phần.

Nhiệt tạo thành của ankan tính cho một nhóm CH_2 là 5 kcal/mol và ΔH_f° cho mỗi nhóm trong dãy là -5 kcal/mol



Trong khi đó, nhiệt đốt cháy cho một nhóm CH_2 của xycloankan có giá trị lớn hơn và ΔH_c° cho mỗi nhóm CH_2 lớn hơn -5 kcal/mol nhiều. Nhiều xycloankan có nội năng cho mỗi nhóm CH_2 cũng cao hơn nhiều. Sự dư năng lượng này đặc trưng cho sức căng của vòng.

Chẳng hạn, cyclohexan hầu như không có sức căng, có ΔH_f° tương tự n -ankan, thường dùng làm chuẩn để so sánh với $\Delta H_f^\circ = -29,5$ và cho mỗi nhóm CH_2 là $-29,5/6 = -4,92$ kcal/mol.

Bảng 3.2. Nhiệt đốt cháy và nhiệt tạo thành vòng xycloankan

Phân loại	Số carbon vòng	$-\Delta H_c^\circ/\text{CH}_2$	ΔH_f° , kcal/mol	$\Delta H_f^\circ/\text{CH}_2$	Sức căng chung
vòng nhỏ	2		+12,5	+ 6,2	22
vòng nhỏ	3	166,6	12,7	4,2	27
vòng nhỏ	4	164,0	6,8	1,7	26
vòng thường	5	158,7	-18,4	-3,7	6
vòng thường	6	157,4	-29,5	-4,9	(0)
vòng thường	7	158,3	-28,2	-4,0	6
vòng trung bình	8	158,6	-29,7	-3,7	10
vòng trung bình	9	158,8	-31,7	-3,5	13
vòng trung bình	10	158,6	-36,9	-3,7	12
vòng trung bình	11	158,4	-42,9	-3,9	11
vòng lớn	12	157,6	-55,0	-4,6	4
vòng lớn	13	157,8	-58,9	-4,5	5
vòng lớn	14	157,4	-57,1	-4,1	12
vòng lớn	15	157,5	-72,0	-4,8	2
vòng lớn	16	157,2	-76,9	-4,8	2

Đối với xyclopentan, ΔH_f° tính theo cyclohexan là $-4,92 \times 5 = -24,6$ kcal/mol, ΔH_f° tìm thấy là $-18,4$ kcal/mol, nên sự khác nhau:

$(-18,4) - (-24,6) = 6,2$, là giá trị đặc trưng cho sức căng của xyclopentan.

Khi so sánh nhiệt đốt cháy cho thấy, nhiệt đốt cháy của ankan quy cho một nhóm CH_2 là 157,4 kcal/mol. Nhiệt đốt cháy của vòng 3, 4, 5 cạnh quy cho một nhóm CH_2 đều lớn hơn 157,4, nghĩa là kém bền hơn ankan tương ứng. Các vòng từ 7 đến 11 cạnh có nhiệt đốt cháy tương tự xyclopentan, còn từ 12 cạnh trở lên tương tự ankan.

Tính bền của vòng phụ thuộc vào các yếu tố sau:

a) Khi tạo vòng, góc hóa trị có thể thay đổi, di lệch khỏi giá trị góc tứ diện $109,5^\circ$ của cấu hình C_{sp^3} . Sự chênh lệch này về góc gây ra sức căng của vòng về góc, nghĩa là làm tăng nội năng của vòng gọi là sức căng về góc hay sức căng Bayer.

Chẳng hạn, xyclopropan có góc 60° , sức căng Bayer là $109,5^\circ - 60^\circ = 49,5^\circ$, xyclobutan là $109,5^\circ - 90^\circ = 19,5^\circ$.

Xyclopropan có sức căng Bayer lớn hơn, kém bền hơn.

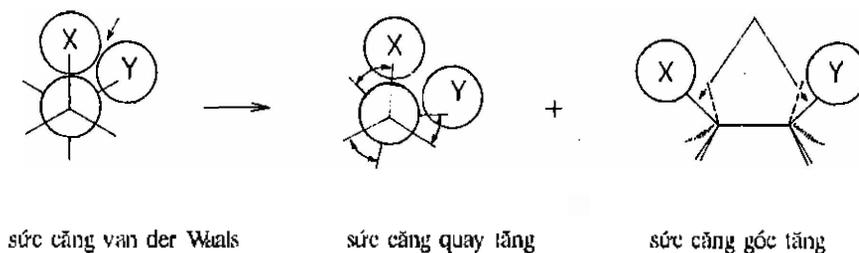
Xyclopentan có góc 108° gần bằng tứ diện, coi như không có sức căng về góc, xyclohexan có góc 120° , lớn hơn góc tứ diện cũng có sức căng về góc lớn hơn xyclopentan.

Chú ý rằng, khi xét về sức căng góc, đã coi phân tử vòng là phẳng, chưa chú ý tới cấu dạng của vòng.

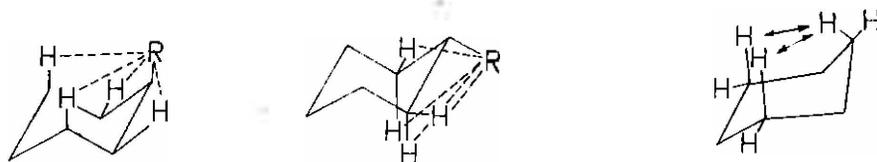
b) Mỗi cặp cacbon mà mỗi cacbon nối với một cacbon khác sẽ có các liên kết che khuất hay kìm hãm xen kẽ. Do đó, các cacbon này có thể tồn tại ở cấu dạng khác nhau, chủ yếu là cấu dạng xen kẽ. Sự di lệch ra khỏi cấu trúc xen kẽ gây ra sức căng gọi là sức căng quay hay là sức căng Pitzer. Tương tác này được xác định bởi sự phân bố tương hỗ của các liên kết (mà không phải bản chất các nguyên tử), các nhóm thế có tương tác ở khoảng cách lớn hơn bán kính van der Waals của chúng. Giá trị cực đại của hai liên kết C - H che khuất cạnh nhau bằng 1 kcal/mol, bằng 1/3 giá trị hàng rào quay của etan

c) Các nguyên tử hay nhóm nguyên tử có thể tích khác nhau có thể đẩy nhau khi khoảng cách giữa chúng nhỏ hơn tổng bán kính van der Waals của hai nhóm đó. Sự đẩy này cũng làm tăng năng lượng của vòng gây ra sức căng vòng gọi là sức căng van der Waals.

Chú ý rằng, sự giảm sức căng van der Waals của hai nhóm thế cạnh nhau lại gây ra sự tăng sức căng quay và sức căng về góc:



Sức căng van der Waals cũng có thể gây ra giữa hai nhóm thế ở cacbon xa nhau nhưng gần nhau trong cấu dạng, gây ra sự đẩy của các nhóm thế, gọi là sức căng qua nhân hay sức căng Prelog:



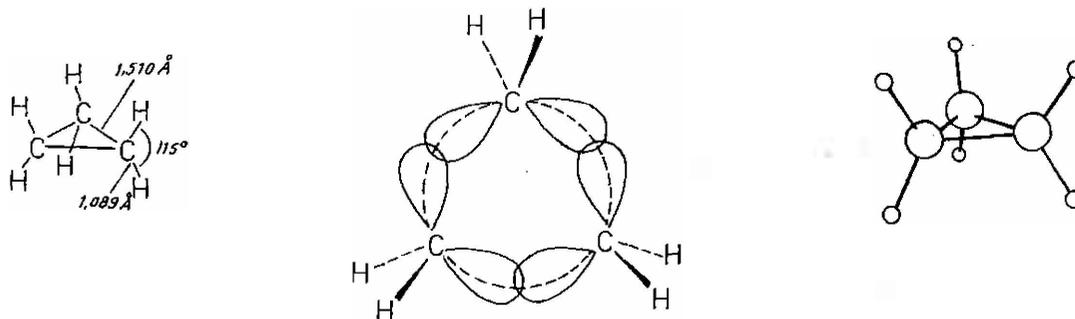
d) Các nhóm thế có thể tương tác nhau bằng tương tác lưỡng cực - lưỡng cực.

Tương tác này của nhóm phân cực có thể là tương tác đẩy hay hút, đều làm thay đổi cấu hình của vòng. Quan trọng nhất là sự tạo thành liên kết hidro.

Từ các yếu tố trên, ta có thể xét tính bền, cấu hình hay cấu dạng của vòng, song tính hình học thực của phân tử tồn tại khi các tương tác nội phân tử có năng lượng cực tiểu.

+ Xyclopropan có sức căng lớn do có sức căng về góc lớn. Để giảm sức căng này, liên kết C-C, góc C-C-C và bản chất lai hóa của cacbon thay đổi.

Thực tế cho thấy, liên kết C-C trong xyclopropan có bản chất p lớn hơn so với liên kết sp^3 bình thường (nằm trong khoảng lai hóa sp^2-sp^3), liên kết C-C yếu hơn trong ankan. Liên kết C-C có bản chất p cao, còn liên kết C-H có bản chất s lớn. Do đó, chiều dài liên kết C-H ngắn hơn, bền hơn, góc H-C-H lớn hơn góc tứ diện (hình 3.1).

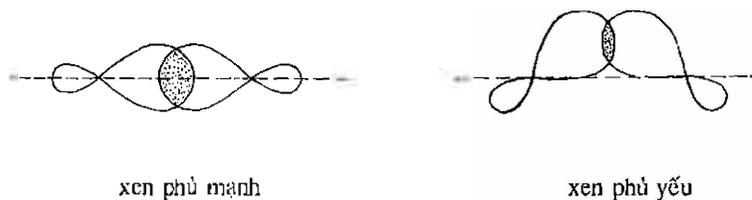


Hình 3.1. Cấu trúc của xyclopropan.

Mặt khác, sức căng của xyclopropan còn do tương tác của các H ở dạng che khuất nhau. Nếu tính theo etan thì mỗi cặp che khuất của H là 1 kcal/mol, trong xyclopropan có 6 cặp H che khuất nên đóng góp vào sức căng là 6 kcal/mol, song thực tế nhỏ hơn vì các cặp H ở xa hơn so với cặp H trong etan do có góc C-C-C nhỏ hơn.

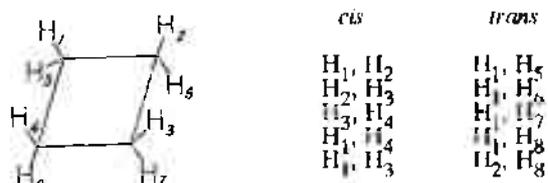
Do thay đổi sức căng góc và sức căng quay của xyclopropan, nên liên kết C-C không nằm trên trục đi qua nhân mà đi lệch ra khỏi trục liên kết làm giảm mức độ xen phủ và giảm độ bền. Độ bền của liên kết C-C trong xyclopropan có dạng hình quả chuối, có năng lượng trung gian giữa liên kết σ và π , nghĩa là vừa có tính chất của liên kết π và σ nhưng nghiêng về liên kết π hơn.

Sự xen phủ của hai orbital trên trục C-C là cực đại và liên kết bền, còn đi lệch ra khỏi trục C-C là xen phủ yếu và giảm tính bền:

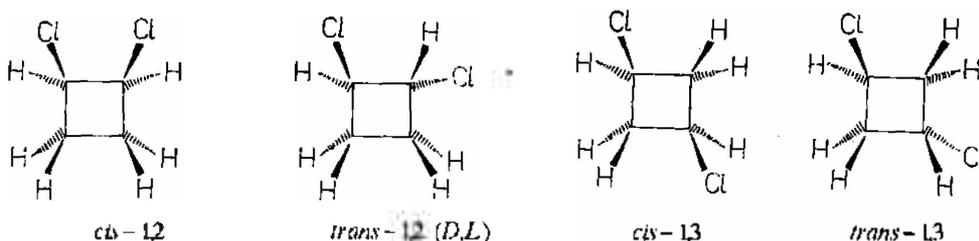


Xyclopropan có nhóm thế khác nhau, như hai nhóm thế -1, 2 sẽ có đồng phân hình học *cis-trans*. Nếu hai nhóm thế giống nhau, đồng phân *cis* có mặt phẳng đối xứng nên không tồn tại ở dạng cặp đối quang mà ở dạng *meso*, còn đồng phân *trans* là cặp đối quang:

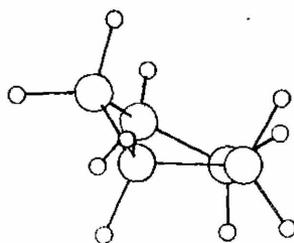
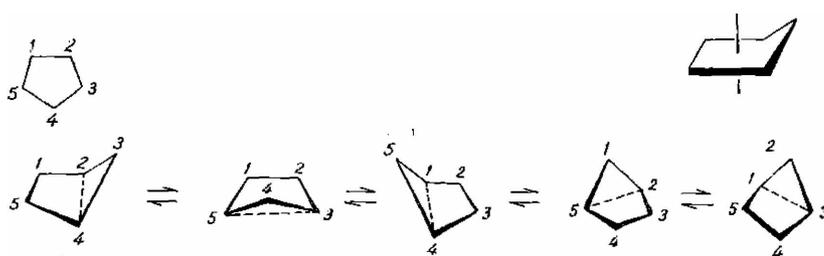
Xyclobutan cũng có đồng phân hình học, không phụ thuộc vào cấu dạng phẳng hay uốn cong:



Vòng bốn cạnh có hai nhóm thế ở vị trí 1, 2 hay 1, 3 giống nhau thì chỉ có *trans*-1,2 là ở dạng cặp đối quang, còn các dạng khác đều có mặt phẳng đối xứng nên không tồn tại được ở dạng đồng phân quang học.



Xyclopentan, nếu là phẳng, có góc C-C-C là 108° . Do đó, không có sức căng về góc đáng kể, nhưng tất cả các hydro trong cấu dạng đều che khuất nên gây ra sức căng khoảng 10 kcal/mol. Để giảm năng lượng này, phân tử cân có cấu dạng không phẳng, ở dạng vênh hay ván so với cấu dạng phẳng (hình 3.3).

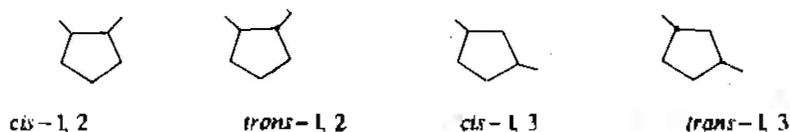


Hình 3.3. Cấu trúc của xyclopentan.

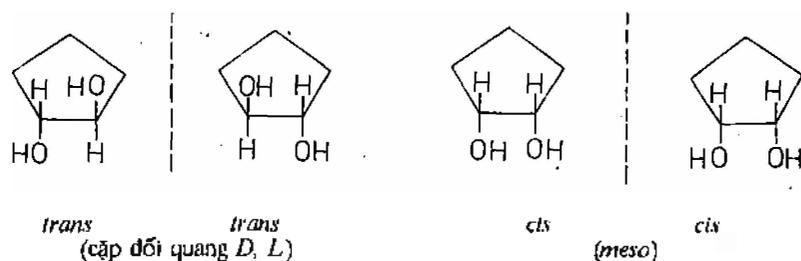
Dạng uốn cong gây ra sự quay liên kết C-C, giống như dạng phong bì thư. Trong cấu dạng này, mỗi nguyên tử cacbon của vòng xyclopentan thay nhau chuyển động gấp khúc liên tục, nói chung, có thể xem sự quay của vòng xảy ra xung quanh một trục nào

đó, thường gọi là quá trình giả quay. Tuy cấu dạng này có làm tăng sức căng về góc nhưng được bù trừ bằng giảm năng lượng tương tác che khuất của hidro. Nhóm CH_2 đi ra ngoài mặt phẳng trở thành xen kẽ với hidro khác.

Vòng năm cạnh có nhiều đồng phân hình học và quang học hơn. Vòng năm cạnh có hai nhóm thế 1, 2 và 1, 3 đều cho đồng phân *cis-trans*:

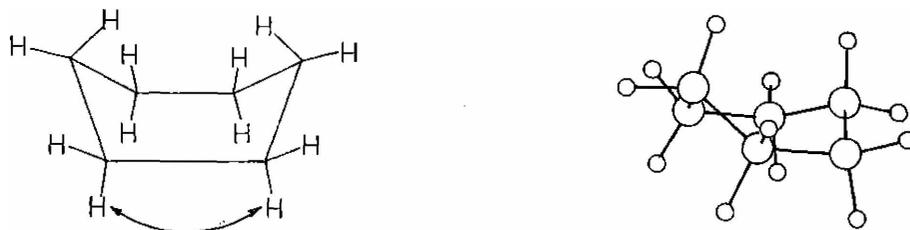


Nếu hai nhóm thế giống nhau, *trans*-1,2 và *trans*1,3 cho đồng phân đối quang, còn nếu hai nhóm thế khác nhau thì các dạng trên đều tồn tại ở dạng cặp đối quang. Chẳng hạn, 1,2-dihydroxylcyclopentan có đồng phân:



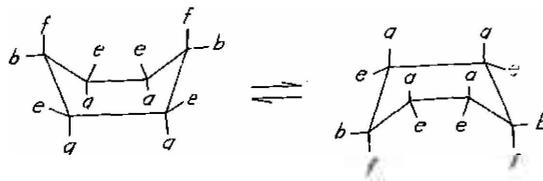
Xyclohexan là hidrocarbon alicyclíc quan trọng nhất. Cấu tạo của chúng có phổ biến trong tự nhiên, tồn tại ở nhiều dạng cấu dạng khác nhau, chủ yếu là dạng thuyền, xoắn và ghế.

Cấu dạng thuyền có sức căng quay lớn do các hidro che khuất như dạng che khuất ở etan. Dạng thuyền (hình 3.4) có hai hidro ở cách nhau 1,83 Å gần hơn bán kính van der Waals (2,5 Å) Năng lượng dạng thuyền cao hơn dạng ghế là 7,1 kcal/mol.



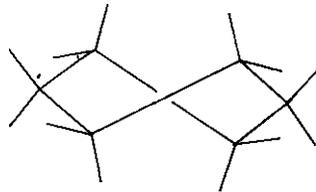
Hình 3.4. Cấu trúc dạng thuyền.

Dạng thuyền tồn tại ở hai cấu dạng chuyển hóa cho nhau:



Sự chuyển hóa từ dạng này sang dạng khác không cần khác phục năng lượng lớn, chỉ với sự thay đổi liên tục góc nhị diện và đi qua dạng trung gian xoắn hay thuyền vênh, trong đó C_2 và C_6 đi lên trên, còn C_3 và C_5 đi xuống dưới, không phải ngang nhau như ở dạng thuyền đều.

Dạng thuyền xoắn (hình 3.5) có năng lượng thấp hơn dạng thuyền đều 1,6 kcal/mol, cao hơn dạng ghế 5, 5kcal/mol.



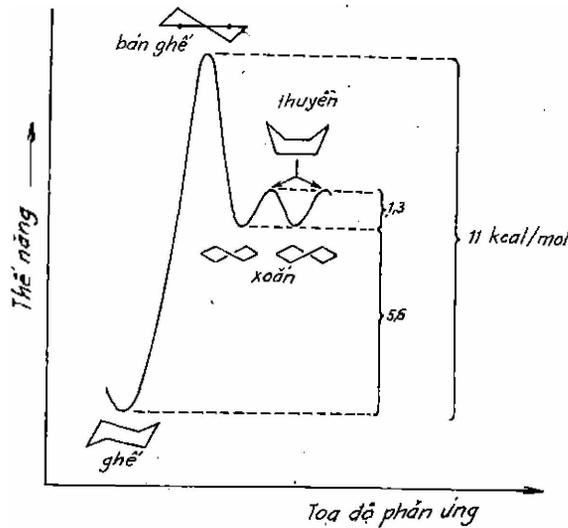
Hình 3.5. Cấu trúc dạng thuyền xoắn.

Một số hợp chất có nhóm thế lớn, có tương tác nội phân tử lớn có thể tồn tại ưu tiên ở dạng thuyền xoắn để giảm tương tác nội phân tử:



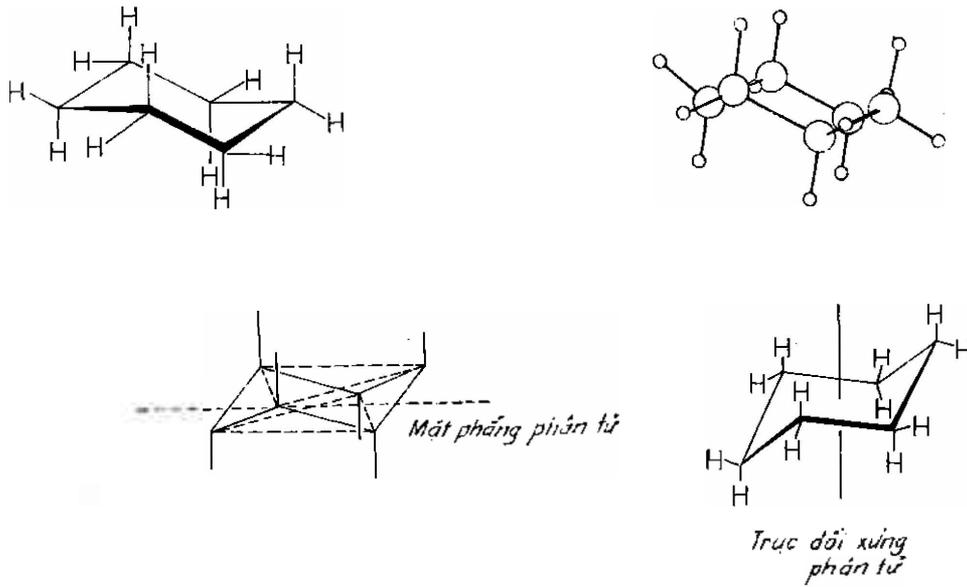
Dạng thuyền xoắn và dạng ghế chuyển hóa cho nhau qua trạng thái chuyển bán ghế với hàng rào năng lượng có sức căng góc và quay cao hơn dạng ghế đến 11 kcal/mol. Ở nhiệt độ thường, dạng ghế bền nhất, tồn tại ở tỷ lệ 10.000/1 so với dạng thuyền xoắn (hình 3.6).

Dạng ghế của cyclohexan (hình 3.7) có C_1, C_3, C_5 và C_2, C_4, C_6 nằm trên hai mặt phẳng cách nhau 0,5 Å, nên phân tử có mặt phẳng phân tử nằm giữa hai mặt phẳng



Hình 3.6. Giản đồ chuyển hóa giữa dạng ghế và thuyền.

này. Mặt phẳng phân tử có trục đối xứng bậc ba đi qua phân tử.

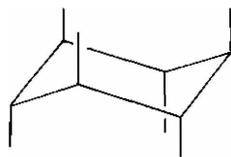


Hình 3.7. Cấu trúc dạng ghế.



Hình 3.8. Công thức chiếu Newman.

Xyclohexan có 6H là liên kết trục (*a*) (axial) song song với trục đi qua tâm và 6H là liên kết biên (*e*) (equatorial) li xa trục phân tử. Các liên kết này có hướng khác nhau, ở trên và dưới của mặt phẳng phân tử:

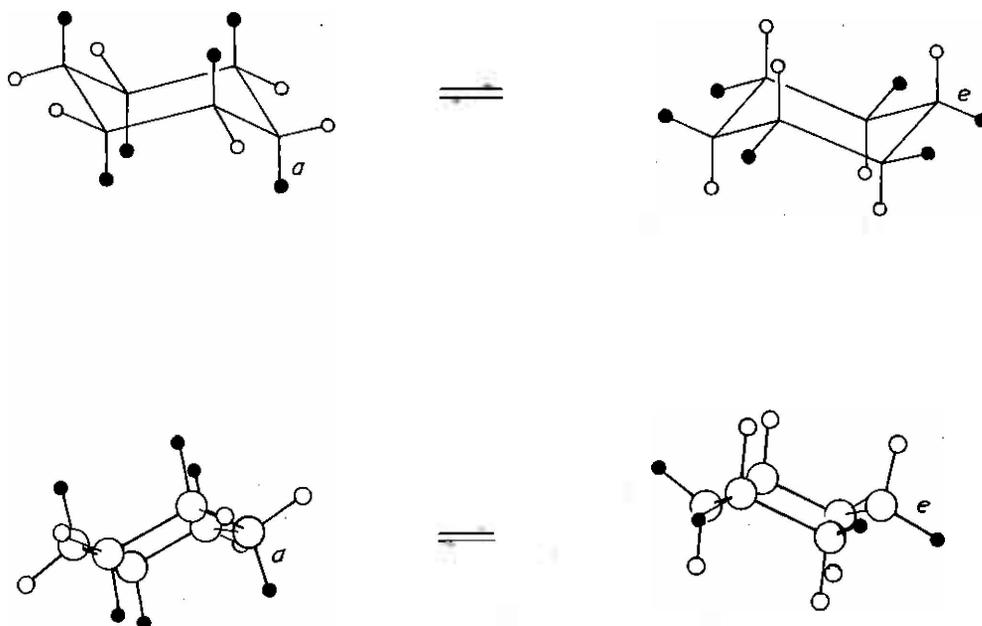


liên kết *a*



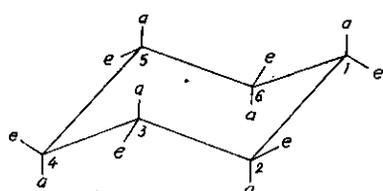
liên kết *e*

Các cấu dạng có khả năng nghịch đảo và liên kết *a* ở cấu dạng đầu sẽ trở thành liên kết *e* trong cấu dạng nghịch đảo.



Hình 3.9. Mô hình phân tử cyclohexan khi chuyển hóa.

Các nguyên tử hidro có thể phân bố *cis* hay *trans* đối với nhau phụ thuộc vào vị trí liên kết *a* hay *e*. Vị trí *cis* hay *trans* của các hidro khác so với hidro ở C₁ như sau:



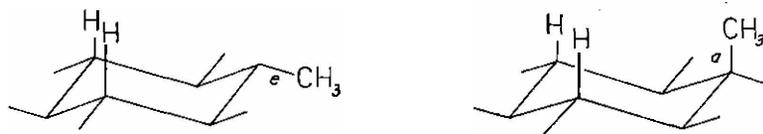
cis : H₁^a : H₂^e, H₃^a, H₄^e, H₅^a, H₆^e

trans : H₁^a : H₂^a, H₃^e, H₄^a, H₅^e, H₆^a

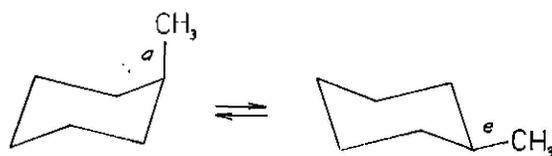
cis : H₁^e : H₂^a, H₃^e, H₄^a, H₅^e, H₆^a

trans : H₁^e : H₂^e, H₃^a, H₄^e, H₅^a, H₆^e

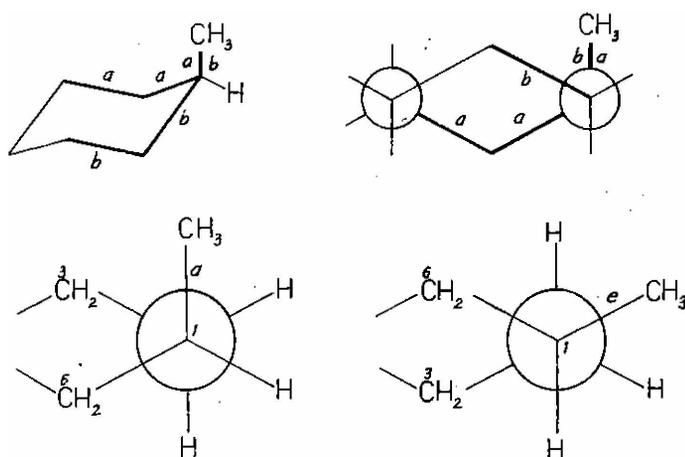
Các nguyên tử hidro đính với cacbon không có sức căng về góc, sức căng quay và sức căng lập thể van der Waals, ngay ba hidro liên kết *a* cũng không có sức căng đẩy nhau vì khoảng cách xa 2,3 Å. Song nếu thay thế hidro bằng nhóm thế có thể tích lớn thì có tương tác giữa các nhóm thế đó với hai hidro axial khác, gọi là tương tác 1, 3–diaxial. Chẳng hạn, metylcyclohexan có hai cấu dạng:



Cấu trúc dạng $e\text{-CH}_3$ bền hơn dạng $a\text{-CH}_3$, do $e\text{-CH}_3$ ở xa hai hidro axial hơn là $a\text{-CH}_3$, nghĩa là tương tác 1, 3-diaxial ở $e\text{-CH}_3$ nhỏ hơn ở $a\text{-CH}_3$,

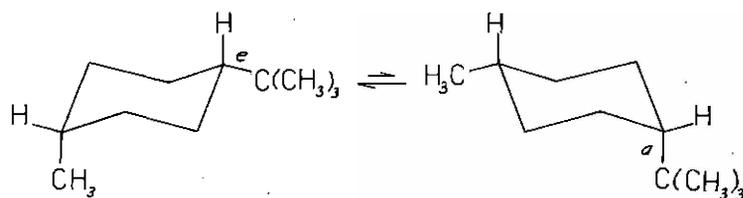


Hai cấu dạng này khác nhau 1,8 kcal/mol, quy cho năng lượng tương tác 1,3-diaxial, do đó, mỗi tương tác 1, 3-diaxial là 0,9 kcal/mol. Điều này có thể thấy rõ trên công thức chiếu Newman (hình 3.10): cấu dạng $e\text{-CH}_3$ có cấu dạng xen kẽ anti (tương tự ở $n\text{-butan}$) và cấu dạng $a\text{-CH}_3$ có cấu dạng xen kẽ (gauche):

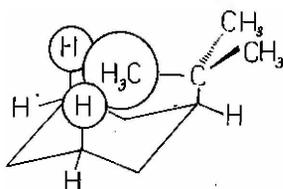


Hình 3.10. Công thức Newman của liên kết a và e .

Do đó, đa số các hợp chất tồn tại ở cấu dạng e , chẳng hạn, *tert*-butylcyclohexan chỉ tồn tại ở dạng e . Sự khác nhau về năng lượng tự do của hai cấu dạng phụ thuộc vào nhóm thế.



đặc biệt là tương tác 1, 3-diaxial làm tăng mạnh nội năng phân tử:

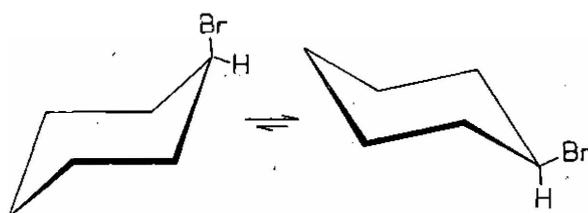


tương tác 1, 3 - diaxial của *tert*-butyl

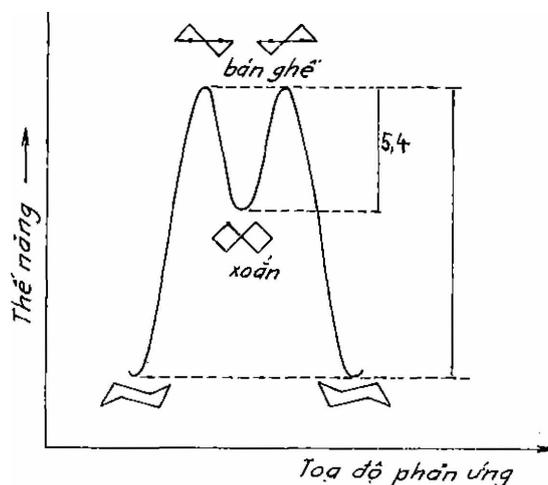
Bảng 3.3. Năng lượng tự do của nhóm thế

Nhóm thế	ΔG°	Nhóm thế	ΔG°	Nhóm thế	ΔG°
-CH ₃	1,7	-F	0,2	-OH	0,8
-C ₂ H ₅	1,8	-Cl	0,4	-OCH ₃	0,7
-CH(CH ₃) ₂	2,1	-Br	0,4	-CN	0,2
-C(CH ₃) ₃	4,1	-I	0,4	-C ₆ H ₅	3,1
		-COOH	1,2	-NH ₂	1,5

Vì khác nhau về năng lượng không lớn nên ở nhiệt độ thường luôn luôn có sự chuyển hóa cho nhau mà không có thể tách các cấu dạng ra được. Về mặt lập thể, hai cấu dạng là đồng phân *dia*:



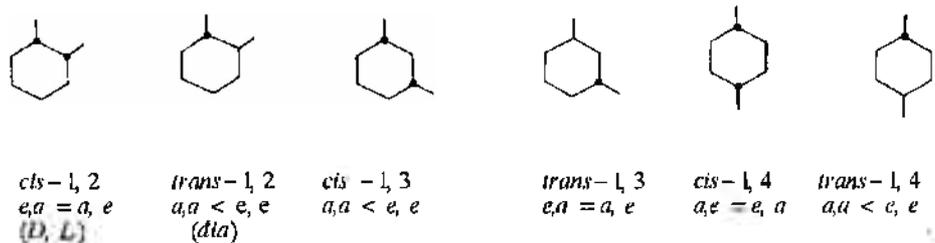
Hai cấu dạng ghế này luôn luôn chuyển hóa cho nhau, gọi là sự nghịch đảo cấu dạng. Sự nghịch đảo của xyclohexan ghế cũng đi qua những trạng thái trung gian ở dạng bán ghế và xoắn, trong đó dạng xoắn có năng lượng thấp hơn bán ghế khoảng 5,4 kcal/mol (hình 3.11).



Hình 3.11. Giảm đồ thế năng nghịch đảo của dạng ghế.

Từ trạng thái ghế này qua trạng thái ghế khác, cần khác phục một năng lượng là 11 kcal/mol.

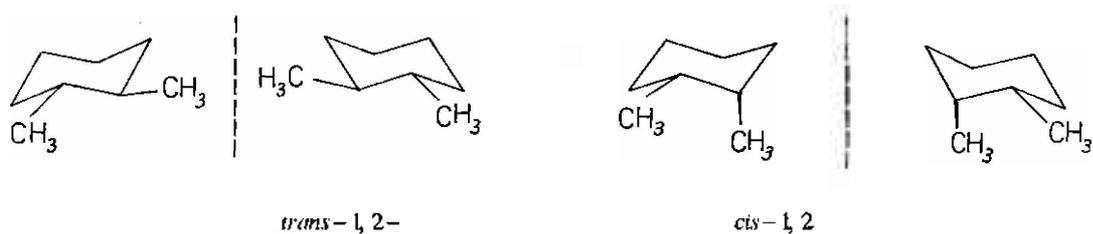
Xyclohexan có hai nhóm thế có các loại đồng phân hình học và quang học sau:



Nếu hai nhóm thế giống nhau, có các quy tắc sau:

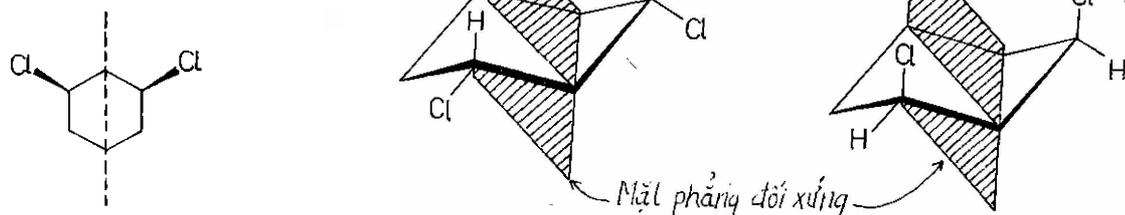
1) $cis-1,2$ là chiral, nhưng có cân bằng giữa các đối quang nhanh chuyển hóa cho nhau nên không thể tách riêng được các đối quang.

2) $trans-1,2$, không có khả năng nghịch đảo vòng của đối quang nên có thể tách ra được các đối quang.

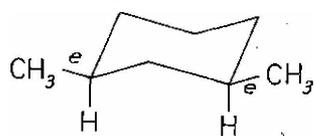


3) Hai cấu dạng $cis-1,3$ có mặt phẳng đối xứng nên không có cặp đối quang

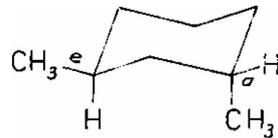
Mặt phẳng đối xứng



Chẳng hạn như $cis-1,3$ -dimethylcyclohexan có hai liên kết là e nên có mặt phẳng đối xứng không quang hoạt:

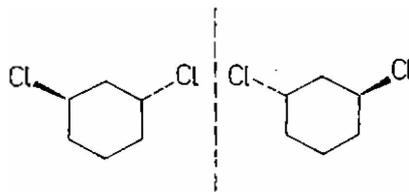


còn *trans*-1, 3, chẳng hạn như *trans*-1, 3-dimetylcyclohexan có một liên kết *a* và một liên kết *e* nên có đối quang.



trans-1, 3-dimetylcyclohexan

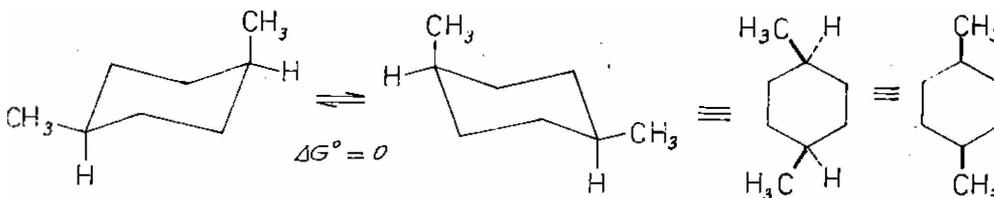
cũng như *trans*-1, 3-dicloxylohexan có một cặp đối quang:



(1*R*-3*R*)-1, 3-dicloxylohexan (1*S*, 3*S*)-1, 3-dicloxylohexan

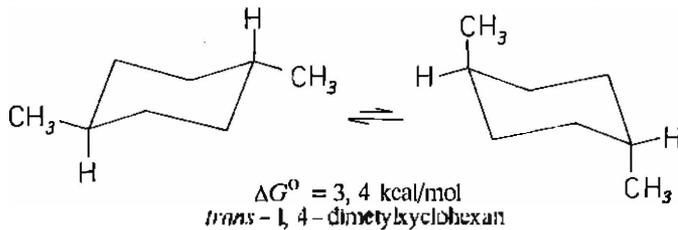
4) Hai đồng phân 1,4 có mặt phẳng đối xứng không xuất hiện đồng phân quang học.

Đồng phân *cis*-1, 4-dimetylcyclohexan ở dạng *a*, *e* hay *e*, *a* chuyển hóa cho nhau với ΔG^0 ở cân bằng bằng không và có mặt phẳng đối xứng:



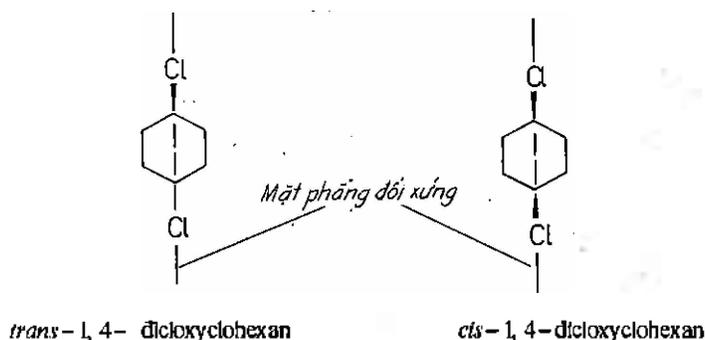
cis-1,4-dimetylcyclohexan

Đồng phân *trans*-1, 4-dimetylcyclohexan có cấu dạng bền hơn dạng *cis*-1, 4-là 1,9 kcal/mol ($\Delta G^0 = -44,1$ kcal/mol và $-42,2$ kcal/mol) có hai cấu dạng khác nhau 3,4 kcal/mol, song cả hai cấu dạng đều không hoạt động quang học:



$\Delta G^0 = 3,4$ kcal/mol
trans-1, 4-dimetylcyclohexan

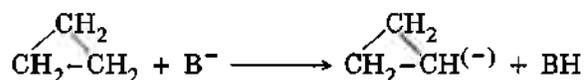
cũng như *cis* và *trans*-1, 4-dicloxylohexan đều có mặt phẳng đối xứng



3.5. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

3.5.1. Tính axit của H trong xyclopropan

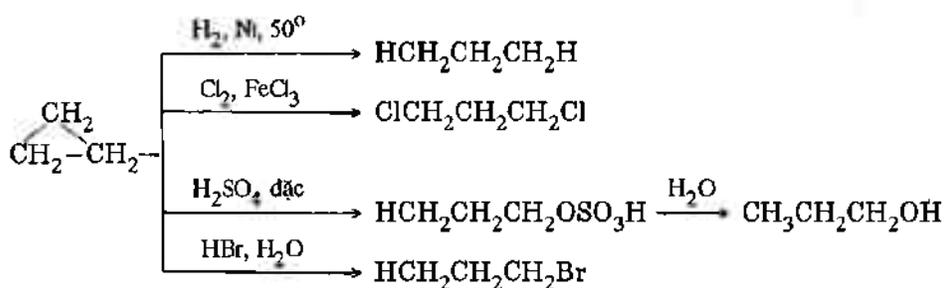
Như trên đã nói, liên kết C-C trong vòng xyclopropan có bản chất *p* hơn và liên kết C-H có bản chất *s* hơn, nghĩa là orbital tham gia tạo thành liên kết C-H có bản chất *p* giảm hơn. Do đó, xyclopropan có H có tính axit hơn ankan, do tăng bản chất *s* trong liên kết C-H:



Cũng có quan niệm cho rằng, độ linh động của H trong xyclopropan là do độ âm điện của cacbon trong vòng lớn hơn vì cacbon của vòng có sự lai hóa trung gian giữa sp^3 và sp^2 , nghĩa là có độ âm điện cao hơn C_{sp^3} .

3.5.2. Phản ứng cộng mở vòng

Phản ứng cộng mở vòng đặc trưng cho những vòng mà liên kết C-C có bản chất *p* lớn. Nếu xem etylen như là vòng xycloetan thì xycloankan vòng nhỏ cũng có phản ứng tương tự. Điển hình là phản ứng của xyclopropan:

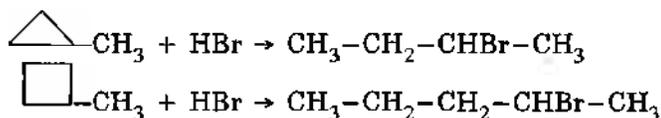


Phản ứng hidro hóa của etylen xảy ra ở nhiệt độ thường, xyclopropan ở 50–120°C, xyclobutan ở 200°C, còn xycloankan cao thì trở.

Phản ứng halogen hóa xyclopropan xảy ra khi có axit Lewis, nghĩa là chậm hơn etylen nhiều, còn xyclobutan hầu như trở.

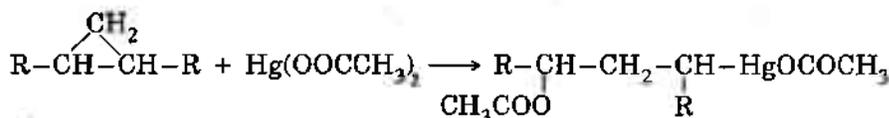
Xyclopropan cũng chịu tác dụng của vài axit, với axit H_2SO_4 hay dung dịch, xyclopropan phản ứng có phần nhanh hơn anken, và với axit bromhidric xảy ra mở vòng với sự tạo thành cacbocation trung gian.

Phản ứng mở vòng xyclopropan thế, cũng như xyclobutan thế xảy ra trong dung dịch theo phản ứng cộng Markovnikov, chẳng hạn:

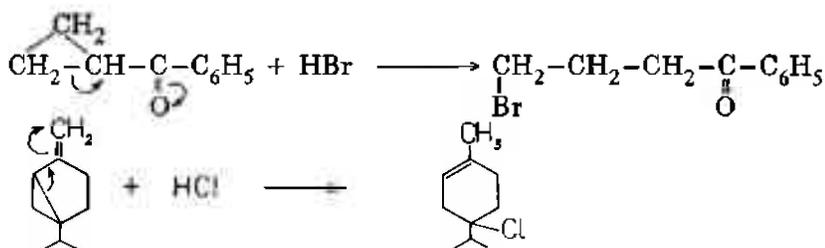


Phản ứng mở vòng xảy ra theo cơ chế cộng electrophin với sự phân cắt liên kết C-C để hình thành trạng thái trung gian cacbocation bền và sản phẩm ưu tiên theo hướng hình thành cacbocation bền.

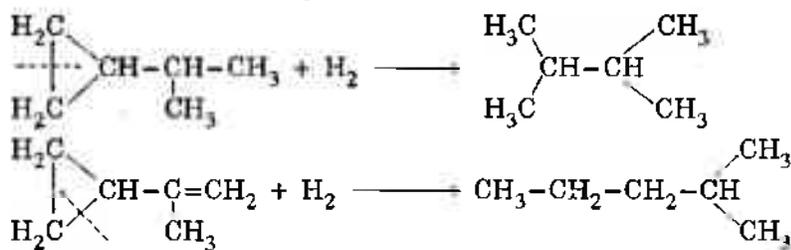
Phản ứng cộng mở vòng theo cơ chế electrophin, nên các vòng có nhóm thế hút electron, như CHO, COOH,... sẽ làm khó khăn cho phản ứng, ngược lại, các nhóm thế cho electron làm tăng phản ứng mở vòng, như các nhóm ankyl:



Phản ứng đặc biệt dễ dàng khi có liên kết ngán liên hợp:

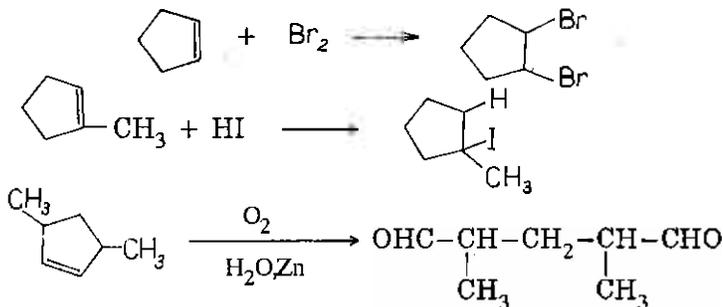


Cũng như khi hidro hóa isopropylxyclopropan và isopropenylxyclopropan cho sản phẩm khác nhau do có liên hợp π :



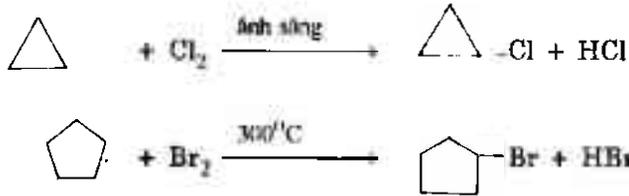
Đối với tác nhân oxi hóa, như KMnO_4 , phản ứng rất khó khăn với xyclopropan, hầu như trơ, trong khi đó etylen phản ứng cho diol dễ dàng.

Phản ứng cộng vào xycloanken cũng tương tự như ở anken:



3.5.3. Phản ứng thế

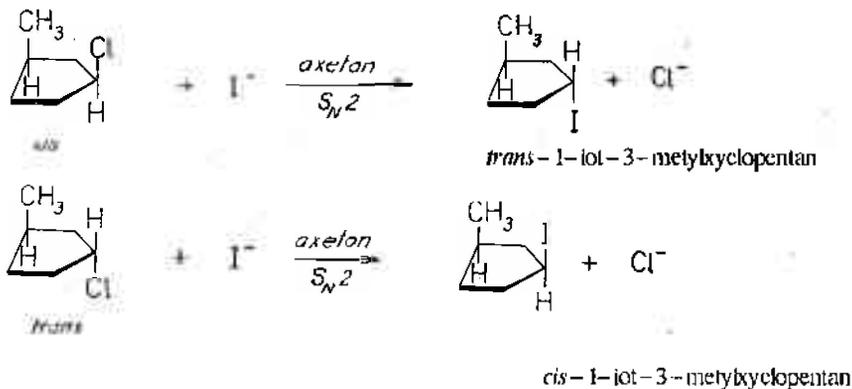
Phản ứng thế gốc xảy ra khi có ánh sáng hay nhiệt độ cao cho phản ứng như ở ankan, đặc biệt là các cycloankan cao:



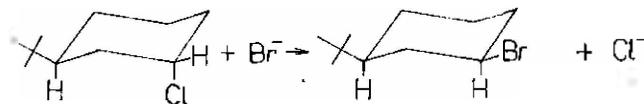
Đối với cyclopropan, ngoài sản phẩm thế ở trên còn thu được một lượng sản phẩm cộng mở vòng.

Phản ứng halogen hóa các cycloankan chỉ cho một loại sản phẩm, không như ở ankan.

Đối với dẫn xuất thế của cycloankan, có thể có phản ứng thế S_N theo S_N1 hay S_N2 :



Phản ứng trên xảy ra theo S_N2 cho sản phẩm quay cấu hình ở trung tâm thế, vì thế, người ta dùng phản ứng này để chuyển hóa giữa các đồng phân *cis-trans*. Khi trong vòng có nhóm thế lớn chiếm vị trí *e*, vòng trở nên cố định, khi thế II, nhóm thế đi vào sẽ chiếm vị trí ngược với vị trí của nhóm đi ra, nghĩa là có sự chuyển hóa $a \rightarrow e$ hay ngược lại $e \rightarrow a$. Chẳng hạn:

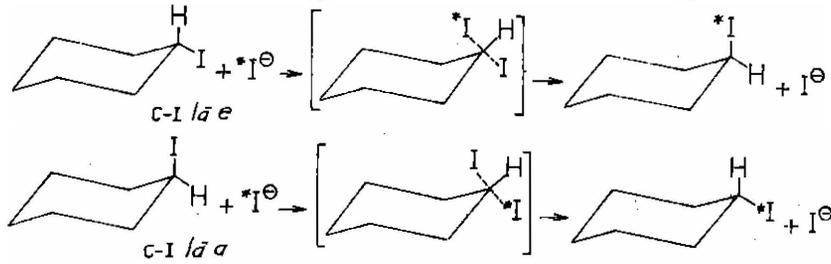


trans-1-chlor-3-tert-butylcyclohexan

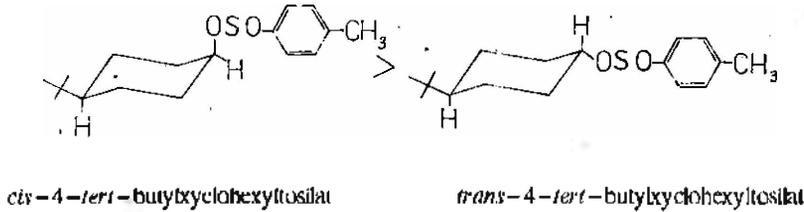
cis-1-brom-3-tert-butylcyclohexan

ở đây có sự chuyển hóa $a \rightarrow e$ hay $e \rightarrow a$ phụ thuộc vào năng lượng hoạt hóa.

Sự chuyển hóa $\alpha \rightarrow e$ hay $e \rightarrow \alpha$ đều xảy ra qua trạng thái chuyển hay phức hoạt hóa giống nhau, do đó, sự khác nhau về tốc độ phản ứng phụ thuộc vào năng lượng của hợp chất ban đầu. Cấu dạng e bền hơn cấu dạng α , nội năng nhỏ hơn, do đó, năng lượng hoạt hóa E^\ddagger (bằng hiệu giữa năng lượng hoạt hóa trạng thái chuyển và chất ban đầu) của cấu dạng e sẽ lớn hơn, nên cấu dạng e kém khả năng phản ứng hơn. Nói cách khác, cấu dạng α có khả năng phản ứng cao hơn. Chẳng hạn phản ứng:

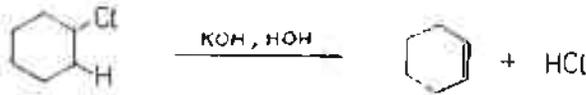


Nếu phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 , qua hợp chất trung gian cacbocation, cấu dạng α cũng có khả năng phản ứng cao hơn cấu dạng e vì hợp chất có nhóm thế α có năng lượng cao hơn nên dễ tham gia phản ứng hơn. Chẳng hạn:



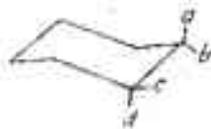
3.5.4. Phản ứng tách E

Tương tự như ankan, xycloankan cũng có phản ứng tách E_1 và E_2 :

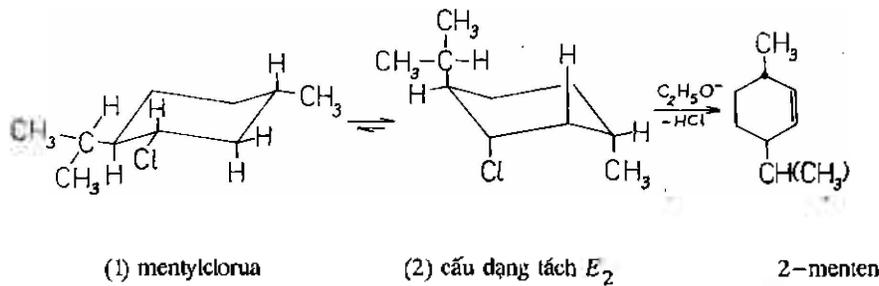


Phản ứng có những đặc tính sau:

- Quá trình tách E_2 xảy ra theo sự phù hợp về lập thể electron, nghĩa là hai nhóm thế đi ra phải có tính song song. Muốn vậy, hai nhóm đi ra ở trong xyclohexan phải chiếm vị trí α :

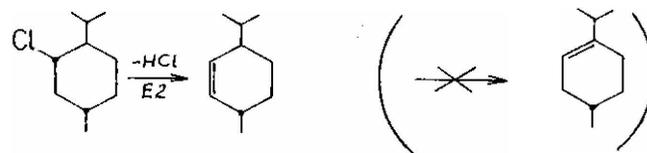


trong hợp chất trên chỉ nhóm α và β tách ra khỏi phân tử. Như vậy, phản ứng tách đặc trưng cho dẫn xuất 1, 2-diaxial. Các nhóm thế ở vị trí e không tham gia phản ứng tách.



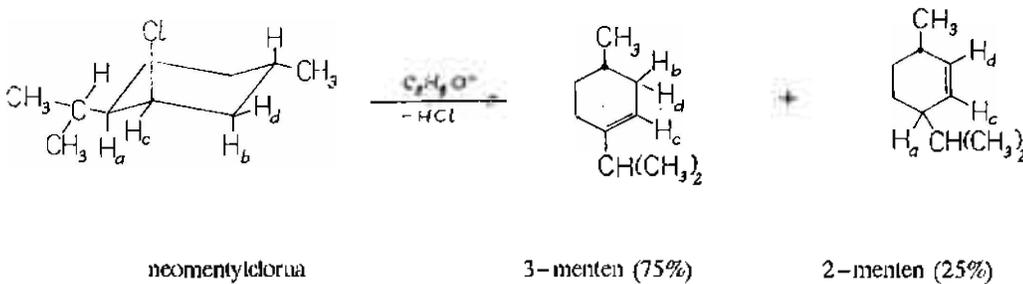
• Phản ứng tách E_2 chỉ xảy ra khi H và Cl đều là α , nghĩa là cấu dạng (1) phải chuyển thành cấu dạng (2) để tham gia phản ứng tách. Trong phản ứng, cân bằng chuyển hóa này lại chuyển mạnh về cấu dạng (1) hơn vì cấu dạng (1) bền hơn, nồng độ cấu dạng (2) nhỏ, do đó, phản ứng chuyển hóa menthylchlorua thành menten xảy ra chậm hơn.

Chú ý rằng, trong menthylchlorua, Cl không thể tách với H dính với cacbon có nhóm $C(CH_3)_2$ vì H là e , song nếu tách với H này thì phải tuân theo quy tắc Zaitsev, còn như với H ở α như trên là trái quy tắc Zaitsev. Phản ứng ở đây là trái quy tắc Zaitsev:



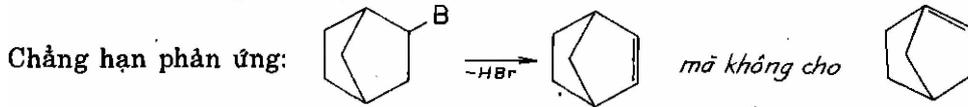
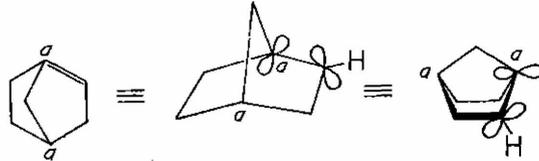
cho 2-menten mà không phải 3-menten.

Nếu dùng neomentylchlorua, trong đó Cl chiếm vị trí α cùng với hai H bên cạnh cũng đều là α , phản ứng tách có thể xảy ra theo cả hai hướng, song hiệu suất cao hơn là hướng phù hợp với quy tắc Zaitsev. Do đó, có thể nói phản ứng này tuân theo quy tắc Zaitsev.

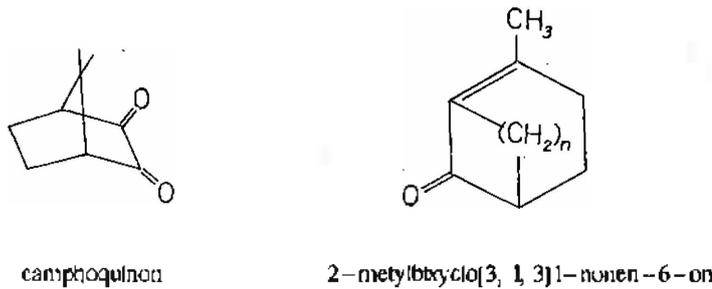


Như vậy, phản ứng tách của mentylclorua có tính đặc thù lập thể, còn neomentylclorua có tính chọn lọc lập thể.

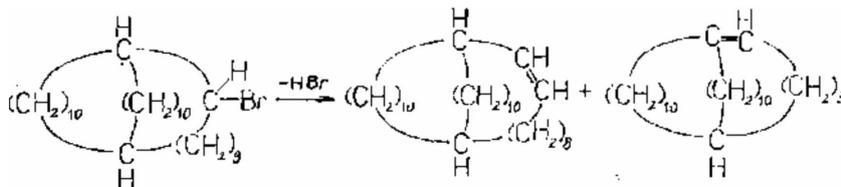
+ Nếu nhóm đi ra là hydro ở vị trí đầu cầu hay đỉnh của vòng kếp thì hydro này không tham gia phản ứng tách. Phản ứng này tuân theo quy tắc Bredt: Orbital p ở nguyên tử đầu cầu không có khả năng xen phủ với orbital p ở bên cạnh để tạo liên kết π , hay nói cách khác: không có khả năng tạo liên kết đôi ở carbon đầu cầu:



Quy tắc Bredt không dùng rộng rãi, chỉ dùng cho các vòng nhỏ, như trong hệ camphan hay pinan không có hợp chất có liên kết đôi đầu cầu, cũng như camphoquinon không có khả năng brom hóa do không có khả năng enol hóa vì enol có nối đôi đầu cầu. Tuy nhiên các vòng lớn có thể giảm khó khăn không gian, như hợp chất 2-metyl-bicyclo[3,1,3]-1-nonen-6-on có nối đôi đầu cầu khi $n = 3$ hay $n > 3$.

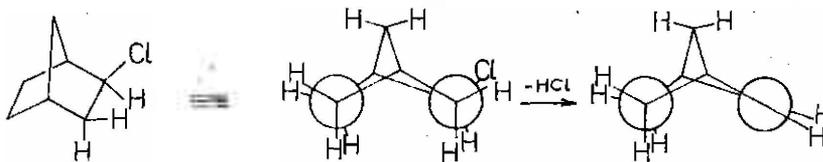
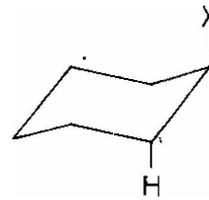


Đối với các vòng lớn, ở đầu cầu cũng có thể nhận vị trí xen phủ cực đại để tạo liên kết đôi, chẳng hạn:

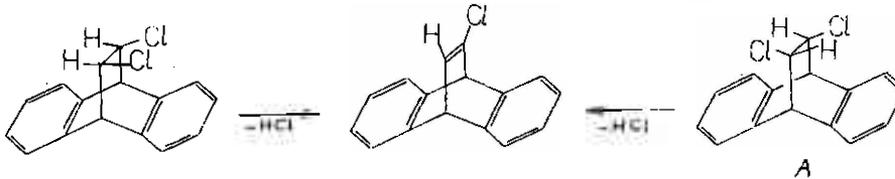


Tương tự như ankan, phản ứng E_2 ở xycloankan là phản ứng tách *anti* và hai nhóm đi ra phải có tính đồng phẳng như hình bên.

Song cần chú ý rằng, phản ứng tách *syn* cũng có tính đồng phẳng. Về mặt electron, trạng thái chuyển bền nhất tạo thành khi hai nhóm đi ra đồng phẳng cho phép xen phủ của obitan p vừa mới bắt đầu hình thành đi vào liên kết đôi đã hình thành một phần. Nói chung, tách *anti* có xác suất cao hơn, dễ dàng hơn, nhưng trong điều kiện nào đó thì một trong hai cách xảy ra theo điều kiện lập thể. Hiệu ứng lập thể và bản chất cacbanion trong trạng thái chuyển phụ thuộc vào nồng độ và tính bazơ mạnh của bazơ đối với nhóm đi ra. Đối với cyclohexan, dẫn xuất thế 1, 2 khó đi tới tính phẳng *syn* hơn, nhưng đối với cyclopentan thì lại dễ hơn. Nói chung, phản ứng tách *syn* của các hợp chất vòng chỉ xảy ra khi tách *anti* không thực hiện được, ở điều kiện khác nghiệt hơn và ở những hợp chất có cấu dạng cứng. Chẳng hạn, *exo*-norbornylclorua có cấu dạng *syn* nên tách *syn*:



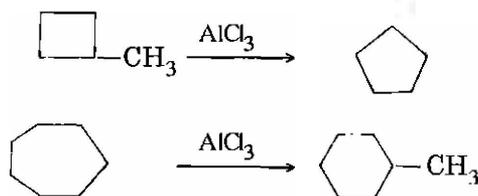
hoặc 11,12-diclo-8,10-dihidro-9,10-etanoantraxen có diclo ở vị trí *trans* với nhau sẽ có tách *syn*, còn nhanh hơn đồng phân diclo ở vị trí *cis* tách *trans*



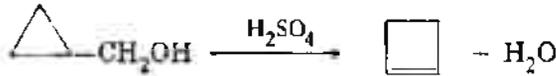
3.5.5. Phản ứng chuyển hóa giữa các vòng

– Các vòng hay dẫn xuất của vòng lớn có xu hướng rút vòng, còn dẫn xuất của vòng nhỏ có xu hướng mở vòng. Sự rút vòng xảy ra bằng cách một trong các nguyên tử của vòng trở thành mạch nhánh, còn sự mở vòng kèm theo sự chuyển các nguyên tử mạch nhánh vào vòng.

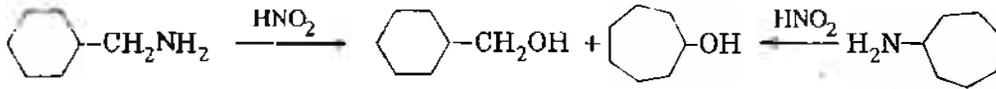
- Sự chuyển hoá vòng do tác dụng của nhiệt:



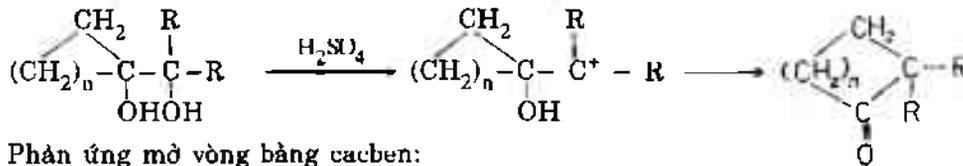
- Loại nước của ancol:



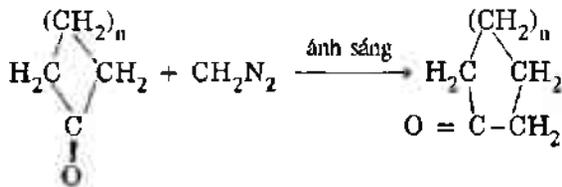
- Loại amin của dẫn xuất amin:



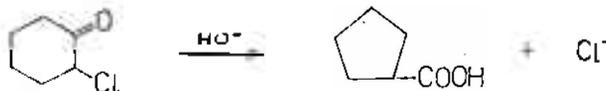
- Dùng phản ứng chuyển vị pinacolic như ở hidrocarbon mạch hở:



- Phản ứng mở vòng bằng cacben:

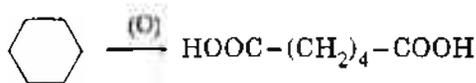


- Phản ứng rút vòng bằng phản ứng chuyển vị Favorski:



3.5.6. Phương pháp xác định hidrocarbon alixylic

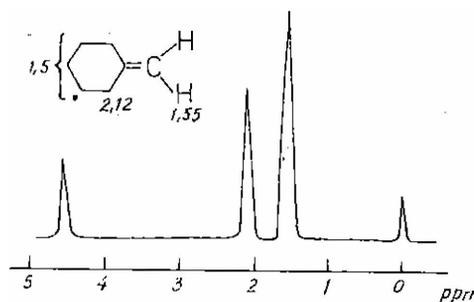
Trioxyclopropan, khả năng phản ứng của xyclan không đặc trưng bằng phản ứng hóa học. Đôi khi dùng phản ứng oxi hóa mạnh để phân cắt vòng thành axit dicarboxylic có cùng số cacbon:



Các xyclan cũng không hấp thụ trong vùng UV ở vùng cao hơn 200 nm.

Phổ IR của xyclan giống như ankan, trừ không có pic hấp thụ ở 1380cm^{-1} của nhóm CH_3 .

Phổ NMR của cyclopropan có tín hiệu ở trường mạnh 0,1-0,6



Hình 3.12. Phổ NMR của methylcyclohexan.

ppm, còn của các vòng lớn giống như ankan, trong đa số trường hợp rất khó phân tích.

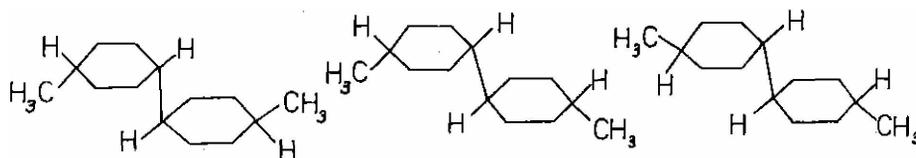
Trong phổ trên có tín hiệu của 3 loại proton với cường độ khác nhau: cường độ 2 proton với $\delta = 4,55$ ppm trong vùng trường yếu, cường độ 4 proton với $\delta = 2,12$ ppm của 2 nhóm CH_2 trong vòng cạnh cacbon nối đôi, cường độ 6 proton của 3 nhóm CH_2 còn lại có $\delta = 1,51$ ppm.

3.6. HỢP CHẤT ĐA VÒNG

3.6.1. Hợp chất hai vòng riêng rẽ

Các hợp chất này có nhiều trong tự nhiên loại carotenoid, vài loại vitamin A. Quan trọng của hợp chất loại này là hai vòng liên kết với nhau bằng liên kết C-C mà đặc trưng bằng tính lập thể.

Chẳng hạn, 4, 4'-đimetyldicyclohexyl tồn tại ở ba dạng đồng phân lập thể:

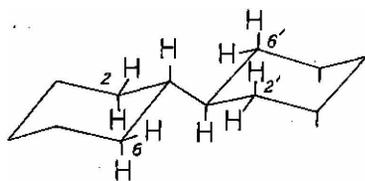


cis-cis

cis-trans

trans-trans

Các đồng phân này không có khả năng quay xung quanh liên kết C-C ở nhiệt độ thường vì khi quay các nhóm metylen của hai vòng ở vị trí 2, 2' và 6, 6' ở khoảng cách gần nhau nên hạn chế khả năng quay:



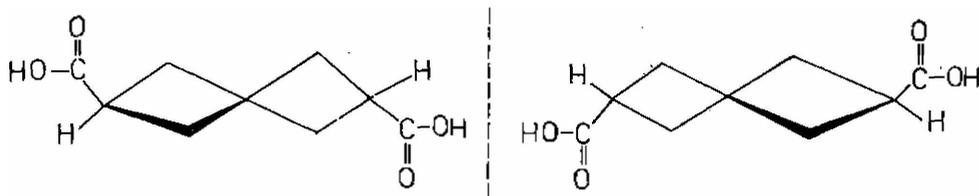
Các dẫn xuất hai lần thế 2, 2' và 3, 3' có 6 đồng phân lập thể trong đó có 4 đồng phân quang học. Tính quang hoạt gây ra bởi tính không phẳng của hai vòng.

3.6.2. Hợp chất spiran

Hợp chất spiran có hai vòng chung nhau một cacbon kém bền hơn hợp chất vòng thường. Hợp chất dễ mở vòng khi tác dụng với axit mạnh, clo, brom,...

Đặc tính quan trọng của spiran là tính lập thể, có khả năng tồn tại ở dạng đồng phân quang học mặc dầu phân tử không có trung tâm chiral. Tính quang hoạt gây ra bởi tính bất đối xứng của toàn phân tử. Chẳng hạn, axit spiro[3,3]-2,5-heptandiacboxylic có

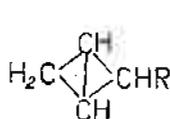
hai vòng spiro [3, 3] heptan nằm trên hai mặt phẳng thẳng góc với nhau tạo nên đồng phân đối xứng qua mặt phẳng gương:



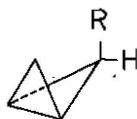
3.6.3. Hợp chất hai vòng ngưng tụ

Các hợp chất loại này có nhiều trong tự nhiên, có tính hóa học lập thể phức tạp liên quan tới sự phân bố không gian của bộ khung cacbon, độ cứng phân tử và tính đối xứng nhỏ của phân tử.

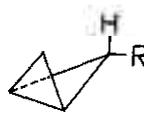
Bicyclobutan thể tồn tại ở hai dạng đồng phân hình học:



bicyclo[1, 1, 0]-ankylbutan

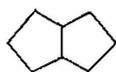


endo-R-butan

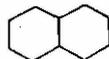


exo-R-butan

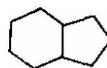
Hệ ngưng tụ có số cacbon lớn hơn ngay khi không có nhóm thế cũng tồn tại ở hai dạng đồng phân hình học như pentalan, dekalin, hidrindan:



pentalan
bicyclo[3, 3, 0]-octan

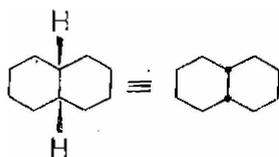


dekalin
bicyclo[4, 4, 0]-dekan

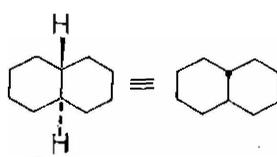


hidrindan
bicyclo [3, 3, 0] nonan

Dekalin tồn tại ở hai dạng *cis* và *trans* – dekalin đã được tách ra khi chưng cất hỗn hợp dekalin thu được bằng hidro hóa naphtalen. Hai đồng phân này khác nhau ở cấu hình C_9 và C_{10} :

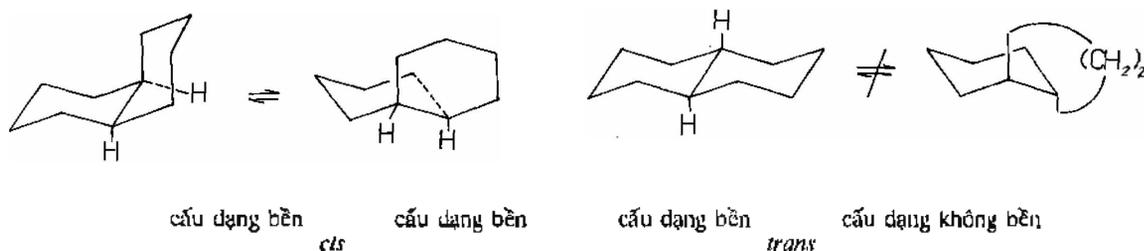


cis $t_m^o = 194^oC$



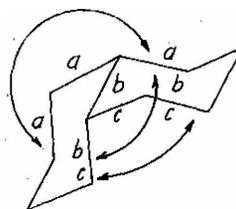
trans $t_m^o = 185^oC$

Dekalin có cấu dạng bền ở dạng ghế xyclohexan của *cis* và *trans*, trong đó *trans* chỉ có một cấu dạng còn *cis* có hai cấu dạng bền:



Nếu như xem vòng xyclohexan này có hai nhóm thế của vòng xyclohexan kia thì trong *trans*-dekalin hai nhóm thế cacbon này là *e* còn hai hidro giữa góc là *a*, còn đồng phân *cis* thì hai vòng là *e* và *a*, hai hidro cũng một *a* và một *e*. Như vậy, sự phân bố hai nhóm thế trong xyclohexan thuận lợi về năng lượng khi hai nhóm thế là *e* nên dạng *trans* bền hơn *cis*.

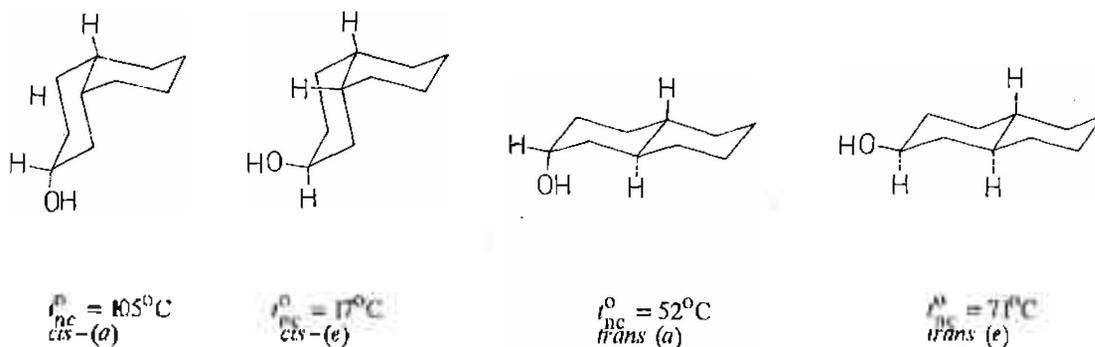
Thực tế, cấu dạng *trans* bền hơn cấu dạng *cis* đến 2,7 kcal/mol do trong cấu dạng *cis* có ba tương tác xen kẽ kiểu butan với năng lượng của mỗi tương tác này là 0,9 kcal/mol, trong khi đó đồng phân *trans* không có tương tác này. Sự khác nhau về liên kết trong dekalin gây ra một số đặc tính khác nhau.



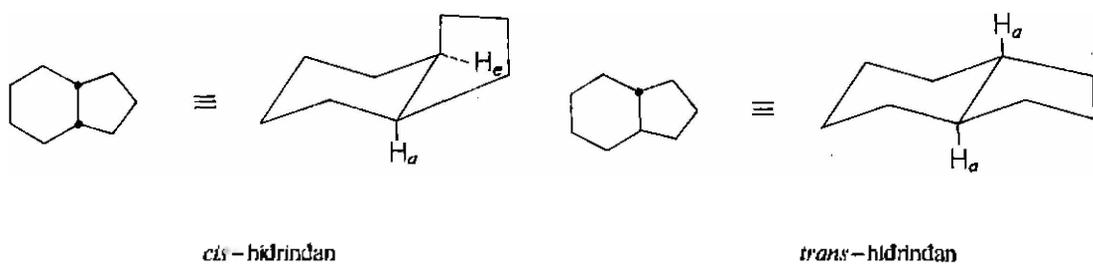
Hai vòng kết hợp *e* trong *trans*-dekalin gây ra tính cứng tương đối của phân tử, sự nghịch đảo phân tử thành cấu dạng ghế mới không có thể vì liên kết *e* ở nguyên tử cacbon thứ ba không thể trở thành *a*.

Cấu dạng *cis*-dekalin có liên kết *e* và *a*, uốn dẻo hơn và sự chuyển hóa giữa cấu dạng *a* và *e* là có thể, song thực tế số đồng phân vẫn như nhau vì các nhóm thế ở cùng phía và khác phía của vòng cũng như với hai hidro ở góc.

Chẳng hạn, 2-dekalol có đồng phân sau:



Khác với dekalin, hidrindan có hai cấu dạng bền:



Cả hai dạng này có tính ổn định như nhau.

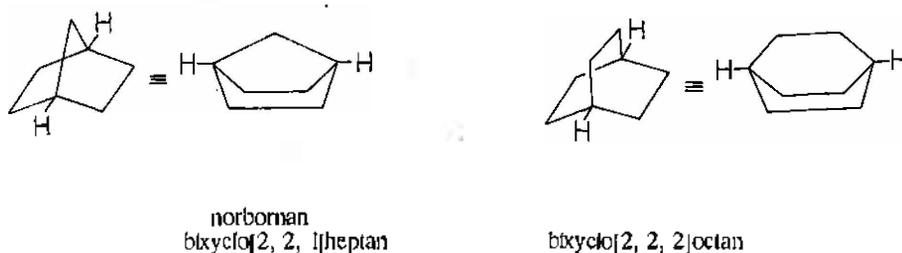
3.6.4. Hợp chất đa vòng có nối cầu

Những hợp chất này có tính cứng lớn do có liên kết cầu nối của đơn vòng bằng một hay vài nhóm CH_2 .

Những bicyclo vòng kép nhỏ như bicyclobutan hoặc trixyclo hay pentaxyclo, tuy có sức căng của vòng lớn nhưng vẫn tồn tại được mà về mặt nhân tạo đã thu được một cách ngẫu nhiên nhưng trong tự nhiên là tính chọn lọc của sinh vật.



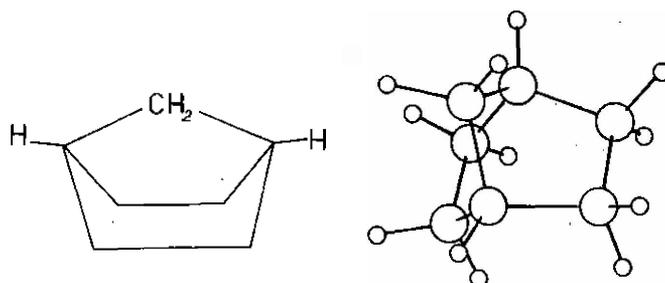
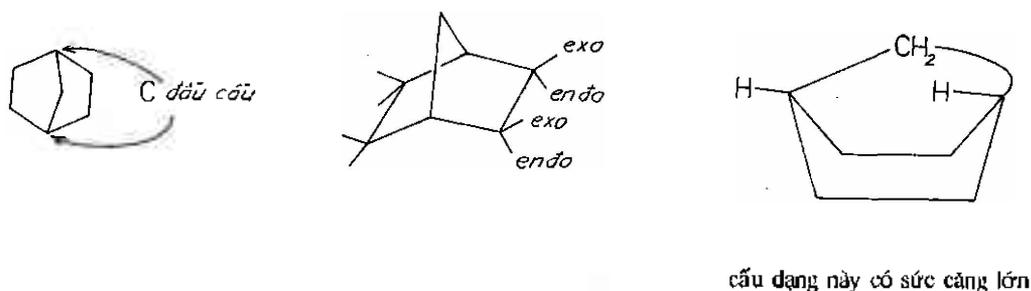
Loại có nhiều trong tecpen là những bicyclo có cấu dạng thuyền:



Các hợp chất này thường dùng tên riêng, như campho, pinen...

Trong hợp chất vòng 6 cạnh có cầu nối một cacbon, các nhóm chức có thể ở cùng phía hay khác phía của cầu nối.

Nếu nhóm thế ở cùng phía với cầu nối, nghĩa là nhóm thế dính với cacbon cyclohexan dạng thuyền hướng về phía trên theo hướng cầu nối là đồng phân *exo*, còn ngược phía là đồng phân *endo*. Các nhóm thế bên cạnh nhau là *exo-exo* hay *endo-endo* là ở vị trí che khuất với nhau:



Hình 3.13. Cấu trúc lập thể của bicyclo [2, 2, 1] heptan.

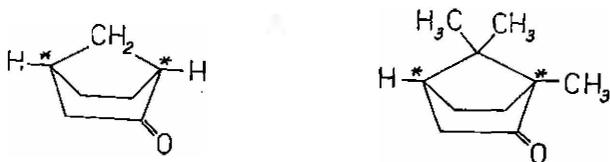
Tính cứng nhắc của vòng gây ra những đặc tính về hóa học lập thể như sau:

- Cấu dạng bị giữ chặt ở mức độ lớn hay nhỏ.
- Không có cấu dạng mà nối đôi dính với cacbon cầu nối (Quy tắc Bredt), do đó những enol của xeton đều rất không bền, chẳng hạn như camphenylon:

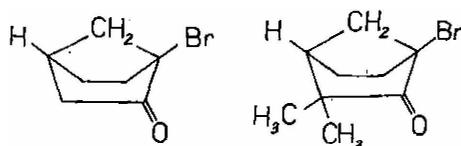


không bền

• Hợp chất có hai cacbon bất đối chỉ tồn tại ở hai dạng đối quang mà không tạo thành đồng phân *dia*. Nguyên nhân có thể là cầu nối chỉ có thể đóng vòng ở vị trí *cis* ở hai cacbon bất đối ở đầu cầu. Sự thay đổi cấu dạng thành nghịch quang của một trong hai cacbon đòi hỏi đóng vòng cầu ở vị trí *trans* là không thể có về mặt hình học. Chẳng hạn như campho sau:



• Về mặt hóa học lập thể động, không có phản ứng S_N2 ở cacbon đầu cầu, chẳng hạn như trong hợp chất camphenylon, Br rất linh động nhưng không có thể thế theo S_N2 mà có thể phản ứng với bromsuxinimit theo cơ chế phản ứng gốc vì phản ứng gốc không có phản ứng quay Valden.

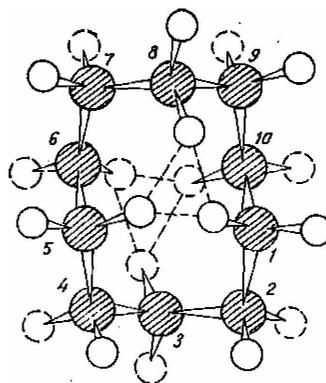


Br linh động nhưng không thể được theo S_N .

3.6.5. Hợp chất vòng lớn

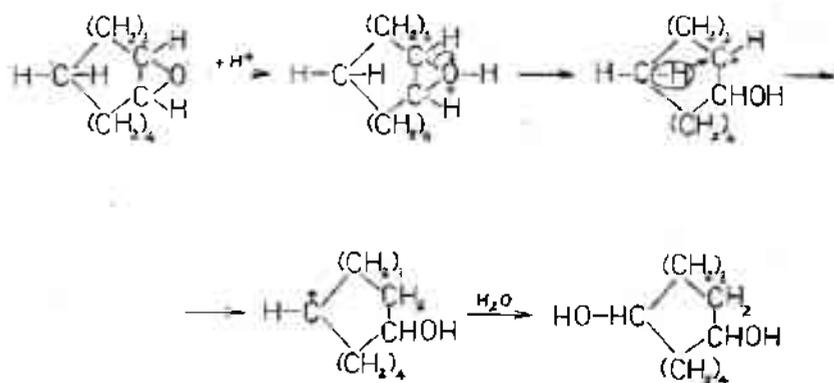
Những vòng có 7–12 cacbon gọi là vòng trung bình, còn lớn hơn 14 cacbon gọi là vòng lớn. Các vòng này cũng đã được tổng hợp bằng những phương pháp như tổng hợp vòng 5–6 cạnh như nhiệt phân muối diaxit, ngưng tụ nitrin, ngưng tụ axyloln. Sự khó khăn tạo thành vòng và nhiệt đốt cháy cao liên quan tới sức căng không cố điển trong vòng do các nguyên tử hidro được phân bố gần nhau trong vòng nên đẩy nhau, đặc biệt là trong vòng 9–10 cạnh, thường gọi là hiệu ứng qua nhân.

Chẳng hạn như cyclodekan có sức căng do có 3 nguyên tử hidro trên vòng và 3 nguyên tử hidro ở dưới vòng đẩy nhau. Tương tác này đã làm lệch góc hóa trị ra khỏi giá trị góc bình thường của hình tứ diện. Hiệu ứng qua nhân biểu hiện ở nhiều phản ứng qua nhân có sự chuyển trung tâm diện tích dương của carboni trong vòng sang nguyên tử cacbon khác trong vòng cách xa

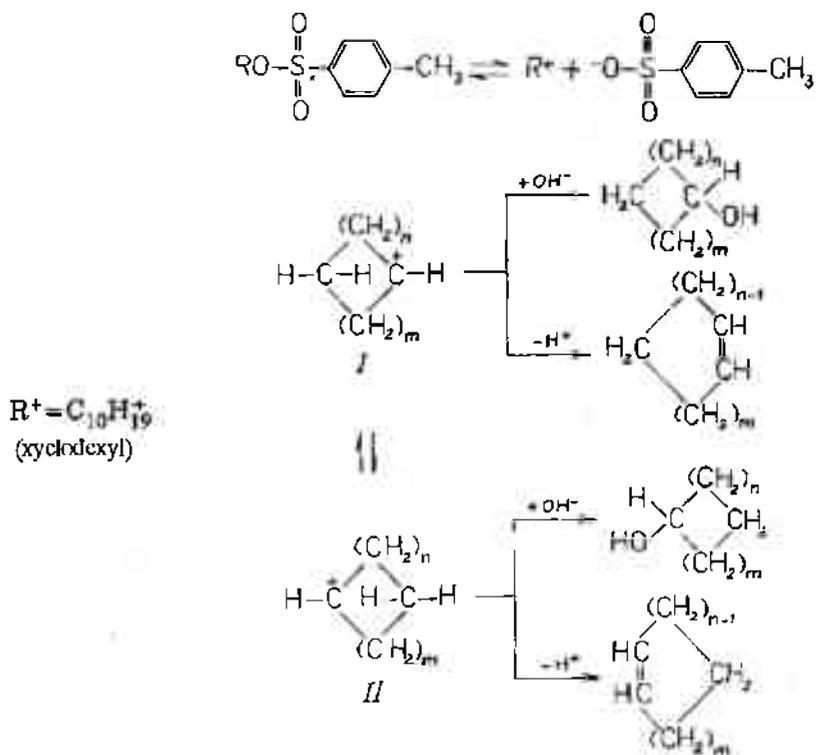


Hình 3.14. Cấu trúc cyclodekan.

theo mạch nhưng gần về không gian. Sự chuyển trung tâm phản ứng này thường xảy ra bằng cách chuyển hidrua. Chẳng hạn như phản ứng sau:



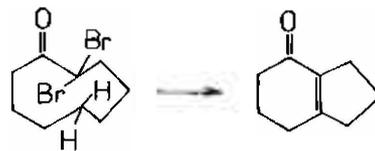
Cũng như khi thủy phân toluensunfonat của cyclodekanol cho những sản phẩm bình thường đồng thời với những sản phẩm của phản ứng qua nhân:



Phản ứng qua nhân cũng tìm thấy trong những phản ứng tổng hợp polyen vòng gọi là vòng hóa qua nhân cho đồng phân về hóa trị:

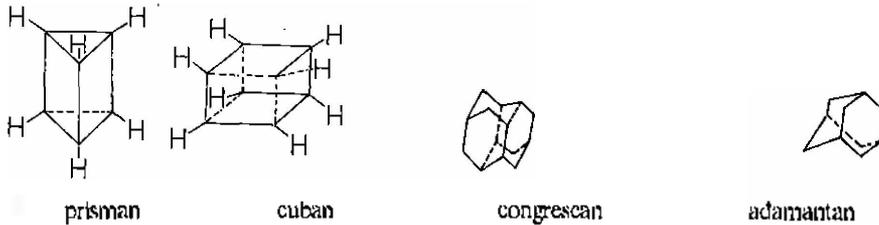


Phản ứng vòng hóa qua nhân được thực hiện bằng phản ứng tách như phản ứng sau:



3.6.6. Hợp chất vòng đa diện

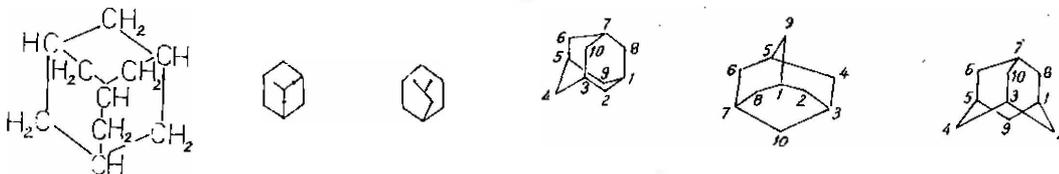
Loại hợp chất vòng no này có độ ngưng tụ rất cao, trong đó, mỗi vòng ngưng tụ với ba hay bốn vòng bên cạnh, chẳng hạn như:



trong đó adamantan được biết lâu nhất và hay nhất.

Adamantan là đơn vị cấu trúc của kim cương vì kim cương được cấu trúc từ adamantan trong đó liên kết C-H được thay thế bằng liên kết C-C.

Phân tử adamantan có tính đối xứng rất cao, tất cả ba vòng đều có cấu dạng ghế và ít căng về góc có thể biểu thị bằng những công thức như là trixyclo [3,3,1] dekan:



Adamantan có nhiệt độ nóng chảy đặc biệt cao so với hidrocarbon, dễ thăng hoa, chưng cất được với hơi nước và kết tinh tốt, rất khó phá hủy.

Khi đun sôi adamantan với brom tạo thành bromadamantan, khi có axit Lewis cho sản phẩm 4 lần thế còn peroxit không ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng. Như vậy, phản ứng xảy ra theo cơ chế ion.

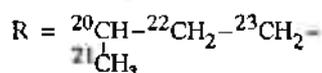
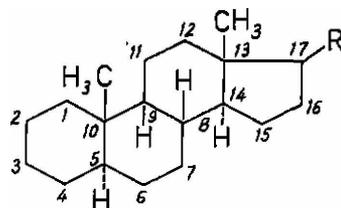
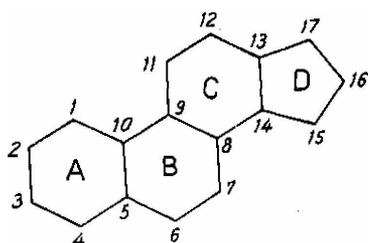
Bromadamantan dễ thủy phân với tốc độ chỉ nhỏ hơn tốc độ thủy phân *tert*-butylbromua 1000 lần. Nhóm OH của hidroxy adamantan cũng dễ thế bởi clo, dễ ngưng tụ với anizol.

Cation adamantoni thuận lợi về năng lượng hơn cation camfan từ phân tử có sức căng lớn và cation lại đòi hỏi tính phẳng của cation sp^2 nên càng tăng sức căng phân tử, trong khi đó phân tử adamantan không có sức căng về góc và cation adamantan có hình dạng giữa hình dạng phân tử ban đầu và hình dạng có nguyên tử mang điện tích dương ở trong cùng mặt phẳng của ba nguyên tử cacbon bên cạnh.

Prisman là benzen Ladenburg—đồng phân của benzen, vòng cuban là chất kết tinh $t_{ng} = 130^\circ\text{C}$ thăng hoa.

3.7. STEROIT

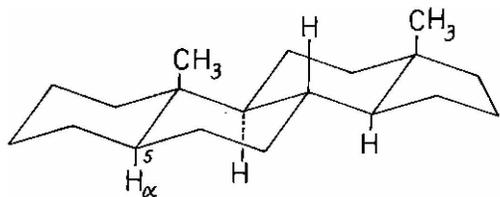
Steroid là nhóm hợp chất có chứa bốn vòng ngưng tụ với ba liên kết chung, nghĩa là có bộ khung của xyclopentaphenantren hidro hóa (pehidrocyclopentanophenantren). Có thể xem phân tử steroid như là sự kết hợp của hệ dekalin và hidrindan:



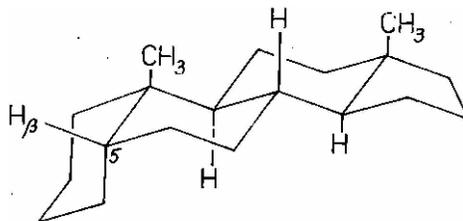
Vòng dekalin được ký hiệu bằng A và B, còn hidrindan bằng C và D. Đa số các đồng phân lập thể (conformer) có sự khác nhau về hóa học lập thể của hai vòng A và B.

Steroid 5α chứa hai vòng ngưng tụ ở vị trí *trans*, còn steroid 5β chứa hai vòng A và B ở vị trí *cis*.

Trong dạng 5α , hai vòng có cấu trúc tương tự như *trans*-dekalin, còn dạng 5β giống *cis*-dekalin. Hai chữ α và β dùng trong hợp chất đa vòng để chỉ những nhóm thế ở trên và dưới vòng. Nếu vòng được coi là phẳng thì vòng A được vẽ bên dưới, còn vòng B được vẽ lên trên, chữ α và β cũng chỉ vị trí của hidro ở C_5 . Các steroid có hai nhóm metyl ở C_{10} và C_{13} và hai nhóm này được đánh số là 18 và 19. Còn một gốc R có vài cacbon đính ở cacbon C_{17} và mạch nhánh này được đánh số từ 20 từ vòng.



5 α -steroid (*trans*-A/B)

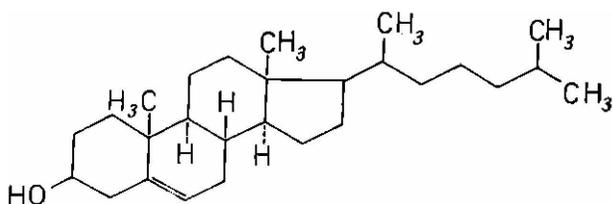


5 β steroid (*cis*-A/B)

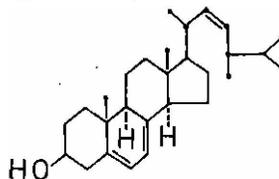
Steroid có chung một bộ khung vòng được chia ra làm nhiều nhóm khác nhau: sterol (hay sterin), axit mật, hormone steroid, chất độc cóc, sapogenin, genin và alkaloid steroid có chứa nitơ.

• Sterol:

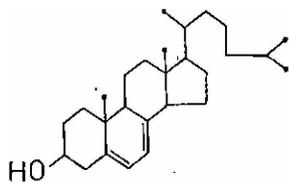
Sterol có năm loại khác nhau về cấu hình; Cholesterol có cấu hình *cis* của A và B, còn bốn chất còn lại có cấu hình *trans*:



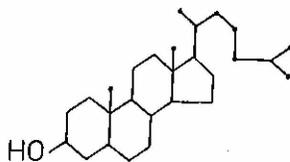
cholesterol (*trans-trans-trans*)



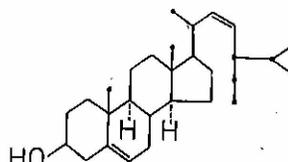
ergosterol (provitamin D_2)



7-dehydrocholesterol (provitamin D_3)



coprosterol (*cis-trans-trans*)

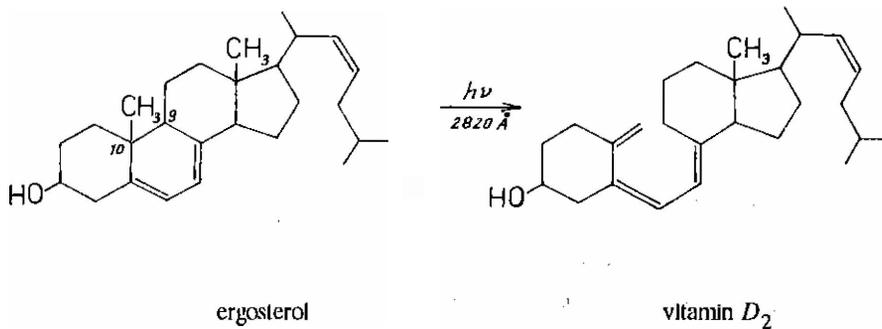


stigmasterol

Cholesterol có tầm quan trọng hơn trong cơ thể, là rượu chưa no chứa một nhóm OH và một nối đôi, dễ bị khử bằng phương pháp thường. Cholesterol cũng được tổng hợp trong cơ thể từ axit axetic theo chu trình isoprenoit (ở phần terpen) qua hợp chất trung gian là squalen.

Một loại sterol có trong đậu nành là stigmasterol, có cấu hình giống cholesterol nhưng khác nhau về cấu trúc mạch nhánh và ergosterol có trong nấm, là tiền vitamin D_2 , còn 7-dehydrocholesterol là tiền vitamin D_3 (provitamin D_3).

Ergosterol được tách ra bằng men và khi chiếu sáng bằng ánh sáng tím sẽ mở vòng sáu cạnh chuyển thành đồng phân là canxiferol là vitamin D_2 :



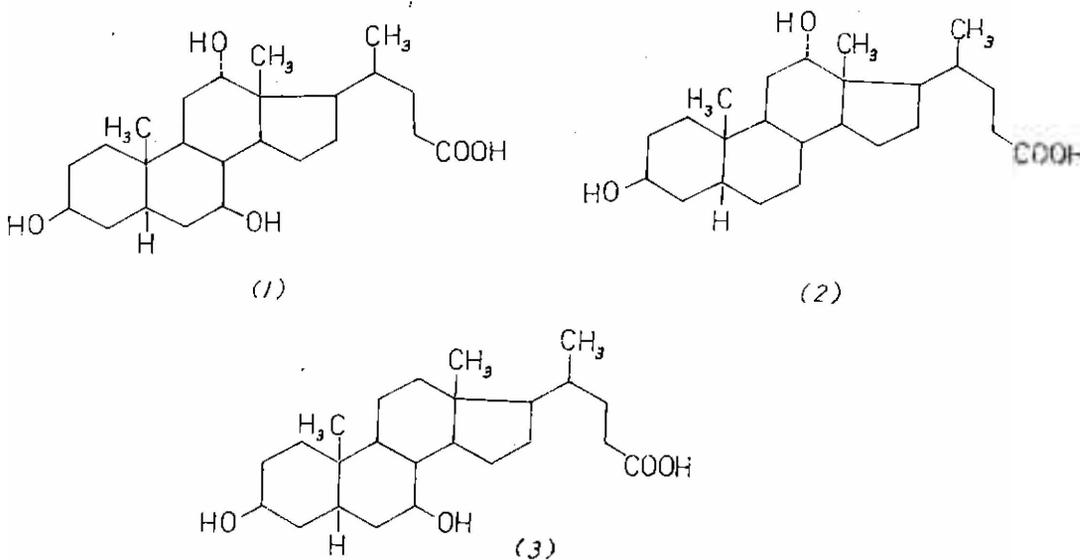
Tương tự như vậy, từ 7-dehydrocholesterol thu được đồng phân cholescanxiferol là vitamin D_3 .

Vitamin D là thành phần thực phẩm cần thiết cho con người, điều hòa sự đồng hóa canxi và sự phát triển của xương và răng.

Vitamin D_2 và D_3 có hoạt tính giống nhau, hoạt động nhất trong nhóm vitamin D . Các nhóm vitamin D khác chỉ khác nhau về mạch nhánh. Trong một ngày đêm, người lớn cần 7-12 mg, trẻ em cần 15-17 mg.

• *Axit mật*

Axit mật có vai trò quan trọng trong tiêu hóa, chủ yếu là nhũ tương hóa mỡ, có trong mật người. Thường có ba dạng chính: axit cholic (1), desoxycholic (2) và lithocholic (3) và axit khác, đều là hợp chất polyhydroxymonocacboxylic có bộ khung cacbon giống nhau, chỉ khác nhau số lượng nhóm OH. Các axit này chuyển hóa cho nhau trong cơ thể mà thực nghiệm cũng đã thực hiện được các chuyển hóa:

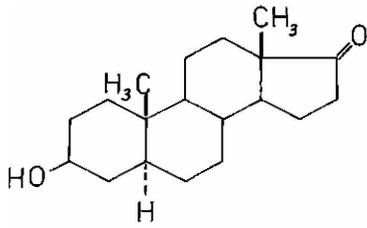


Axit cholic chứa trong gan dưới dạng glyocol axyl hóa bằng axit cholic là axit glycocholic và dạng axit taurincholic. Sự hình thành axit cholic liên quan tới cholesterol.

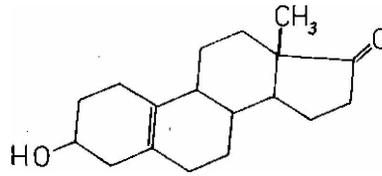
• *Hocmon steroid*

Hocmon sinh dục là những chất có hoạt tính sinh lý cao có trong máu để điều hòa sinh lý liên quan tới sự trao đổi chất. Các hocmon sinh dục đàn ông và đàn bà đều là những rượu, phenol hay xeton với bộ khung xyclopentanophenantren

Thường có những dạng quan trọng dưới đây:



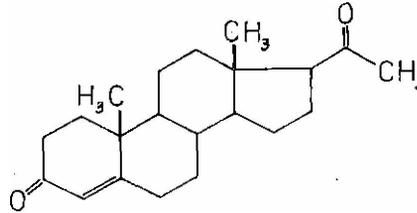
androsteron



estron



testosteron



progesteron

Bộ khung của các hocmon này giống nhau, trong đó vòng B và C, C và D là *trans*. Các hocmon estrogen không có nhóm metyl, có nhóm OH phenol, progesteron có nhóm axetyl. Androsteron có cấu hình *trans* A/B.

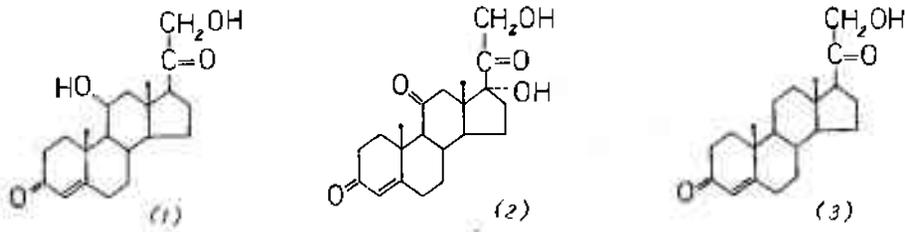
Testosterol là hocmon chính của đàn ông thuộc loại hocmon có trong các tuyến sinh dục đàn ông. Hocmon sinh dục quan trọng của đàn bà là nhóm hợp chất estrogen, trong đó quan trọng nhất là progesteron.

Estradiol (β -estradiol) là hocmon mạnh nhất trong các estrogen tự nhiên có trong loài có vú.

Các estrogen khống chế sự thay đổi xảy ra trong chu kỳ kinh nguyệt.

• *Corticosteroid*

Corticosteroid là hocmon của tuyến thượng thận. Vỏ tuyến thượng thận tổng hợp và tách ra trong mạch máu một dãy 40 hocmon steroid riêng biệt, trong đó, có thể nêu ra vài chất đại diện: corticosteron (1), cortison (2), desoxycorticosteron:

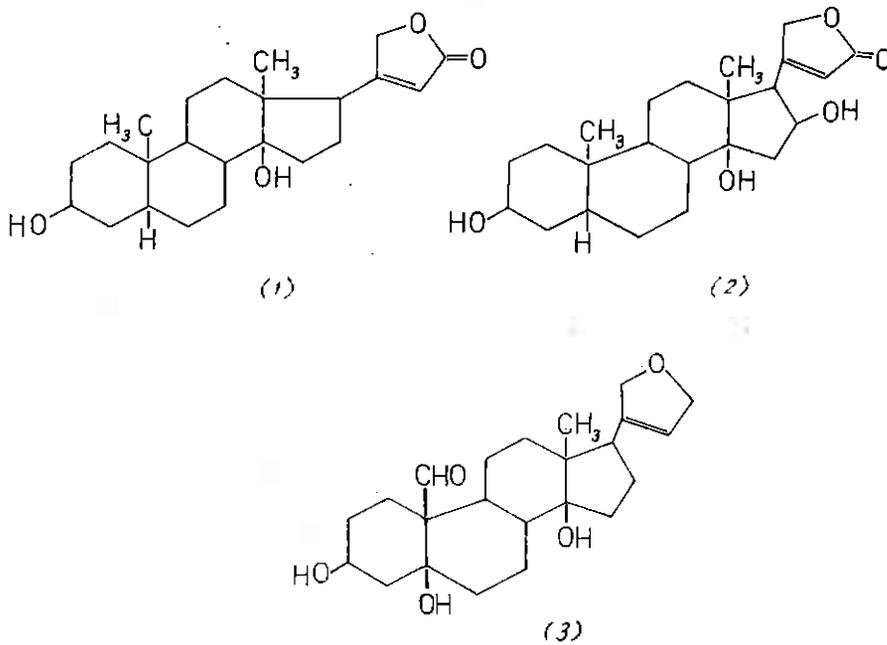


Cortison có chức năng quan trọng trong quá trình trao đổi glucit, trong tổng hợp glycogen và chuyển hóa protit, tham gia vào quá trình loại nước ra khỏi cơ thể. Desoxycorticosteron có vai trò duy trì cân bằng muối trong cơ thể, chủ yếu là tỷ lệ K^+/Na^+ . Trong thực tế y học, cortison được dùng làm thuốc chữa bệnh thấp khớp và viêm khớp.

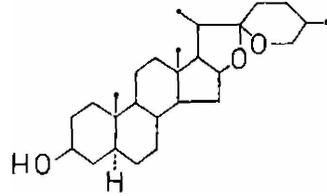
• *Genin và saponin*

Genin tồn tại dưới dạng glucozit của ancol steroid mà khi thủy phân cho genin, trong đó chủ yếu là ba chất sau: digitoxigenin (1), gitoxygenin (2) và strophantidin (3). Các steroid này là chất kịch độc, song trong y học được dùng làm chất kích thích hoạt động của tim.

Khác với các steroid trên, các genin là những hợp chất *cis* giữa vòng C và D. Vòng A và B cũng có cấu hình của *cis*-dekalin và chỉ có vòng B và C là *trans*:



Trong thực vật có phổ biến loại steroid là saponin. Đây là những glucozit độc có tính hoạt động bề mặt cao, sủi bọt trong dung dịch nước, tương tự như xà phòng. Các aglycogen của saponin gọi là sapogenin thuộc loại steroid. Chẳng hạn như tigogenin:



CHƯƠNG 4

ANKEN

Anken là hidrocarbon không no chứa nối đôi $C = C$.

Anken còn được gọi là olefin từ quan niệm là chất sinh dầu do anken cộng hợp với halogen tạo thành chất dạng dầu.

Anken đơn giản nhất chứa một nối đôi có công thức tổng quát là C_nH_{2n} hay $(CH_2)_n$, gọi là monoanken hay monoolefin, đặc trưng cho loại hợp chất anken. Công thức phân tử này trùng với công thức của xycloankan.

Công thức chung của anken, nếu xuất phát từ công thức chung của ankan và phụ thuộc vào số nối đôi trong phân tử, có thể viết là $C_nH_{2n+2-2x}$ với x là số nối đôi có trong phân tử.

Anken có hai nối đôi gọi là ankadien hay dien, ba nối đôi gọi là trien,... và nhiều nối đôi gọi là polyen, trong đó quan trọng là loại dien có hệ liên hợp.

4.1. DANH PHÁP

Các anken đều có tên riêng: etylen, propylen, butylen, isobutylen. Các anken đơn giản có thể xem như là dẫn xuất thế của etylen.

Danh pháp chung cho anken là danh pháp IUPAC.

Theo IUPAC, anken có những nguyên tắc chung của ankan, nhưng có những nguyên tắc khác như sau:

– Tên của anken là tên của ankan có cùng số cacbon, nhưng đổi đuôi *an* thành *en*:
ankan → anken

Tất cả các anken đều có tiếp vĩ ngữ là *en*

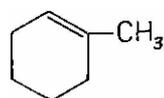
– Chọn mạch dài nhất là mạch có chứa nối đôi

– Đánh số mạch chính sao cho vị trí của nối đôi là nhỏ nhất và lấy con số của cacbon đứng đầu nối đôi. Các con số trong danh pháp cũng là nhỏ nhất và đặt trước tên anken:

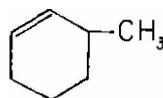
	Tên thông thường		IUPAC
$CH_2 = CH_2$	etylen		eten (ít dùng)
$CH_3 - CH = CH_2$	propylen	metyletylen	propen
$CH_3CH_2CH = CH_2$	butylen	etyletylen	1-buten

$\text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3$	sym-butylen	syndimetyletylen	2-buten
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$	isobutylen	asym--dimetyletylen	3-metylpropen
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$		etylmetyletylen	2-penten
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCl}(\text{CH}_3)_2$			4-clo-4-metyl- 2-penten
$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$	allen		propadien
$\text{CH}_2 = \text{CHCl} = \text{CH}_2$			2-clo-1,3-butadien

Trong các xycloanken, nguyên tử cacbon nối đôi có chỉ số nhỏ nhất:



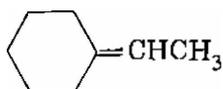
1-metylcyclohexen



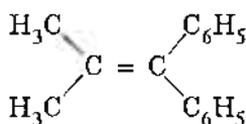
3-metylcyclohexen

Khi loại hidro ở nối đôi thu được gốc là ankenyl. Thường gặp những gốc sau:

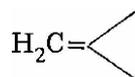
$\text{CH}_2 = \text{CH}-$ (etenyl) vinyl	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ clorua vinyl	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-$ (propen-2-yl) allyl	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Br}$ bromua allyl
$\text{CH}_2 = \text{C}-$ CH_3 isopropenyl (1-metyletenyl)	$(\text{CH}_3)_2\text{C} =$ isopropyliden	$\text{CH}_3-\text{CH} =$ etyliden	$\text{CH}_2 =$ metylen



etylidenxyclohexan

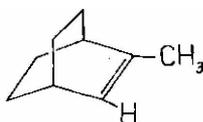


isopropylidendiphenylmetan

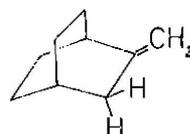
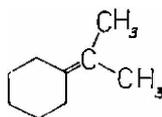


metylenxyclopropan

Trong các vòng chứa liên kết đôi, nếu cả hai C_{sp^2} nằm trong hệ vòng thì liên kết đôi đó gọi là liên kết đôi *endocyclic*, còn nếu chỉ có một C_{sp^2} trong hệ vòng thì gọi là liên kết đôi *exocyclic*:



liên kết đôi *endocyclic*



liên kết đôi *exocyclic*

Những diên có thể có ba trạng thái phân bố liên kết đôi:

$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$ liên kết đôi cách hay riêng rẽ, có tính chất như $\text{C}=\text{C}$, nói chung $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{C}=\text{C}$ khi $n > 1$.

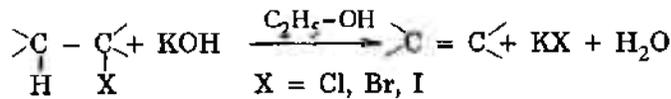
$\text{C}=\text{C}=\text{C}$ liên kết đôi liền, thuộc loại allen hay 1,2-diên

$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ liên kết đôi liền hợp, thuộc loại 1,3-butadien hay 1,3-diên

4.2. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP

Nguồn anken chủ yếu trong công nghiệp là các sản phẩm cracking dầu mỏ. Trong phòng thí nghiệm thường dùng các phương pháp sau:

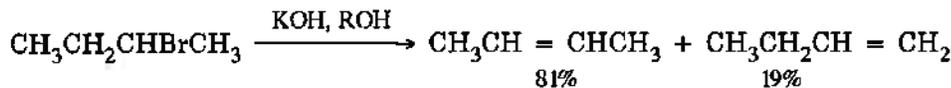
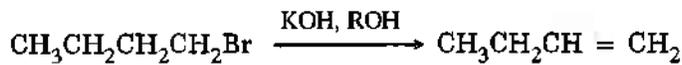
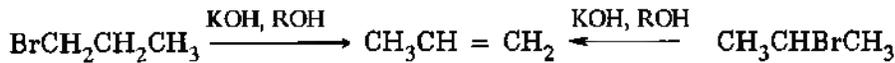
1- Loại halogenua hidro HX từ dẫn xuất halogen RX:



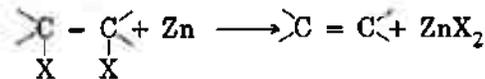
Phản ứng xảy ra theo cơ chế tách E_1 hoặc E_2 (chương 8). Anken tạo thành có cấu hình *trans* và tuân theo quy tắc Zaitsev.

Dẫn xuất RX: bậc 3 > bậc 2 > bậc 1

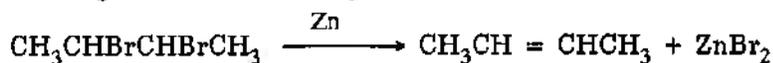
X = I > Br > Cl



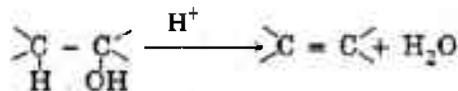
2- Loại X_2 từ dẫn xuất 1,2-dihalogen hay vic-dihalogen:



Phản ứng là tách 1, 2, chẳng hạn:

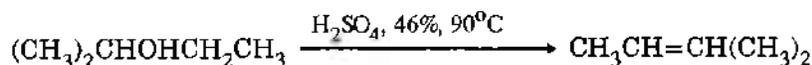
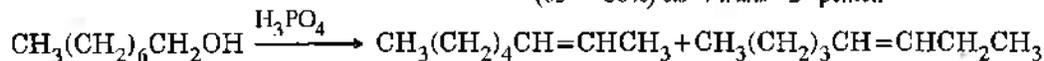
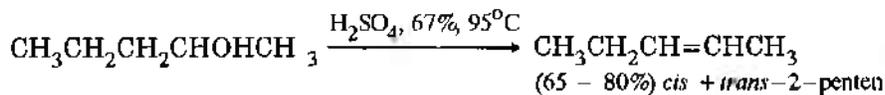
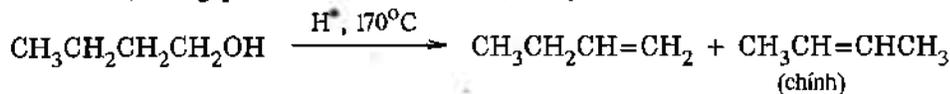


3- Loại nước từ ancol:

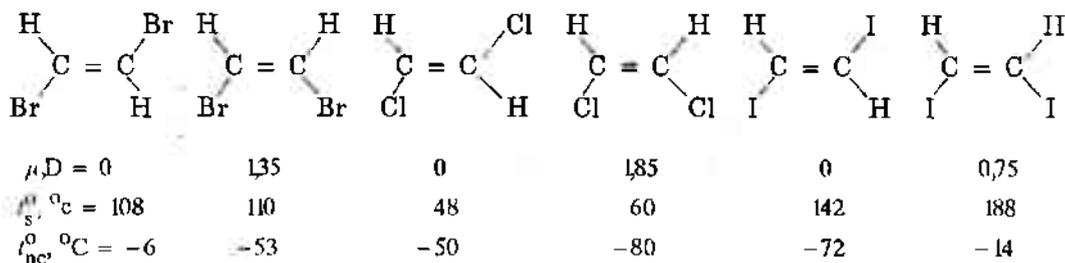
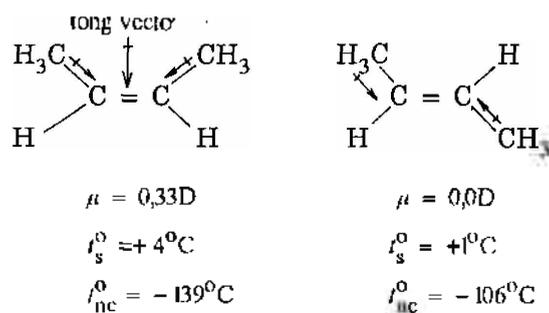


Phản ứng này cũng theo cơ chế tách E_1 hoặc E_2 (chương 9), cần có xúc tác axit đặc, tuân theo quy tắc Zaitsev.

Ancol bậc 3 dễ loại nước hơn bậc 2 và khó nhất là bậc nhất. Phản ứng xúc tác axit mạnh nên có sự đồng phân hóa nối đôi và sự chuyển vị của cacbocation rất lớn:



84%



Bảng 4.1. Tính chất vật lý của anken

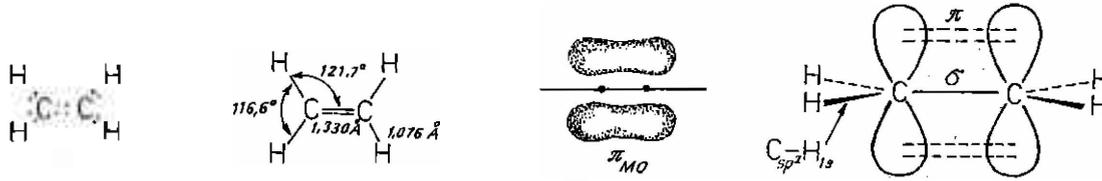
Anken	i_{nc}^0	i_s^0	α_4^{20}
Etylen	-159	-102	
Propylen	-185	-48	
1-Buten		-6,5	
1-Penten		30	0,643
1-Hexen	-138	63,5	675
1-Hepten	-119	93	698
1-Octen	-104	122,5	716
1-Nonen		146	731
1-Đecen	-87	171	743
cis-2-Buten	-139	4	
trans-2-Buten	-106	1	
Isobutylen	-141	-7	
cis-2-Penten	-151	37	0,655
trans-2-Penten	-140	36	647
3-Metyl-1-buten	-135	25	648
2-Metyl-2-buten	-123	39	660
2,3-Đimetyl-2-buten	-74	73	705

Bằng cách so sánh momen lưỡng cực, có thể phân biệt được đồng phân *cis-trans*.

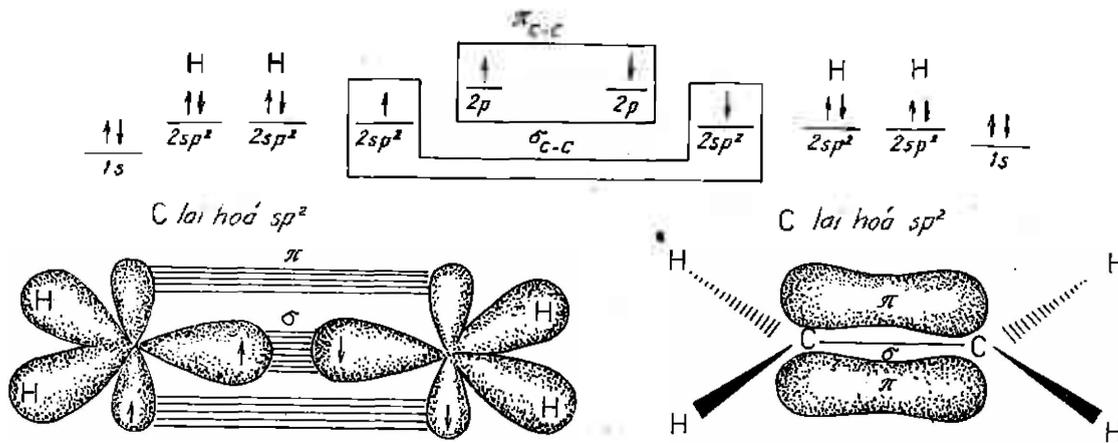
4.4. CẤU TRÚC CỦA ANKEN

- Anken đặc trưng bằng liên kết đôi hay thực chất là liên kết π trong phân tử.
- Liên kết π được coi là nhóm chức của anken.

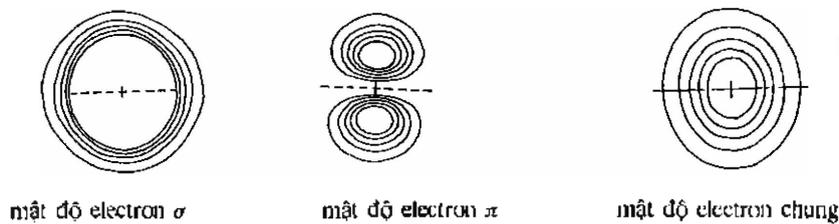
Sự tạo thành liên kết đôi giữa hai carbon lai hóa sp^2 , bao gồm liên kết σ do sự xen phủ của hai orbital lai hóa sp^2 và liên kết π do sự xen phủ của hai orbital p của C_{sp^2} .



Chàng hạn sự tạo thành phân tử etylen:

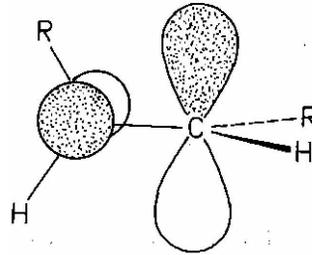


Tính chất quan trọng của liên kết đôi là giá trị mật độ electron ở liên kết đôi. Mật độ electron của liên kết σ phân bố trên hình cầu, mật độ electron π phân bố trên hai hình cầu đều mà ở trung tâm của liên kết carbon có mật độ nhỏ hơn liên kết σ . Do sự đẩy của electron σ nên mật độ electron chung của liên kết đôi nằm trên hình bầu dục hơn là hình cầu. Sự phân bố mật độ electron chung có bản chất hình bầu dục hơn, không có bề ngoài như cách biểu diễn đơn giản ở trên:



Do sự phân bố electron chung ở liên kết đôi đó nên làm giảm khả năng quay xung quanh liên kết đôi. Khi quay xung quanh liên kết đôi, sự phá vỡ liên kết π cần một năng lượng khoảng 70 kcal/mol, nghĩa là có sự cản trở quay xung quanh liên kết cacbon-cacbon. Do đó, có thể tách được hai đồng phân hình học *cis-trans*. Sự chuyển hóa giữa hai đồng phân đi qua trạng thái bán xoắn, trong đó mỗi electron ở trên orbital p của mình (xem hình bên).

Sự quay này phụ thuộc vào hàng rào quay của mỗi chất, nghĩa là phụ thuộc vào độ bền tương đối của hai đồng phân. Chẳng hạn, didoterietylen có hàng rào quay giữa hai đồng phân là 65 kcal/mol nên ở nhiệt độ thường không có khả năng chuyển hóa cho nhau. Mỗi đồng phân đều bền ở nhiệt

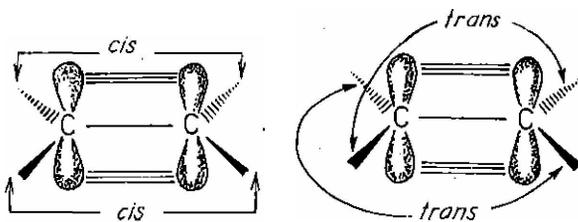


trạng thái bán xoắn

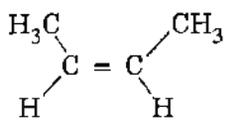
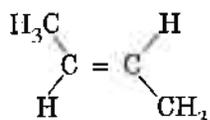
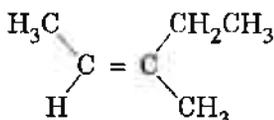
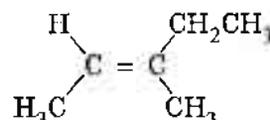
độ thường. Hai đồng phân này là đồng phân cấu hình và là hai đồng phân *dia* của nhau, gọi là đồng phân hình học. Hai đồng phân này có cùng nhóm chức như nhau nên tính chất hóa học giống nhau, chỉ khác nhau về tốc độ phản ứng và tính chất lập thể, cũng như khác nhau về tính chất vật lý như n_D^{20} , n_D^{25} , tỷ khối, chỉ số khúc xạ, tính tan,...

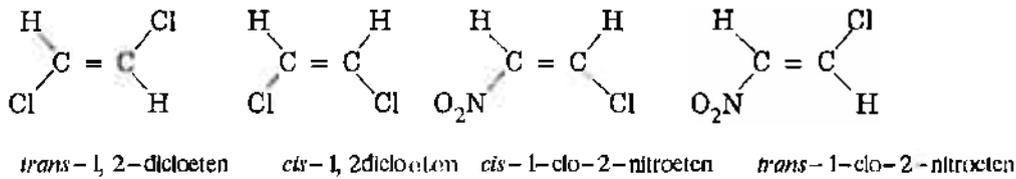
Đồng phân hình học xuất hiện khi cacbon chứa liên kết đôi C_{sp^2} liên kết với hai nhóm thế khác nhau, do đó, có sự phân bố khác nhau của nhóm thế đối với mặt phẳng π của phân tử.

Trong trường hợp đơn giản, nếu hai nhóm thế giống nhau hay gần giống nhau phân bố về cùng một phía của mặt phẳng π gọi là đồng phân *cis*, nếu khác phía gọi là đồng phân *trans*.

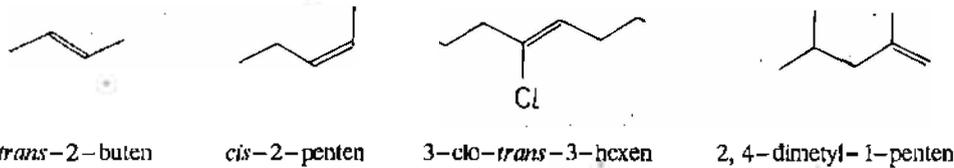


Danh pháp *cis-trans* được đặt trước tên anken, chẳng hạn:

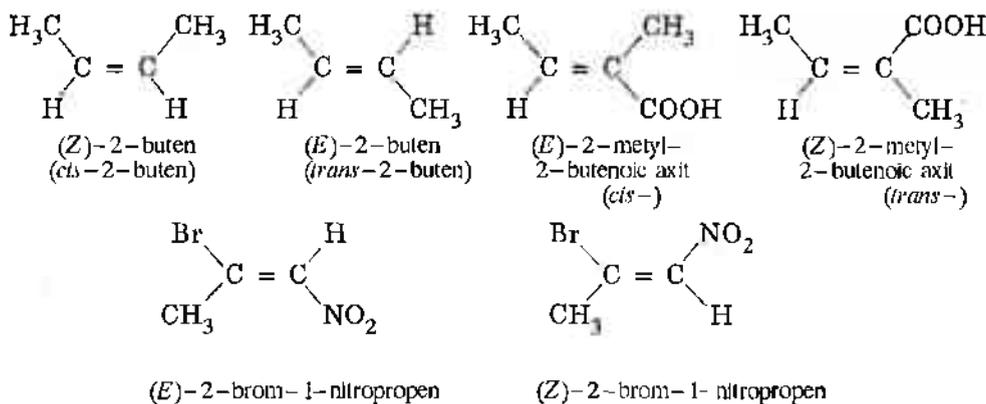
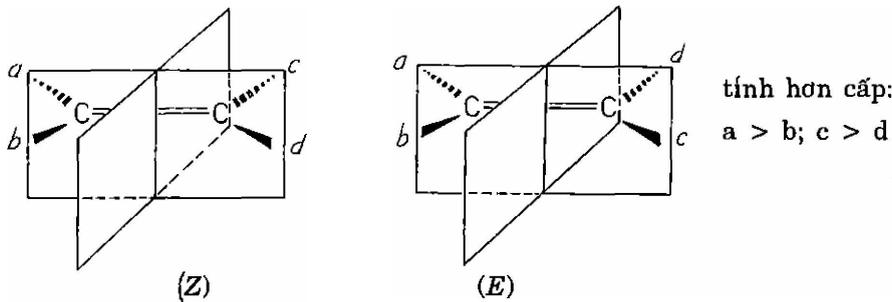
*cis*-2-buten*trans*-2-buten*cis*-3-metyl-2-penten*trans*-3-metyl-2-penten



Để biểu diễn anken, người ta cũng chỉ biểu diễn mạch C-C như ở ankan:



Đối với trường hợp anken có bốn lần thế, không áp dụng được danh pháp *cis-trans*, người ta dựa vào danh pháp *E-Z* có tính chất chung hơn. Sự phân bố các nhóm thế dựa vào tính hơn cấp của nhóm thế theo hệ Cahn – Ingold – Prelog: tính hơn cấp của nhóm thế được xác định theo số thứ tự của nguyên tố đính với C_{sp^2} . Theo danh pháp *E-Z*, nếu phân tử có hai nhóm thế có tính hơn cấp ở hai carbon ở cùng phía với mặt phẳng π gọi là đồng phân *Z* (zusammen – cùng) còn khác phía là đồng phân *E* (entgegen – ngược)

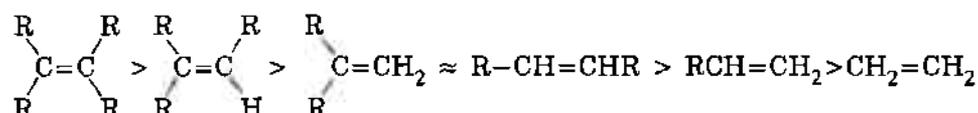


Danh pháp *E-Z* có tính tổng quát hơn, cũng có trường hợp trùng với danh pháp *cis-trans*, có khi không và cũng có trường hợp không dùng được danh pháp *cis-trans* mà chỉ dùng *E-Z*.

4.5. TÍNH BỀN TƯƠNG ĐỐI CỦA ANKEN

Phân tử etylen có mật độ electron lớn tập trung ở nối đôi. Phân tử càng bền nếu mật độ electron đó được giải tỏa bởi các nhóm thế làm giảm nội năng của phân tử anken.

Tính bền của anken phụ thuộc vào mức độ ankyl hóa ở nối đôi theo thứ tự:



Tính bền hay nhiệt tạo thành của anken khác nhau được giải thích bằng tương tác của hiệu ứng *I* của nhóm thế đối với trung tâm liên kết đôi hay hiệu ứng siêu liên hợp *H* của obitan π với các obitan $\sigma_{\text{C-H}}$. Hiệu ứng *I* càng lớn, tương tác siêu liên hợp với càng nhiều liên kết C-H, nội năng phân tử càng giảm và phân tử anken càng bền.

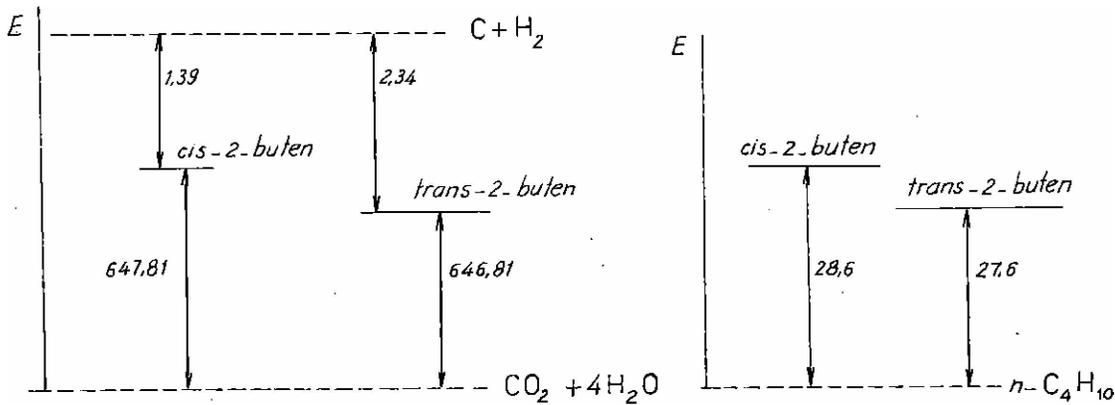
Etylen kém bền hơn etylen một lần thế và etylen một lần thế kém bền hơn etylen hai lần thế khoảng 2-3 kcal/mol. Trong anken có 5C thì 2-metyl-2-buten là bền nhất, trong anken có 6C thì 2, 2, 3, 3-tetrametyl-2-buten bền nhất.

Tính bền tương đối của anken được đánh giá bằng nhiệt đốt cháy hay nhiệt hidro hóa anken. Nhiệt đốt cháy càng thấp, nhiệt hidro hóa càng thấp, anken càng bền. Phương pháp nhiệt hidro hóa ưu việt hơn phương pháp nhiệt đốt cháy,

Bảng 4.2. Nhiệt hidro hóa của một số anken

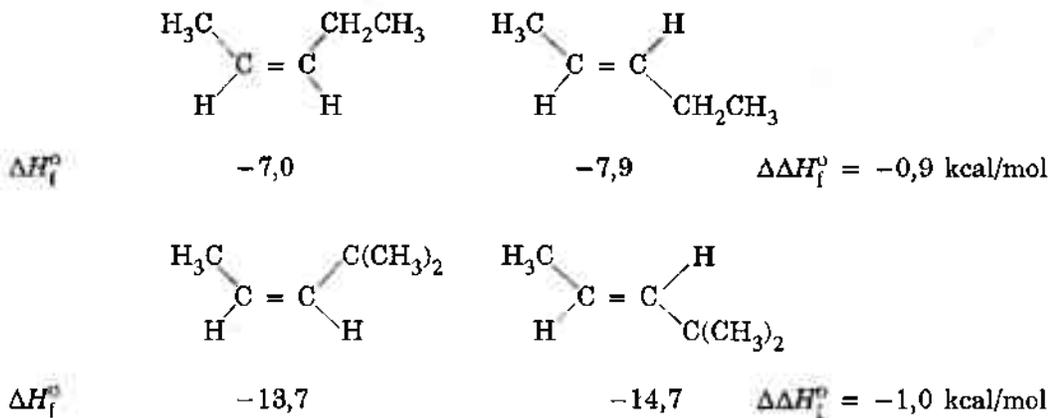
Anken	$-\Delta H$, kcal/mol	Anken	$-\Delta H$, kcal/mol
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	32,8	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	26,9
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	30,1	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	26,6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	30,3	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ <i>cis</i> :	28,6
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ <i>cis</i> :	28,6	<i>trans</i> :	27,6
<i>trans</i> :	27,6	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	28,4
	26,9		28,6

Từ kết quả trên, có thể rút ra rằng, mức độ thế ở nối đôi càng lớn thì nhiệt tách ra càng nhỏ và nhiệt tách ra của đồng phân *trans*-1, 2, thế nhỏ hơn đồng phân *cis*. Khi so sánh nhiệt hidro hóa, nhiệt tạo thành cũng như nhiệt đốt cháy cho thấy, đồng phân *cis* kém bền hơn đồng phân *trans* khoảng 1 kcal/mol.

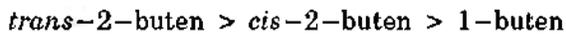


Hình 4.1. Nhiệt đốt cháy, nhiệt tạo thành và nhiệt hidro hóa của *cis*- và *trans*-buten.

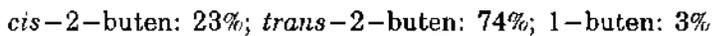
Cũng như nhiệt tạo thành ΔH_f° của một số đồng phân *cis-trans* khác:



Như vậy, đối với buten, tính bền của các đồng phân:

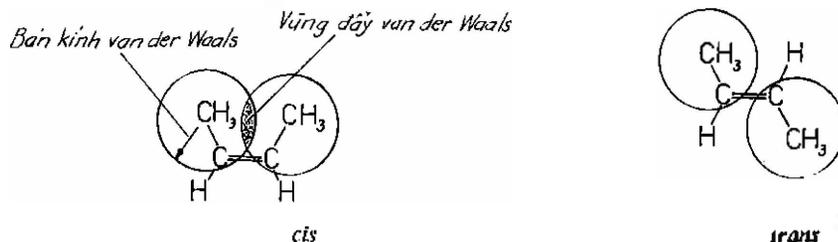


phản ánh trong cân bằng với thành phần:

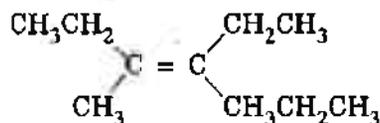


Đồng phân *cis* có năng lượng cao hơn *trans* được giải thích bằng tương tác đẩy giữa các nhóm ankyt ở vị trí *cis* ở gần nhau hơn so với vị trí *trans*. Trong đồng phân *cis*, khoảng cách giữa hai nhóm metyl là 3 Å mà bán kính van der Waals của hai nhóm metyl là 4 Å, nên có sự đẩy giữa hai nhóm thế gọi là sự khó khăn lập thể.

Trên mô hình cho phép thấy có sự xen phủ ở mức nào đó của hai nhóm metyl trong đồng phân *cis*:



Thể tích nhóm thế càng lớn, tương tác đẩy càng lớn. Do đó, hợp chất sau ưu tiên ở dạng *E* hơn là dạng *Z*:



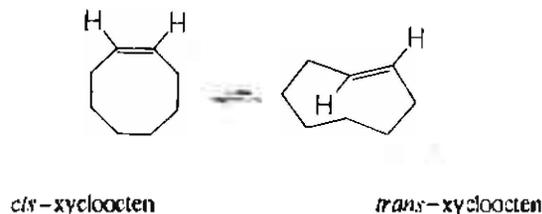
(*E*)-3-metyl-4-etyl-3-hepten

Giữa hai đồng phân *cis-trans* tồn tại dạng cân bằng có tương quan với ΔG^\ddagger theo phương trình động học: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, nếu năng lượng khác nhau khoảng 1,4 kcal/mol ở nhiệt độ phòng thì hằng số cân bằng là 10. Sự cân bằng nồng độ của các đồng phân $A \rightleftharpoons B$ là một hàm số của ΔG° .

Bảng 4.3. Cân bằng nồng độ phụ thuộc ΔG° ở 25°C của $A \rightleftharpoons B$

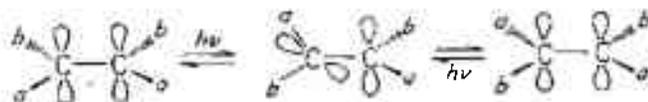
ΔG° , kcal/mol	% A	% B	ΔG° , kcal/mol	% A	% B
-5	0,02	99,98	+0,5	69,9	30,1
-2	3,3	96,7	+1	84,4	13,6
-1	15,6	84,4	+2	96,7	3,3
-0,5	30,1	69,9	+5	99,98	0,02
0	50	50			

Nói chung, đồng phân *trans* bền hơn *cis*, song tính bền của loại đồng phân hình học còn phụ thuộc vào cấu dạng phân tử, nên cũng có trường hợp đồng phân *cis* bền hơn *trans*, chẳng hạn trường hợp sau:



là anken kém bền nhưng vẫn tồn tại ở hai dạng đồng phân, trong đó, dạng *cis* bền hơn dạng *trans* đến 10 kcal/mol.

Sự đồng phân hóa anken xảy ra qua trạng thái kích thích, trong đó, hai nguyên tử cacbon sp^2 quay một góc 90° đối với nhau so với trạng thái cơ bản. Trạng thái này gọi là trạng thái p hay trạng thái vuông góc:



Phản ứng quang hóa là phản ứng cổ điển để chuyển hóa đồng phân *cis-trans*

Thường đồng phân *trans* bền hơn *cis* về nhiệt động học. Khi chiếu sáng, cân bằng được thiết lập với lượng đồng phân *cis* lớn hơn *trans* trong trạng thái cân bằng cơ bản. Thành phần của trạng thái dừng phụ thuộc vào quang phổ hấp thụ của olefin. Đồng phân *trans* có cực đại sóng dài hơn và hệ số hấp thụ cao hơn, nên hấp thụ phần lớn ánh sáng. Sự chuyển hóa *trans* thành *cis* xảy ra nhanh hơn là quá trình ngược lại. Ở trạng thái dừng, lượng [*cis*] > [*trans*].

Cơ chế đồng phân hóa cấu hình có thể xảy ra qua trạng thái singlet hay triplet.

Khi chiếu sáng trực tiếp, sự đồng phân hóa xảy ra qua trạng thái singlet trung gian để có thể chuyển thành *cis* hay *trans*. Năng lượng của trạng thái quay này không lớn. Có trường hợp, trạng thái triplet không hình thành, song tính toán của cơ học lượng tử cho thấy trạng thái kích thích triplet cũng có cấu dạng vuông góc.

Khi dùng hệ cảm quang, thành phần trạng thái dừng phụ thuộc vào năng lượng triplet của chất cảm quang. Nếu năng lượng đó cao hơn 60 kcal/mol thì [*cis*] / [*trans*] lớn hơn đơn vị một ít, nếu bằng 52-58 kcal/mol thì [*cis*] / [*trans*] lớn hơn nhiều.

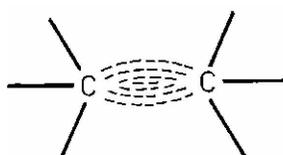
Tỷ lệ *cis-trans* cao là do năng lượng cần để kích thích *trans* nhỏ hơn *cis*, nghĩa là chất cảm quang kích thích chọn lọc *trans* hơn. Tốc độ chuyển hóa *trans* \rightarrow *cis* tăng, trạng thái dừng giàu *cis* hơn.

4.6. TÍNH CHẤT HÓA HỌC CỦA ANKEN

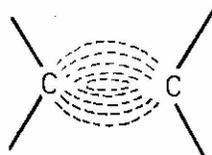
Trong cấu trúc của anken, liên kết đôi có mật độ electron lớn nên làm dễ dàng cho sự tấn công của các tiểu phân thiếu electron - tác nhân electrophin, như cation, gốc tự do, cacben...

Mặt khác, liên kết đôi có vùng mật độ electron cao khuếch tán xa hạt nhân hơn, so với liên kết σ , nên làm dễ dàng cho sự tiếp cận của tác nhân.

Trong thực tế, tác nhân có tính chất cho electron - tác nhân nucleophin, rất khó tấn công vào liên kết đôi, trừ khi phân tử anken có nhóm thế hút electron lớn.



Liên kết σ



Liên kết π

Sự tấn công của các tiểu phân này cũng vào vị trí yếu nhất là liên kết π của liên kết đôi. Năng lượng của liên kết đôi là 145 kcal/mol, trong đó, năng lượng liên kết π là 65 kcal/mol, đặc trưng cho năng lượng quay hay năng lượng phân cắt liên kết π .

Phản ứng phân cắt liên kết π để hình thành hai liên kết đơn σ , nên phản ứng này phát nhiệt mạnh hay với ΔH^0 âm lớn. Đặc trưng của loại phản ứng này là phản ứng cộng để trở thành hợp chất no.

Sự tấn công vào liên kết đôi có thể gây ra sự phân cắt cả liên kết π và σ phân cắt phân tử thành phân tử có mạch phân tử nhỏ hơn, đặc trưng bằng phản ứng oxi hóa.

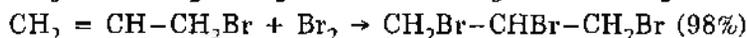
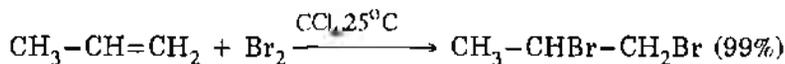
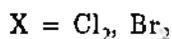
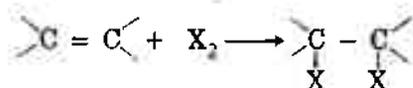
Các liên kết C-H trong anken C_{sp^3} -H có khả năng thế tương tự như trong ankan, còn liên kết C_{sp^2} -H cũng đặc trưng bằng phản ứng thế trong những điều kiện riêng.

4.6.1. Phản ứng cộng electrophin A_E

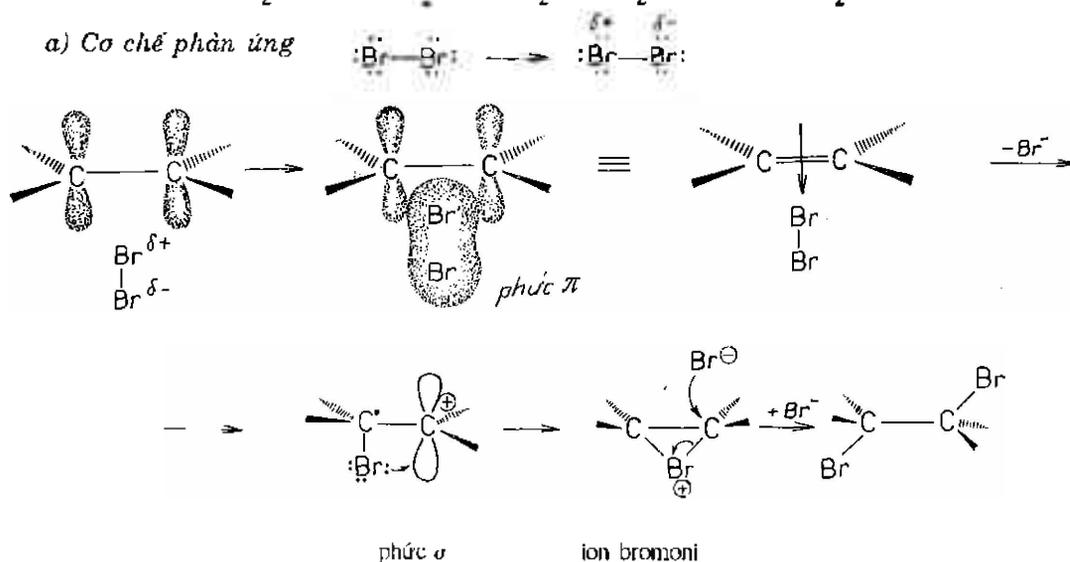
Phản ứng có sự phân cắt liên kết π để kết hợp với tác nhân tạo thành hợp chất no bao gồm cả hai thành phần gọi là phản ứng cộng. Sự phân cắt liên kết π xảy ra theo hướng dị ly, trong đó, anken là chất giàu electron đóng vai trò của một nucleophin hay một bazơ, còn tác nhân thiếu electron đóng vai trò như một tác nhân electrophin hay một axit. Phản ứng có sự tấn công của tác nhân electrophin ở giai đoạn quyết định tốc độ gọi là phản ứng cộng electrophin A_E .

1- Phản ứng cộng halogen

Phản ứng cộng halogen theo cơ chế A_E xảy ra trong dung môi, thường ở nhiệt độ thấp, cho sản phẩm cộng 1, 2-dihalogen:

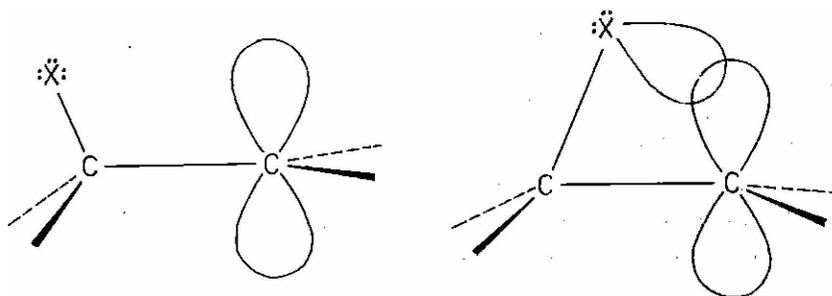


a) Cơ chế phản ứng



Phản ứng xảy ra qua đơn giai đoạn:

– Phân tử Br_2 được phân cực hóa do ảnh hưởng của anken giàu electron (hoặc cũng có thể là Br^+), tấn công vào liên kết $\text{C}=\text{C}$ tạo thành phức π , rồi chuyển thành ion cacboni, còn gọi là phức σ . Trong hai giai đoạn này, quá trình tạo thành phức π xảy ra nhanh, còn quá trình tạo thành ion cacboni (phức σ) xảy ra chậm nên quyết định tốc độ của phản ứng. Tốc độ ở giai đoạn này phụ thuộc vào nồng độ anken và Br_2 . Cacbocation hay phức σ có thể chuyển thành ion vòng bromoni do tương tác của orbital p trống của C_1 với cặp electron không phân chia (cặp electron n) của Br. Cation vòng này gọi là cation bromoni (hay nói chung là cation halogenoni), tương tự như cation oni có điện tích dương ở Br.



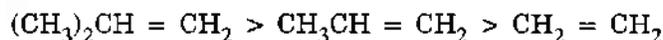
Hình 4.2. Sự hình thành cacbocation và cation oni.

Sau đó là quá trình tấn công của nucleophin Br^- vào cation bromoni theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}2$. Hai giai đoạn sau là giai đoạn nhanh.

b) Những nhân tố ảnh hưởng tới phản ứng A_{E}

- Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào cấu trúc anken, nghĩa là vào mức độ anky hóa của anken. Mức độ anky hóa càng lớn, mật độ electron ở liên kết đôi càng lớn, sự tấn công của tác nhân electrophin càng dễ, ion cacboni hay phức σ càng được ổn định, nên phản ứng đòi hỏi năng lượng hoạt hóa nhỏ hơn.

Khả năng phản ứng của anken thay đổi theo thứ tự:

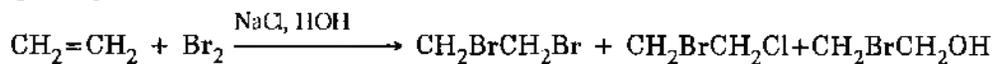


- Trong các halogen, thường dùng clo và brom. Cả hai đều dễ dàng phản ứng với anken. Flo phản ứng mạnh và không dùng trong phản ứng cộng này, còn iot rất kém hoạt động.

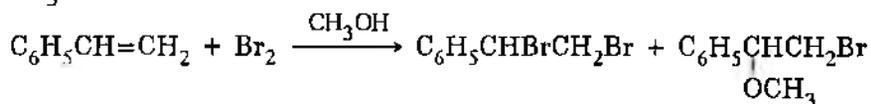
- Nếu tiến hành trong dung môi trơ, cacbocation hay cation oni chỉ có thể kết hợp với anion halogen để cho sản phẩm dihalogen. Thực tế, phản ứng của cacbocation với nucleophin xảy ra nhanh, là phản ứng axit-bazơ, nên cacbocation có thể phản ứng với tất cả các anion hay nucleophin có trong hỗn hợp phản ứng. Kết quả của sự hình thành sản phẩm này chứng minh cho sự tồn tại của cacbocation trung gian.

Tỷ lệ sản phẩm ở giai đoạn này phụ thuộc vào nồng độ của nucleophin cũng như tính bazơ của các nucleophin.

Chẳng hạn, tiến hành phản ứng brom hóa anken trong dung dịch nước có mặt NaCl sẽ cho những sản phẩm sau:



hoặc trong CH_3OH :



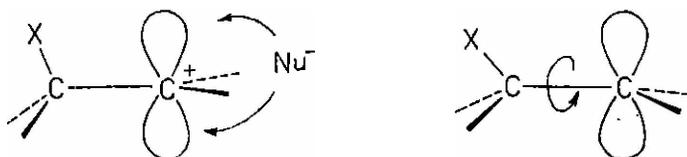
Giai đoạn hình thành cacbocation hay ion oni xảy ra ở một trong hai cacbon nối đôi theo hướng hình thành cacbocation bền vững hơn.

c) Hóa học lập thể của phản ứng A_E

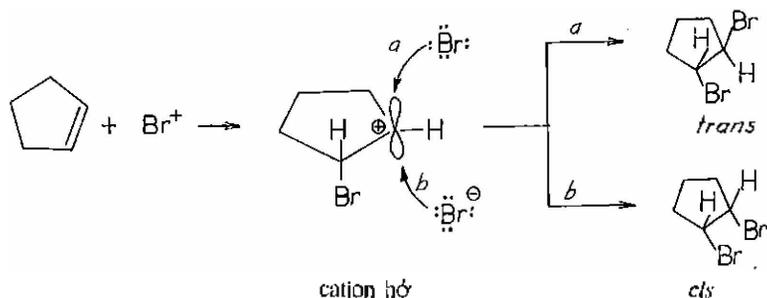
Hóa học lập thể của phản ứng phụ thuộc vào sự hình thành cacbocation tự do hay cation oni.

- Trong trường hợp hình thành cacbocation tự do, có các trường hợp khác nhau. Nếu nucleophin tấn công về hai phía của obitan trống của cacbocation với xác suất như nhau sẽ thu được sản phẩm raxemic hóa hoặc sản phẩm *cis* và *trans* thu được như nhau. Nếu sự tấn công này khác nhau do ảnh hưởng của hiệu ứng không gian của nhóm thế thì sẽ có một sản phẩm ưu tiên hơn, thường là sản phẩm *trans* ưu tiên.

Mặt khác, cacbocation tự do có khả năng quay xung quanh liên kết σ nên cũng không có sự khác nhau về sản phẩm, nghĩa là không có đặc thù lập thể:

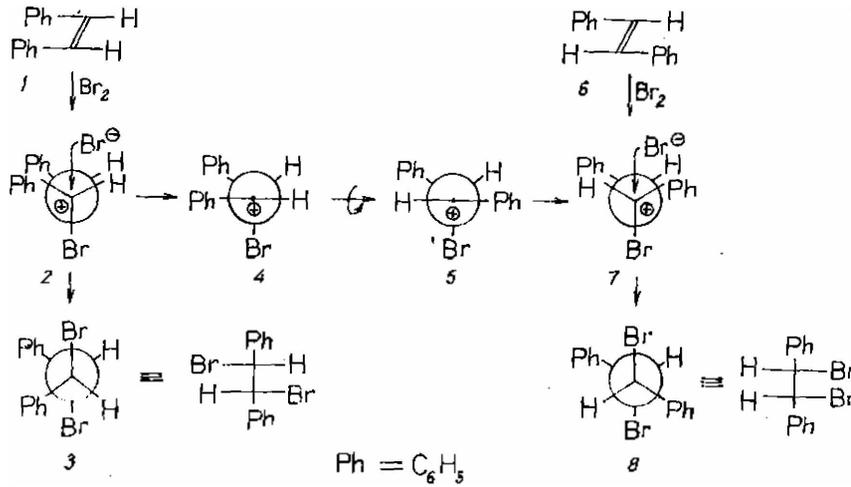


Chẳng hạn, phản ứng của cation:



Sự tấn công theo hướng *a* ưu tiên hơn hướng *b* do ít khó khăn không gian hơn. Do đó, sản phẩm *trans* ưu tiên hơn sản phẩm *cis*.

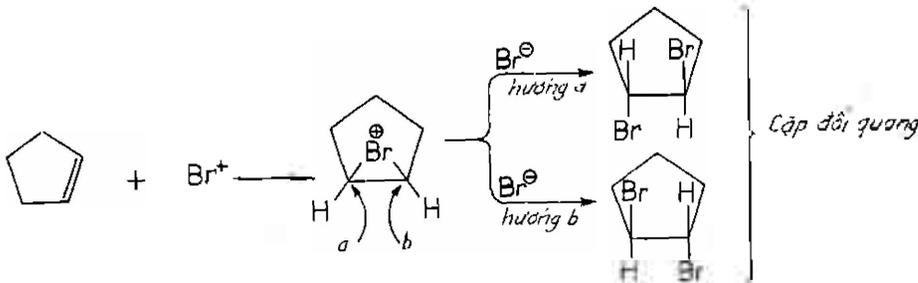
Sự hình thành cacbocation tự do thể hiện ở phản ứng cộng vào *cis-trans* không có sự khác nhau về sản phẩm.



(*S,S*)-threo hay (*R,R*)

meso(*R,S*)-erythro hay (*S,R*)-

Sơ đồ trên cho thấy, phản ứng cộng xảy ra theo hướng cộng *anti* hay *trans*, nếu trong dung môi ít phân cực như trong benzen hay CCl_4 , cacbocation tạo thành được ổn định thì đồng phân *cis* cho sản phẩm *threo*, còn đồng phân *trans* cho sản phẩm *erythro* hay *meso*. Trong dung môi phân cực mạnh có độ thẩm điện môi lớn ($\epsilon > 35$), cacbocation kém bền vững (**4**) do hiệu ứng không gian sẽ quay chuyển thành cacbocation (**5**) bền vững hơn, do đó, đồng phân *cis* sẽ cho sản phẩm *meso* như đồng phân *trans*.



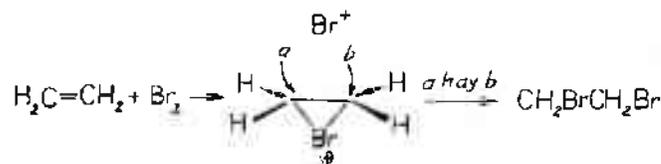
Sự hình thành cacbocation tự do từ đồng phân *cis* và *trans* đều cho cùng một sản phẩm.

Nếu sản phẩm trung gian là cation oni (2 hay 7), phản ứng có tính đặc thù lập thể, đồng phân *cis* cho sản phẩm *threo*, còn đồng phân *trans* cho sản phẩm *meso*.

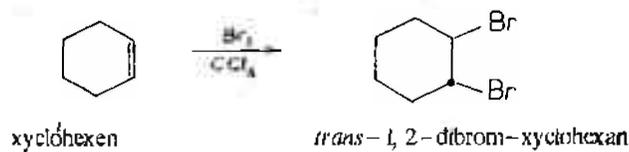
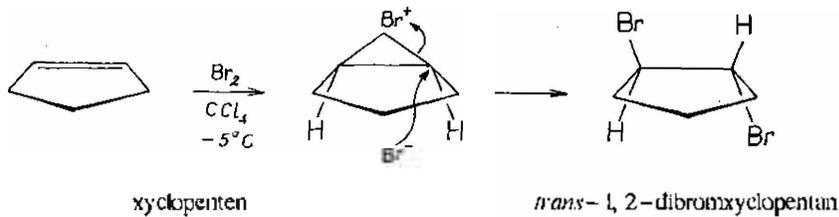
• Nếu phản ứng có sự hình thành cation oni, nucleophin bắt buộc phải tấn công phía sau của vòng oni do án ngữ không gian. Sự tấn công này gọi là tấn công *anti*.

Nói chung, phản ứng cộng halogen vào anken là cộng *anti*, gây ra những đặc thù lập thể khác nhau. Tính chất lập thể phụ thuộc vào cấu trúc của cation oni: cation đối xứng hay cation oni lệch (không đối xứng).

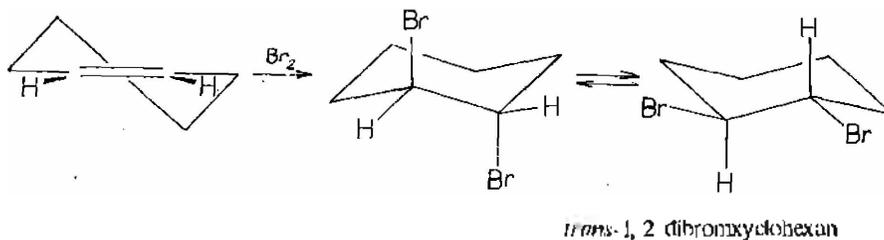
Chẳng hạn phản ứng tạo cation oni:



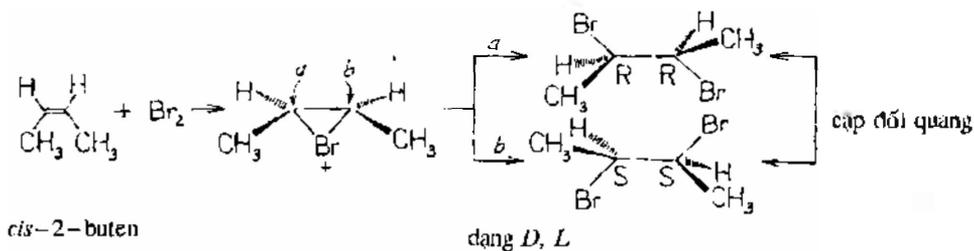
Phản ứng cộng *trans* cũng xảy ra ở các hợp chất vòng xylen:



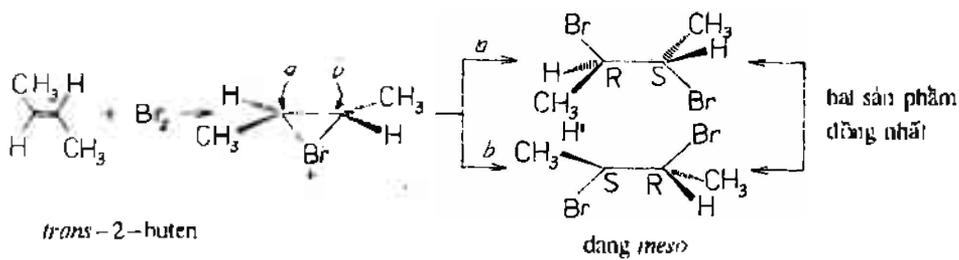
Sản phẩm cộng ban đầu là dẫn xuất dibrom–diaxial rồi chuyển hóa sang cấu dạng ghế có hai liên kết σ bền hơn:



Tính đặc thù lập thể phản ánh rõ ở phản ứng cộng vào *cis-trans*-2-buten:



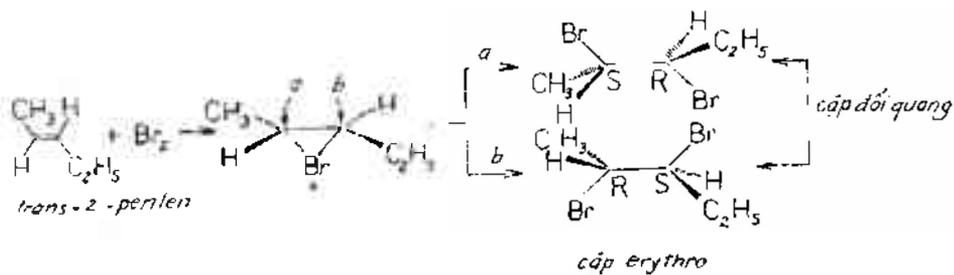
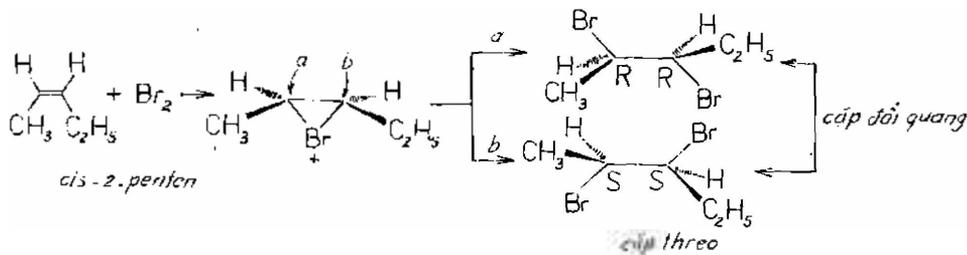
D, L-threo hay (*R, R*)-threo (*S, S*)-threo



meso hay (*R, S*)-erythro (*S, R*)-erythro

Sự tấn công *anti* vào cation oni, đồng phân *cis*-2-buten đối xứng cho hai đối quang tạo nên hỗn hợp racemic, còn từ *trans* cho một sản phẩm *meso*.

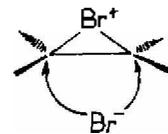
Còn trong trường hợp phản ứng của 2-penten:



Trường hợp anken không đối xứng như 2-penten, đồng phân *cis* cho một cặp *threo*, còn *trans* cho một cặp *erythro*.

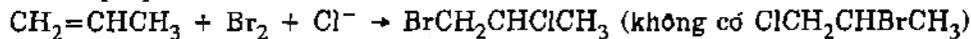
Sự hình thành cation oni hay halogenoni giải thích được tính đặc thù lập thể của phản ứng A_E . Sự hình thành cation oni ở trên từ anken đối xứng cũng tạo nên cation oni cũng đối xứng, nghĩa là mật độ electron hay điện tích dương ở hai cacbon như nhau, nên không có tính chọn lọc của nucleophin.

Nếu trạng thái trung gian là cation tự do hay dạng hồ thỉ cho sản phẩm *cis-trans*, còn nếu tạo thành cation vòng oni thì cho sản phẩm có tính lập thể khác nhau. Có thể nói có hai trạng thái giới hạn là cation tự do và cation vòng oni, giữa chúng có thể có những cấu trúc trung gian vòng oni lệch hay không đối xứng. Sự cộng *trans* chỉ có trong trạng thái cation oni, điều đó chỉ có thể có khi phức π tạo thành chuyển hóa nhanh sang cation vòng oni không qua cation tự do hoặc tốc độ chuyển hóa của phức σ sang cation vòng oni lớn hơn tốc độ quay của cation tự do xung quanh liên kết σ_{C-C} . Sự tạo thành một lượng bằng nhau của đồng phân *trans-2, 2*-dibrombutan chỉ có thể giải thích bằng sự tạo thành cation oni vòng cân đối như hình bên.

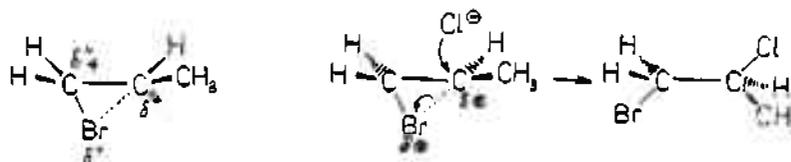


ion bromoni cân đối

Còn khi brom hóa propen không đối xứng có mặt ion Cl^- chỉ thu được 1-brom-2-clopropan mà không có 2-brom-1-clopropan:



do nhóm methyl ổn định được điện tích dương ở cacbon đính với nó cho nên tạo được ion vòng không đối xứng, ion Cl^- tấn công ưu tiên vào C_2 đính với CH_3 . Khi cộng nucleophin vào ion tự do hay ion không đối xứng thì anion tấn công vào cacbon trung tâm của propen (cacbon đính với nhóm CH_3). Nói chung, sự phân bố điện tích dương tập trung hơn ở cacbon đính với nhóm thế cho electron, vì chỉ có như vậy cation mới được ổn định:

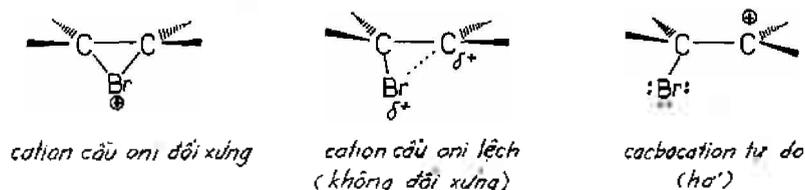


ion không cân đối $\delta^+ > \delta^+$

Sự hình thành cation oni còn phụ thuộc vào tác nhân electrophin. Cation oni chỉ hình thành khi nhóm electrophin đi vào anken tạo carbocation có cặp electron n có khả năng tương tác với orbital p trống của cacbon điện tích dương. Chẳng hạn, tác nhân là I có khả năng tạo vòng oni lớn hơn Br, còn Cl kém có khả năng tạo ion vòng oni mà chủ yếu tồn tại ở dạng carbocation.

Sự tương tác của cặp electron n với orbital p trống thường gọi là sự liên hợp ngược.

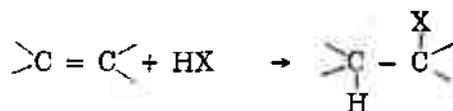
Như vậy, tiểu phân trung gian trong giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng có thể có ba dạng:



Khi tấn công nucleophin vào ion oni không đối xứng và vào cacbocation hờ đều tấn công vào cacbon dính với nhóm ankyl (như trong propen là C₂) hơn là cacbon kia, song cacbocation hờ không cho phép giải thích được phản ứng cộng *trans*. Như vậy, có thể nói, hướng cộng có thể tiên đoán được trên cấu trúc cacbocation hờ, còn cấu trúc sản phẩm phụ thuộc vào ion cầu oni trung gian.

2. Phản ứng cộng halogenua hidro vào anken

Phản ứng cộng X₂ ở trên gọi là tác nhân đối xứng chỉ cho một sản phẩm, còn phản ứng cộng HX, gọi là tác nhân bất đối xứng, sẽ cho các sản phẩm khác nhau, cạnh tranh với nhau, trong đó có một sản phẩm ưu tiên.



HX với X là halogen: HI > HBr > HCl

Nói chung đó là những hợp chất axit như H₂SO₄, H₂O,... cũng như những tác nhân bất đối xứng khác như HOI, HOBr, ICl,...

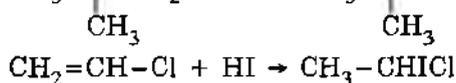
Phản ứng cộng halogenua hidro xảy ra khi cho khí sục vào anken lỏng. Đôi khi dùng dung môi phân cực để hòa tan HX phân cực và anken không phân cực, thường dùng axit axetic. Dung dịch nước ít dùng vì có sản phẩm phụ.

Cơ chế phản ứng cũng là cơ chế cộng A_E trong đó tác nhân electrophin là H⁺.

HX là tác nhân bất đối xứng vì khi cộng hợp vào anken không đối xứng sẽ cho hai sản phẩm khác nhau.

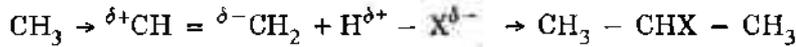
Đối với anken không đối xứng, mức độ thế ở hai cacbon nối đôi khác nhau thì H⁺ tấn công vào hai hướng khác nhau của hai cacbon. Hướng tấn công tuân theo những quy tắc sau đây:

Quy tắc Markovnikov: *Hidro (hay cation) cộng hợp vào cacbon có nhiều hidro nhất (hay cacbon ít ankyl hóa nhất), còn X (hay anion) cộng vào cacbon ít hidro nhất (hay cacbon ankyl hóa nhiều nhất)*



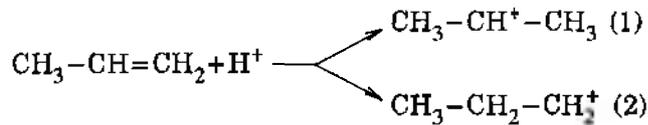
Quy tắc này đã hình thành cách đây 100 năm, nay đã được giải thích theo quan niệm hiện đại.

Theo hiệu ứng electron, sự chuyển dịch electron π về phía C nhiều hidro hơn do hiệu ứng $+I$ của nhóm thế, nên carbon đó mang điện tích âm thuận lợi cho H^+ tấn công.



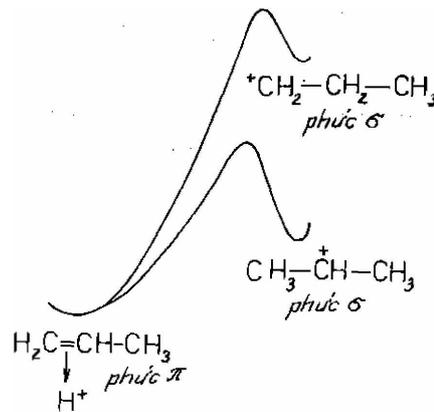
Từ đó có thể rút ra rằng: Phản ứng cộng xảy ra theo hướng: H (hay cation) cộng vào carbon có mật độ electron lớn nhất (hay carbon mang điện tích âm), còn X (hay anion) cộng vào carbon có mật độ electron nhỏ nhất (hay mang điện tích dương).

Từ cơ chế, H^+ hay cation cộng hợp vào nối đôi hình thành cacbocation theo hai hướng:



Bằng hiệu ứng I hay H , năng lượng cation (1) được giải tỏa lớn hơn cation (2) nên sự hình thành cation (1) nhanh hơn, đòi hỏi năng lượng hoạt hóa thấp hơn cation (2) khi phân hủy phức π (hình 4.3).

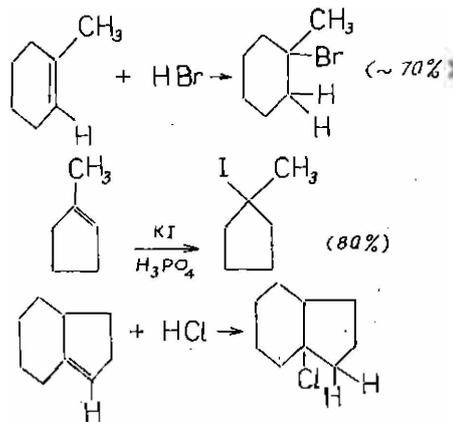
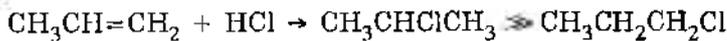
Từ đó có thể rút ra quy tắc chung: H hay cation cộng hợp vào carbon nào của nối đôi để tạo thành cacbocation (hay phức σ) bền vững hơn.



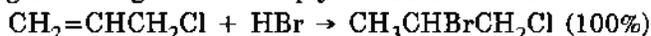
Hình 4.3. Hướng phân tích phức π thành phức σ .

Quy tắc này có tính

tổng quát hơn, giải thích được đầy đủ quy tắc Markovnikov ở trên cũng như phản ứng cộng A_E của tác nhân bất đối xứng với anken không đối xứng:

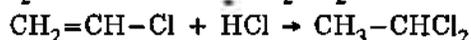


Nhưng phản ứng trên gọi là nhưng phản ứng A_E tuân theo quy tắc Markovnikov. Các phản ứng sau cũng tuân theo quy tắc Markovnikov:

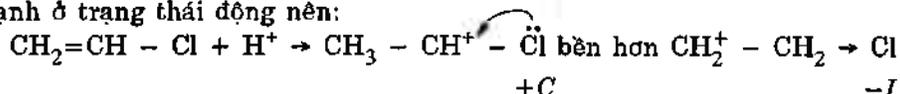


Phản ứng này tuân theo quy tắc Markovnikov, nhưng không giải thích được bằng hiệu ứng electron $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 \rightarrow \text{Cl}$ nhưng phù hợp với quy tắc tổng quát:

cation $\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CH}_2\text{Cl}$ bền hơn $\text{CH}_2^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.

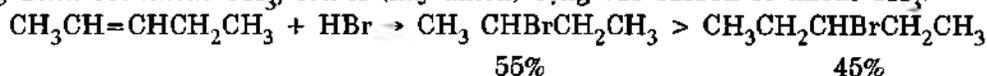


Phản ứng này cũng tuân theo quy tắc Markovnikov, phù hợp với hiệu ứng electron và cacbocation bền vì ở đây, tuy Cl có hiệu ứng $-I$ ở trạng thái tĩnh nhưng lại có hiệu ứng $+C$ mạnh ở trạng thái động nên:

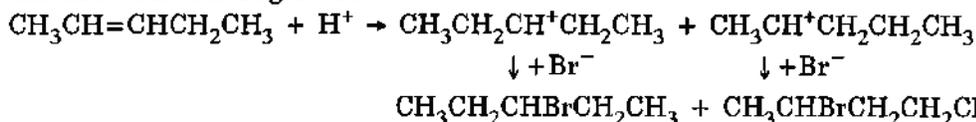


Trường hợp số hidro ở hai carbon nối đôi như nhau, không áp dụng được quy tắc Markovnikov nên áp dụng quy tắc chung. Đối với loại anken

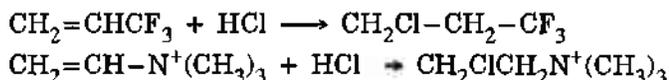
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ có thể dùng quy tắc Zaitsev: H (hay cation) cộng vào carbon không đính với nhóm CH_3 , còn X (hay anion) cộng vào carbon có nhóm CH_3 .



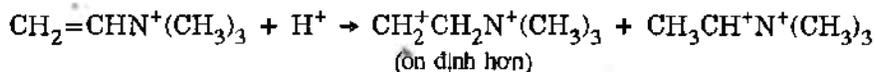
Tính bền của hai cation trung gian đều là bậc hai không khác nhau nhiều nên sản phẩm chỉ hơn nhau khoảng 5-10%:



Những phản ứng sau tuy có số hidro khác nhau, nhưng cho sản phẩm trái Markovnikov:



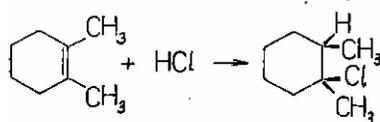
Các hợp chất này đều có nhóm thế hút electron mạnh, nếu cộng theo quy tắc Markovnikov thì các nhóm thế này làm mất ổn định cacbocation, ngược lại, trái quy tắc Markovnikov thì cacbocation được ổn định bởi nhóm thế:



Phản ứng trái Markovnikov nhưng thực tế lại phù hợp với quy tắc chung.

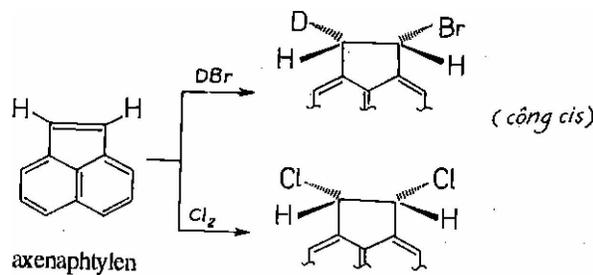
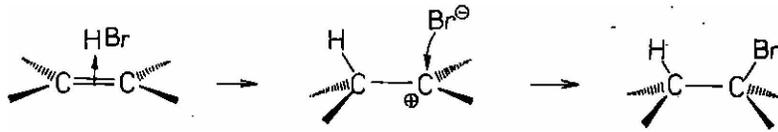
Phản ứng cộng A_E của HX vào anken cũng là cộng *trans* và được giải thích bằng sự tạo thành cation cầu oni hay hidroxoni,

Chẳng hạn, phản ứng HCl với 1, 2-dimetylcyclohexen:

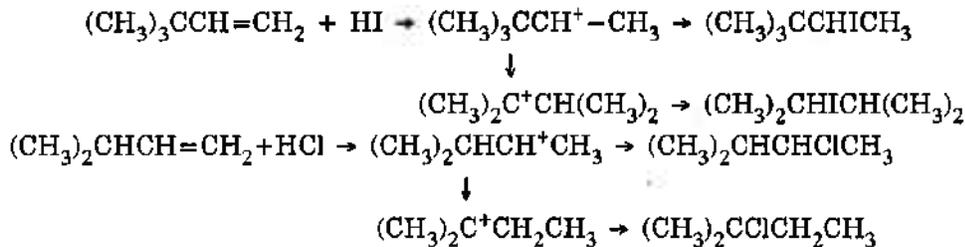


trans-1-clo-1, 2-dimetylcyclohexan

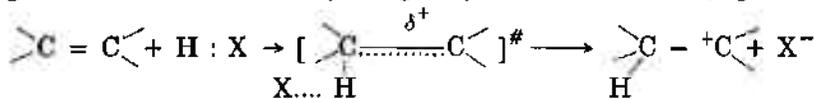
Song, cũng như phản ứng cộng X_2 , phản ứng có thể xảy ra cộng *cis* khi phân tử anken, có cấu trúc cứng hay cacbocation nhanh phản ứng với anion cản trở sự tiếp cận của anion ở phía sau hệ π :



Trong phản ứng cộng A_E còn có sự chuyển vị cacbocation bằng cách chuyển vị hydro hoặc gốc ankyl để tạo thành cacbocation bậc cao hơn:



Sự hình thành cacbocation bền vừa là sự định hướng của phản ứng cộng vừa là hoạt tính tương đối của anken. Điều này cũng thấy ở cấu trúc của trạng thái chuyển.

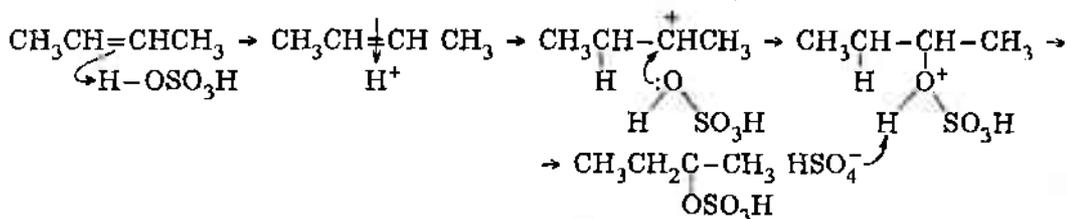
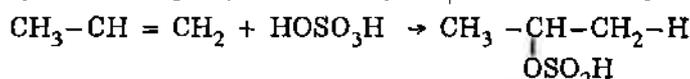


Trong trạng thái chuyển, H liên kết với X và với C có nối đôi, trong đó, liên kết giữa H và X bị phân cắt một phần và liên kết H-C hình thành một phần. Liên kết π phân cắt một phần và cacbon đã mang một phần điện tích dương. Các nhóm cho electron giải tỏa điện tích dương đang lớn mạnh ở cacbon này và làm ổn định trạng thái chuyển. Sự ổn định trạng thái chuyển hạ thấp năng lượng hoạt hóa và cho phép phản ứng xảy ra nhanh. Sau đó, liên kết π bị đứt và cacbon mang điện tích dương trở thành cacbocation.

Trong cacbocation, H đính với một cacbon còn cacbon kia có lực từ electron mang một điện tích dương. Điện tích dương càng được giải tỏa thì cacbocation càng bền, càng dễ hình thành. Tốc độ phản ứng cộng phụ thuộc vào tính ổn định của cacbocation. Hiệu ứng làm ổn định cacbocation cũng làm ổn định trạng thái chuyển. Nhân tố này vừa xác định sự định hướng đồng thời xác định hoạt tính của anken.

3. Phản ứng cộng H₂SO₄

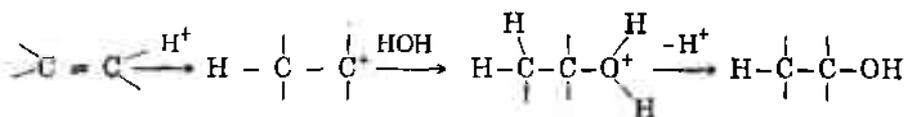
Phản ứng cộng anken với H₂SO₄ xảy ra theo quy tắc cộng Markovnikov, bằng cách cho khí hay chất lỏng đi vào axit sunfuric đặc và thu được sản phẩm là ankyhidrosunfat. Phản ứng xảy ra dễ dàng duy chỉ có ankyhidrosunfat dễ chảy rữa và khó tách:



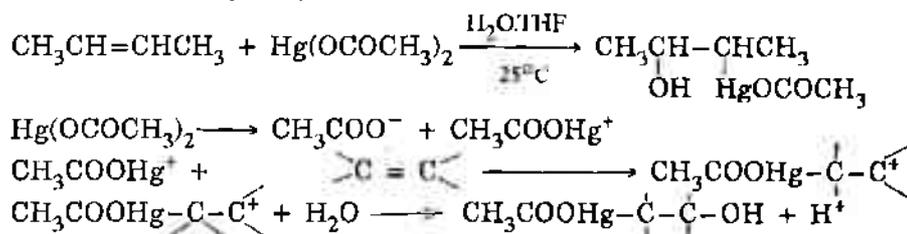
Nếu phản ứng trong dung dịch nước thì có sự thủy phân ankyhidrosunfat thành ancol.

4. Phản ứng hidrat hóa anken

H₂O là axit yếu, do đó phản ứng chỉ có thể xảy ra khi có xúc tác axit HX hay H₂SO₄. Phản ứng tuân theo quy tắc Markovnikov qua cacbocation bền của H⁺ axit và tác nhân nucleophin là H₂O vì nồng độ H₂O trong dung dịch loãng lớn hơn (không phải anion X hay HSO₄⁻)



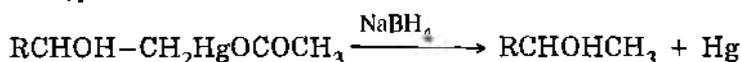
Nếu dùng axit H₂SO₄ đặc 95% thì phản ứng tạo thành ankyhidrosunfat rồi thủy phân thành ancol. Hiệu suất phản ứng phụ thuộc nhiều vào điều kiện phản ứng. Một phương pháp hidrat hóa anken tốt hơn là dùng Hg(OCOCH₃)₂ với ion Hg²⁺ làm tác nhân electrophin. Nếu anken phản ứng trong dung dịch nước có axetat hay perchlorat thủy ngân thì sẽ tạo thành muối hydroxylankylmcurat:



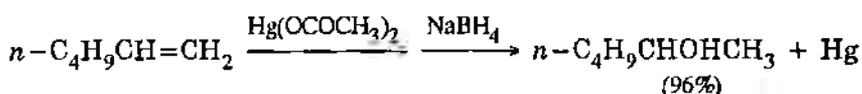
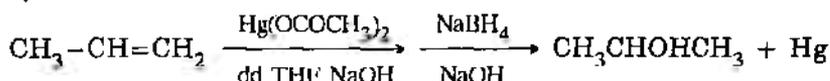
Phản ứng cộng CH₃COOHg⁺ vào anken tuân theo quy tắc Markovnikov.

Phản ứng loại thủy ngân (demercure hóa) bằng NaBH₄ xảy ra với cơ chế rõ ràng

hoàn toàn nhưng phản ứng không có đặc thù lập thể nên nói chung cả hai quá trình là không đặc thù lập thể.

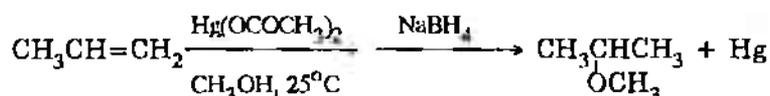


Chẳng hạn:



Phản ứng này ưu việt là không có sản phẩm phụ do chuyển vị của cacbocation vì phản ứng xảy ra qua ion vòng.

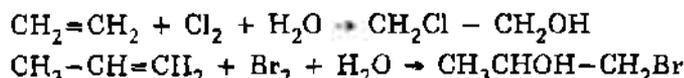
Nếu tiến hành trong dung dịch ancol thì thu được ete:



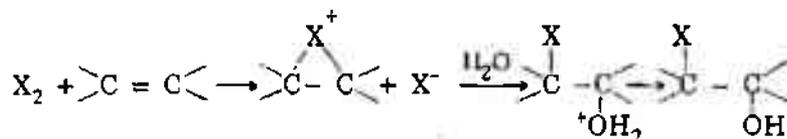
Phản ứng gọi là phản ứng hydroxyl thủy ngân hóa – loại thủy ngân, gồm hai quá trình hydroxyl thủy ngân hóa và phân thủy ngân hóa (loại Hg)

5. Phản ứng tạo thành halogenhidrin

Phản ứng xảy ra khi anken tương tác với halogen trong nước, thường dùng tổng hợp bromhidrin và clohidrin:



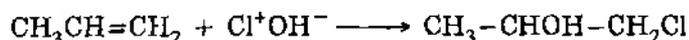
Phản ứng tuân theo Markovnikov, tác nhân electrophin là X^+ và tác nhân nucleophin là H_2O tấn công vào cation vòng halogenoni qua trạng thái chuyển:



trong trạng thái chuyển, liên kết phân cắt xảy ra nhanh hơn là liên kết tạo thành, do đó, cacbon mang điện tích dương. Sự tấn công $\text{S}_\text{N}2$ này cũng phụ thuộc vào hiệu ứng electron hơn là hiệu ứng lập thể.

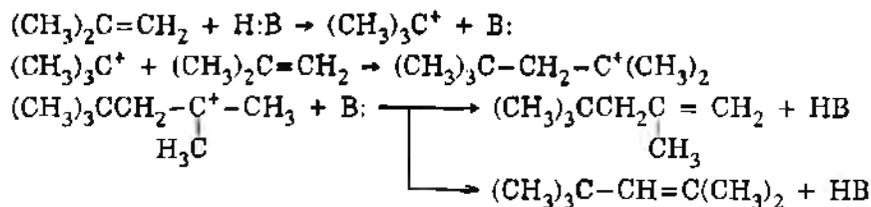
Tính ổn định của trạng thái chuyển quyết định chính trong phản ứng này. Ở đây cũng cần chú ý là phản ứng $\text{S}_\text{N}2$ chịu ảnh hưởng của hiệu ứng lập thể lớn nhưng ion halogenoni có liên kết giữa C và X rất yếu vì sức căng góc và halogen mang điện tích dương, nhưng còn có cặp electron nên halogen ở đây là nhóm đi ra tốt. Halogen lấy electron đi theo nhiều hơn là cho electron vào cacbon, nên cacbon vẫn dương. Do đó, ở đây cũng có bản chất $\text{S}_\text{N}1$.

Phản ứng có thể dùng trực tiếp axit hypoclorơ theo cơ chế A_E :



6. Phản ứng dime hóa anken

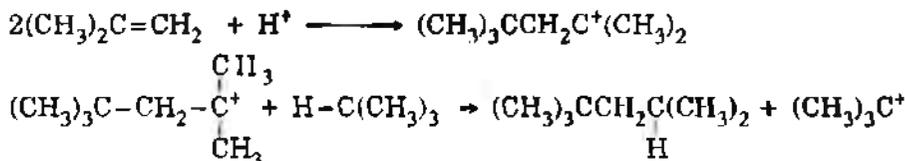
Khi có mặt axit sunfuric hay axit photphoric trong hỗn hợp, hai phân tử anken có thể dime hóa thành anken có thành phần gấp đôi:



Phản ứng tạo cacbocation bền hơn và anken cộng vào cacbocation như là tác nhân nucleophilin để tạo cacbocation lớn hơn. Cacbocation này mất hydro ở hai bên cacbon mang điện tích dương nên cho hai sản phẩm mới.

7. Phản ứng ankyt hóa anken

Khi cho isobutylen và isobutan phản ứng với nhau khi có mặt xúc tác axit sẽ tạo thành 2, 2, 4-trimethylpentan thường được dùng để tổng hợp isobutan. Hai giai đoạn đầu cũng xảy ra khi có axit tương tự như phản ứng dime hóa tạo thành cacbocation từ isobutylen. Giai đoạn thứ ba mới là ankyt hóa bằng cách: cation lấy hydro dưới dạng hidrua từ isobutan:



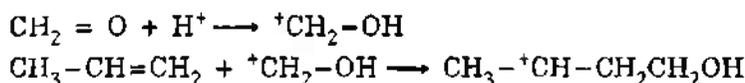
Cacbocation lấy hydro cùng với cặp electron ở dạng H^- từ phân tử isobutan để thành ankan có tám cacbon và tái tạo ra cacbocation mới bền hơn tiếp tục phản ứng.

Phản ứng chuyển ion H^- có thể coi như là sự chuyển vị của cacbocation nhưng ở đây là chuyển vị giữa các phân tử, còn trong cacbocation là nội phân tử. Ở đây cũng thấy rằng, cacbocation là axit cực mạnh nên ankan có khả năng phản ứng nhanh với nó theo kiểu dị ly.

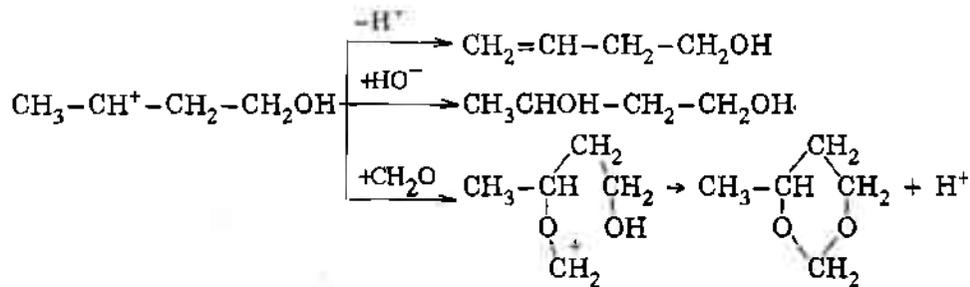
Từ những phản ứng có cacbocation trung gian tạo thành ở trên, ta thấy cacbocation có khả năng tương tác với bazơ hay anion, chuyển vị thành cacbocation bền hơn, loại hydro để tạo thành anken, cộng với anken khác để tạo thành cacbocation lớn hơn và lấy được ion hidrua từ ankan. Tất cả khả năng đó là do cacbon cung cấp đi cặp electron để trở thành hoàn toàn dương.

8. Phản ứng với fomandehit

Phản ứng Prince cộng hợp fomandehit với anken trong môi trường axit:



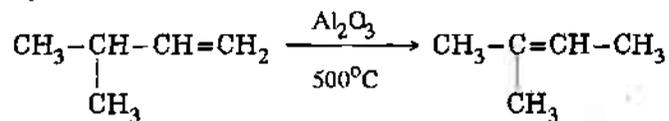
Cation cacboni được ổn định bằng các cách khác nhau phụ thuộc vào điều kiện phản ứng:



Phản ứng thường xảy ra theo hướng thứ ba. Song phản ứng thường dùng tổng hợp butadien bằng phản ứng loại nước.

4.6.2. Phản ứng đồng phân hóa

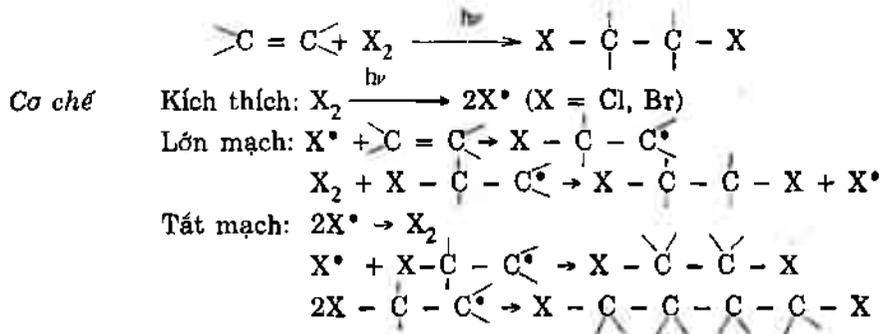
Khi cho anken có liên kết đôi cuối mạch đi qua Al_2O_3 ở 500°C sẽ xảy ra sự chuyển vị nối đôi vào trong mạch:



4.6.3. Phản ứng cộng gốc

1. Cộng halogen

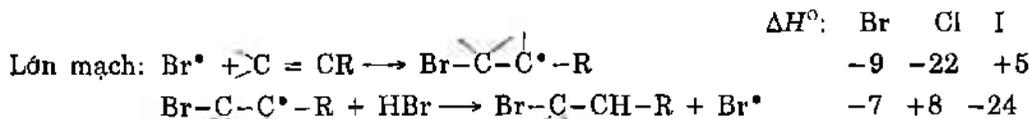
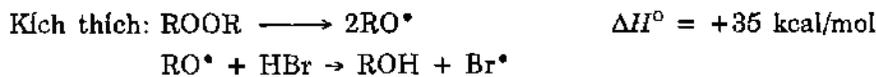
Cl_2 và Br_2 có thể cộng vào liên kết π theo cơ chế gốc khi có chất kích thích: ánh sáng hay peroxit. Phản ứng xảy ra nhanh hơn là cộng ion.

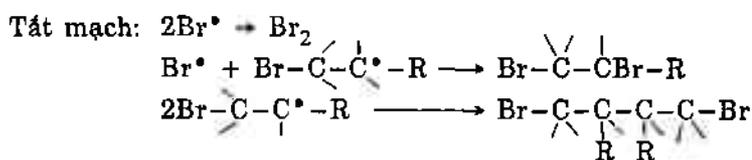


2. Cộng với HX có peroxit (hiệu ứng Kharasch và Mayo)

Phản ứng theo cơ chế gốc chuỗi, chỉ dùng với HBr qua trạng thái trung gian là gốc cacbon theo hướng hình thành gốc bền và sản phẩm cộng thu được là sản phẩm cộng trái quy tắc Markovnikov.

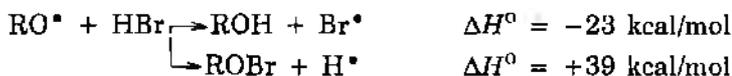
Cơ chế





Qua cơ chế trên ta thấy:

- Tác nhân tấn công trước là gốc Br^\bullet , không phải H^\bullet vì:



- Chất kích thích là chất dễ sinh gốc như: ROOR , $(\text{RCOO})_2$, O_2

- Br^\bullet tấn công vào nối đôi, vào cacbon nhiều hydro hơn để tạo thành gốc bền hơn.

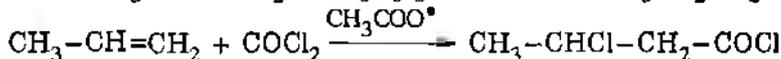
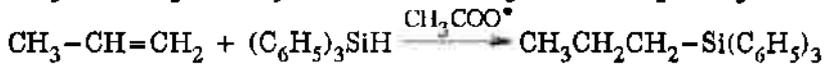
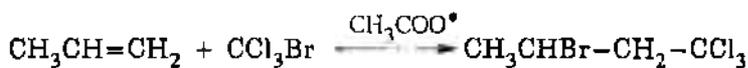
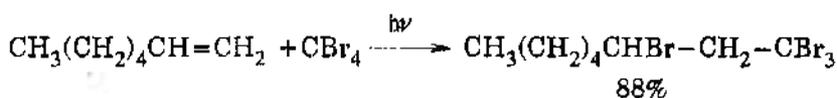
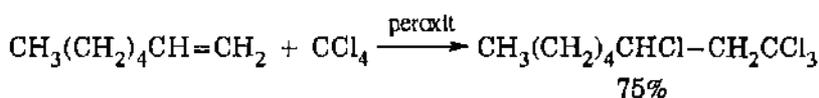
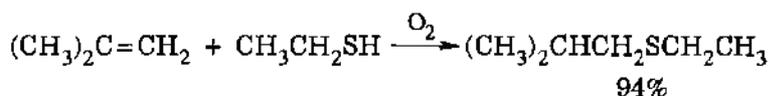
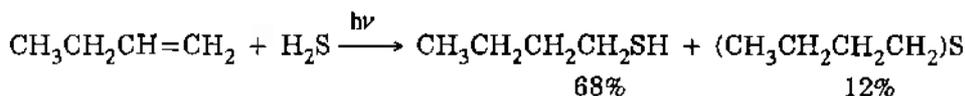
Phản ứng tuân theo quy tắc chung của phản ứng cộng nhưng sản phẩm ngược với sản phẩm cộng ion của HBr nên cho sản phẩm cộng trái Markovnikov.

- Với HX khác nhau, phản ứng chỉ xảy ra khi ΔH° của các giai đoạn lớn mạch đều âm, do đó, chỉ có HBr tham gia phản ứng này, còn HCl và HI đều có một giai đoạn có ΔH° dương nên không tham gia phản ứng.

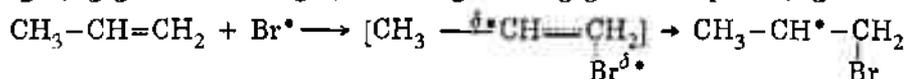
- Về hóa học lập thể, phản ứng không thể thuận túy cộng *trans* vì khả năng tạo gốc vòng với 3 electron rất không bền.

- Muốn phản ứng xảy ra tốt, cần phải lấy gấp đôi lượng tác nhân cộng hay nói chung dư nhiều tác nhân cộng, nếu không phản ứng trùng hợp gốc sẽ trở thành ưu thế.

Trong điều kiện cộng gốc như trên, một số tác nhân khác cũng có thể cộng hợp vào anken theo cơ chế gốc chuỗi như hidrosunfua, thiol, polyhalogenankan:

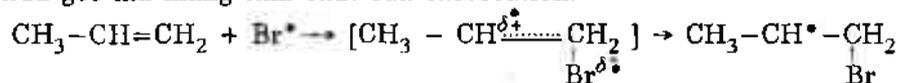


Phản ứng cộng gốc theo hướng tạo thành gốc trung gian bền qua trạng thái chuyển:



Trong trạng thái chuyển, liên kết π phân cắt một phần, cacbon mang tính chất gốc,

nên các nhân tố làm ổn định gốc tự do cũng làm ổn định tính chất gốc trong trạng thái chuyển. Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào bản chất gốc của trạng thái chuyển. Song bản chất gốc tự do là trung hòa, có khả năng hút và đẩy electron, nghĩa là vừa có tính chất nucleophin và electrophin. Trạng thái chuyển có thể phân cực thành gốc mang một nửa điện tích âm và dương ở chất tham gia trạng thái chuyển. Vì độ âm điện cao của Br, trạng thái chuyển sẽ thiếu electron hơn là phần electron ở anken nên trạng thái không chỉ là một nửa gốc mà mang tính chất của cacbocation:



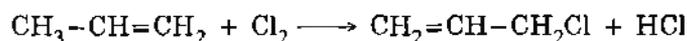
Do đó, tính ổn định, tốc độ phản ứng không chỉ phụ thuộc vào khả năng của chất ban đầu thiếu electron mà còn phụ thuộc vào điện tích dương riêng phần. Nhân tố phân cực làm dễ dàng cho sự định hướng của phản ứng.

Về mặt hóa học lập thể, gốc kết hợp vào cacbon đầu mạch dễ hơn vì ít khó khăn lập thể, trạng thái chuyển ít bị cản trở hơn. Trong phản ứng gốc, thường có cả hai nhân tố gây ảnh hưởng hoặc một trong hai nhân tố đó ưu tiên hơn, phụ thuộc vào tác nhân gốc phản ứng.

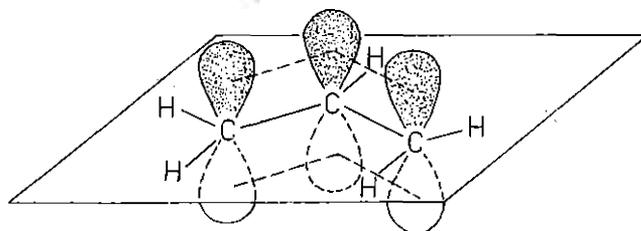
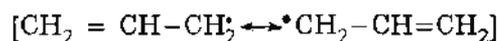
Như vậy, phản ứng cộng electrophin và gốc cùng theo một nguyên tắc chỉ khác nhau về tác nhân tấn công electrophin là H^+ hay gốc Br^\bullet .

4.6.4. Phản ứng thế gốc allyl

Ở nhiệt độ cao 300°C , clo có thể thế H allyl thay cho phản ứng cộng, chẳng hạn:

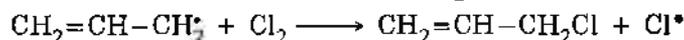


Phản ứng xảy ra là do gốc allyl rất bền do ổn định cộng hưởng của electron π :

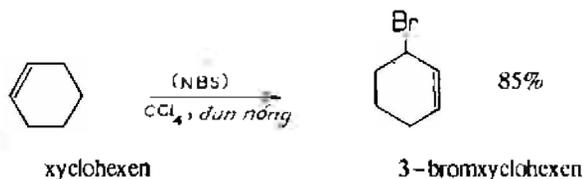
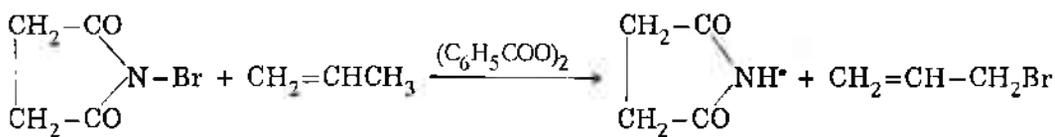


Hình 4.4. Cấu trúc orbital của gốc allyl.

Gốc này tồn tại đủ lâu để tác dụng với Cl_2 cho sản phẩm thế:



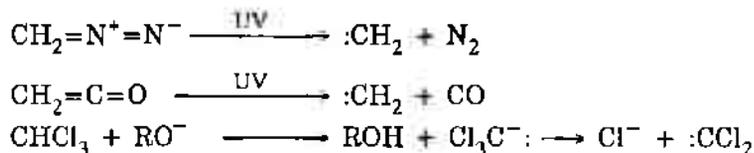
Phản ứng cộng Cl_2 vào liên kết π là thuận nghịch, Cl^\bullet cộng vào liên kết π lại nhanh tách ra, do đó, liên kết đôi được bảo toàn và nguyên tử cacbon allyl bị halogen hóa. Br_2 cũng cho phản ứng thế tốt như Cl_2 . Trong phòng thí nghiệm, dùng N-bromsuxinimit (NBS) để thế hidro allyl:



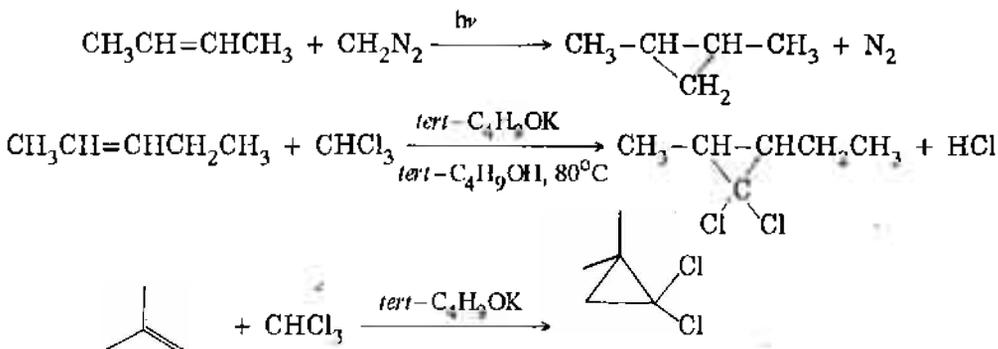
4.6.5. Phản ứng cộng với cacben và cacbenoit

Cacben là tiểu phân hoạt động có công thức chung là R_2C ; có vòng 6 electron. Tuy cacben là loại trung hòa nhưng cacben rất thiếu electron nên cacben là tiểu phân electrophin.

Cacben thường thu được từ những phản ứng sau:

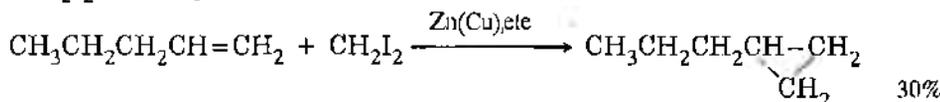


Phản ứng cộng của cacben vào anken cho sản phẩm cộng, chẳng hạn:



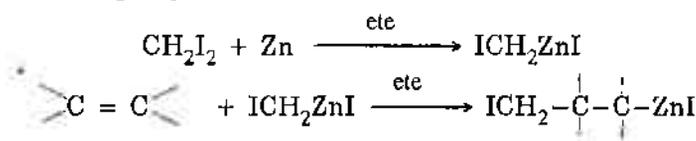
Phản ứng này là cộng *cis*, là phản ứng đặc thù lập thể.

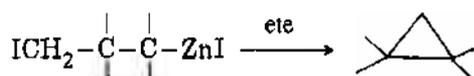
Phản ứng có thể dùng xúc tác bột Zn (thực tế là đã hoạt hóa bằng trộn với một lượng nhỏ Cu) với CH_2I_2 , gọi là phản ứng Simmons-Smith



Phản ứng thường cho hiệu suất 30-70%.

Có thể dùng hợp chất cơ kim:

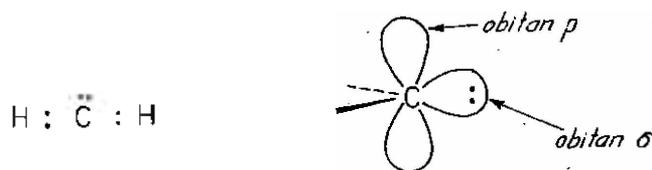




Phản ứng qua giai đoạn cộng và tách. Tác nhân ICH_2ZnI là cacbenoif, giống cacben nhưng thực tế không phải là cacben tự do, gọi là tác nhân Simmons-Smith, cũng dùng để tổng hợp dẫn xuất vòng xyclopropan khi tác dụng với anken nhưng không có phản ứng cạnh tranh của phản ứng cộng đoạn mạch.

Cacben tồn tại ở hai dạng khác nhau về trạng thái spin: triplet và singlet.

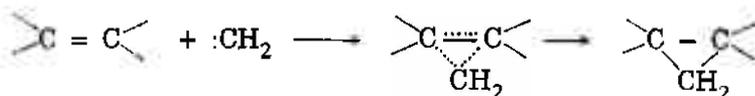
Dạng singlet có hai electron cặp đôi ở ngoài trên một obitan chung, thường là obitan σ (hình 4.5).



Hình 4.5. Cấu trúc obitan của cacben singlet.

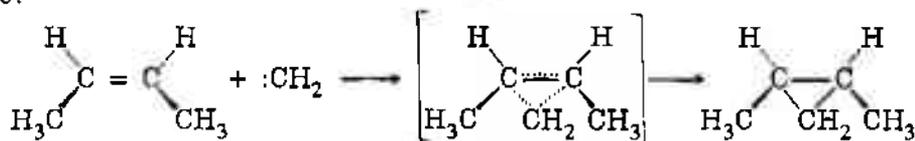
Tuy vậy, cacben singlet vẫn là tiểu phân thiếu electron nên là tiểu phân electrophin. Khi kết hợp vào nối đôi hay obitan π của anken, cacben đã sử dụng obitan trống của mình qua một trạng thái chuyển, nghĩa là phản ứng một giai đoạn.

Trong trạng thái chuyển, tỷ trọng electron chuyển sang obitan trống nên cacbon trở thành dương hơn, do đó, các nhóm thế làm ổn định điện tích dương đang dần lớn lên trong trạng thái chuyển, nên tốc độ phản ứng được xúc tiến:



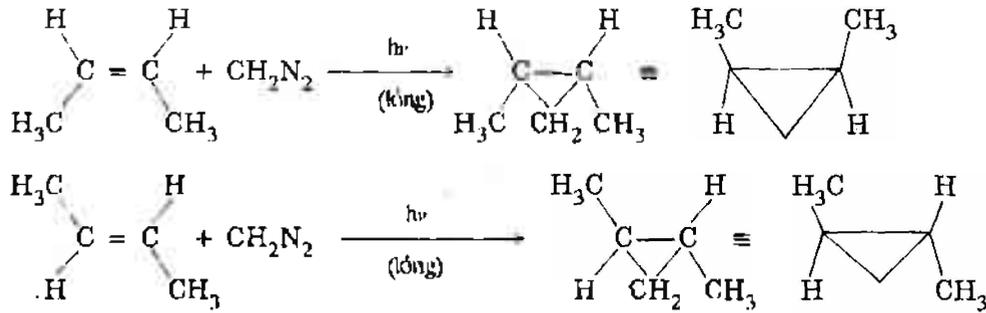
Tương tự như khi cộng halogen vào anken, chỉ khác là ở đây, cacben tương tác đồng thời với cả hai cacbon nối đôi nên trạng thái chuyển tiếp ở dạng vòng.

Phản ứng cộng này là phản ứng cộng *cis* nhưng có tính chọn lọc lập thể và đặc thù lập thể:



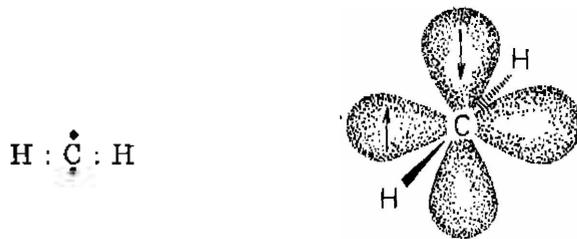
phức hoạt hóa

Chẳng hạn khi quang phân hỗn hợp diazometan của *cis*-2-buten hay *trans*-2-buten trong pha lỏng, metylen singlet tạo thành phản ứng nhanh với anken nên đồng phân *cis*-2-buten sẽ cho *cis*-1, 2-dimetylxyclopropan, còn đồng phân *trans* chỉ cho *trans*-1, 2-dimetylxyclopropan:



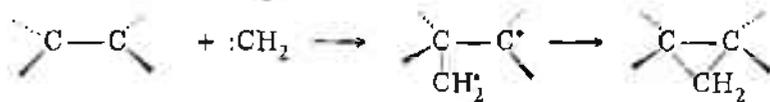
Dạng singlet kém bền hơn nhưng có khả năng phản ứng cao hơn. Trong điều kiện phản ứng trong pha lỏng này, metylen singlet tạo thành bị bao vây bởi những phân tử anken nên phản ứng với anken trước khi nó kịp thời chuyển thành dạng triplet bền hơn. Như vậy, metylen singlet phản ứng với anken với tốc độ lớn hơn tốc độ chuyển hóa metylen singlet thành triplet.

Dạng triplet của cacben có hai electron không cặp đôi, mỗi electron ở trên hai orbital riêng, nên thực chất triplet có bản chất của gốc kép (hình 4.6).



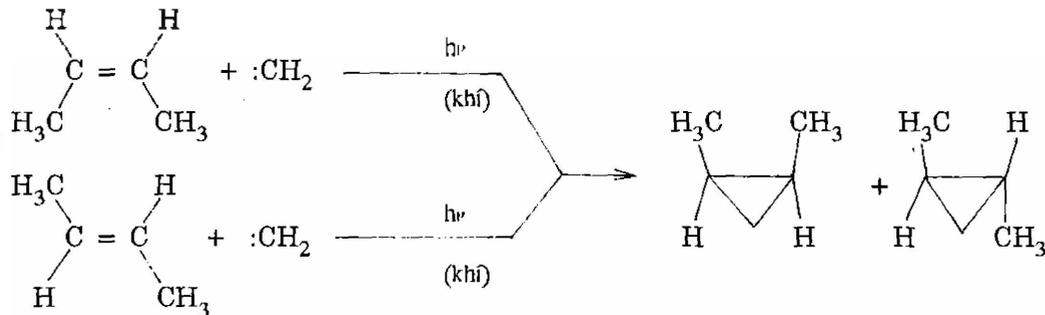
Hình 4.6. Cấu trúc orbital của cacben triplet.

Khi cộng hợp với anken, metylen triplet phản ứng theo cơ chế gốc qua hai giai đoạn:



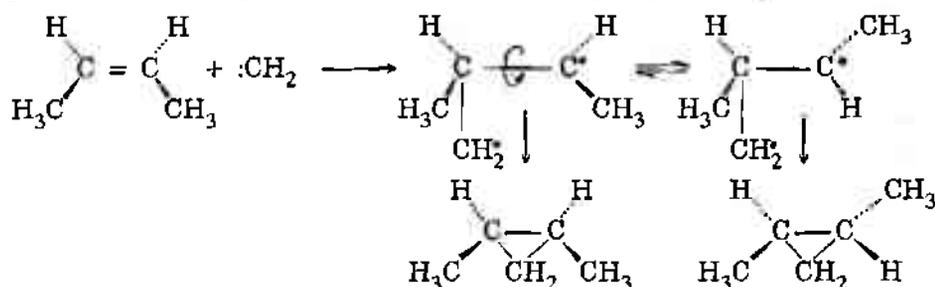
Phản ứng này không có tính chọn lọc lập thể,

Chẳng hạn, khi quang phân trong pha khí hỗn hợp diazometan với *cis*-2-buten hoặc với *trans*-2-buten, trong cả hai trường hợp đều thu được *cis* và *trans*-1, 2-dimetylcyclopropan:

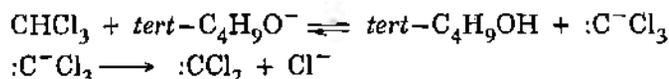


Trong điều kiện quang phân pha khí, metylen singlet tạo thành và chạm với các phân tử xung quanh mất năng lượng nên chuyển thành trạng thái triplet bền hơn, sự chuyển hóa này xảy ra nhanh trước khi cộng hợp vào anken và triplet phản ứng với anken để cho cyclopropan.

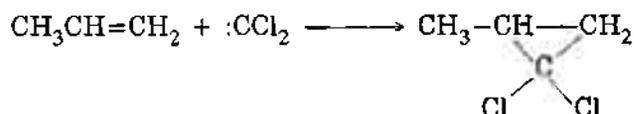
Tính không đặc thù lập thể khi cộng hợp triplet vào anken có thể giải thích được khi thấy rằng, cacben triplet là gốc kép cộng hợp vào anken tạo nên gốc kép. Gốc này có khả năng quay xung quanh liên kết σ , nghĩa là phản ứng có tính chất của phản ứng phân bậc, do đó, cho cả hai đồng phân. Trong quá trình có cân bằng giữa hai dạng gốc kép trung gian để từ đó vòng hóa thành sản phẩm tương ứng:



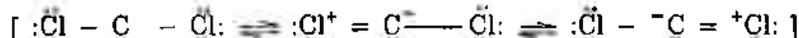
Một cacben thường gặp trong hữu cơ là diclocacben, tạo thành khi phân tích CHCl_3 trong môi trường kiềm:



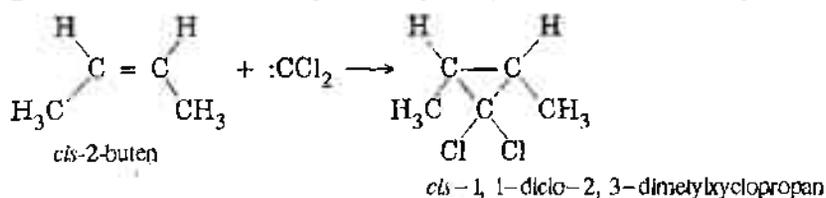
Diclocacben cũng dễ cộng hợp với anken:



Phản ứng tương tự như metylen, song diclocacben ở trạng thái singlet bền hơn trạng thái triplet đồng phân. Điều đó có thể giải thích bằng sự chuyển cặp electron từ nguyên tử Cl sang orbital trống của cacbon của diclocacben singlet, biểu hiện ở các dạng cộng hưởng:



Phản ứng cộng hợp diclocacben, do phản ứng dehidro hóa từ CHCl_3 trong kiềm, ở dạng singlet với anken cho nên phản ứng cũng có tính đặc thù lập thể:



Tương tự từ *trans*-2-buten sẽ có sản phẩm tương ứng *trans*-1, 1-diclo-2, 3-dimetylcyclopropan.

4.6.6. Phản ứng trùng hợp

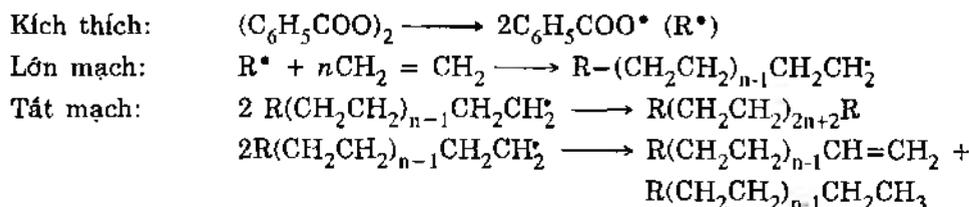
Anken có thể trùng hợp thành polyme:



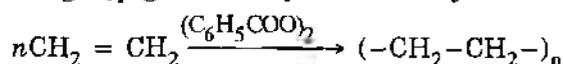
Phương pháp trùng hợp xảy ra khi có chất kích thích: gốc, ion hay xúc tác phối trí.

1- Trùng hợp gốc

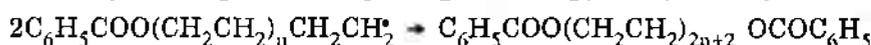
Phản ứng trùng hợp khi có chất kích thích xảy ra theo cơ chế chuỗi qua các giai đoạn:



Chẳng hạn, etylen trùng hợp gốc khi có peroxit benzoyl ở 100°C, áp suất 70 atm:



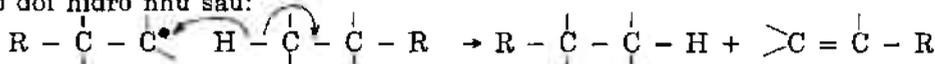
Sự tắt mạch xảy ra bằng sự kết hợp hai gốc tự do gọi là sự tắt mạch tổ hợp:



hoặc bằng trao đổi hidro để thành ankan và anken gọi là chuyển không cân đối:

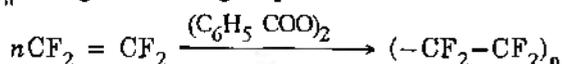


Cơ chế trao đổi hidro như sau:



Thành phần của chất kích thích dính ở hai đầu mạch, song vì có khối lượng nhỏ không đáng kể so với khối lượng phân tử polyme nên thường bỏ qua không đưa vào thành phần phân tử polyme.

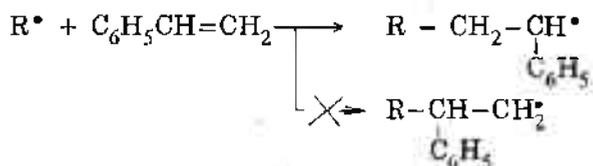
Phương pháp chung dùng để trùng hợp polyvinylclorua có khối lượng phân tử cao $1,5 \cdot 10^6$: $(-CH_2CHCl-)_n$ cũng như trùng hợp teflon:



Teflon là polyme bền với axit đặc, dung dịch kiềm, dung môi hữu cơ và đa số các chất oxi hóa, bị phân hủy ở nhiệt độ 600-800°C.

Tính chất quý của teflon là có tính trơ và độ bền cao.

Đối với các monome thế, sự tấn công của R^\bullet vào anken cũng theo quy tắc hình thành gốc bền, do đó, có ảnh hưởng tới trật tự sắp xếp phân tử trong mạch polyme. Chẳng hạn, trùng hợp styren:



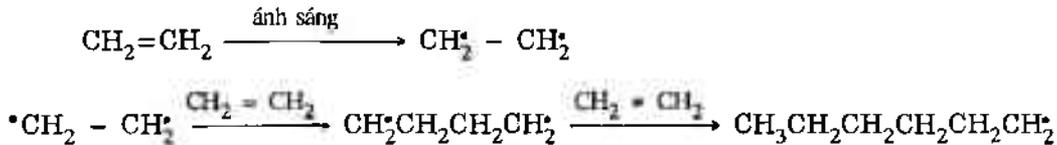
và cấu trúc polyme chủ yếu là: $R-CH_2-\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{CH}- \rightarrow \text{polyme}$

gọi là sự kết hợp đầu-đuôi.

Nếu tính đến của hai hướng tạo góc trung gian khác nhau nhiều thì sản phẩm càng có tính điều hòa về cấu trúc, nếu khác nhau ít thì sản phẩm là một hỗn hợp của trật tự kết hợp của monome.

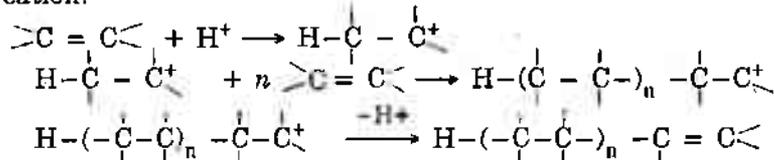
Khả năng trùng hợp phụ thuộc vào ảnh hưởng của nhân tố electron cũng như nhân tố lập thể của nhóm thế trong monome. Phản ứng trùng hợp đều là phản ứng phát nhiệt.

Sự kích thích trùng hợp gốc có thể dùng nhiệt hay ánh sáng, song trong trường hợp này có sự hình thành gốc kép rồi chuyển thành đơn gốc sau 3 đến 4 lần kết hợp monome để tiếp tục trùng hợp như đơn gốc:



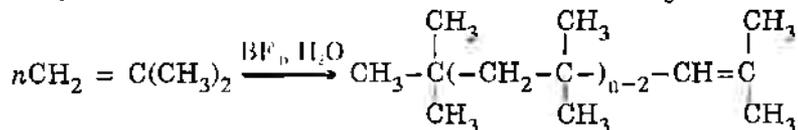
2. Trùng hợp ion

Anken khi có xúc tác cation, như axit H^+ hay axit Lewis (AlCl_3 , BF_3) xảy ra phản ứng trùng hợp cation:

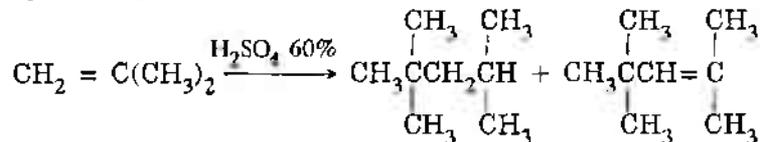


Phản ứng chỉ xảy ra khi tạo được cacbocation polyme bền, nghĩa là đòi hỏi năng lượng hoạt hóa nhỏ hơn, cho nên phản ứng này không dùng cho etylen mà chủ yếu cho các etylen thế. Phản ứng trùng hợp cation thuận lợi cho những monome có nhóm thế cho electron ở etylen.

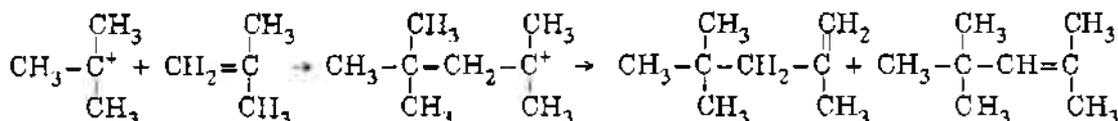
Chẳng hạn, khi trùng hợp isobutylen với xúc tác BF_3 :



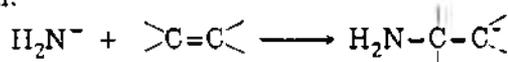
Polyisobutylen là sản phẩm rất nhớt dùng làm chất kết dính tốt, song nếu dùng axit H_2SO_4 60%, phản ứng chỉ tạo thành dime:



Phản ứng trên có chiều dài mạch rất nhỏ do nồng độ nước lớn, cacbocation tạo thành dễ mất proton trước khi nó kịp phản ứng tiếp với monome khác:



Khi có xúc tác anion, như HO^- , NH_2^- , phản ứng trùng hợp của anken là trùng hợp theo cơ chế anion:

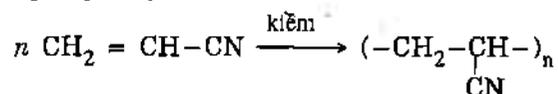




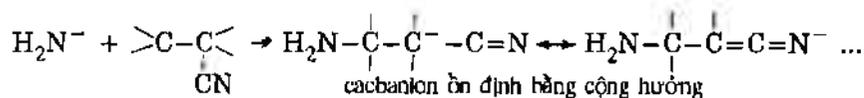
Như vậy, phản ứng trùng hợp anion xảy ra qua hợp chất trung gian anion, nên phản ứng chỉ xảy ra khi cacbanion có tính ổn định cao. Do đó, không có thể trùng hợp etylen theo cơ chế này, mà chỉ những monome có nhóm thế hút electron có khả năng ổn định cacbanion thì mới trùng hợp được.

Phản ứng tắt mạch xảy ra do anion polyme kết hợp với proton hay tác nhân electrophin có trong dung dịch.

Chẳng hạn, khi trùng hợp acrylonitrin:



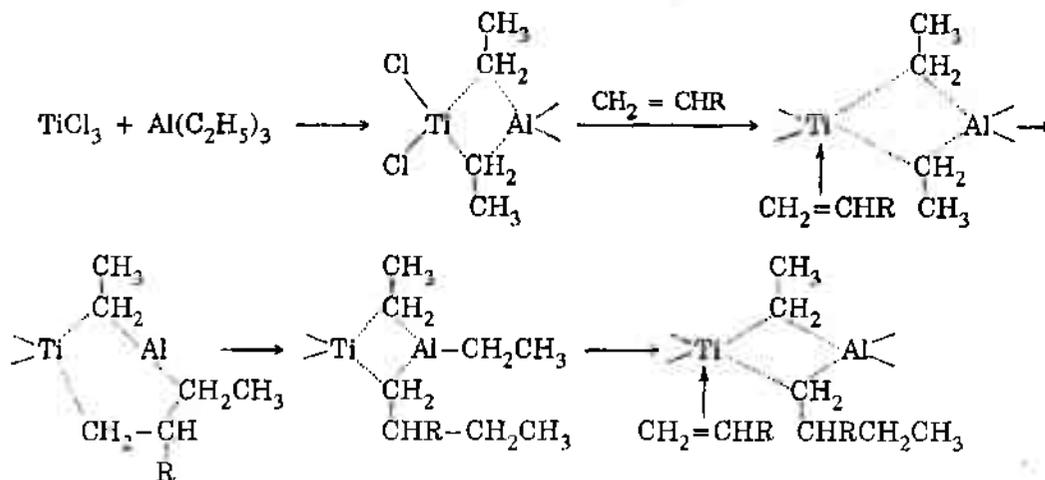
Phản ứng trên xảy ra là do ảnh hưởng của nhóm CN làm ổn định cộng hưởng cacbanion:



Polyacrylonitrin tan trong dimethylfomamit và có thể thu được sợi từ dung dịch này gọi là orlon.

3. Phản ứng trùng hợp phối trí

Phản ứng xảy ra khi có xúc tác phức, thường dùng xúc tác phức $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$, gọi là xúc tác Ziegler Natta, là phức từ hợp chất cơ kim của kim loại chuyển tiếp. Phản ứng dùng để tổng hợp polyme có cấu trúc điều hòa lập thể từ các monome etylen thế, theo cơ chế như sau:



Trong cơ chế trên, sự kết hợp của monome tới mạch polyme được định hướng vào giữa liên kết kim loại và mạch polyme đang lớn mạch, nghĩa là một trật tự kết hợp xác định của monome trong mạch polyme. Cơ chế này đã được giải thích đầy đủ hơn trên cơ sở cơ học lượng tử.

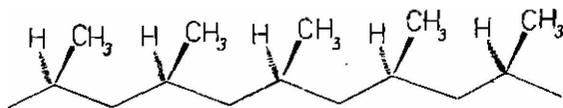
Nhờ áp dụng hệ xúc tác này, người ta có thể khống chế được tính lập thể của polyme của những monome thế. Những monome thế khi chuyển vào mạch polyme sẽ có cấu trúc bất đối xứng trong mỗi mắt xích, nghĩa là có carbon bất đối trong mạch phân tử với cấu hình R hay S khác nhau.

Nếu polyme có các nhóm thế được phân bố về cùng một phía của mặt phẳng mạch polyme hay là có cùng cấu hình *R* hay *S* gọi là *polyme isotactic*, nếu luân phiên về hai phía gọi là *polyme syndiotactic*, còn nếu phân bố hỗn độn gọi là *polyme atactic*. Tính chất của polyme rất phụ thuộc vào cấu trúc này gọi là tính chất điều hòa lập thể. Cấu trúc càng điều hòa, tính bền cơ lý của polyme càng cao.

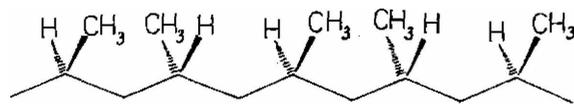
Chẳng hạn, polyme của propylen:



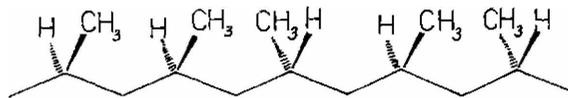
có ba cấu trúc khác nhau về cấu hình:



isotactic



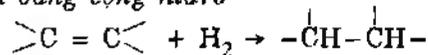
syndiotactic



atactic

4.6.7. Phản ứng khử

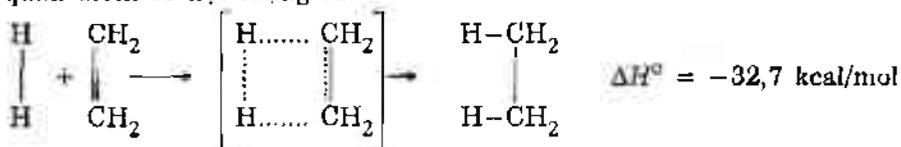
1. Phản ứng khử bằng cộng hidro



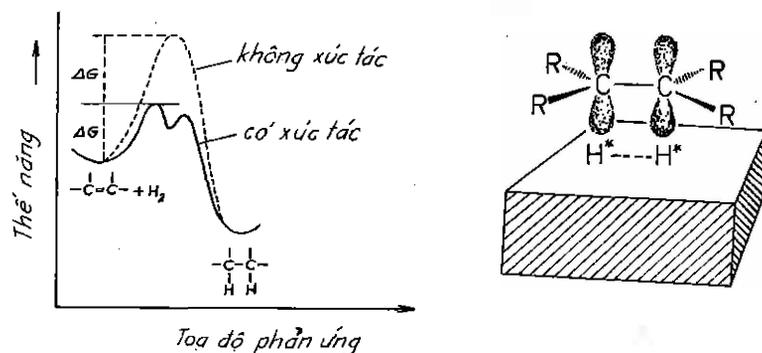
Phản ứng xảy ra khi có xúc tác theo hai cách: xúc tác dị thể và đồng thể.

a) Phản ứng hidro hóa dị thể

Mặc dù phản ứng phát nhiệt lớn, nhưng etylen vẫn không có thể phản ứng được với hidro khi không có xúc tác thích hợp, vì trong trường hợp này có thể tạo thành trạng thái chuyển bốn trung tâm đòi hỏi năng lượng hoạt hóa cao mà không có thể đạt được trong phản ứng này. Trạng thái bốn trung tâm có năng lượng cao này chỉ có thể giải thích bằng quan điểm cơ học lượng tử:

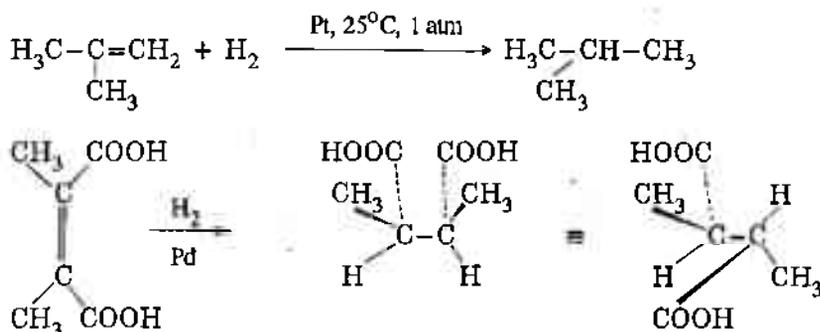


Phản ứng hidro hóa xảy ra trên bề mặt một số kim loại, thường là Pt, Ni, Pd, Ru, Rh, Ir, cần tránh một số chất đầu độc xúc tác như các hợp chất chứa lưu huỳnh, các thiol và sunfua. Các hợp chất này kết hợp vững chắc với bề mặt xúc tác và làm mất hoạt tính của phản ứng. Khi có xúc tác, hiệu ứng nhiệt hidro hóa cũng giống như khi không có xúc tác, mà chỉ làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng. Sự giảm năng lượng hoạt hóa làm tăng tốc độ của hai quá trình thuận và nghịch. Xúc tác có khả năng thiết lập cân bằng nhanh giữa chất đầu và chất cuối. Phản ứng hidro hóa thực hiện khi dư lớn hidro nên làm chậm được quá trình nghịch là dehidro hóa.

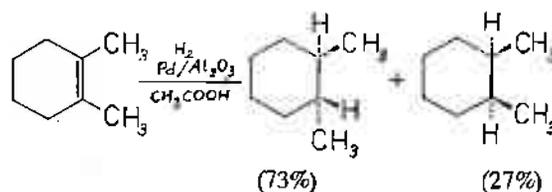


Hình 4.7. Giảm thế năng lượng hidro hóa xúc tác.

Các kim loại này có khả năng phối trí với liên kết đôi và hấp phụ hidro. Cơ chế chi tiết phức tạp và thay đổi phụ thuộc vào liên kết C-Me. Hidro liên kết với bề mặt xúc tác, kết hợp vào cùng phía của nối đôi vì phân tử anken cũng bị hấp phụ tới bề mặt xúc tác với một bên phối trí với bề mặt xúc tác nên hidro kết hợp vào về mặt này. Phản ứng này gọi là cộng *cis* hay *syn*.



Phản ứng cộng *syn* khi hidro hóa là nguyên tắc chung, song cũng có trường hợp phản ứng cộng *anti* hidro hóa, thường trong trường hợp này sự đồng phân hóa liên kết đôi xảy ra nhanh hơn hidro hóa. Anken đồng phân hóa phản ứng với hidro ở cả hai phía nên cho hỗn hợp sản phẩm *cis-trans*:

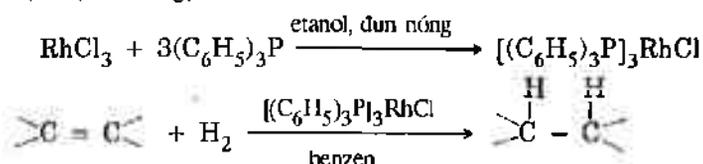


Thường xúc tác Pd có khả năng đồng phân hóa lớn hơn.

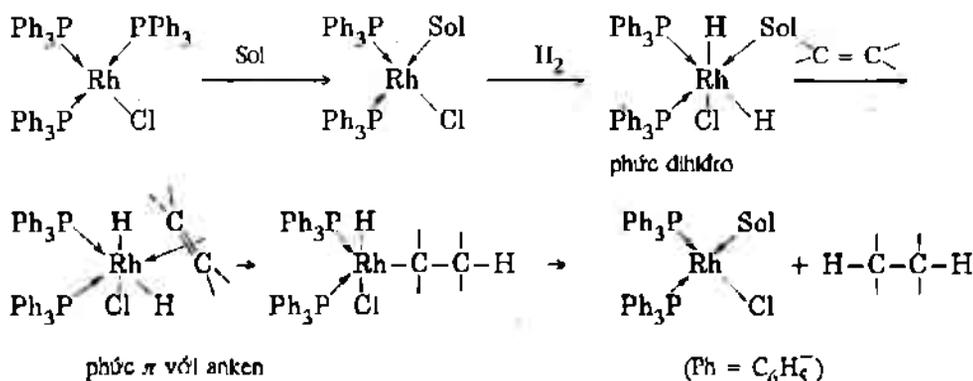
Thực tế hay dùng xúc tác Adams (platin bột đen) và Niken Raney (niken bột thu được từ niken-nhôm xử lý bằng kiềm). Mặc dù niken Raney kém phản ứng hơn Pt và Pd nhưng hay dùng để hidro hóa ở áp suất thấp.

b) *Phản ứng hidro hóa đồng thể*

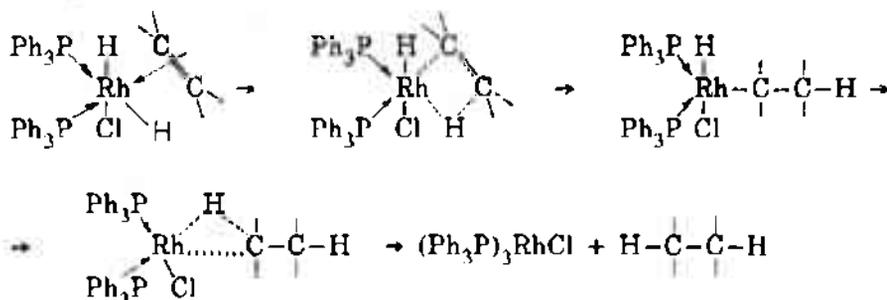
Phản ứng hidro hóa xúc tác ở trên có nhược điểm là đôi khi có sự đồng phân hóa anken và phân cắt cả liên kết C-C, còn xúc tác đồng thể tan trong dung môi hữu cơ không gây ra sự chuyển vị và phân tách anken. Xúc tác thường dùng là phức hữu cơ của nguyên tố chuyển tiếp như Rh và Ir, đặc biệt là xúc tác Wilkinson $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ tan trong dung môi nên phản ứng xảy ra trong một pha trong dung dịch. Phản ứng xảy ra ở áp suất và nhiệt độ thường;



Xúc tác phản ứng với hidro và anken, trong đó, hidro tương tác với xúc tác tạo phức dihidro, sau đó tạo phức π với anken rồi chuyển hóa tiếp thành sản phẩm:

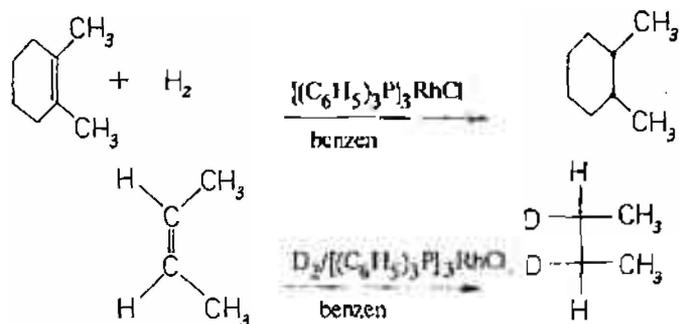


Phản ứng cộng *syn* ở đây có thể thấy qua các trạng thái chuyển cùng phía với liên kết >C=C< :

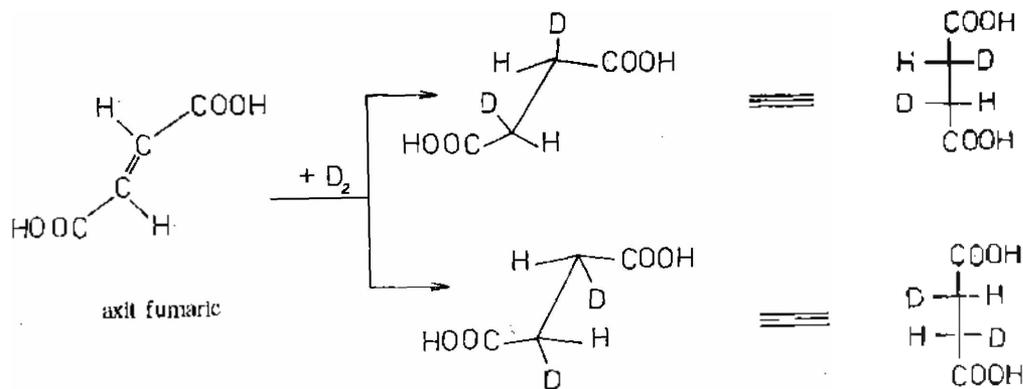
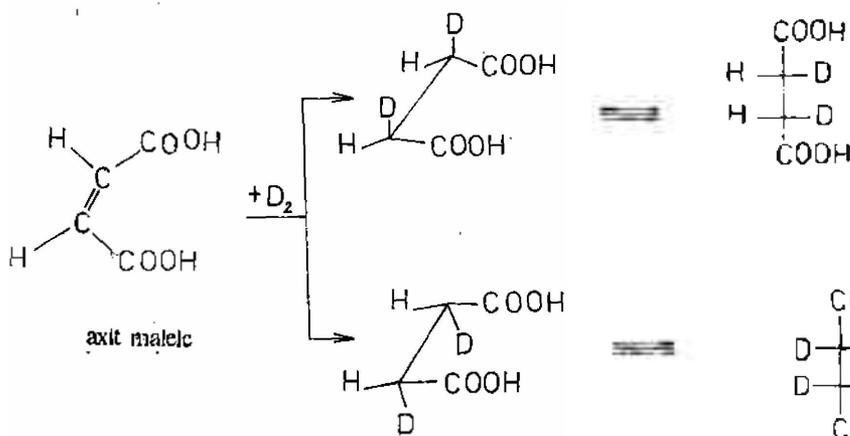


Thường dùng các phức clorua *tris*-(triphenylphosphin) rodi $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ hoặc hidroclorua *tris*-(triphenylphosphin) ruteni $[(C_6H_5)_3P]_3RuClH$.

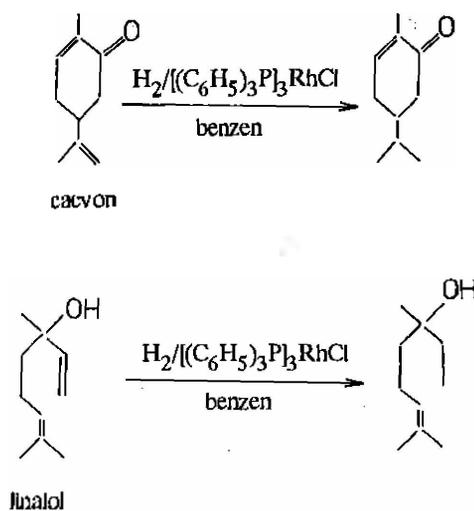
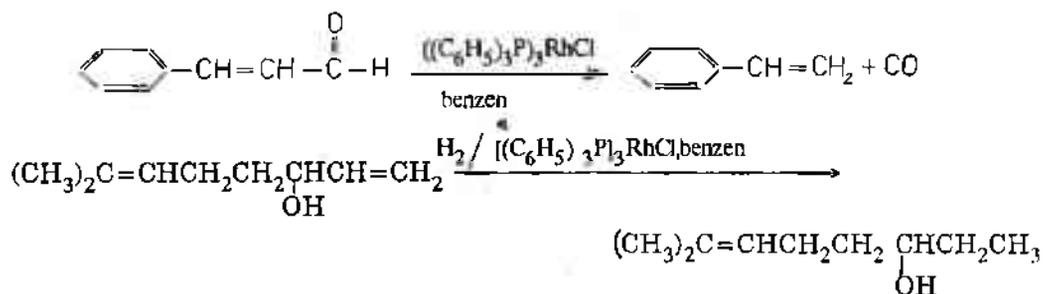
Phản ứng cũng là cộng *syn* hay *cis*:



Phản ứng cộng *cis* bằng xúc tác này được nghiên cứu kỹ ở phản ứng của D_2 với axit maleic và fumaric:

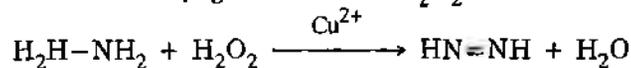


Xúc tác phức Wilkinson dùng hidro hóa những nối đôi cách ở nhiệt độ và áp suất thường, có tính chọn lọc cao. Sự khử phụ thuộc vào mức độ thế của anken: anken một hay hai lần thế dễ khử hơn anken ba và bốn lần thế, khử được nối đôi trong ancol hay xeton nhưng không dùng khử andehit chưa no do có hiện tượng decarboxyl hóa:



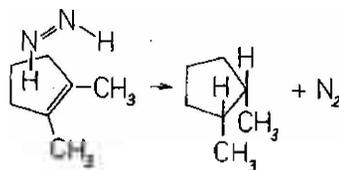
2. Phản ứng khử bằng diimit

Diimit tạo thành khi tác dụng hidrazin với H_2O_2 có ion Cu^{2+} .

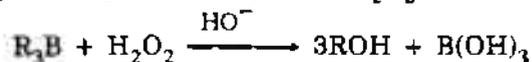


Diimit không bền, dễ phân tích ra N_2 và H_2 .

Nếu như diimit thu được khi có mặt anken thì anken bị khử ngay và tách ra N_2 . Phản ứng xảy ra qua trạng thái phức vòng nên cũng là phản ứng cộng *cis* như khi hidro hóa xúc tác:



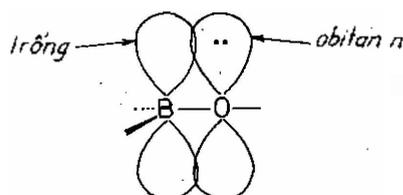
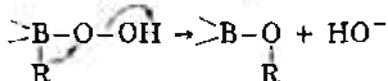
Ankylboran phản ứng với hidro peroxit H_2O_2 :



Sản phẩm thu được ở đây là sản phẩm trái Markovnikov,

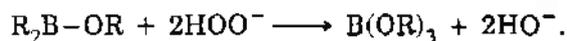


Ở đây có sự chuyển vị gốc R từ B tới O, giải phóng ra HO^- bền và tạo ra liên kết B-O bền hơn. Liên kết C-B kém bền hơn liên kết B-O. Liên kết B-O tạo thành do tương tác của orbital n có cặp electron của O với orbital trống của B và liên kết này là phân cực mạnh:

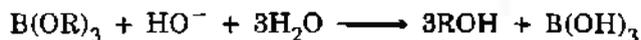


Hình 4.8. Cấu trúc orbital của B-O.

Phản ứng ankylboran với H_2O_2 nhanh và phát nhiệt. Phản ứng tiếp tục cho đến khi tạo thành triankyl borat etc:

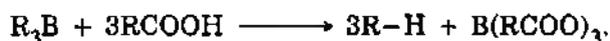


Triankyl borat thủy phân trong điều kiện của phản ứng để cho ancol và borat natri:

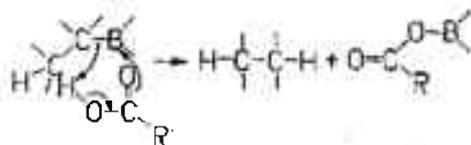


Phản ứng hidro hóa và oxi hóa thủy phân như là phản ứng hidrat hóa nối đôi trái quy tắc Markovnikov. Phản ứng cho hiệu suất cao.

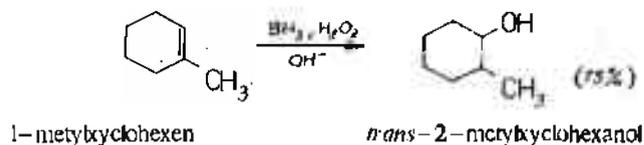
Phản ứng của ankylboran với axit hữu cơ $RCOOH$ tạo thành hidrocarbon.

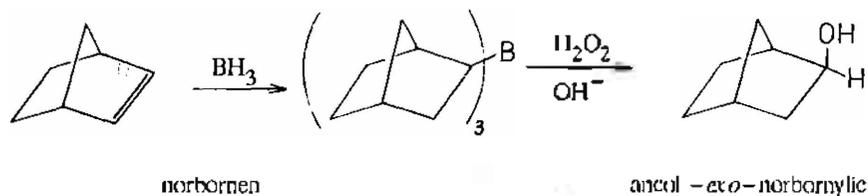


Phản ứng xảy ra qua trạng thái chuyển vòng:



Phản ứng cộng boran là cộng *cis* và sự chuyển hóa liên kết C-B thành C-H được bảo toàn cấu hình nên thủy phân axit hidrobo hóa cho sản phẩm ưu tiên là cộng *cis* của hidro.

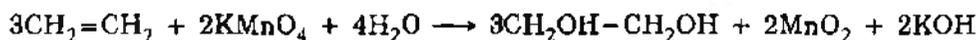
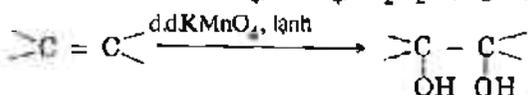




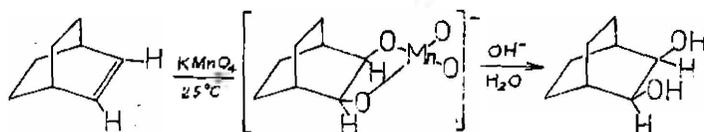
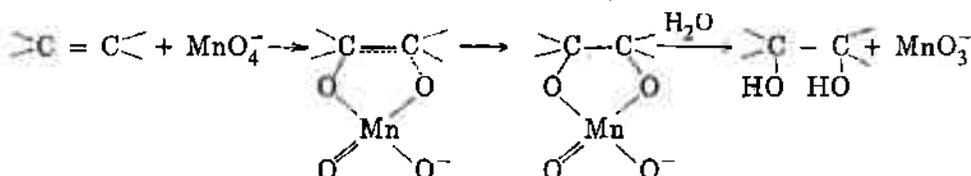
4.6.8. Phản ứng oxi hóa

1. *Phản ứng hydroxyl hóa—Sự tạo thành 1, 2-diol*

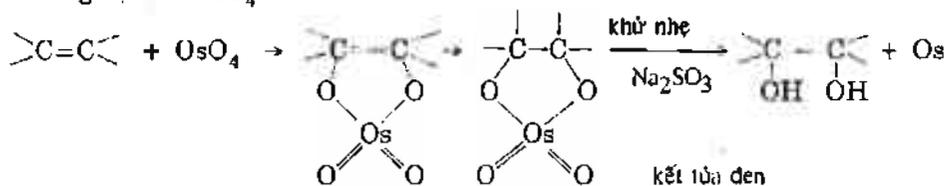
Một số tác nhân oxi hóa như KMnO_4 , OsO_4 , H_2O_2 cộng hợp vào anken cho 1,2-diol.



Cơ chế của phản ứng xảy ra theo cơ chế cộng *cis* hay cộng vòng *cis*:

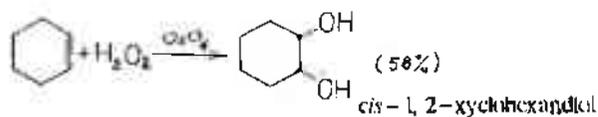


Tương tự với OsO_4 :

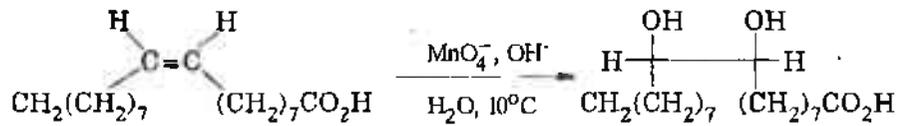


Sản phẩm cộng có thể là tách ra bằng tác dụng với H_2S .

Một phương pháp khác là tác dụng sản phẩm cộng anken- OsO_4 với H_2O_2 để trực tiếp thành 1, 2-diol và tái tạo ra tetraoxit osmi hay tác dụng với H_2O_2 có mặt OsO_4 làm xúc tác:



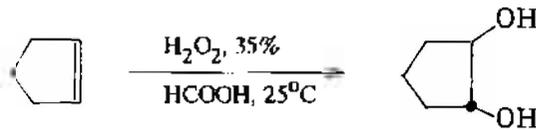
Các phản ứng trên đều cho *cis*-1, 2-diol, chẳng hạn:



axit *cis*-oleic

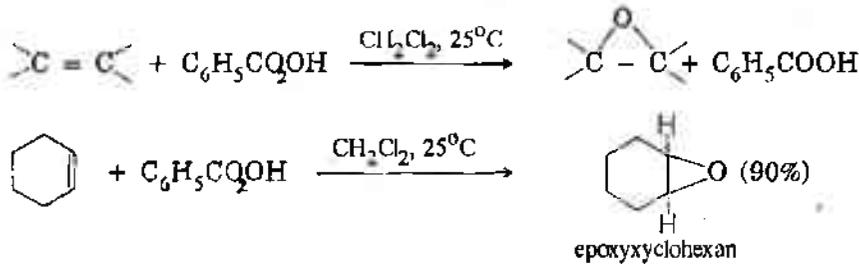
axit *erythro*-9, 10-dihydroxyl-stearic (80%)

Nếu dùng H_2O_2 với anken trong môi trường axit hữu cơ RCOOH sẽ thu được *trans*-1, 2-diol vì phản ứng đi qua peroxit rồi thủy phân:

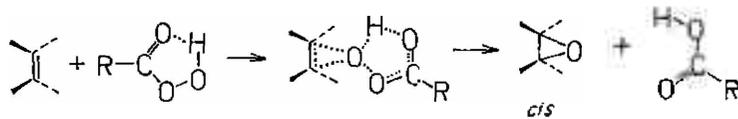


2. Phản ứng epoxy hóa

Khi tác dụng anken với peaxit mà không có tác nhân nucleophin sẽ tạo thành hợp chất epoxy:



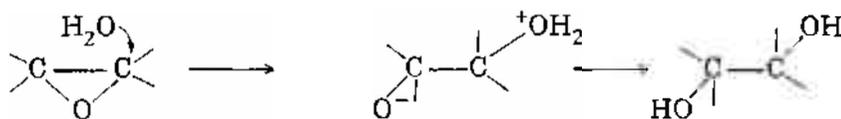
Phản ứng epoxy hóa anken bằng peraxit tạo thành 1, 2-epoxy xảy ra theo cơ chế cộng *syn*:

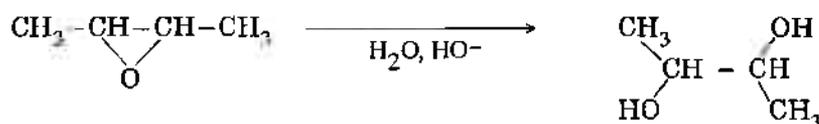


Phản ứng epoxy hóa thường có hằng số phản ứng âm ($\rho = (-0,8) \div (-1,2)$) và entropi âm $\Delta S^\ddagger = (-18) + (-25)$, chứng tỏ phản ứng qua ion cầu và có đặc thù lập thể. Sản phẩm epoxy thu được tương ứng với cấu hình của *cis* và *trans*-anken.

Khả năng phản ứng của peaxit tương tự như Br_2 , chẳng hạn, peraxit phản ứng với anken thế 2-metyl-2-buten nhanh hơn etylen đến 10^4 lần như với brom là 10^5 lần.

Hợp chất epoxy tương tác với nước, nhất là có xúc tác axit hay bazơ sẽ tạo thành *trans*-1, 2-diol theo phản ứng $\text{S}_\text{N}2$:



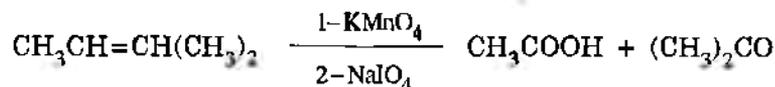
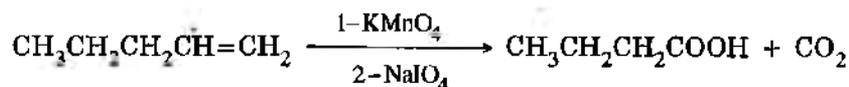
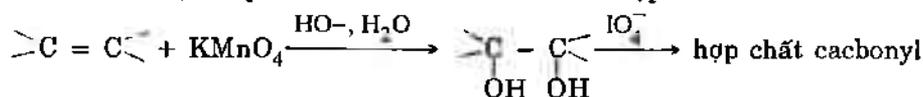


3. Phản ứng oxi hóa phân cắt liên kết C = C

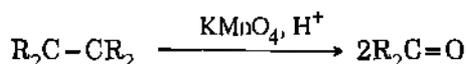
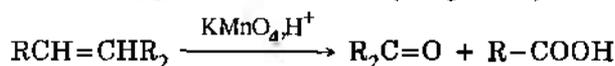
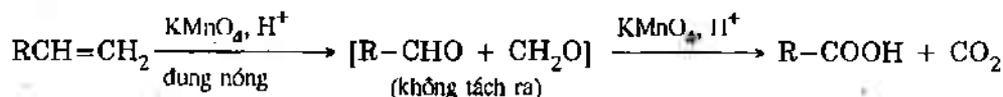
Để phân cắt liên kết đôi C=C, người ta hay dùng phương pháp oxi hóa mạnh anken. Phản ứng có sự phân cắt liên kết đôi để tạo thành hai sản phẩm chứa oxi, thường là sản phẩm chứa nhóm cacbonyl.

a) Oxi hóa bằng KMnO_4

Khi oxi hóa anken bằng KMnO_4 trong nước sẽ cho diol, nếu cho tác dụng tiếp diol này với peiodat kim loại sẽ phân cắt liên kết diol thành hợp chất chứa nhóm cacbonyl:

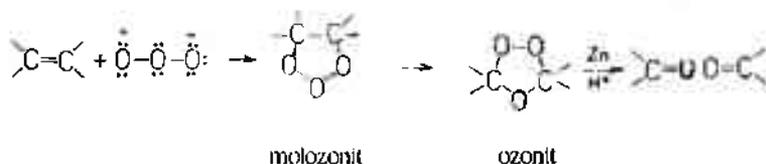


Song nếu dùng KMnO_4 trong môi trường axit mạnh sẽ oxi hóa phân cắt liên kết đôi ngay cho sản phẩm cacbonyl:



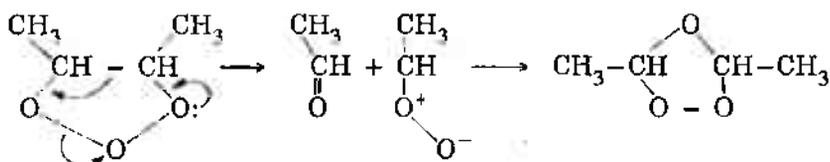
b) Phản ứng ozon phân

Khi cho khí O_3 đi vào dung dịch anken trong dung môi trơ như CCl_4 , etanol, etylaxetat ở nhiệt độ thấp (-78°C) sẽ thu được sản phẩm cộng gọi là molozonit rồi chuyển vị nhanh thành cấu trúc ozonit:

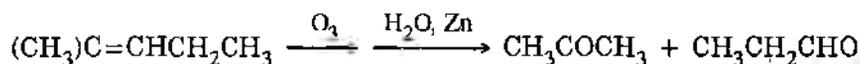
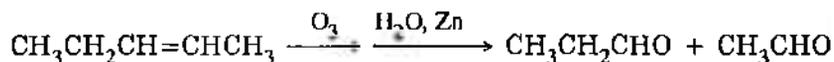


Nếu cho bay hơi dung môi sẽ thu được sản phẩm ozonit này nhưng dễ nổ, nhất là khi đun nóng, do đó, không tách ra ozonit mà phân tách ngay thành sản phẩm dưới tác dụng của các tác nhân khác nhau.

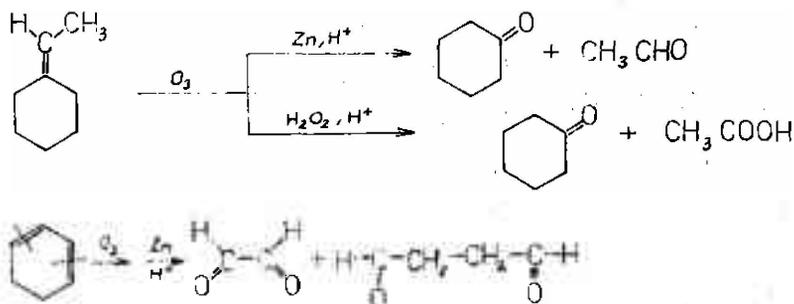
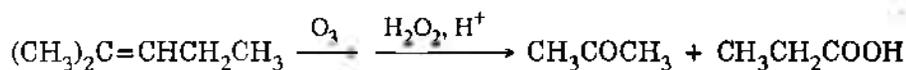
Tương tác O_3 vào anken là cộng *cis* cho molozonit, chuyển hóa hầu như tức thời sang ozonit. Sự chuyển hóa này có thể qua giai đoạn phân hủy và tổ hợp:



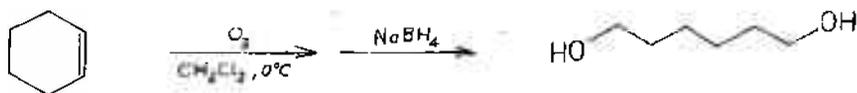
Khi thủy phân ozonit có mặt chất khử thì nhóm andehit vẫn bảo toàn:



Khi thủy phân có mặt chất oxi hóa sẽ thu được axit do oxi hóa andehit, còn xeton vẫn bền trong môi trường này:

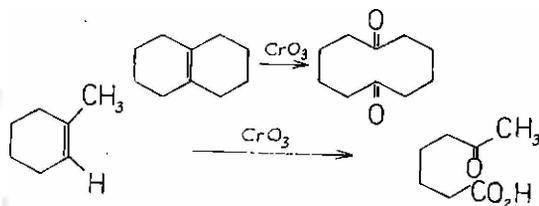


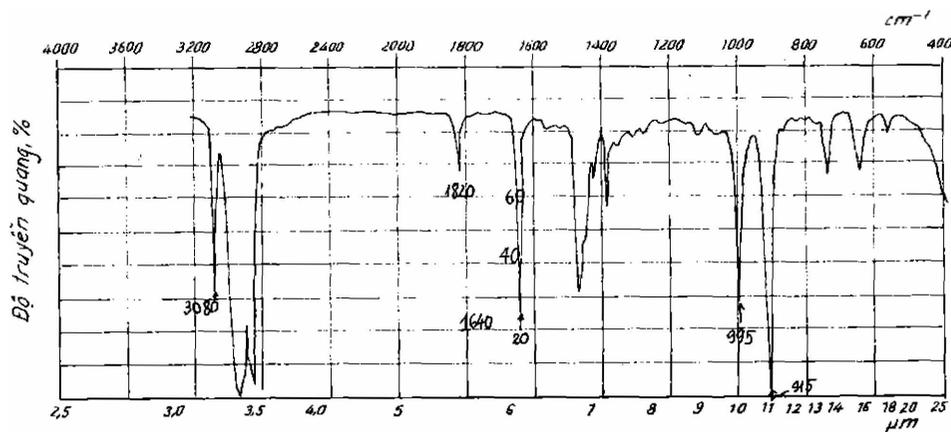
Nếu xử lý bằng tác nhân khử mạnh như NaBH_4 khi thủy phân ozonit thì andehit tạo thành sẽ chuyển thành ancol:



c) Tác dụng với axit cromic

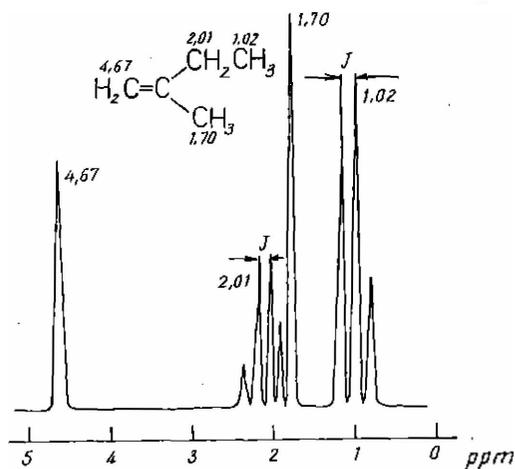
Dung dịch anhidrit cromic hay axit cromic là chất oxi hóa mạnh hơn ozon nhưng kém chọn lọc hơn, cho nhiều sản phẩm phụ nên ít dùng hơn O_3 và KMnO_4 :





Hình 4.9. Phổ IR của 1-octen.

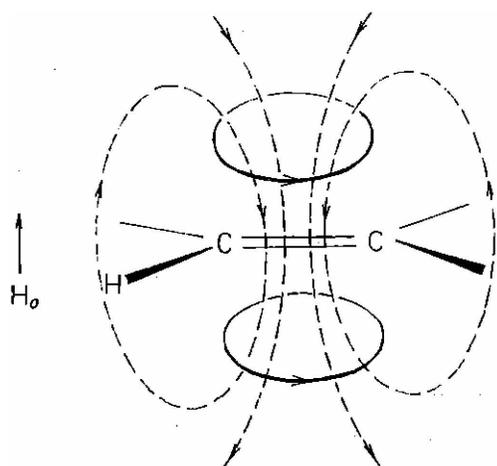
Trên phổ IR của 1-octen pic 3080 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết =C-H, pic 1640 cm^{-1} là liên kết đôi C = C, pic 995 – 915 cm^{-1} là dao động không phẳng của = C-H.



Hình 4.10. Phổ NMR của 2-metyl-1-buten.

Phổ NMR của 2-metyl-1-buten có 4 loại proton, trong đó proton vinyl chuyển về vùng trường yếu nhất, và có hằng số tương tác spin $J = 7,2 \text{ Hz}$.

Khi liên kết đôi nằm trong trường từ, hiệu ứng của vòng electron π một phần ngược với hiệu ứng bình thường của electron định chỗ, nên cộng hưởng tìm thấy thấp hơn so với proton no C-H. Độ chuyển dịch hóa học của hidro vinyl nằm trong vùng trường yếu hơn, còn hidro ở cacbon liên kết với nối đôi bị chuyển dịch khoảng 0,8 ppm. Điều đó do hiệu ứng cảm ứng của cacbon sp^2 của liên kết đôi và tính dị hướng của hệ π của liên kết đôi.



Hình 4.11. Sự chuyển động cảm ứng của electron π của liên kết đôi trong trường từ.

CHƯƠNG 5

ANKYN

Ankyn là hidrocarbon không no chứa liên kết ba $C \equiv C$.

Chất đầu loại là axetylen, nên còn gọi là hidrocarbon axetylenic. Trong ankyn, nhóm chức là liên kết ba.

Công thức chung của ankyn đơn giản nhất chứa một nối ba monoankyn là C_nH_{2n-2} , đặc trưng cho loại ankyn.

Xuất phát từ công thức chung của ankan, công thức chung của ankyn có thể viết là $C_nH_{2n+2-4x}$ với x là số nối ba có trong phân tử.

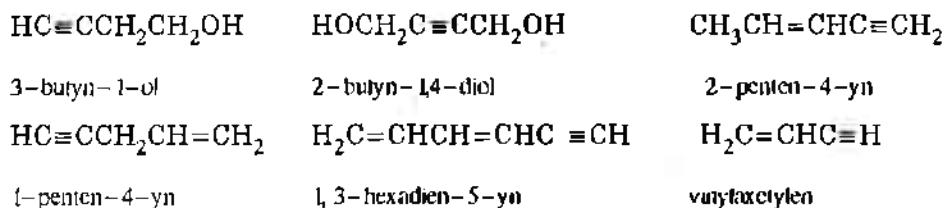
Ankyn có thể có một hay nhiều nối ba. Trong tự nhiên, các ankyn tồn tại ở trạng thái tự do rất hiếm, thường chứa nhóm chức CHO, COOH, OH. Các ankyn tự nhiên rất không bền, chỉ có một lượng nhỏ trong loài nấm *Basidiomycetes*, còn một số ít đã tìm thấy ở dạng tự do dưới dạng polyyn liên hợp hay liên hợp với liên kết đôi.

5.1. DANH PHÁP

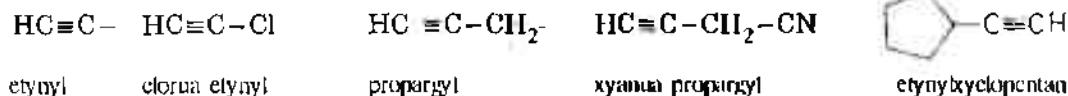
Chất đầu loại là axetylen. Các hợp chất tương đối đơn giản có thể coi là dẫn xuất của axetylen. Danh pháp chung là danh pháp IUPAC.

Tên chung của ankyn là tên của hidrocarbon no tương ứng với số cacbon và đổi đuôi *an* thành *yn*.

Mạch chính của ankyn là mạch có chứa nối ba. Nếu trong phân tử có hai nhóm chức trong phân tử: nối ba và ancol thì đánh số theo nhóm ancol ol, nếu có nối ba và đôi thì đánh số theo nối đôi.



Các gốc có nối ba thường gặp là:



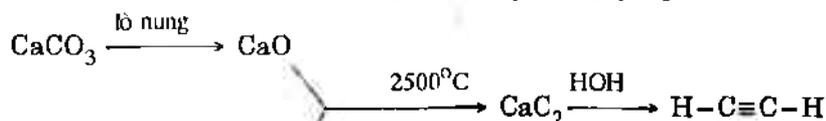
Bảng 5.1. Tên gọi và tính chất vật lý của ankyn

Công thức	Tên thông thường	IUPAC	t_{nc}°	t_s°	t_4^{20}
CH≡CH	axetylen	etyln	-82	-75	
CH ₃ C≡CH	metylaxetylen	propyn	-101,5	-23	
CH ₃ CH ₂ C≡CH	etylaxetylen	1-butyn	-122	9	
CH ₃ (CH ₂) ₂ C≡CH	<i>n</i> -propylaxetylen	1-pentyn	-98	40	0,695
CH ₃ (CH ₂) ₃ C≡CH		1-hexyn	-124	72	719
CH ₃ (CH ₂) ₄ C≡CH		1-heptyn	-80	100	733
CH ₃ (CH ₂) ₅ C≡CH		1-octyn	-70	126	747
CH ₃ C≡CCH ₃	đimetylaxetylen	2-butyn	-24	27	694
CH ₃ CH ₂ C≡CCH ₃		2-pentyn	-101	55	714
(CH ₃) ₂ CHC≡CH		3-metyl-1-butyn		29	665
CH ₃ (CH ₂) ₂ C≡CCH ₃		2-hexyn	-92	84	730
CH ₃ CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃		3-hexyn	-51	81	725
(CH ₃) ₃ CC≡CH		3,3-đimetyl-1-butyn	-81	38	669
CH ₃ (CH ₂) ₂ C≡C(CH ₂) ₂ CH ₃		4-octyn		131	748

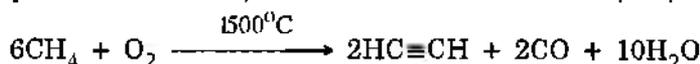
5.2. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP

5.2.1. Tổng hợp axetylen

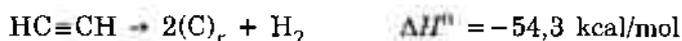
Axetylen được tổng hợp trong công nghệ theo phương pháp sau:



Từ sản phẩm của dầu mỏ, có thể oxi hóa metan ở nhiệt độ cao:



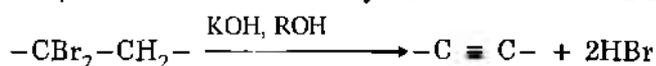
Phản ứng trên là thu nhiệt nhưng lại thuận lợi về nhiệt động học ở nhiệt độ cao. Ở nhiệt độ phòng, axetylen là hợp chất không bền nhiệt động học với nhiệt tạo thành cao: $\Delta H_f^{\circ} = +54,3 \text{ kcal/mol}$ từ nhiệt phân hủy axetylen.

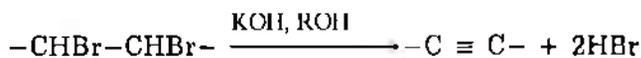


Dưới áp suất và khi có đồng, axetylen phân hủy tới C và H và nổ mạnh. Axetylen hóa lỏng ở -82°C , chất lỏng cũng không bền nhưng tan tốt trong axeton nên người ta giữ axetylen trong bình sắt bão hòa axetylen trong axeton. Dung dịch bão hòa axetylen chứa 0,5M tức 0,13 g/100 ml ở 25°C và 1 atm.

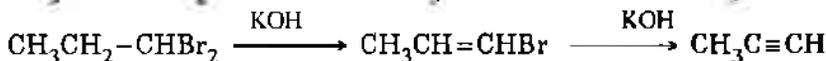
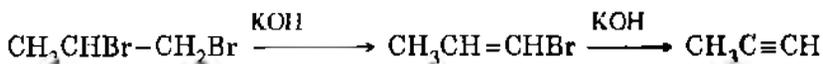
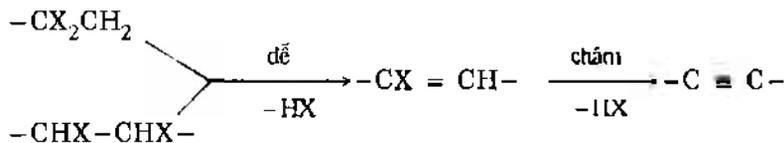
5.2.2. Loại hidro halogenua từ dẫn xuất dihalogen

Khi tác dụng dihalogen ankan, dạng gem-dihalogen hay 1, 2-dihalogen, trong môi trường kiềm rượu sẽ cho dẫn xuất axetylen theo cơ chế tách E2:

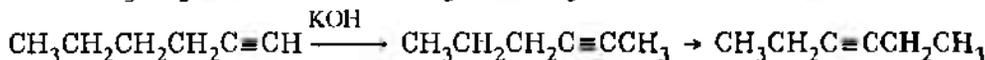




Phản ứng đi qua dẫn xuất vinyl, quá trình này dễ xảy ra, nhưng từ vinylhalogenua thành ankyn thì xảy ra chậm và khó khăn hơn:

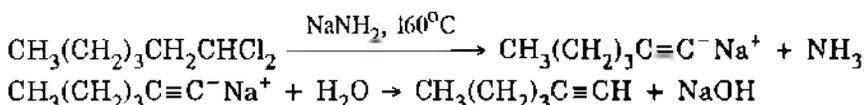


Phản ứng này dùng KOH trong rượu hay KOH rắn trong rượu ở nhiệt độ cao, thường 150–200°C nên luôn luôn có sự chuyển vị nối ba từ đầu mạch vào trong mạch để có ankyn bền vững hơn:

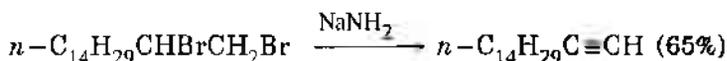


Từ 1-hexyn thu được chuyển vị thành hỗn hợp gần như đương lượng với 2-hexyn và 3-hexyn. Do đó ít dùng phương pháp này để tổng hợp 1-ankyn. Người ta dùng amidua natri là bazơ mạnh và hiệu dụng hơn để tổng hợp 1-ankyn.

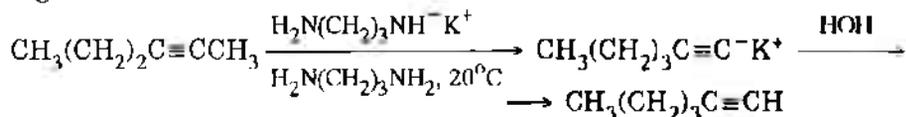
Phản ứng tiến hành khí cho chậm dihalogenua vào huyền phù amidua natri trong benzen hay dầu khoáng, đun nóng đến 150–155°C. Phản ứng xảy ra ngay có amoniac tách ra:



Phản ứng có sản phẩm là muối của ankyn và phương pháp này dùng để điều chế 1-ankyn khi có thể có phản ứng chuyển vị nối ba,

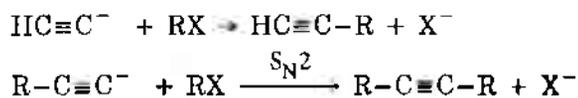


Thực tế, ankyn có nối ba trong mạch có thể đồng phân hóa thành ankyn đầu mạch bằng cách dùng amidua natri hay muối kim loại kiềm của amin, thường dùng 3-aminopropylamit với 1, 3-diaminopropan làm dung môi. Phản ứng xảy ra nhanh ở nhiệt độ phòng:

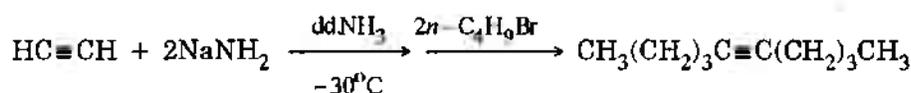
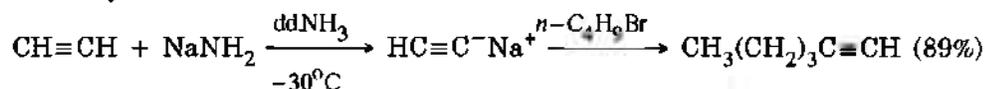


5.2.3. Phản ứng của RX với axetylenua kim loại

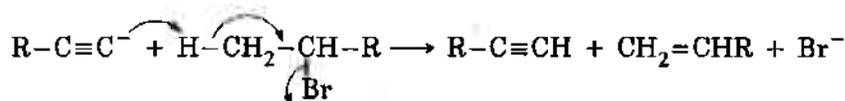
Anion axetylenua là tác nhân nucleophin mạnh có thể tham gia vào các phản ứng S_N2 :



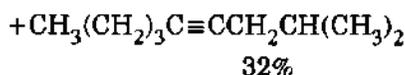
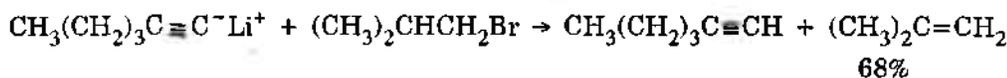
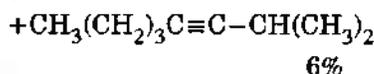
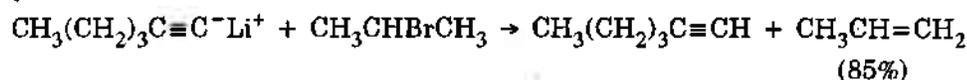
Phản ứng dùng để tổng hợp mono-hay dialkylaxetylen. Phản ứng thường tiến hành trong amoniac lỏng hay ete như THF. Còn anion axetylenua hình thành từ amidua natri hay từ *n*-butylliti:



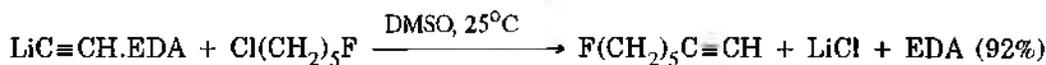
Phản ứng tách *E2* luôn cạnh tranh với phản ứng thế, nhất là khi halogenua ankyl là bậc hai hay ba. Tác nhân axetylenua là tác nhân mạnh nên khả năng cạnh tranh với *E2* tăng lên nhiều. Do đó, phản ứng trên chỉ dùng cho ankyl halogenua bậc nhất, còn bậc hai hay ba thì chủ yếu là phản ứng tách.



Những halogenua ankyl có nhóm thế ở trung tâm phản ứng thì không có phản ứng thế xảy ra:



Đặc biệt là axetylenua liti tạo được phức bền với etylendiamin (EDA) nên dùng làm nguồn cho anion axetylenua phản ứng với RX trong các dung môi khác nhau, trừ NH₃ lỏng:

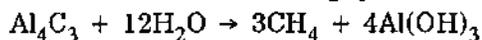


5.2.4. Điều chế axetylen trong phòng thí nghiệm

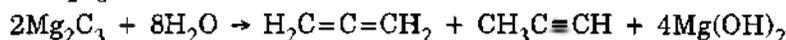
Trong phòng thí nghiệm, thường điều chế axetylen bằng phản ứng thủy phân các cacbua kim loại. Thường dùng nhất là CaC₂.



nếu dùng các cacbua kim loại khác như Al₂C₃ cho metan:



còn khi thủy phân Mg₂C₃ cho hỗn hợp allen và propyn:



5.3. TÍNH CHẤT VẬT LÝ

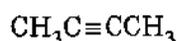
Sự thay đổi tính chất vật lý trong dãy đồng đẳng của ankyn cũng tương tự như trong anken tương ứng. Các ankyn thấp là thể khí, có nhiệt độ sôi cao hơn một ít so với anken tương ứng. Các ankyn nối ba trong mạch có nhiệt độ sôi cao hơn ankyn có nối ba đầu mạch nên có thể phân tích bằng phương pháp chưng cất phân đoạn. Sự thay đổi tính chất vật lý đã trình bày ở bảng 5.1.

Ankyn có nhiệt đốt cháy cao.

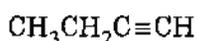
Bảng 5.2. Nhiệt đốt cháy của ankyn

Ankyn	ΔH_c° , kcal/mol	Ankyn	ΔH_c° , kcal/mol
Axetylen	310,6	Dimetylxetylen	620,6
Metylxetylen	463,1	Metyetylxetylen	774,3
Etylxetylen	620,6	<i>n</i> -Butylaxetylen	935,5
<i>n</i> -Propylaxetylen	778,0	<i>n</i> -Pentylaxetylen	1092,9

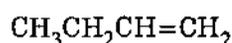
Liên kết $C-C\equiv$ là liên kết $C_{sp^3}-C_{sp}$ có bản chất *s* lớn hơn so với liên kết $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ nên sự phân bố electron của liên kết kém tính đối xứng hơn, do đó, gây ra momen lưỡng cực lớn hơn so với anken:



$$\mu = 0$$



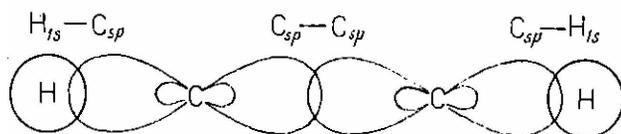
$$\mu = 0,80D$$



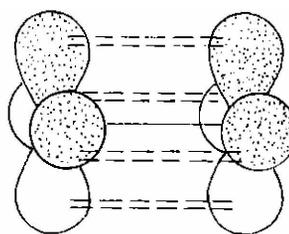
$$\mu = 0,30D$$

5.4. CẤU TRÚC CỦA ANKYN

Trung tâm phản ứng hóa học của ankyn là nối ba. Sự tạo thành nối ba là sự xen phủ orbital của hai cacbon lai hóa sp $C_{sp}\equiv C_{sp}$.

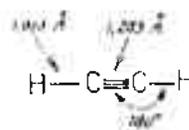


Sự hình thành liên kết σ

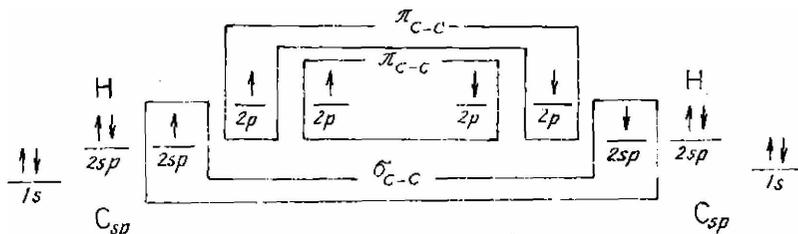


Sự hình thành liên kết π

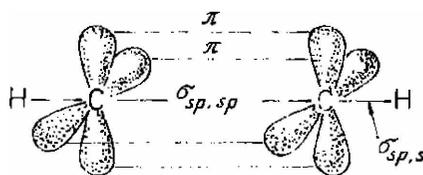
Theo cấu trúc của sự lai hóa này, hai orbital sp nằm trên đường thẳng đi qua nhân và hai orbital p vuông góc với nhau đi qua nhân của hai cacbon, liên kết σ của cacbon lai hóa sp do orbital lai hóa sp có bản chất *s* lớn hơn nên chiều dài liên kết σ ngắn hơn σ trong anken và ankan (σ_{C-C} và σ_{C-H})



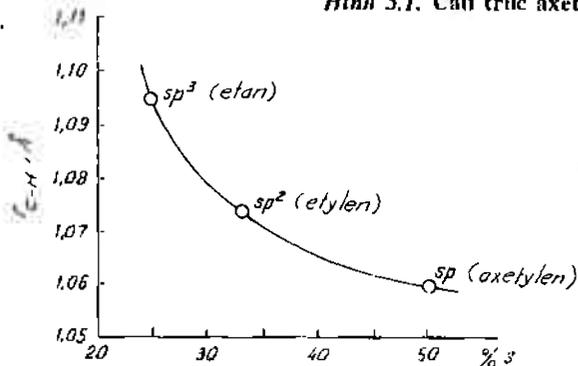
Chẳng hạn, sự tạo thành phân tử axetylen:



Cấu trúc axetylen là phân tử dạng thẳng, tất cả 4 nguyên tử nằm trên đường thẳng. Sự xen phủ của hai obitan p của hai cacbon vuông góc với nhau không phải là 4 thùy hình cầu mà tạo nên một đám mây chung dạng hình trụ (như dạng bánh rán) xung quanh trục hạt nhân, có mật độ electron π tổng quát như hình 5.3.



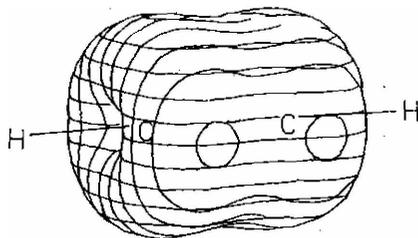
Hình 5.1. Cấu trúc axetylen.



Hình 5.2. Sự phụ thuộc chiều dài liên kết vào bản chất s của obitan.

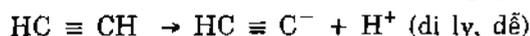
Liên kết ba tạo nên bởi một liên kết σ và hai liên kết π với năng lượng chung là 198 kcal/mol (liên kết đôi là 163 kcal/mol và liên kết đơn là 88 kcal/mol) và ngắn hơn (1,2 Å so với 1,34 Å và 1,54 Å).

Năng lượng phân ly của liên kết C-H lớn hơn ở anken và ankan tương ứng, song cũng có thể phân ly thành gốc tự do và ion, trong



Hình 5.3. Mật độ electron π ở liên kết ba.

đó sự phân ly ra gốc khó khăn hơn phân ly ra ion:



5.5. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Dựa vào cấu trúc ở trên, trung tâm phản ứng là nối ba trong ankyn, trong đó có sự phân cắt liên kết π hay phân cắt toàn bộ liên kết ba. Loại phản ứng này tương tự như ở anken chỉ khác nhau về khả năng phản ứng. Phản ứng đặc trưng của ankyn so với anken là khả năng thế H của liên kết $\text{C}_{sp}-\text{H}$.

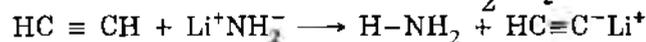
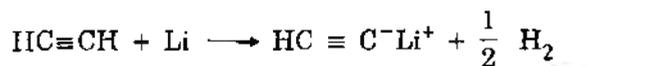
5.5.1. Phản ứng của H ($\text{H}-\text{C} \equiv \text{CR}$)

1. Tính axit của ankyn

Hydrocacbon không giống như các axit khác, không làm đỏ giấy quỳ, không có vị axit, song khi tác dụng với kiềm mạnh hơn thì hydrocacbon thể hiện tính axit của nó. Trong các loại hydrocacbon thì axetylen và các ankyn có nối ba đầu mạch $\text{H}-\text{C} \equiv$ thể hiện được tính axit.

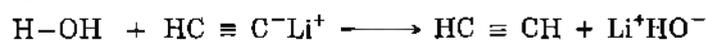


Axetylen có pK_a khoảng 25, là axit yếu hơn nước ($pK_a = 15,7$), yếu hơn ancol ($pK_a = 16-19$) nhưng là axit mạnh hơn amoniac nhiều ($pK_a = 34$), như nếu có phản ứng: $\text{NH}_3 + \text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ \text{NH}_2^- + 1/2 \text{H}_2$ thì axetylen có tính axit mạnh hơn nên phản ứng với kim loại:



axit mạnh bazơ mạnh axit yếu bazơ yếu

hơn hơn hơn hơn



axit mạnh bazơ mạnh axit yếu bazơ yếu

hơn hơn hơn hơn

Tính axit tương đối: $\text{HOH} > \text{HC} \equiv \text{CH} > \text{NH}_3 > \text{R}-\text{H}$

Tính bazơ tương đối: $\text{HO}^- < \text{HC} \equiv \text{C}^- < \text{NH}_2^- < \text{R}^-$

Như vậy, nhóm $\equiv \text{C}-\text{H}$ ở cuối mạch đều có tính axit yếu tương tự như axetylen.

Trong các loại hydrocacbon, ta có:

Tính axit tương đối: $\text{H}-\text{C}_{sp} > \text{H}-\text{C}_{sp^2} > \text{H}-\text{C}_{sp^3}$

Tính bazơ tương đối: $\text{HC} \equiv \text{C}^- < \text{H}_2\text{C}=\text{CH}^- < \text{CH}_3\text{CH}_2^-$

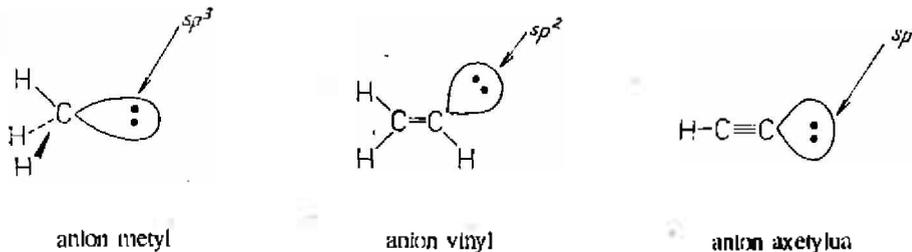
Tính chất trên có thể giải thích như sau:

• Bản chất s trong orbital $sp > sp^2 > sp^3$ trong các liên kết tương ứng. Trong orbital sp , bản chất s chiếm 50%, lớn hơn nên electron nằm gần về phía hạt nhân của carbon hơn là hydro. Điều đó làm cho hydro dễ bị phân cắt bởi kiềm hơn.

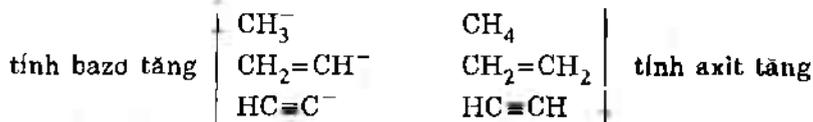
Cũng như anion tạo thành khi phân cắt dị ly hydro, tính ổn định của cacbanion của ankan, anken và ankyn cũng khác nhau.

Sự khác nhau đó cũng giải thích được bằng bản chất s của orbital chứa cặp electron trong cacbanion đó. Anion metyl có cấu trúc hình tháp với cặp electron trên orbital sp^3 ,

trong anion vinyl cặp electron σ trên orbital sp^2 , trong anion axetylen σ trên orbital sp . Nói chung, electron trên orbital s bị giữ chặt bởi hạt nhân hơn đi gần tới hạt nhân hơn là trên orbital p :



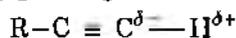
Lực hút tĩnh điện tăng lên, làm cho electron s có năng lượng thấp hơn và có tính ổn định cao hơn electron p . Bản chất s trên orbital lai hóa chứa cặp electron càng lớn, tính bazơ của cặp electron đó càng nhỏ và tính axit của axit liên hợp của nó càng lớn:



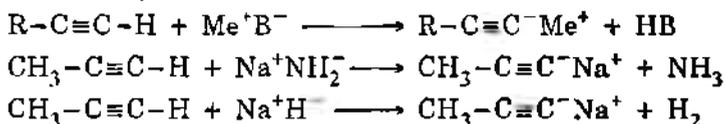
• Cũng có thể giải thích bằng tương tác đẩy giữa các cặp electron liên kết. Chẳng hạn, so sánh liên kết $C:H$ của ankyn với ankan. Trong ankan, cặp electron $C:H$ ở bên cạnh 3 cặp electron khác, nên có sự đẩy giữa các cặp electron này.



Trong ankyn, 3 cặp electron π phân bố trong không gian giữa hai hạt nhân, các electron này nằm tương đối xa hơn cặp electron của liên kết $C:H$ trong ankyn, tương tác đẩy giữa chúng ít hơn, các electron của $C:H$ có thể chuyển gần về phía carbon hơn, nên hydro trở thành dương hơn, dễ phân cắt khi có tác nhân nhận proton. Còn trong ankan, 3 cặp electron tập trung trong không gian ở gần hạt nhân carbon, nên có hiệu ứng ngược lại.

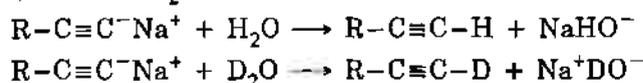


Do tính axit của ankyn, ankyn có thể phản ứng với bazơ mạnh tạo muối, muối ankynua, với axetylen gọi là muối axetylenua.

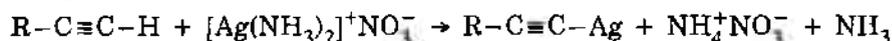


Điều kiện của phản ứng xảy ra khi bazơ nhận lấy proton từ axetylen hay 1-ankyn sẽ trở thành axit yếu hơn ankyn. Nếu axit tạo ra mạnh hơn thì sẽ proton hóa lại anion ankynua. Thường dùng nhất là $LiNH_2$ hay $NaNH_2$. Anken và ankan không có phản ứng với amidua kim loại kiềm.

Nếu tác nhân là axit mạnh hơn, có thể tương tác với muối ankynua để trở thành ankyn. Chẳng hạn, nước và D_2O :

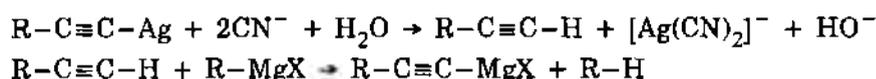


Phản ứng đặc trưng thể hiện tính axit của ankyn là tương tác 1-ankyn với muối Ag và hợp chất Grignard:

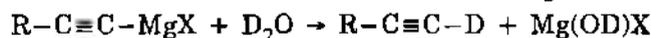


vì AgOH ít tan trong nước ($NaOH + AgNO_3 + H_2O$) và lượng Ag^+ có ít trong dung dịch nên cần thêm amoniac để tạo phức tan $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Muốn tái tạo ra ankyn, cho tác dụng muối bạc này với NaCN sẽ tạo ra ankyn vì Ag tạo được phức bền với ion CN^- :



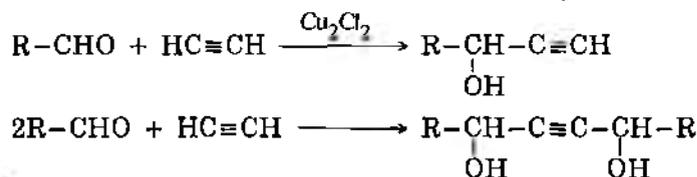
Thường dùng phản ứng của $R-C\equiv C-MgX$ với D_2O để đưa D vào ankyn:



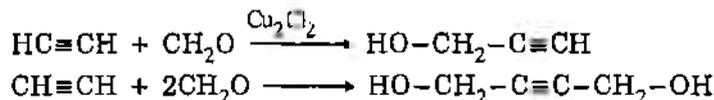
hay $R-C\equiv C-Ag + 2CN^- + D_2O \rightarrow R-C\equiv C-D + [Ag(CN)_2]^- + DO^-$

Chú ý rằng, muối ankynua kim loại kiềm là muối thực với liên kết ion $RC\equiv C^-Li^+$, $R-C\equiv C^-Na^+$, còn muối của kim loại nặng, cũng gọi là muối, nhưng thực chất là liên kết cộng hóa trị $R-C\equiv C-Ag$, $R-C\equiv C-CuX$, $R-C\equiv C-Mg$ không tan trong nước.

Khi có cloua đồng, axetylen cộng hợp với andehit (phản ứng Reppe):



Phản ứng được dùng tổng hợp ancol propargylic và 1, 4-butyndiol:

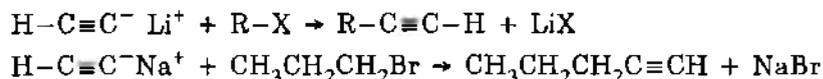


dùng làm chất đầu để tổng hợp tetrahydrofuran và butadien trong công nghiệp.

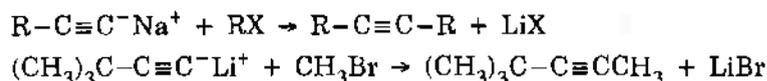
2. Phản ứng của muối axetylenua

Muối axetylenua phản ứng với $R-X$ tạo thành ankyn có mạch cacbon cao hơn theo cơ chế S_N2 với tác nhân nucleophin là anion axetylenua.

Muốn tổng hợp được ankyn có nối ba đầu mạch, dùng muối một lần thế của axetylen:

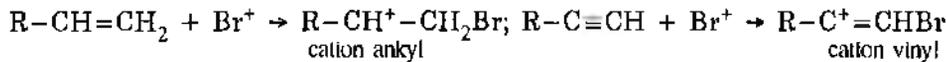


Muốn tổng hợp ankyn có nối ba trong mạch, dùng muối ankynua cao $R-C\equiv C^-Li^+$



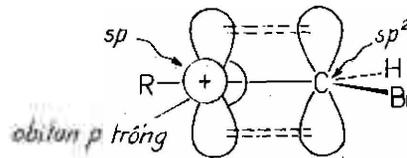
Phản ứng trên chỉ dùng với dẫn xuất RX bậc nhất.

Có thể so sánh hai cơ chế:

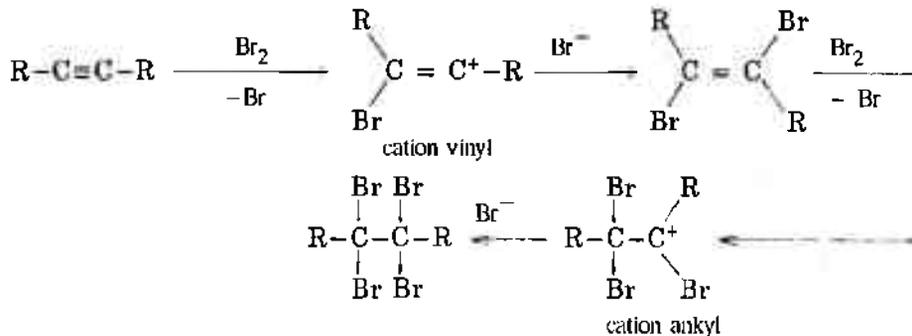


Phản ứng cộng electrophin vào ankyn xảy ra với quá trình phát nhiệt lớn hơn quá trình cộng vào anken, song nói chung ankyn kém hoạt động hơn anken đối với tác nhân electrophin. Có thể giải thích tính bất thường này bằng cách so sánh cation trung gian hình thành ở trên.

Cation vinyl kém bền hơn cation ankyl. Trong cation vinyl, orbital trống thuộc về cacbon lai hóa sp nhiều hơn là cacbon lai hóa sp^2 , nên cacbon sp này khó tiếp nhận được điện tích dương. Mặt khác, orbital trống nằm trong mặt phẳng của các liên kết σ và thẳng góc với liên kết π nên kém khả năng giải tỏa điện tích dương. Do đó, nội năng của cation vinyl lớn hơn, đòi hỏi năng lượng hoạt hóa lớn hơn so với ankyl, sự hình thành chậm hơn và phản ứng chậm hơn.



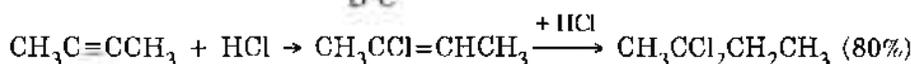
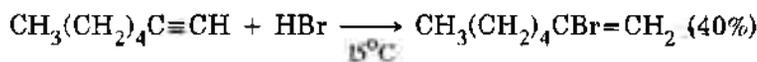
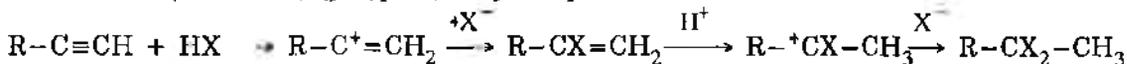
Hình 5.4. Cấu trúc orbital của cation vinyl.



Song cũng có ý kiến cho rằng, sự khác nhau về khả năng phản ứng với electrophin có thể dựa vào yếu tố hình thành cation vòng, trong đó, anken tạo được cation vòng, còn ankyn thì không có khả năng đó.

2. Cộng halogenua hidro

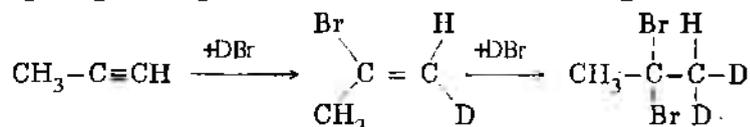
Ankyn có khả năng cộng với HCl và HBr theo cơ chế A_{F} và tuân theo quy tắc Markovnikov. Phản ứng xảy ra qua hai giai đoạn và cả hai đều tuân theo quy tắc Markovnikov, có thể cộng hợp một hay hai phân tử HX:



Phản ứng có khả năng dừng lại ở giai đoạn đầu vì giai đoạn này xảy ra khó hơn là cộng vào anken, như khi cộng halogen đã nói trên, còn giai đoạn sau thì hoàn toàn giống

như cộng vào vinyl anken tạo thành gem-dihalogen.

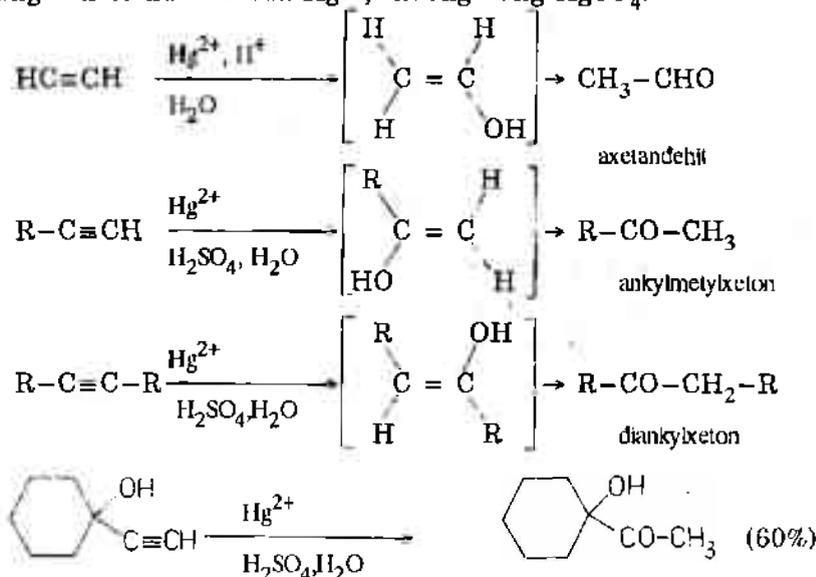
Phản ứng cũng là cộng *trans* nên anken tạo thành cũng là *trans*-anken:



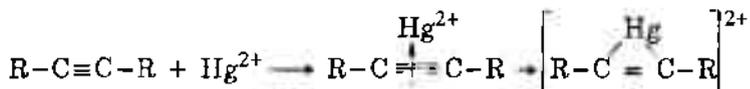
3. Phản ứng hidrat hóa ankyn.

Nước cộng vào ankyn cũng tương tự như cộng vào anken theo cơ chế A_E theo quy tắc Markovnikov, song khi cộng một phân tử nước vào ankyn tạo thành vinyl ancol dễ đồng phân hóa nhanh thành hợp chất chứa nhóm cacbonyl (andehit hoặc xeton).

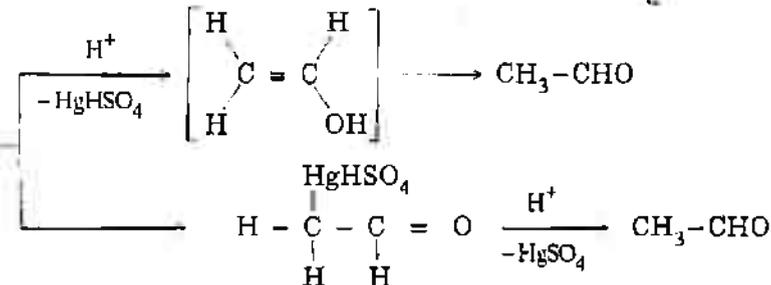
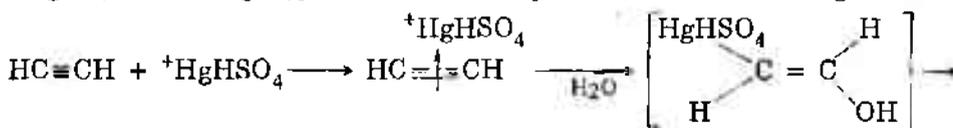
Phản ứng cần có xúc tác của Hg^{2+} , thường dùng HgSO_4 :



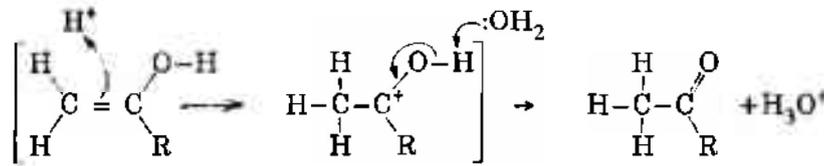
Phản ứng đòi hỏi phải có axit mạnh như H_2SO_4 và phải thêm HgSO_4 hóa trị hai. Vai trò xúc tác của Hg^{2+} là tạo nên sản phẩm cộng với nối ba dưới dạng phức làm tăng tính tan của ankyn trong nước:



Trong một số trường hợp có thể tạo ra hợp chất có liên kết C-Hg:

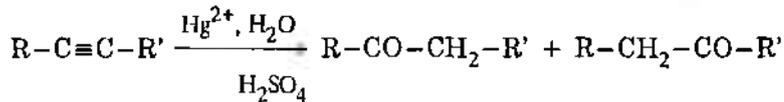


Phản ứng tạo enol không bền chuyển hóa thành dạng xeto gọi là sự tautome hóa enol-xeto. Phản ứng được xúc tiến trong môi trường axit:



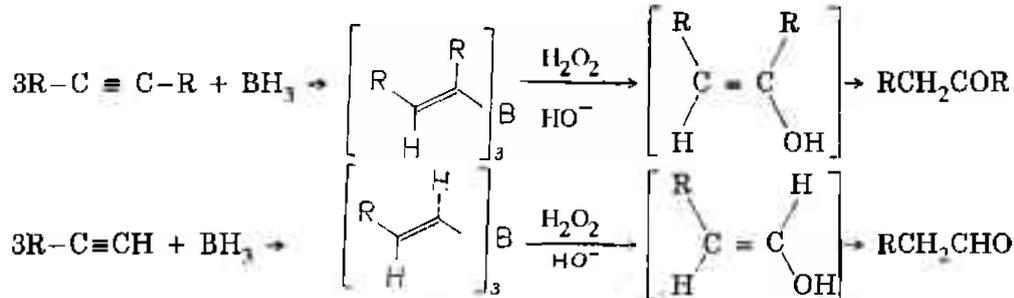
Quá trình là thuận nghịch nhưng chuyển mạnh về phía xeto, là cân bằng giữa các hợp chất chỉ khác nhau về vị trí H và electron.

Phản ứng thuận lợi điều chế xeton từ ankyn đối xứng, trong trường hợp ankyn không đối xứng thì có thể có hai dạng vinyl ancol hay hai dạng cacbocation vinyl hình thành. Trong trường hợp này cần so sánh tính bền của hai cacbocation này để tìm dạng ưu tiên hơn, song thường cho hai sản phẩm:

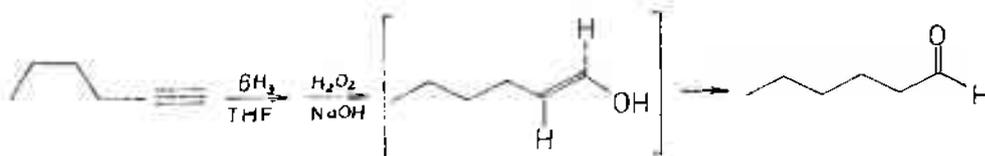


4. Phản ứng hidrobo hóa

Diboran phản ứng với ankyn ở 0°C cho sản phẩm trung gian là vinylboran. Phản ứng tương tự như cộng boran vào anken cho sản phẩm cộng trái Markovnikov. Vinylboran được oxi hóa tiếp đến ancol vinylic để đồng phân hóa thành hợp chất cabonyl:

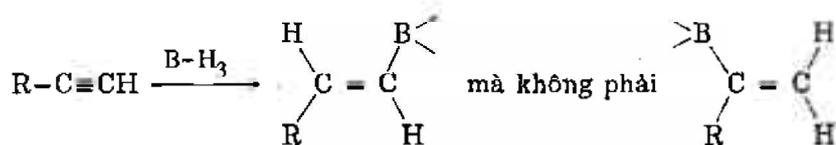


vì là phản ứng cộng trái Markovnikov nên 1-ankyn tương tác với BH_3 và oxi hóa cho andehit (với Hg^{2+} , H_2O cho xeton)



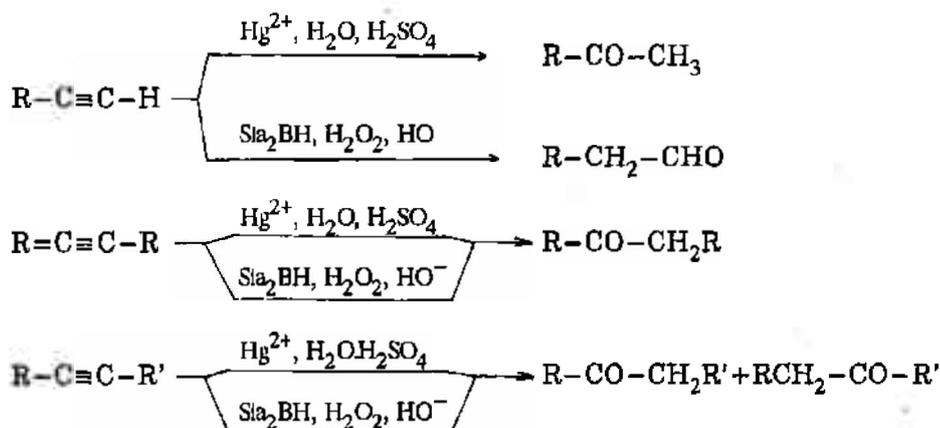
Phản ứng cũng dùng cho ankyn đối xứng (cho một sản phẩm xeton) cũng như ankyn không đối xứng (cho hỗn hợp xeton)

Phản ứng cộng boran vào ankyn đối xứng, với nối ba trong mạch có thể dừng lại ở giai đoạn tạo thành vinyl boran:



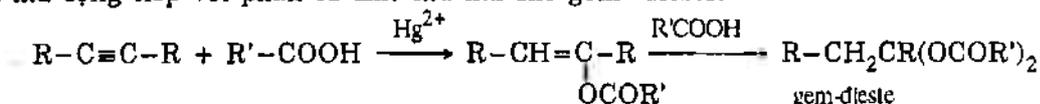
Khi cộng vào ankyn không đối xứng cũng cho hai sản phẩm xeton như phản ứng có xúc tác Hg^{2+} .

Phản ứng hidrat hóa bằng xúc tác Hg^{2+} các ankyn có nối ba cuối mạch cho xeton, còn bằng phản ứng hidro bo hóa với Si_2BH kèm theo oxi hóa lại tạo thành andehit. Còn với các ankyn khác thì giống nhau.

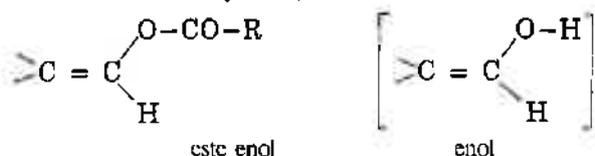


5. Phản ứng với axit cacboxylic

Axit cacboxylic cũng cộng hợp với ankyn khi có xúc tác của Hg^{2+} tương tự như cộng H_2O , nhưng sản phẩm cộng ở đây là một este của enol bền hơn không có sự đồng phân hóa mà cộng tiếp với phân tử axit thứ hai cho gem-diester:

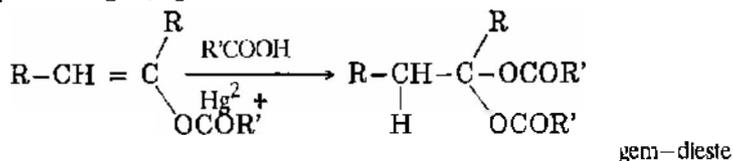


Phản ứng xảy ra qua hợp chất trung gian bền este enol do không còn có nhóm OH nên không thể cho hidro để chuyển vị:



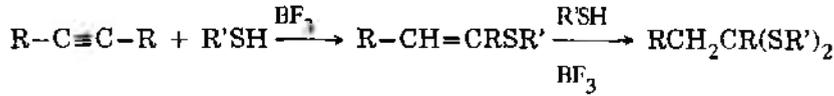
Este enol bền nên có thể tách ra.

Phản ứng cộng hai giai đoạn này, có giai đoạn đầu giống như phản ứng cộng HCl hay HBr vào ankyn qua vinylhalogenua bền $-CH=CX-$ có thể tách ra được. Giai đoạn thứ hai là phản ứng cộng $R'COOH$ vào nối đôi của este:

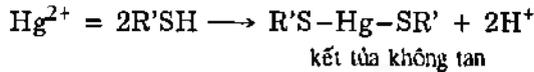


6. Phản ứng cộng với thiol RSH

Thiol cộng hợp vào ankyn khi có xúc tác axit Lewis mà thường dùng nhất là BF_3 (tuy có tác dụng bồng da nặng) qua hai giai đoạn cộng A_E .

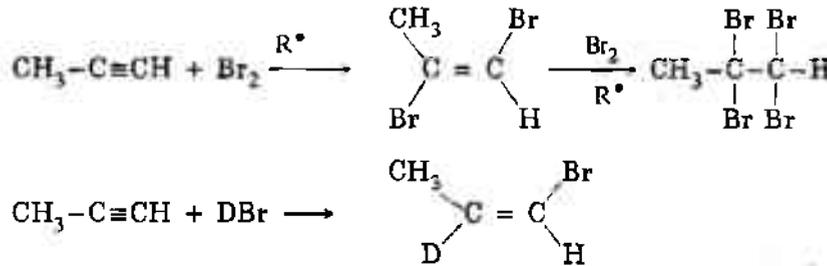


Chú ý là phản ứng này không dùng được xúc tác Hg^{2+} vì nó tạo kết tủa không tan với $\text{R}'\text{SH}$:

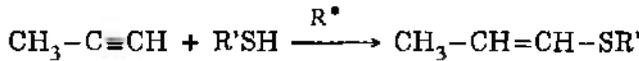


5.5.4. Phản ứng cộng gốc

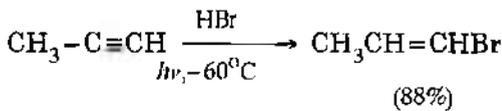
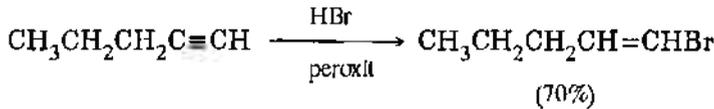
Ankyn cũng có phản ứng cộng gốc tương tự như anken với điều kiện có xúc tác sinh gốc, chẳng hạn:



Các hợp chất có liên kết S-H như RSH hay H_2S cũng dễ phân cắt đồng ly khi có xúc tác gốc:

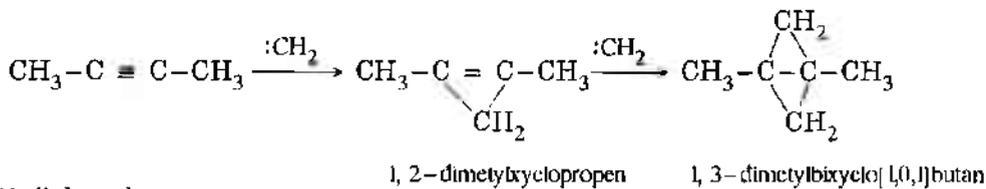


Tương tự như phản ứng cộng gốc của HBr khi có peroxit phản ứng cộng vào nối ba, cũng là quá trình cộng trái Markovnikov:

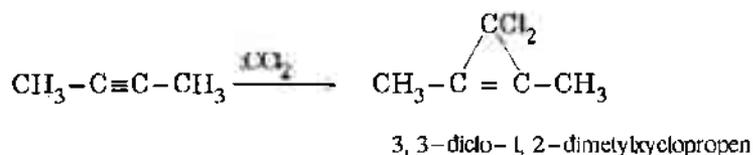


5.5.5. Phản ứng cộng của cacben

Cacben cộng hợp vào ankyn cũng như cộng vào anken, song ở đây ankyn có khả năng cộng hai lần tạo nên hợp chất bixyelo:

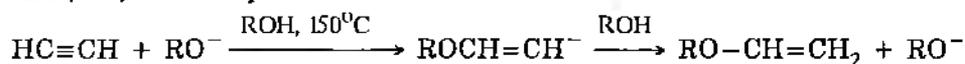


tương tự với diclocacben:



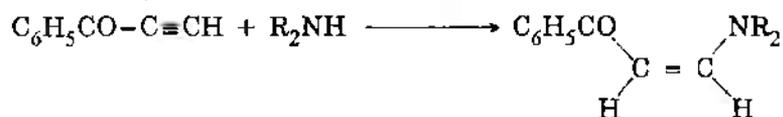
5.5.6. Phản ứng cộng nucleophin

Khác với anken, ankyn chịu sự tấn công của tác nhân nucleophin theo phản ứng cộng nucleophin. Chẳng hạn, ankyn có khả năng cộng hợp với anion ankoxy RO^- trong dung dịch ROH ở nhiệt độ cao và áp suất:

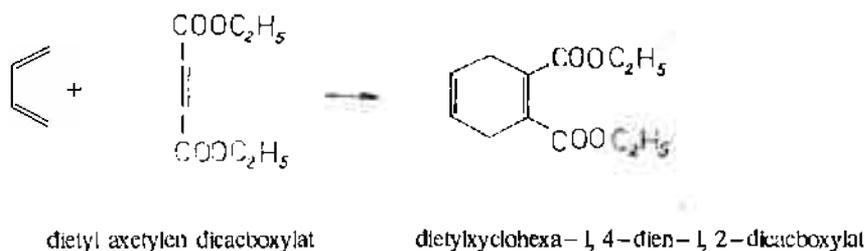


Phản ứng của anion ankoxy bền chuyển thành anion vinyl kém bền hơn, có tính bazơ mạnh hơn, nhưng phản ứng vẫn xảy ra được là do tạo được liên kết C-O bền do kết hợp với ankyn chỉ chỉ phí một liên kết của nối ba. Ở đây, sự tạo thành liên kết bền bù trừ cho sự tạo thành bazơ bền.

Phản ứng được xúc tiến khi liên kết ba có nhóm thế hút electron ở dạng liên hợp và phản ứng cũng là cộng *trans*, nghĩa là sản phẩm thu được là *cis*-anken

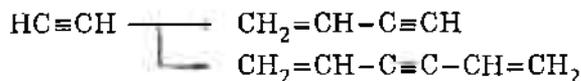


Bản thân ankyn có nhóm thế hút electron có thể đóng vai trò như là một dienophin trong phản ứng Diels - Alder, tác dụng với dien giàu electron, chẳng hạn với 1, 3-butadien:



5.5.7. Phản ứng cộng hợp

Khi cho axetylen đi qua dung dịch axit của CuCl và clorua nhôm, axetylen sẽ dime hóa và trime hóa thành hợp chất mạch hở: vinylaxetylen và divinylaxetylen (phản ứng Newland):

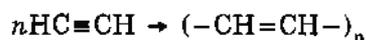


Phản ứng có ứng dụng thực tế điều chế cao su cloropren trong công nghiệp. Berthelot đun nóng lâu axetylen ở 400-500°C thu được benzen:

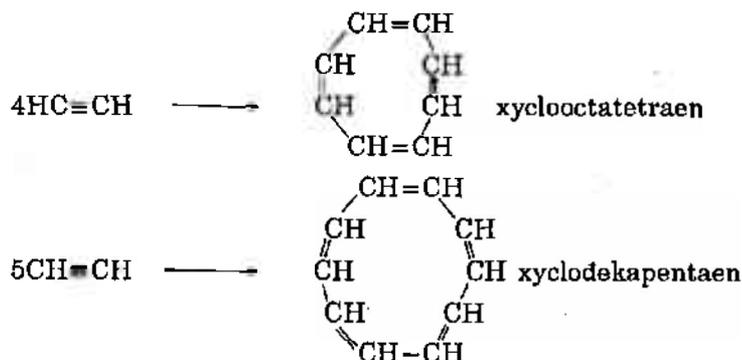


song phản ứng cho hiệu suất thấp (khoảng 20%). Phản ứng được xúc tiến hơn khi dùng than hoạt tính và khi dùng $[(C_6H_5)_3P]_3Ni(CO)$ hay vài muối phức của crom ở nhiệt độ phòng, song thường cho sản phẩm benzen thế.

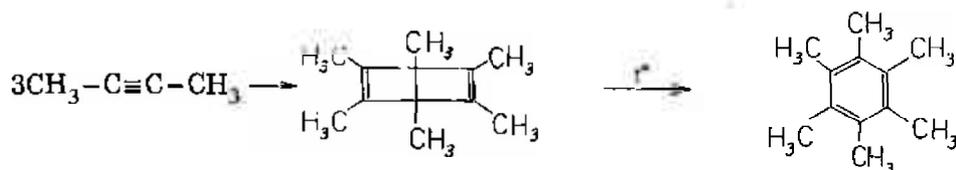
Khi cho axetylen đi qua xúc tác Cu ở 200–300°C tạo thành hợp chất polyme gọi là cupren $(C_2H_2)_n$, là chất rắn nhẹ, màu vàng không tan:



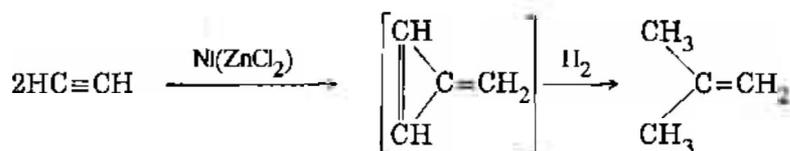
Repepe cũng đã thu được các hợp chất vòng cao hơn trong dung dịch tetrahydrofuran ở 20 atm với xúc tác amoniacat xyanua niken hay axetylenua niken:



Schaeffer để yên dimetylaxetylen trong benzen có mặt clorua nhôm sẽ trime hóa thành hexametylbixyclo[2,2,0]hexadien rồi đồng phân hóa khi đun nóng:



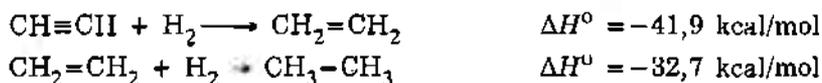
Petrov thu được sản phẩm dime hóa axetylen khi có $Ni(ZnCl_2)$:



5.5.8. Phản ứng khử

Ankyn cũng bị hidro hóa thành anken và ankan khi có xúc tác.

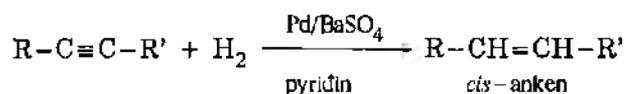
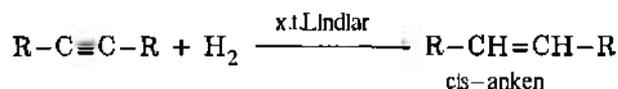
Khi dùng xúc tác là các kim loại như Pt, Pd, Ni, phản ứng khử ankyn đến ankan. Phản ứng xảy ra dị thể tương tự như khử anken, là phản ứng phát nhiệt mạnh nên không dùng lại được ở giai đoạn tạo thành anken:



Ankyn chịu hidro hóa rất nhanh, nhanh hơn tất cả các nhóm chức khác.

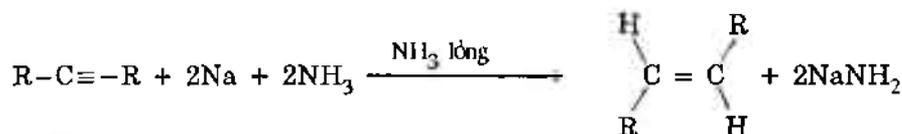
Phản ứng hidro hóa xúc tác ankyn dễ hơn là anken.

Muốn dừng lại ở giai đoạn tạo thành anken, phải điều độ xúc tác để hạn chế hoạt động của xúc tác Pt, Pd, Ni. Thường dùng xúc tác Lindlar (Pd, PbO và CaCO₃) hay Pd/BaSO₄:

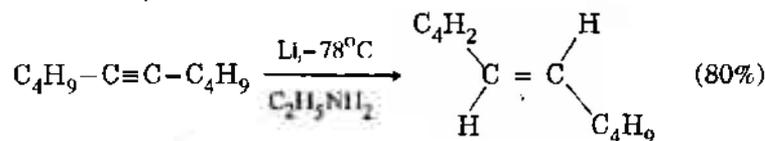


Phản ứng hidro hóa ankyn có tính chọn lọc lập thể hơn anken, sản phẩm chính là cộng *cis* chỉ có khoảng 5–10% là sản phẩm *trans*.

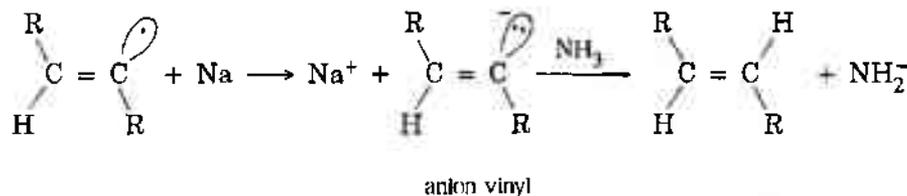
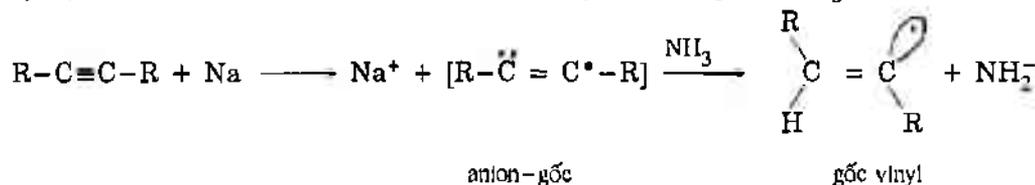
Ankyn cũng bị khử bằng Na hay Li trong amoniac lỏng hay etylamin ở nhiệt độ thấp, thường –33°C:



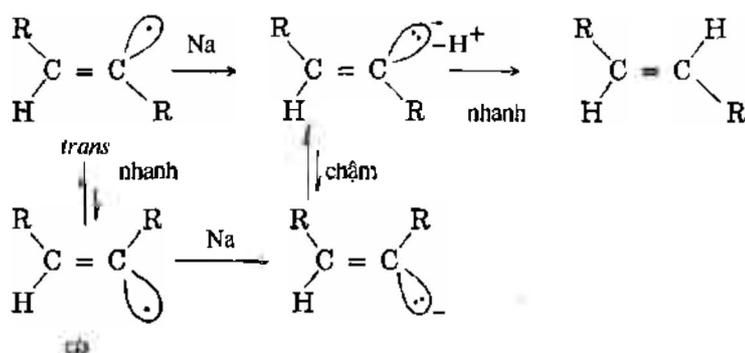
Sản phẩm thu được là *trans*-anken.



Tác nhân khử ankyn là hai electron từ Na. Electron đầu kết hợp vào orbital π phân liên kết để tạo ra anion gốc có tính bazơ lớn, cắt lấy proton từ NH₃ để thành gốc vinyl. Gốc này bị khử bởi electron thứ hai cho anion vinyl tác dụng với NH₃ cho anken:

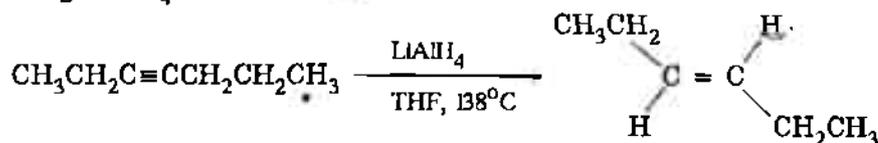


Hóa học lập thể của sản phẩm cuối cùng phụ thuộc vào giai đoạn hình thành gốc vinyl và anion vinyl, trong đó khả năng quay để đồng phân hóa của gốc vinyl dễ dàng hơn là anion vinyl. Song gốc *trans*-vinyl bền hơn *cis*-vinyl nên đồng phân *trans* ưu tiên hơn, còn khả năng quay của anion vinyl rất chậm, thường chậm hơn giai đoạn proton hóa của anion thành anken.

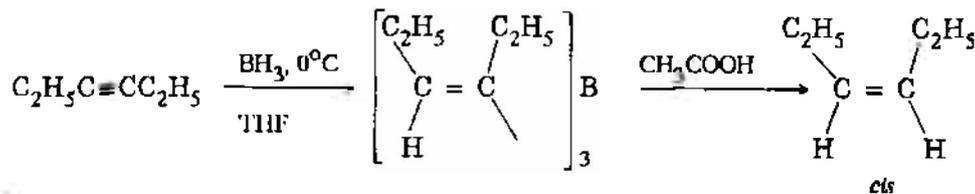


Anken không bị khử bởi Na trong NH₃ lỏng này với quá trình tạo ra Na⁺ và electron solvat hóa. Dung dịch NaNH₂ trong NH₃ lỏng với quá trình tạo ra NH₂⁻ và Na⁺, khử được anken nhưng không khử được ankyn mà lấy proton từ ankyn H-C≡C-R

Có thể dùng LiAlH₄ để khử R-C≡C-R thành *trans*-anken:



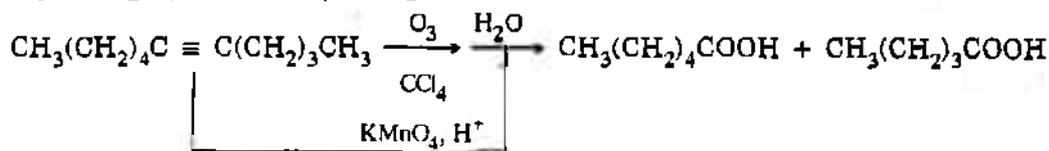
Cũng có thể dùng hidroboran hóa ankyn rồi cho tác dụng với RCOOH sẽ cho anken ở dạng *cis* vì hidrobo hóa cộng trái Markovnikov:



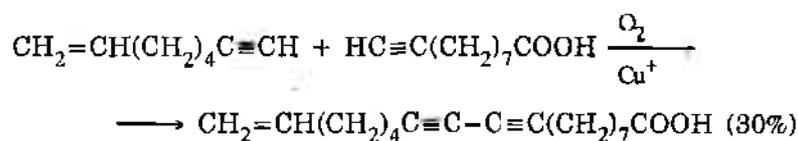
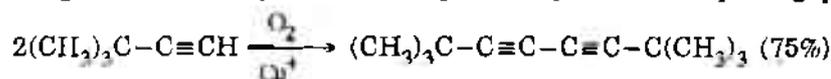
Quá trình chuyển hóa từ dẫn xuất ankyloboran thành anken là quá trình bảo toàn cấu hình ở nối đôi.

5.5.9. Phản ứng oxi hóa

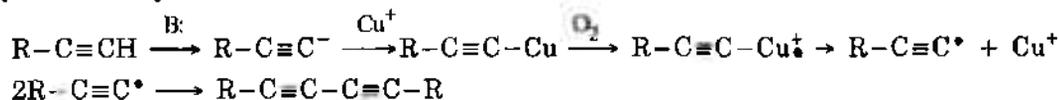
Ankyn cũng bị oxi hóa bởi những tác nhân oxi hóa của anken:



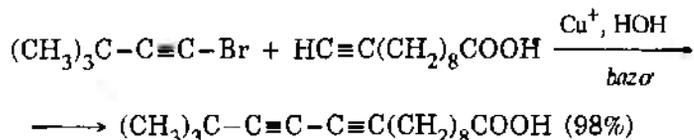
Nếu phản ứng của ankyn với O₂ có mặt Cu₂Cl₂ trong metanol và có mặt pyridin sẽ xảy ra phản ứng dime hóa ankyn tạo nên hợp chất diyne có thành phần gấp đôi ankyn:



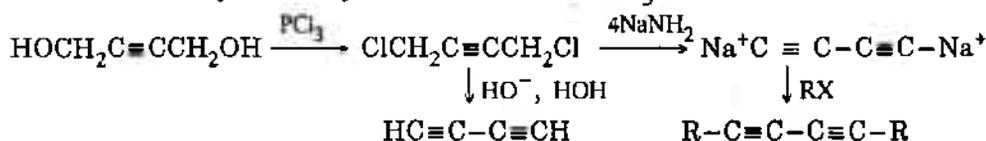
Quá trình xảy ra như sau:



Phản ứng trên cũng có thể dùng RX tác dụng với ankyn có nối ba cuối mạch:

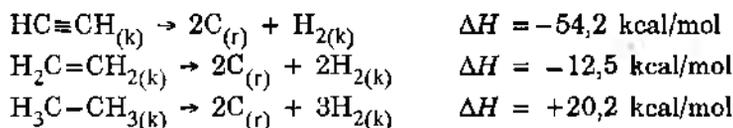


Cũng có thể điều chế diyn từ ankyndiol với tác nhân PCl_3 :

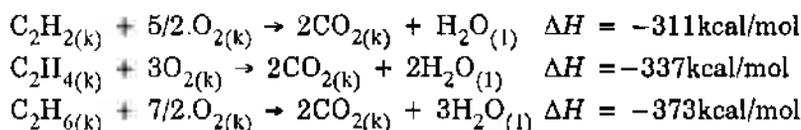


Trong ankyn, quan trọng là phản ứng oxi hóa và đốt cháy axetylen.

Axetylen kém bền hơn etylen và etan, thể hiện ở nhiệt phân hủy các hợp chất này ra nguyên tố:



Còn khi đốt cháy trong oxi tinh khiết:

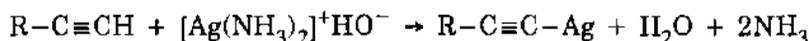


Nhiệt đốt cháy của axetylen thấp hơn nhưng cho nhiệt của ngọn lửa đến 2800°C , có khả năng cắt được kim loại cao hơn là etylen và etan. Nhiệt hiệu dụng của ngọn lửa của axetylen cao hơn so với etylen và etan gây ra bởi nhiệt dung của sản phẩm không lớn, lượng nước thoát ra ít hơn nên nhiệt cần để đưa nhiệt của sản phẩm đến nhiệt của ngọn lửa chi phí ít hơn.

Axetylen dùng cho hàn xì được chứa trong bình thép với áp suất 1,4 atm axetylen trong axeton.

5.5.10. Tính chất đặc trưng của ankyn

Ankyn cũng có những phản ứng đặc trưng như anken: phản ứng làm mất màu brom trong CCl_4 trong tối, làm mất màu dung dịch KMnO_4 , tan trong H_2SO_4 nên nói chung không phân biệt được anken và ankyn bằng hóa học, trừ các 1-ankyn có phản ứng đặc trưng với amoniaccat bạc:



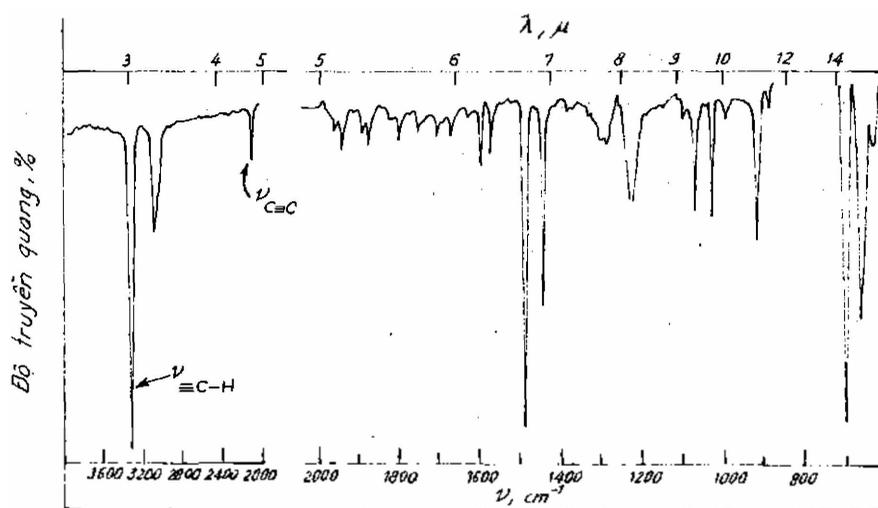
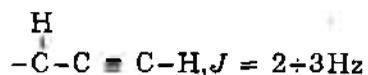
Về quang phổ, ankyn đơn giản không hấp thụ ánh sáng tím nên chỉ dùng IR và NMR.

Trong phổ IR, các ankyn đơn giản có pic hấp thụ đặc trưng với cường độ bình thường là $2255-2100\text{cm}^{-1}$. Ankyn có nối ba cuối mạch có pic hấp thụ của $\text{C}\equiv\text{C}$, còn

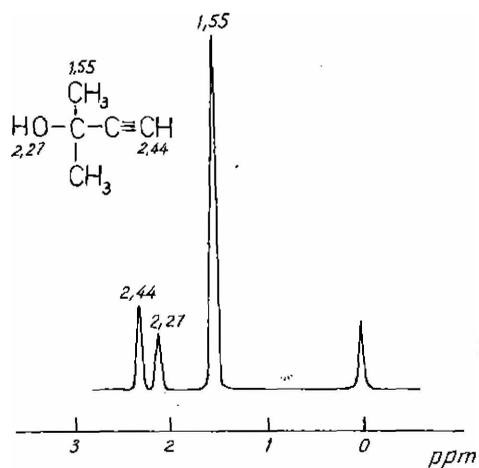
ankyn không có liên kết ba cuối mạch hấp thụ yếu, ankyn loại $R-C\equiv C-R$ không có pic này. Ankyn có nối ba cuối mạch có pic hấp thụ của $H-C\equiv$ ở $3300cm^{-1}$.

Trong phổ NMR, tìm thấy tín hiệu proton của $\equiv C-H$ của ankyn nối ba cuối mạch trong vùng rộng và ở trường mạnh 1,8–3,1 ppm gây ra bởi tính bất đẳng hướng của liên kết ba $C\equiv C$.

Tương tác spin của proton $\equiv C-H$ với proton khác, chẳng hạn:



Hình 5.6. Phổ IR của phenylaxetylen.

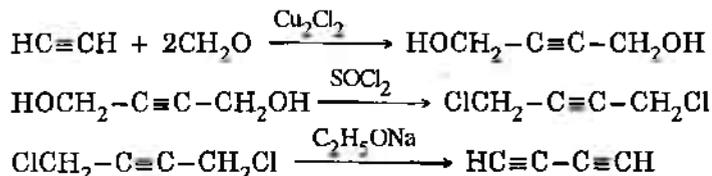


Hình 5.7. Phổ NMR của 1, 1-đimetyl-2-propyn-1-ol.

Trong phổ NMR ở trên, proton axetylen có tín hiệu ở vùng 2,4 ppm, ảnh hưởng của nhóm axetylen đến các nhóm no khác nhỏ hơn ảnh hưởng của nhóm etylen thường chuyển dịch vào trường yếu khoảng 0,3 ppm. Proton hóa trị của nhóm CH_3 là 1,55 ppm với cường độ 6 proton, còn proton OH là 2,27 ppm.

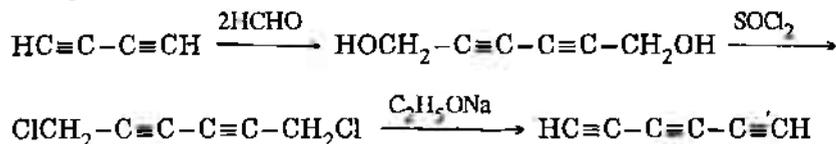
5.6. POLYYN-POLYAXETYLEN

Các polyaxetylen liên hợp cũng đã tìm thấy một lượng nhỏ trong tự nhiên. Chất đơn giản là diaxetylen hay butadiyn được tổng hợp đơn giản từ butyndiol:



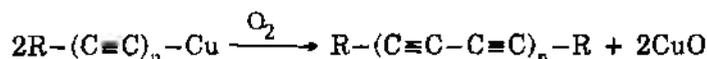
Diaxetylen là chất lỏng không màu, $t_b^\circ = 10^\circ\text{C}$, rất không bền và có khuynh hướng trùng hợp.

Từ phản ứng trên, có thể tổng hợp được polyyn cao hơn:

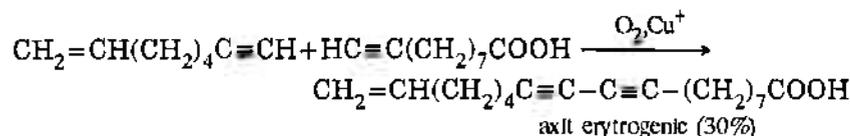
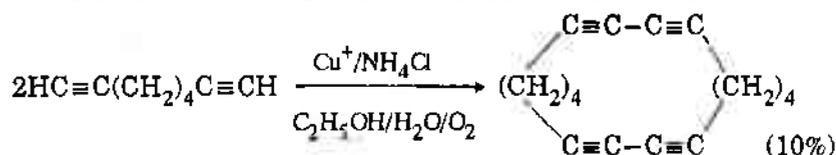


Hợp chất hexatriyn này tự trùng hợp ngay ở -20°C

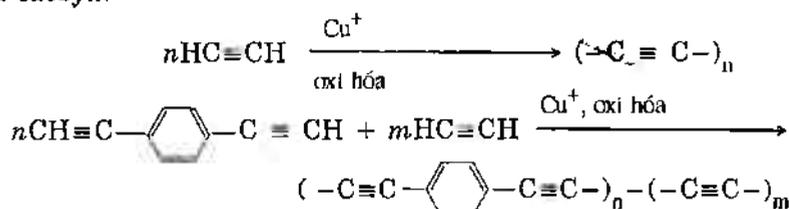
Cũng tổng hợp được diaxetylen bằng phương pháp dime oxi hóa ankyn như đã nói trên, từ $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CCu}$ hay $\text{R}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Cu}$ bằng oxi không khí hay $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ thu được dime:



Bằng phương pháp này đã tổng hợp được polyyn vòng hoặc polyyn có chứa nối đôi:

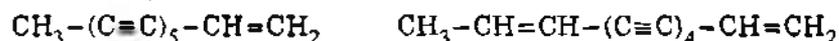


Phản ứng trùng ngưng dehidro oxi hóa axetylen thu được polyme có nối ba liên hợp gọi là cacbyn:



Polyme cacbyn này có cấu trúc mạch hở, có hệ nối đôi liên hợp là chất bột màu đen ở nhiệt độ cao 2300°C chuyển thành graphit. Polyme này có tính bán dẫn và quang dẫn.

Jons cũng tìm thấy các polyyn trong tự nhiên có cấu trúc liên hợp:



5.7. ENYN

Enyn là hidrocarbon có liên kết đôi và ba trong phân tử, đặc biệt là những enyn có hệ liên kết π liên hợp.

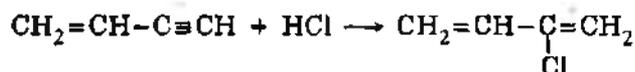
Chất tiêu biểu là vinylaxetylen thu được bằng cách dime hóa axetylen trong dung dịch CuCl và $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$.



đồng thời cũng thu được một lượng nhỏ divinylaxetylen: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

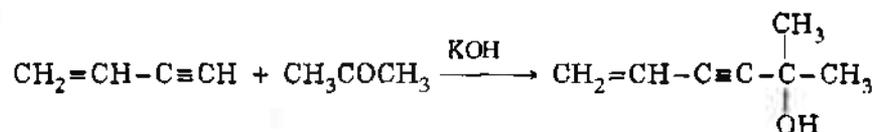
Divinylaxetylen là đồng phân của benzen, dễ nổ, không bền và có khuynh hướng tự trùng hợp.

Hidro clo hóa vinylaxetylen thu được cloropren:



dùng để tổng hợp cao su cloropren $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2-)_n$

Vinylaxetylen có phản ứng của $\equiv\text{C}-\text{H}$ cuối mạch với ion Ag^+ , Cu^+ , MgCl^+ và ngưng tụ với axeton khi có kiềm:

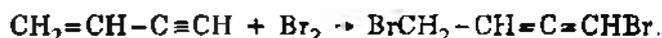


Khi so sánh khả năng cộng vào enyn liên hợp và enyn riêng rẽ, có thể rút ra vài quy tắc sau:

- Đối với enyn cách không liên hợp, phản ứng halogen hóa xảy ra trước hết vào liên kết đôi, còn khi cộng halogenua hidro thì trước hết vào liên kết ba.

- Đối với enyn liên hợp, phản ứng hidro xúc tác và điện hóa xảy ra trước hết vào nối ba, brom hóa và clo hóa vào nối đôi, còn iot hóa vào nối ba, cộng hidrohalogenua vào nối ba, song thường cho sản phẩm cộng 1, 4.

Phản ứng brom hóa vinylaxetylen và đồng đẳng $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ cộng hợp chủ yếu vào vị trí 1, 4 tạo thành allen có hệ liên kết π :



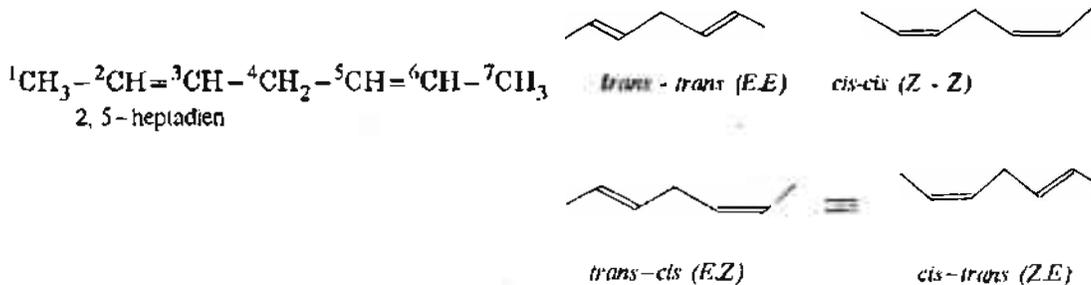
CHƯƠNG 6

ANKADIEN

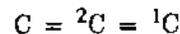
Ankadien là hidrocarbon chứa hai nối đôi trong phân tử. Công thức phân tử giống như ankyn đơn giản C_2H_{2n-2} , bao gồm các loại sau:

- Ankadien cách hay riêng rẽ có hai nối đôi ở cách xa nhau một hay nhiều nhóm CH_2 . Tính chất và cấu trúc loại này giống như loại monoanken ở chương 4, nghĩa là mỗi nối đôi trong phân tử có tính chất độc lập với nhau nên ở đây không đề cập đến nữa.

Tuy nhiên, số đồng phân hình học tăng lên với nhiều dạng khác nhau, chẳng hạn

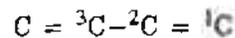


- Ankadien liền, có hai nối đôi chung nhau một cacbon, gọi là 1, 2-ankadien



Loại này có cấu trúc và tính chất khác nhiều với loại monoanken ở trên

- Ankadien liên hợp là loại 1, 3-ankadien, có hai nối đôi cách nhau một nối đơn:



Loại này có nhiều tính chất đặc biệt về cấu trúc cũng như tính chất hóa học

Trong chương này chỉ đi sâu vào hai loại sau.

6.1. 1, 2-ANKADIEN-ALLEN

Chất đầu loại là 1, 2-propadien, có tên riêng là allen: $CH_2=C=CH_2$

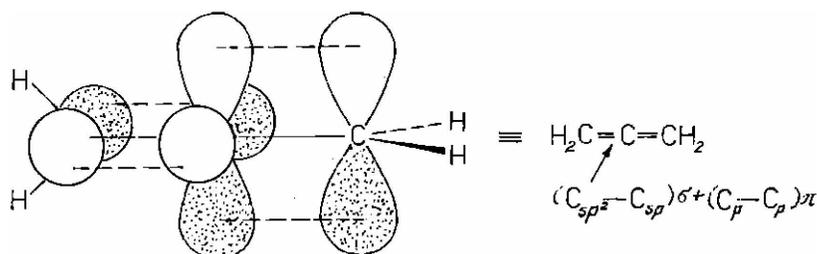
Các thành phần cao hơn là dẫn xuất thể allen:



Đặc trưng của loại này là cấu trúc của hai nối đôi liền

6.1.1. Cấu trúc của allen

Allen có hai nối đôi liên, có chung một cacbon ở giữa, có cấu trúc sau:

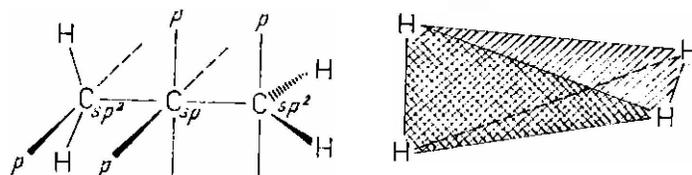


Hình 6.1. Cấu trúc obitan của allen.

Khoảng cách liên kết là 1,31Å, nằm trung gian giữa liên kết đôi trong etylen và nối ba trong axetylen (1,34 Å và 1,20 Å).

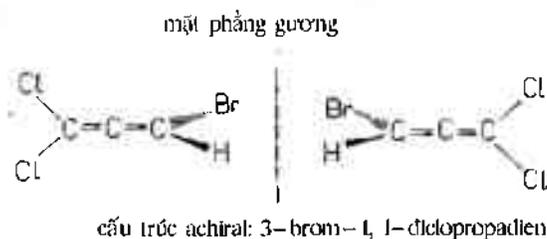
Cacbon số 1 và 3 là lai hóa sp^2 , cacbon số 2 là lai hóa sp . Liên kết π tạo thành cũng do sự xen phủ của hai obitan $p:p_{C1}-p_{C2}$ và $p_{C2}-p_{C3}$ tạo nên hai mặt phẳng π vuông góc với nhau.

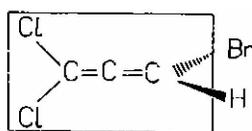
Đặc tính vuông góc của obitan p của C_{sp} kết hợp với obitan p của C_{sp^2} làm cho phân tử có tính không phẳng và 4 nguyên tử hydro phân bố trên đỉnh của tứ diện xiên hay lếch:



nên bản thân allen không có đồng phân hình học và bản thân allen là achiral (trùng ảnh vật) do có mặt phẳng đối xứng, hai nhóm metylen phân bố trên hai mặt phẳng vuông góc với nhau.

Nếu một cacbon có hai nhóm thế giống nhau và một có hai nhóm thế khác nhau chẳng hạn, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHBr}$ thì phân tử vẫn có mặt phẳng đối xứng nên không có đồng phân quang học:



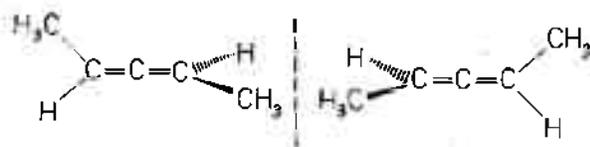


mặt phẳng đối xứng

Nếu cả hai cacbon đều liên kết với hai nhóm thế khác nhau, chẳng hạn:

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_3$ thì phân tử trở thành chiral (không trùng ảnh vật) và xuất hiện hai đồng phân nghịch quang (enantiome) do mất tính đối xứng phân tử.

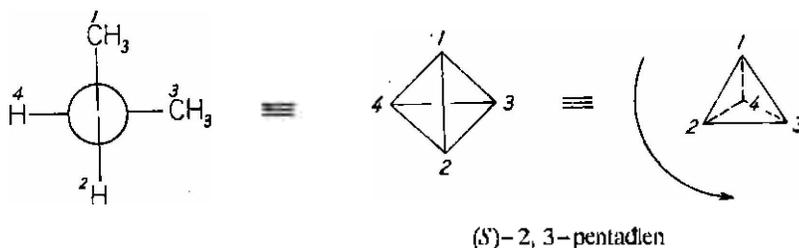
mặt phẳng gương



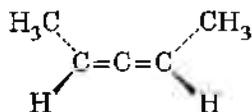
Cấu trúc chiral 1,3-dimethylpropadien (2,3-pentadien)

Allen thế là chiral không phải chúng có trung tâm lập thể mặt phẳng đối xứng mà chúng có trục lập thể. Có thể dùng quan niệm mở rộng quy ước $R-S$ cho hai đối quang của allen chiral. Hãy nhìn phân tử theo trục lập thể của phân tử, hai nhóm thế ở cacbon gần đánh số là 1 và 2 theo quy tắc liên tục. Hai nhóm thế ở cacbon xa đánh số là 3 và 4 theo cùng quy tắc.

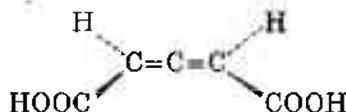
Bốn nhóm thế 1; 2; 3 và 4 dính ở 4 góc của hình tứ diện lặc. Mặt phẳng 1; 2; 3 là thấy được, còn đỉnh 4 ở đằng sau:



Vòng cung 1; 2; 3 theo chiều kim đồng hồ là cấu hình R , còn ngược lại kim đồng hồ là cấu hình S . Chẳng hạn:



(R)-1,3-dimethylallen



(R)-glutamic axít

Allen có pic hấp thụ dao động hóa trị của liên kết π trong IR ở 1950 cm^{-1} , trong khi đó đối với anken là 1650 và ankyn là 2200 cm^{-1} . Sự hấp thụ ánh sáng cực tím cũng giống như dien liên hợp, còn trong NMR có tương tác spin-spin $J=5-10\text{ Hz}$ của hai hidro nối đôi cách nhau bởi 4 liên kết.

Allen thuộc loại hợp chất không bền, khó điều chế và dễ đồng phân hóa thành dien bền vững hơn.

Allen có $\Delta H_f^\circ = 45,9$ kcal/mol, kém bền hơn propyn ($\Delta H_f^\circ = 44,3$ kcal/mol) là 1,6 kcal/mol.

1,2-butadien có $\Delta H_f^\circ = 39,0$ kcal/mol kém bền hơn 1-butyn ($\Delta H_f^\circ = 38,8$ kcal/mol) là 1,2kcal/mol, kém bền hơn 2-butyn ($\Delta H_f^\circ = 34,7$ kcal/mol) là 4 kcal/mol và rất kém bền hơn 1,3-butadien ($\Delta H_f^\circ = 26$ kcal/mol) là 13 kcal/mol.

6.1.2. Tính chất hóa học của allen

1. Đồng phân hóa

Tính bền của allen kém hơn các ankyn và dien liên hợp, ngay cả với dien cách. Điều đó chứng minh bằng nhiệt hidro hóa các anken (bảng 6.1).

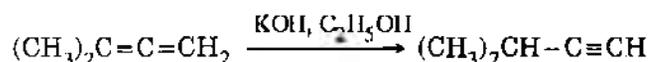
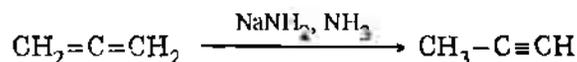
Bảng 6.1. Nhiệt hidro hóa của dien, ΔH_f° , kcal/mol

Allen	-71,3	Metylaxetylen	-69,7
1,3-Butadien	-57,1	1,3-Pentadien	-54,1
1,4-Pentadien	-60,8		

Tính bền giảm theo thứ tự: dien liên hợp > dien cách > dien liên

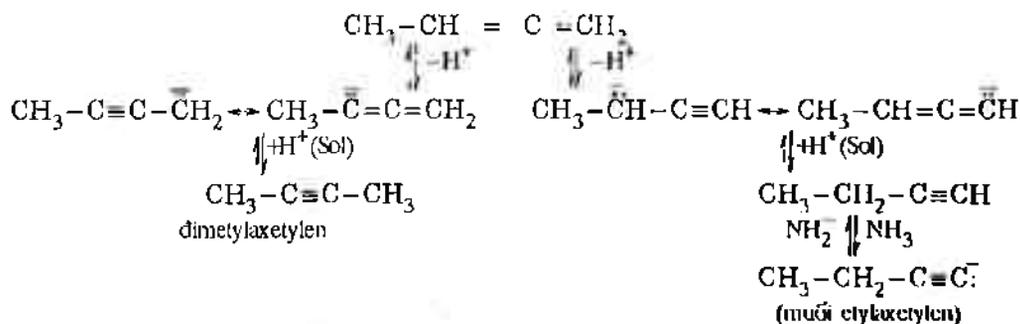
Có thể xem như trong phân tử allen có sức căng do có một nguyên tử cacbon chứa hai liên kết đôi. Allen cũng căng hơn metylaxetylen với nhiệt hidro hóa cao hơn đến 2 kcal/mol, do đó, allen có xu hướng đồng phân hóa thành metylaxetylen.

Phản ứng đồng phân hóa xảy ra khi cho allen tiếp xúc với bazơ mạnh loại RO^- trong ROH hay NH_2^- trong NH_3 lỏng.



Quá trình đồng phân hóa bắt đầu bằng sự phân cắt lấy proton của hidrocarbon bằng kiềm để thành anion có cấu trúc lai hóa. Anion này bão hòa lại bằng hidro của dung môi. Sự đồng phân hóa xảy ra ở giai đoạn đồng phân hóa của anion.

Chẳng hạn, đồng phân hóa metylallen thành dimetylaxetylen:



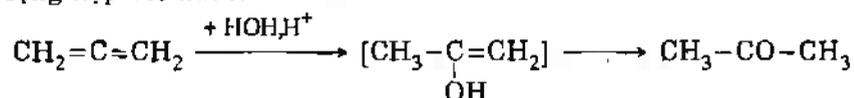
Xu hướng đồng phân hóa là sự hình thành hợp chất bền hơn, trong phản ứng trên,

sản phẩm chính là dimethylaxetylen. Sản phẩm chịu sự khống chế nhiệt động học song quá trình đồng phân hóa là cân bằng. Cân bằng chuyển dịch được nếu sản phẩm 1-ankyn tạo được muối của 1-ankyn. Điều đó chỉ có thể xảy ra khi dùng bazơ mạnh hơn. Trong phản ứng trên, nếu dùng RO^- thì sản phẩm khống chế nhiệt động học là dimethylaxetylen, nếu dùng NH_2^- có khả năng tạo muối để chuyển dịch cân bằng thì sản phẩm ưu tiên là etylaxetylen.

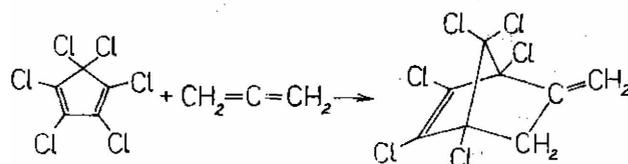
2. Phản ứng cộng

Phản ứng đặc trưng cho allen cũng là phản ứng cộng electrophin theo quy tắc Markovnikov, như dễ dàng cộng hợp với hidro, với brom và clo, làm mất màu dung dịch $KMnO_4$ và chịu sự oxi hóa.

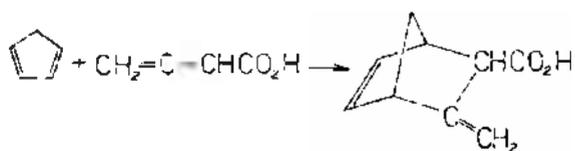
Phản ứng cộng với tác nhân bất đối xứng cũng tuân theo quy tắc Markovnikov, chẳng hạn cộng hợp với nước:



Allen có thể đóng vai trò của một dienophin giàu electron nên có thể cộng vòng với dien nghèo electron;

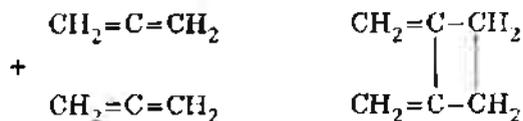


còn có nhóm thế hút electron thì cộng vòng với dien giàu electron:



3. Phản ứng dimer hóa

Khi đun nóng allen sẽ trùng hợp cho sản phẩm dime, trime, tetrame...



6.2. ANKADIEN LIÊN HỢP-1, 3-BUTADIEN

6.2.1. Cấu trúc của dien liên hợp

Để so sánh độ bền của dien liên hợp, người ta dùng nhiệt hidro hóa. Nhiệt hidro hóa của mỗi liên kết đôi là -30 kcal/mol đối với anken một lần thế:

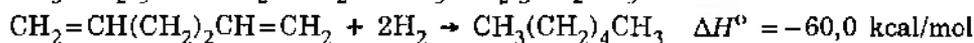
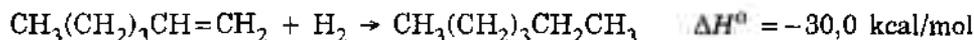
$R-CH=CH_2$, -28 kcal/mol đối với $R_2C=CH_2$ hay $R-CH=CH-R$ và -27 kcal/mol đối với anken ba lần thế.

Nhiệt hidro hóa của dien cách gần bằng hai lần nhiệt hidro hóa của một liên kết đôi, còn nhiệt hidro hóa của dien liên hợp thấp hơn giá trị đó, chứng tỏ dien liên hợp có nội năng thấp hơn và bền hơn. Sự khác nhau về hai giá trị đó đặc trưng cho độ bền của dien liên hợp so với dien không liên hợp. Năng lượng này cũng đặc trưng cho sự liên hợp có trong dien liên hợp.

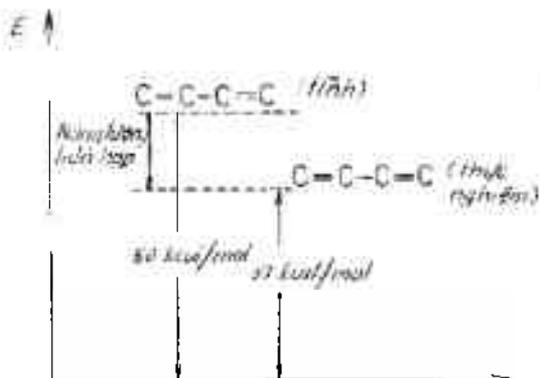
Bảng 6.2. Nhiệt hidro hóa ΔH° , kcal/mol

1-Buten	-30,2	1-Penten	-29,8
1-Hexen	-30,0	1,3-Butadien	-56,5
1,4-Pentadien	-60,4	1,3-Pentadien	-54,0
1,5-Hexadien	-60,0		

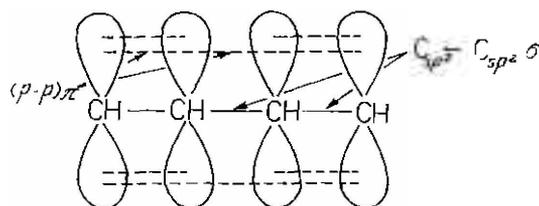
Như nhiệt của phản ứng sau:



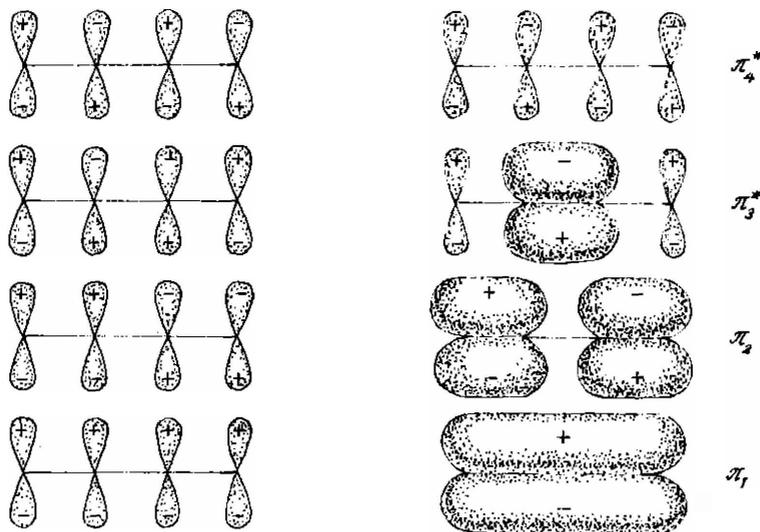
Nếu như butadien không có sự liên hợp thì năng lượng hidro hóa cũng cần phải 60 kcal/mol, song thực tế nhiệt hidro hóa 1,3-butadien là $-56,6$ kcal/mol, nghĩa là nhiệt hidro hóa 1,3-butadien cũng như các dien liên hợp khác đều thấp hơn dien không liên hợp tương ứng, nghĩa là dien liên hợp bền hơn. Năng lượng khác nhau này gọi là năng lượng liên hợp hay năng lượng cộng hưởng (hình 6.2 và 6.3).



Hình 6.2. Giá trị năng lượng cộng hưởng của 1,3-butadien.



Hình 6.3. Cấu trúc orbital của 1,3-butadien.

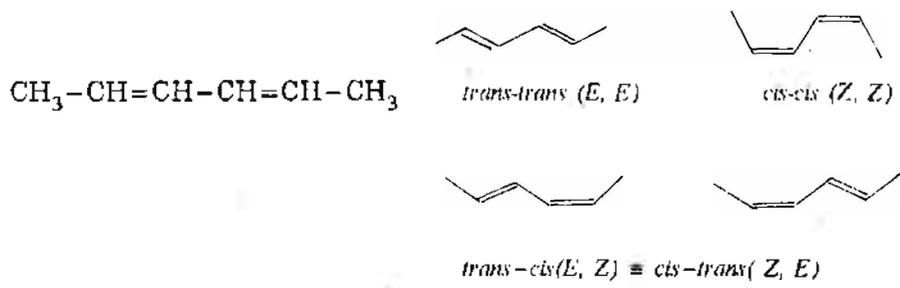


Hình 6.4. Cấu trúc orbital của 1, 3-butadien.

Quang phổ UV cũng cho thấy pic hấp thụ ánh sáng tím của 1, 3-butadien ở 217nm, trong khi đó với etylen là 187 nm. Sở dĩ có sự hấp thụ về phía sóng dài hơn là do có sự liên hợp trong phân tử, nghĩa là sự liên hợp đã làm giảm năng lượng kích thích phân tử.

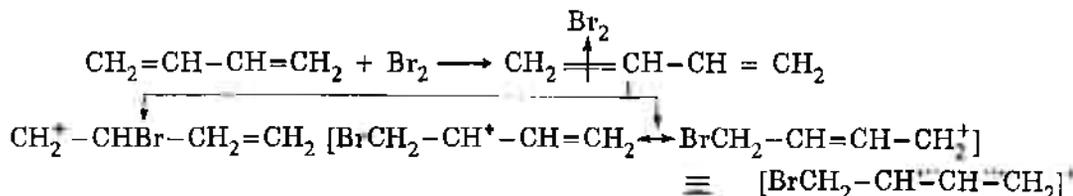
Thuyết MO cũng cho thấy, 1, 3-butadien có hai orbital bị chiếm π_1 và π_2 trong đó π_2 là orbital bị chiếm có năng lượng cao HOMO và hai orbital phân liên kết π_3^* và π_4^* trong đó orbital π_3^* là orbital phân liên kết có năng lượng thấp nhất LUMO. Do có sự liên hợp, nên sự khác nhau giữa năng lượng của HOMO và LUMO, nghĩa là giữa năng lượng của orbital bị chiếm năng lượng cao với orbital tự do hay trống có năng lượng thấp nhất, bị giảm đi, do đó năng lượng kích thích cũng giảm. Sự giảm năng lượng này càng lớn nếu sự liên hợp trong phân tử càng mạnh. Thực tế, sự khác nhau về năng lượng giữa HOMO và LUMO của phân tử liên hợp mạnh rất nhỏ, do đó, những phân tử này hấp thụ được ở vùng ánh sáng khả kiến hay nói cách khác, những phân tử này có màu.

Về mặt lập thể, 1, 3-butadien cũng có đồng phân hình học như hệ polyen:

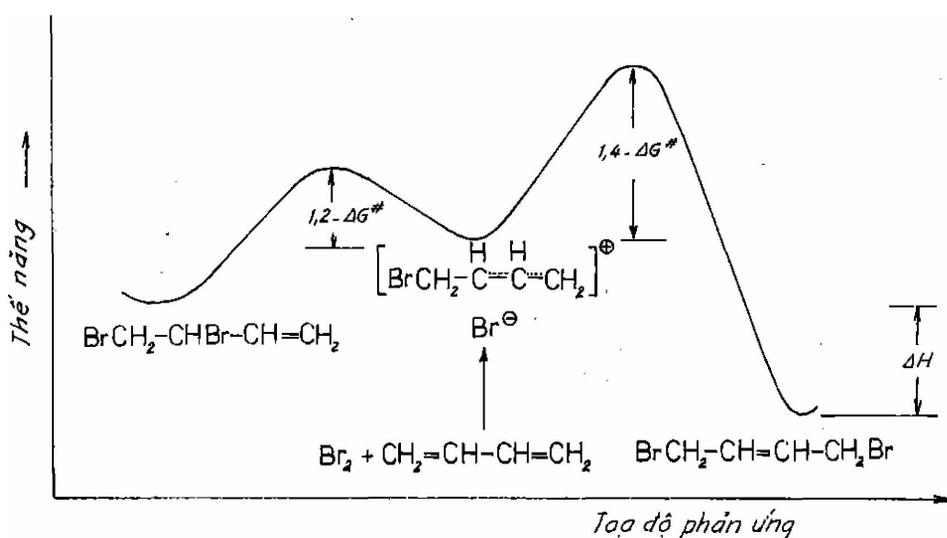


Trong phân tử butadien, năng lượng phân cắt nối đôi lớn còn năng lượng quay giữa

Của phản ứng cộng của butadien. Khi tác dụng Br_2 vào butadien sẽ tạo thành phức π vào một nối đôi như ở anken, song ở đây, phức π nhanh chuyển thành phức σ là một cacbocation ổn định hơn—cation allyl. Sự chuyển hóa này theo nguyên tắc hình thành cacbocation bền vững hơn:



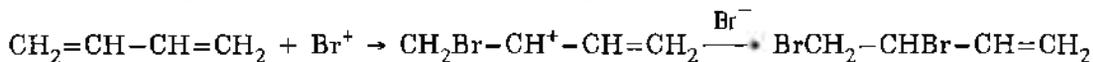
Phản ứng trên được biểu diễn bằng giản đồ năng lượng như hình 6.5.



Hình 6.5. Giản đồ năng lượng cộng 1, 4 và 1, 2.

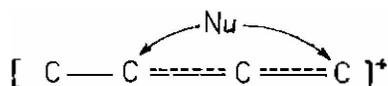
Ta hãy giải thích những sự kiện trên:

Ở $-80^\circ C$, sản phẩm chủ yếu là sản phẩm cộng 1, 2. Ở nhiệt độ thấp này, ion Br^- không có thể nhanh đi xa khỏi cation vừa mới hình thành nên Br^- cộng hợp ngay vào C_2 tạo nên 3, 4-dibrom-1-buten. Sản phẩm này tạo thành dễ hơn, nhanh hơn sản phẩm khác nên gọi là sản phẩm khống chế động học.

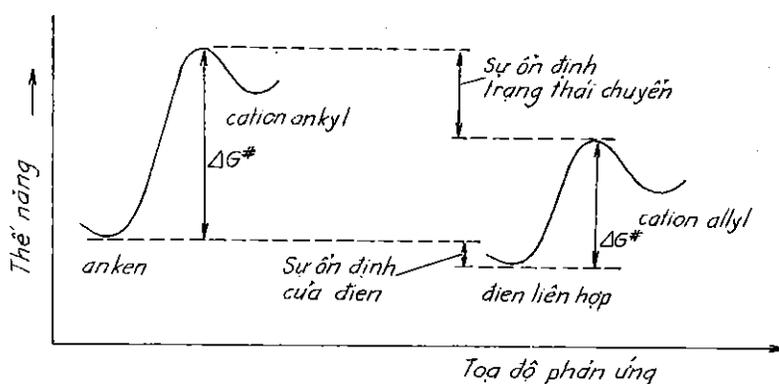


Như trên giản đồ năng lượng, cation chuyển thành sản phẩm 1, 2 xảy ra với năng lượng hoạt hóa nhỏ hơn so với sự hình thành sản phẩm 1, 4, nghĩa là sản phẩm 1, 2 tạo thành nhanh hơn ($\Delta G_{1,2}^\ddagger < \Delta G_{1,4}^\ddagger$). Sản phẩm 1, 2 hình thành phụ thuộc vào tốc độ hình thành sản phẩm nên chịu sự khống chế động học. Mặc dù sản phẩm 1, 2 cũng là bromallyl nhưng ở nhiệt độ thấp này phản ứng tái tạo trở lại cation allyl không thực hiện được. Như vậy, ở nhiệt độ thấp đã hạn chế được phản ứng nghịch và chất có tốc độ phản ứng cao chiếm ưu tiên.

vào một trong hai cacbon:



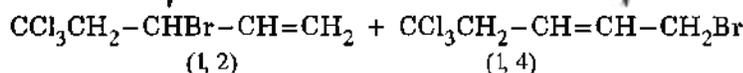
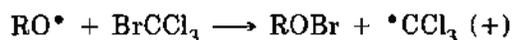
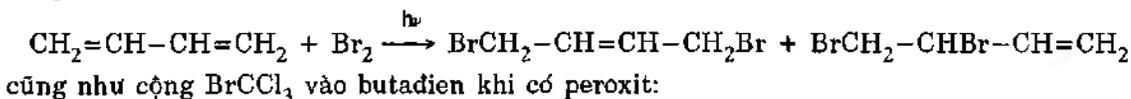
Khi so sánh khả năng phản ứng cộng với anken và dien liên hợp, phản ứng cộng vào dien liên hợp dễ hơn hay nhanh hơn vào anken hay dien cách, mặc dầu dien liên hợp bền hơn anken hay dien cách. Nguyên nhân ở đây là tính bền của cation trung gian: với anken đi qua cation trung gian là cation ankyl, còn dien liên hợp là cation allyl. Cation allyl bền vững hơn cation ankyl và trong phản ứng cộng này, nhân tố ổn định trạng thái chuyển từ chất ban đầu quan trọng hơn là tính ổn định của bản thân chất ban đầu.



Hình 6.6. Glãn đồ so sánh năng lượng cộng vào anken và dien liên hợp.

6.2.2.2. Phản ứng cộng gốc

Tương tự như cộng ion, dien liên hợp cũng dễ cộng gốc khi có tác nhân sinh gốc. Phản ứng cũng xảy ra qua trạng thái chuỗi, trong đó, giai đoạn quyết định là tạo gốc allyl bền vững hơn và có sự cạnh tranh 1, 4 và 1, 2. Chẳng hạn brom hóa khi có ánh sáng:



Phản ứng cộng gốc vào dien liên hợp cũng dễ hơn vào anken do tạo gốc allyl bền hơn gốc ankyl. Nói chung, quá trình cộng gốc tương tự như quá trình cộng ion. Song quá trình cộng gốc có khác với quá trình ion những điểm sau:

- Cân bằng trong quá trình gốc thiết lập chậm hơn vì năng lượng phân ly tác nhân lớn hơn, chẳng hạn, năng lượng phân ly của Br_2 là 46 kcal/mol, của liên kết C-Br trong

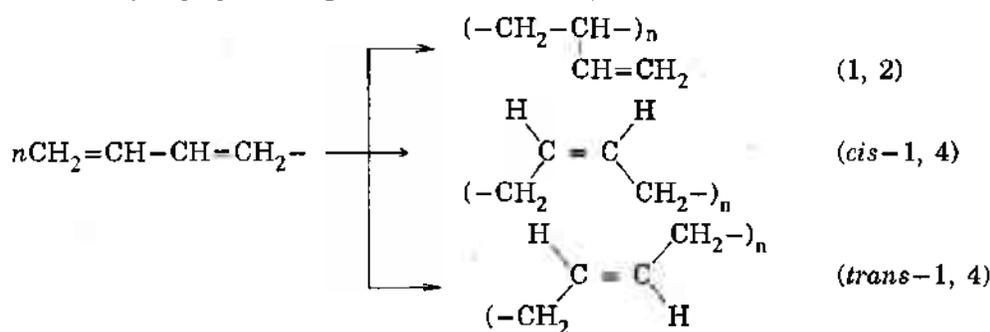
BrCCl_3 phải 67 kcal/mol để hình thành gốc tự do.

– Sản phẩm 1, 4 trong phản ứng cộng gốc ưu tiên hơn vì gốc allyl tồn tại lâu hơn trước khi nó va chạm với phân tử Br_2 , nên nhân tố động học trong cộng gốc không đóng vai trò quan trọng.

6.2.2.3. Phản ứng trùng hợp dien liên hợp

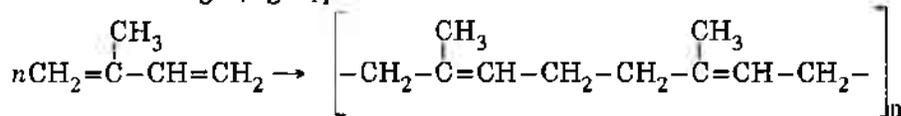
Các dien liên hợp cũng dễ tham gia vào phản ứng trùng hợp: ion, gốc hay điều hòa lập thể. Phản ứng thường dùng là trùng hợp gốc.

Phản ứng trùng hợp gốc cũng xảy ra theo quy luật chung của trùng hợp gốc của anken ở trên, song ở đây phân tử polyme có mạch chứa nối đôi, không phải ankan như từ anken và mạch polyme cũng có sự cạnh tranh 1, 2 và 1, 4:



Cấu trúc polyme hoàn toàn phụ thuộc vào xúc tác và điều kiện phản ứng. Chẳng hạn, butadien khi có xúc tác Li cho 100% *cis*-1, 4-polybutadien, xúc tác Na cho polyme chứa 25-30% *cis*-1, 4 còn lại là *trans*-1, 4. Cloropren khi có xúc tác loại muối peaxit sẽ cho neopren 100% *trans*-1, 4, còn isopren với xúc tác Li hay Ziegler-Natta cho cao su 100% *cis*-1, 4.

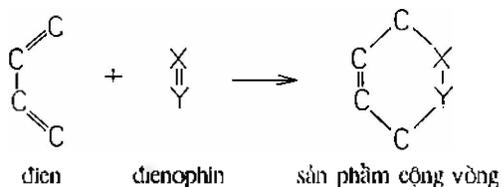
Khi trùng hợp các dien thế, phản ứng cũng xảy ra theo hướng tạo gốc bền và polyme tạo thành theo hướng cộng hợp "đầu-đuôi".



Mạch polyme cũng cho đồng phân *cis-trans* của nối đôi trong mạch của sản phẩm cộng 1, 4, thường sản phẩm cộng *trans*-1, 4 ưu tiên hơn.

6.2.2.4. Phản ứng cộng vòng. Phản ứng Diels-Alder

Dien liên hợp có khả năng đóng vòng với anken hay hợp chất chưa no khi đun nóng:



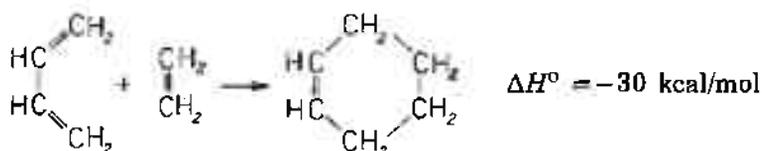
Phản ứng trên xảy ra giữa một dien có hai nối đôi liên hợp, gọi chung là dien, có bốn electron π và một anken có một nối đôi, gọi chung là dienophin, có hai electron π . Tổng số electron π là 6, tương ứng với $4n + 2$, còn sản phẩm tạo thành là hợp chất vòng

xycloanken chứa một nối đôi với 2 electron π . Phản ứng xảy ra với sự chi phí hai liên kết π và tạo thành hai liên kết σ .

1. Đặc tính của phản ứng cộng Diels-Alder

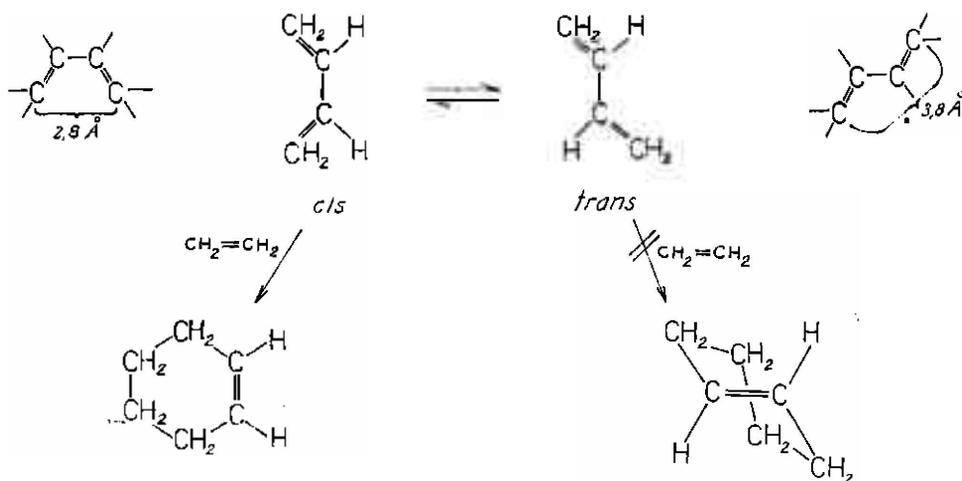
- Phản ứng Diels-Alder xảy ra giữa dien và dienophin với tổng số electron π là 6, tuân theo quy tắc Hückel, nên chỉ xảy ra khi có nhiệt.

- Phản ứng cộng vòng là phản ứng phát nhiệt vì liên kết σ bền hơn liên kết π :

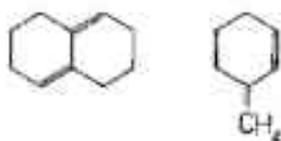


Tuy là phản ứng phát nhiệt nhưng không phải phản ứng xảy ra nhanh hay tự xảy ra. Nhiệt phản ứng là sự khác nhau về ΔH của chất đầu và chất cuối, còn tốc độ tự xảy ra phụ thuộc vào năng lượng hoạt hóa của quá trình. Như phản ứng trên tuy phát nhiệt nhưng phản ứng chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao.

- Dien liên hợp tham gia ở dạng *cis* bởi vì quá trình xảy ra đồng bộ, dienophin tương tác đồng thời với cả hai đầu của dien. Điều đó chỉ xảy ra ở cấu dạng *cis* của dien. Ở cấu dạng *trans*, dienophin không va chạm được với cả hai đầu và tạo nên trạng thái chuyển có năng lượng cao:



Do đó các dien sau không bao giờ cho sản phẩm cộng Diels-Alder:



• Phản ứng cộng vòng σ xảy ra phản ứng cộng *cis* hay *syn*, nghĩa là phản ứng có tính đặc thù lập thể, dienophin tấn công cùng phía vào dien. Do đó, cấu hình của dienophin và dien được bảo toàn trong sản phẩm.

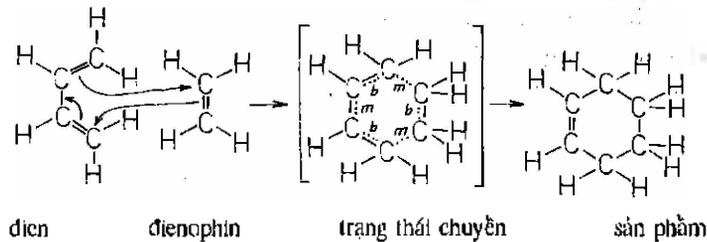
• Các nhóm thế cho electron trong dien, cũng như những nhóm thế hút electron trong dienophin đều làm tăng tốc độ phản ứng.

Các nhân tố trên được giải thích khi xét cơ chế và cấu trúc của trạng thái chuyển và sản phẩm.

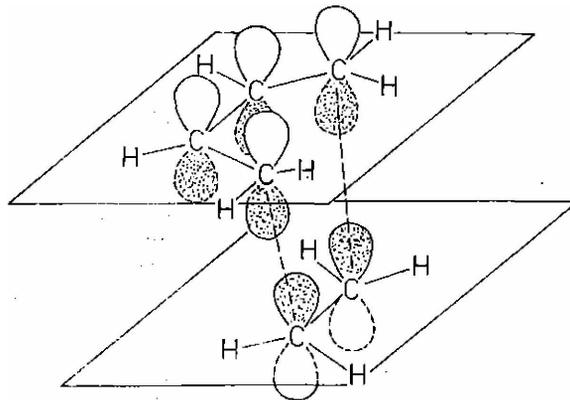
2. Cơ chế phản ứng

Phản ứng Diels–Alder xảy ra không đi qua hợp chất trung gian là cacbocation hay cacbanion hoặc gốc tự do. Phản ứng xảy ra do dien và dienophin tương tác với nhau đồng thời ở cả hai đầu tác nhân tạo nên trạng thái chuyển vòng. Nếu năng lượng đủ lớn, nghĩa là khi có đun nóng, dễ xảy ra sự phân bố lại electron, trong đó có sự phân cắt ba liên kết π và hình thành hai liên kết σ và một liên kết π mới. Quá trình chuyển electron xảy ra đồng thời nên gọi là quá trình đồng bộ, là quá trình một giai đoạn.

Trạng thái chuyển hình thành bằng tương tác đồng thời của các orbital p ở hai đầu tác nhân, tạo nên trạng thái chuyển vòng:

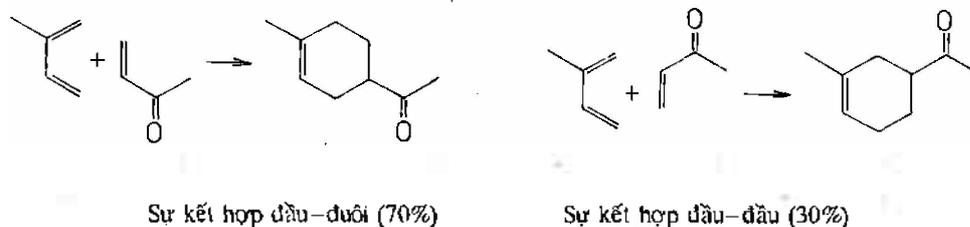
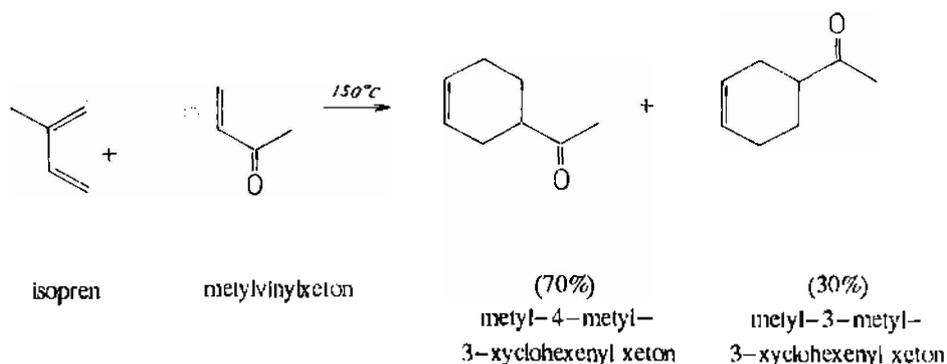


Cấu trúc orbital của trạng thái chuyển của phản ứng xem hình 6.7.



Hình 6.7. Cấu trúc orbital của trạng thái chuyển của phản ứng Diels–Alder

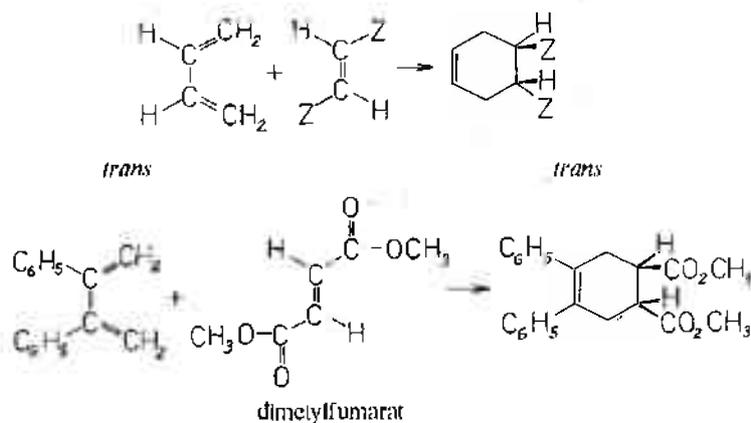
Phản ứng Diels–Alder dễ xảy ra khi dien có nhóm thế cho electron và dienophin có nhóm thế hút electron. Khi dien có nhóm thế, thường cho hai sản phẩm cộng hợp, gọi là sự cộng hợp đầu–đầu hay đầu–đuôi:

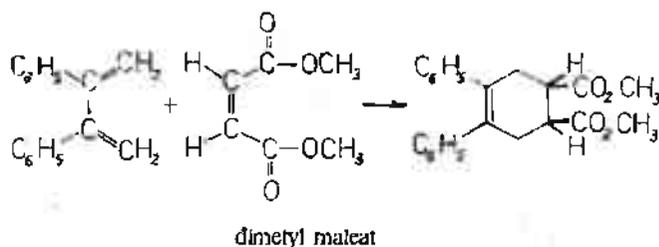
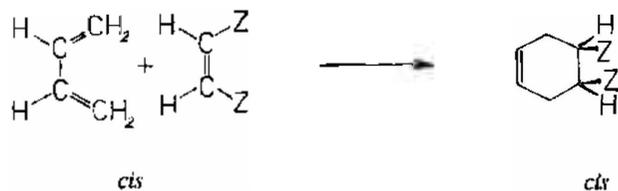


Sản phẩm nào ưu tiên là phụ thuộc vào độ bền của trạng thái chuyển tiếp. Phương pháp thực tế có thể chọn một sản phẩm nào đó ưu tiên. Phản ứng thực tế ưu tiên là phân cắt liên kết tương đối yếu và sự khó khăn lập thể được bù trừ cho hiệu ứng electron.

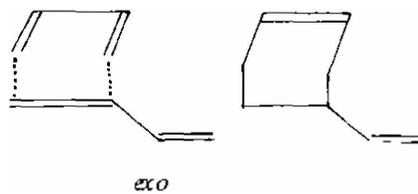
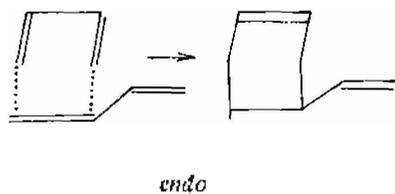
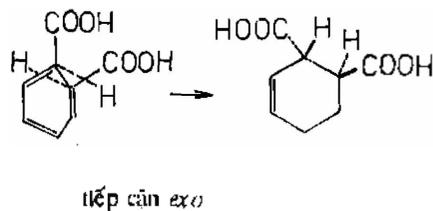
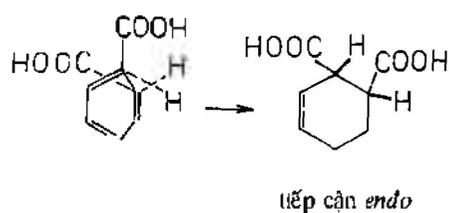
3. Hóa học lập thể của phản ứng Diels-Alder

Phản ứng Diels-Alder có tính đặc thù lập thể cao. Sự cộng hợp của dien và dienophin là cộng *cis*, qua trạng thái chuyển vòng, do đó cấu hình của dien và dienophin được bảo toàn trong sản phẩm cộng. Nếu dienophin là *trans*-anken hay *cis*-anken thì cấu hình của nhóm thế được bảo toàn trong sản phẩm cuối cùng:



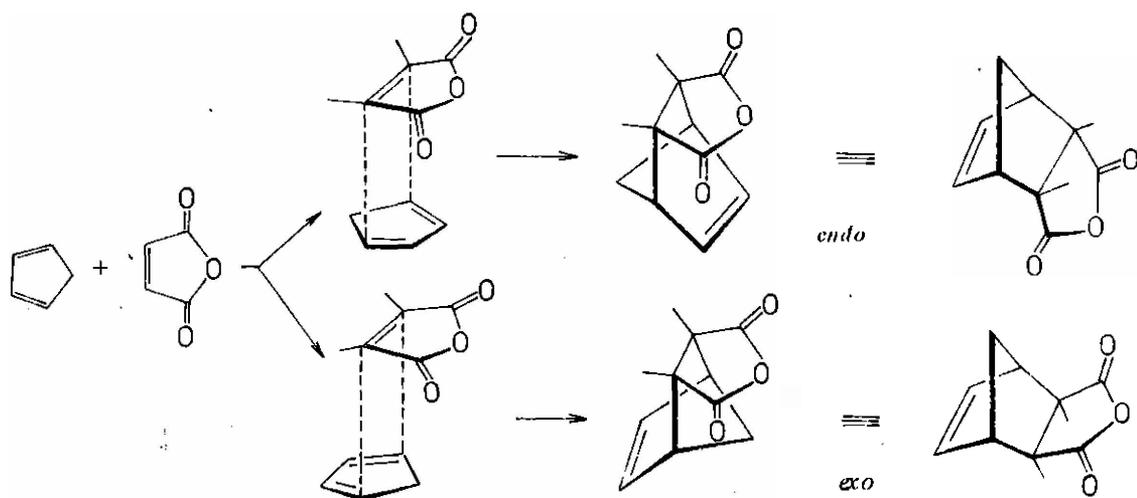


Đối với dienophin có nhóm thế, về mặt lập thể, có thể xảy ra theo hai hướng: nhóm thế ở cùng phía hay khác phía với nối đôi của vòng trong sản phẩm hình thành. Nếu cùng phía gọi là đồng phân định hướng *endo*, nếu khác phía gọi là định hướng *exo*.

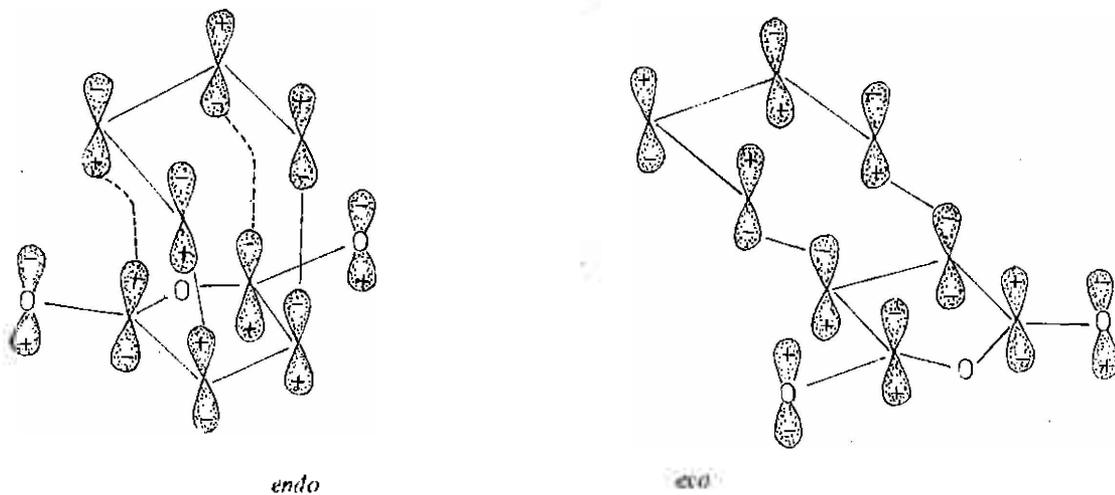


Thông thường sản phẩm *endo* bền hơn đồng phân *exo* vì có thêm tương tác phụ giữa orbital π hình thành và orbital π của nhóm thế trong dienophin, nhưng tỷ lệ *endo-exo* phụ thuộc nhiều vào điều kiện phản ứng (nhiệt độ, tính phân cực của dung môi) và cấu trúc cụ thể của dien và dienophin.

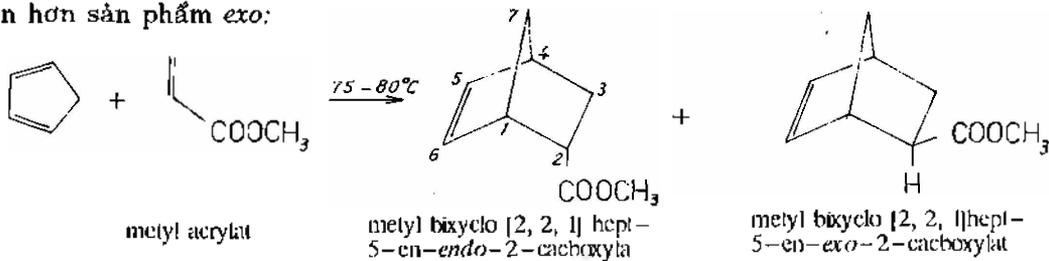
Chẳng hạn phản ứng cộng dien với anhidrit maleic:



Sản phẩm *endo* bền hơn, có thể thấy trên giản đồ orbital:



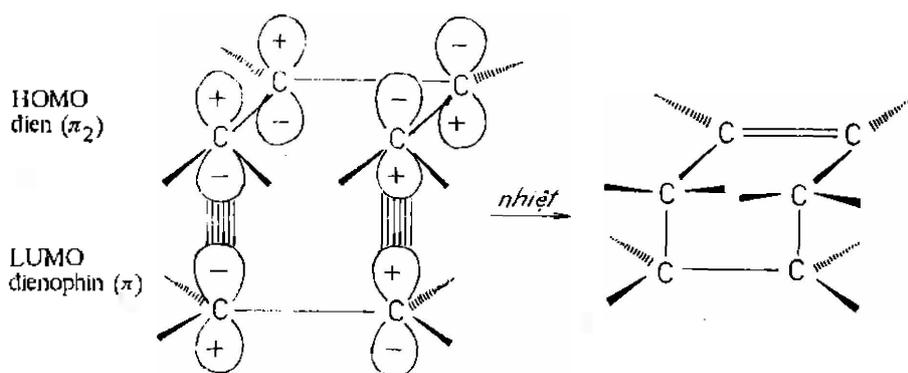
trong đó, dạng *endo* có tương tác của orbital π của nhóm $C=O$ với orbital π của dien làm giảm năng lượng của hệ, còn dạng *exo* thì không có tương tác này. Do đó, sản phẩm *endo* ưu tiên hơn sản phẩm *exo*:



Phản ứng Diels-Alder thuộc loại phản ứng cộng vòng theo quy tắc tương tác orbital của Woodward-Hoffmann (xem chương 12. Giáo trình cơ sở lý thuyết hóa hữu cơ của đồng tác giả) nhưng ở đây chỉ giải thích đơn giản theo thuyết MO.

Phản ứng cộng vòng của dien và dienophin với số electron là $(4n+2)$ xảy ra khi có tác dụng của nhiệt.

Phản ứng xảy ra khi có tương tác của các orbital giới hạn, giữa orbital bị chiếm năng lượng cao HOMO của dien với orbital phân liên kết hay trống năng lượng thấp LUMO của dienophin:



Sản phẩm cộng Diels-Alder

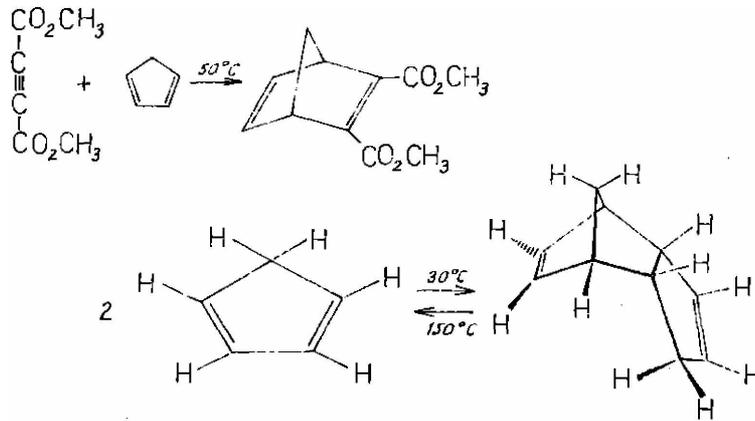
Phản ứng xảy ra dễ khi dien có nhóm thế cho electron vì các nhóm thế cho electron trong dien làm tăng năng lượng của HOMO của dien và khi dienophin có nhóm thế hút electron vì làm giảm năng lượng của LUMO của dienophin, do đó, làm tăng tương tác của các orbital và tăng tốc độ phản ứng. Như vậy, phản ứng Diels-Alder chủ yếu dùng cho các dien có mật độ electron lớn do nhóm thế cho electron và dienophin có mật độ electron thấp do nhóm thế hút electron, nói chung, dien có mật độ electron cao hơn dienophin. Có thể nói, sự bù trừ electron của dien và dienophin là điều kiện chủ yếu để cho phản ứng cộng vòng xảy ra.

Theo MO, phản ứng cũng có thể xảy ra giữa HOMO của dienophin và LUMO của dien, nghĩa là dien có nhóm thế hút electron và dienophin có nhóm thế cho electron, song phản ứng cộng vòng còn phụ thuộc vào hệ số nguyên tử của orbital giới hạn nên phản ứng giữa HOMO của dien và LUMO của dienophin ưu tiên xảy ra hơn.

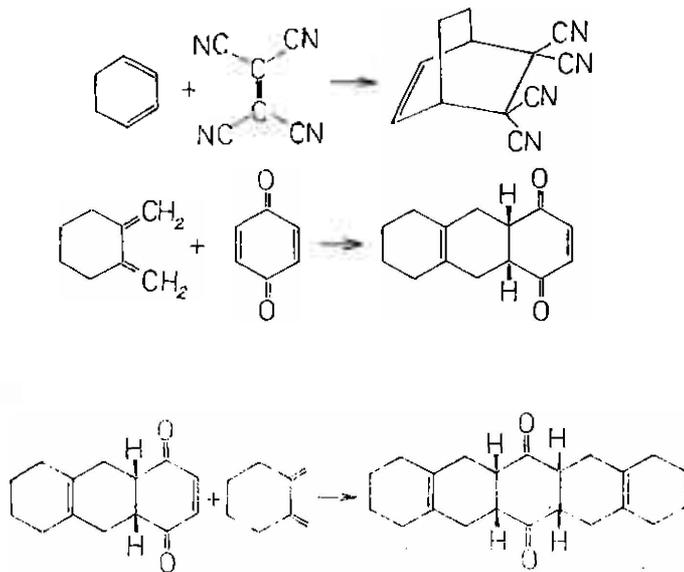
4. Ứng dụng của phản ứng Diels-Alder

Phản ứng Diels-Alder dùng để tổng hợp các hợp chất vòng, nhất là các hợp chất đa vòng.

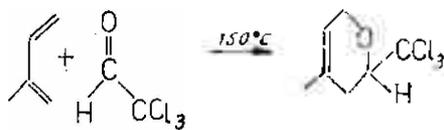
Các dien thường dùng là butadien và dẫn xuất với dienophin có một liên kết đôi cho hợp chất đơn vòng chứa một nối đôi; với dienophin có nối ba cho hợp chất đơn vòng chứa hai nối đôi; nếu dien là xyclopentadien hay xyclohexadien, antraxen cho sản phẩm vòng kép:

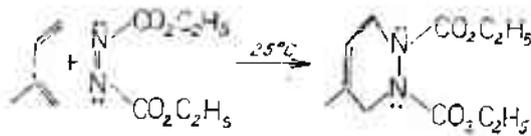
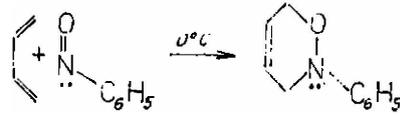


Các dienophin thường dùng là các anken và anken thế bằng nhóm thế hút electron như CHO, CN, COOH, COOR như anhidrit maleic, acrylonitrin, tetraaxanetylen, andehit crotonic, 1-nitropropen, este của axit acrylic, benzoquinon:

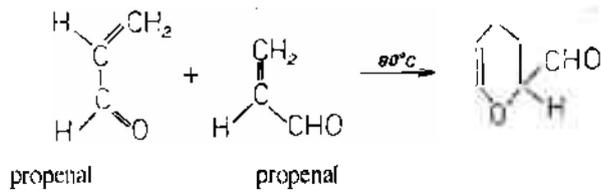


Các dienophin có thể là các dị tố: $-\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{O}$, $\text{N}=\text{N}$,...:

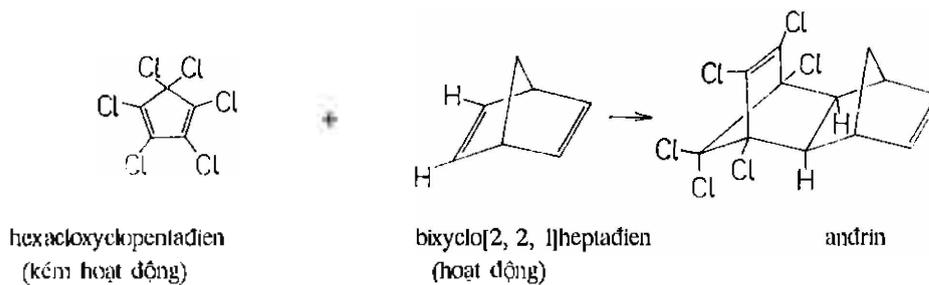




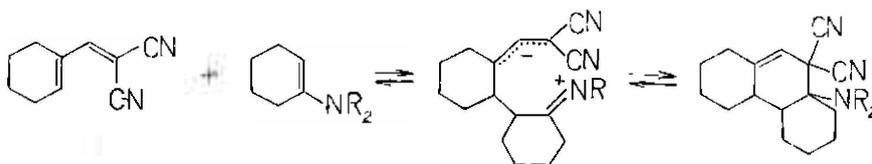
Cũng có trường hợp dùng dien của dị tố, như khi đun nóng propenal cho sản phẩm cộng của propenal vừa là tác nhân dien vừa là tác nhân dienophin:



Nếu như dùng dien kém hoạt động thì phải dùng dienophin hoạt động, chẳng hạn phản ứng sau cũng xảy ra:

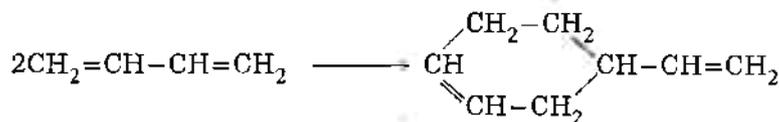


Đại đa số phản ứng Diels–Alder là đồng bộ, song cũng có trường hợp xảy ra có tính phân bậc phụ thuộc vào trạng thái ion trung gian bền hơn:

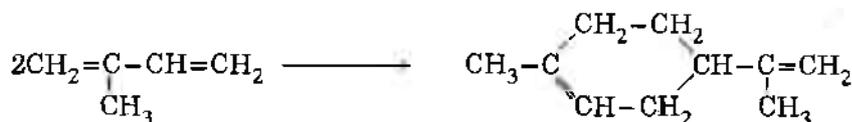


5. Phản ứng dimer và trimer hóa

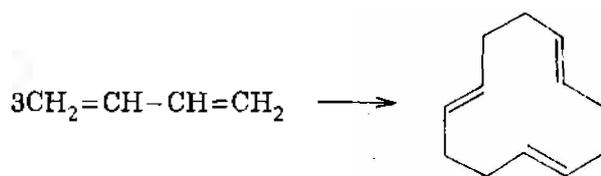
Khi đun nóng butadien đến 150°C xảy ra phản ứng dimer hóa butadien thành vinylcyclohexen:



Nếu từ isopren sẽ cho dipenten:



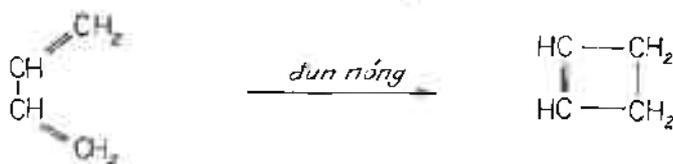
Song khi có xúc tác Ziegler-Natta ($\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) butadien sẽ trimer hóa thành cyclododekatrien theo cơ chế cộng 1, 4:



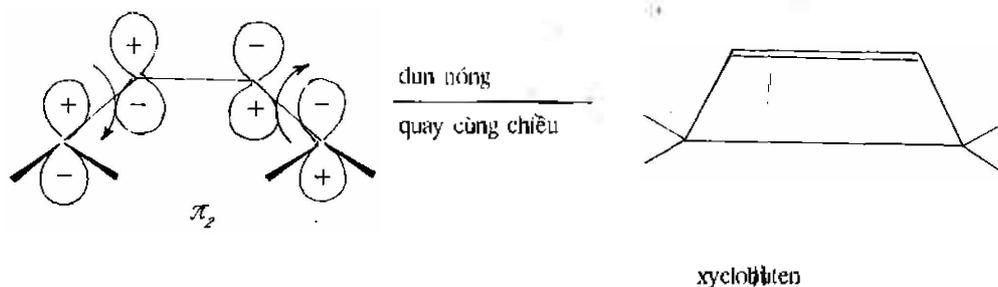
6. Phản ứng vòng hóa

1, 3-Butadien có khả năng vòng hóa khi đun nóng tạo thành cyclobuten.

Phản ứng xảy ra theo cơ chế đồng bộ, theo quy tắc đối xứng orbital của Woodward Hoffmann:

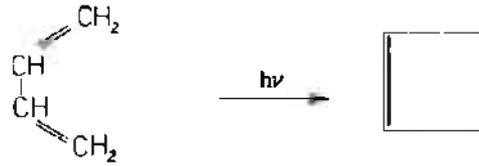


Phản ứng xảy ra từ HOMO của butadien là π_2 , để tạo được liên kết $\sigma_{\text{C}-\text{C}}$ hai orbital ở cuối mạch cần phải quay cùng chiều:

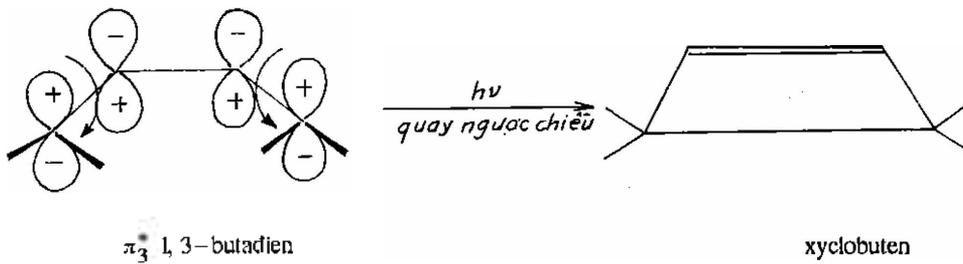


Sự quay cùng chiều của 1, 3-butadien để vòng hóa khi có nhiệt có năng lượng hoạt hóa thấp hơn, và được phép về tính đối xứng.

1, 3-Butadien cũng vòng hóa tạo thành xyclobuten khi có ánh sáng:

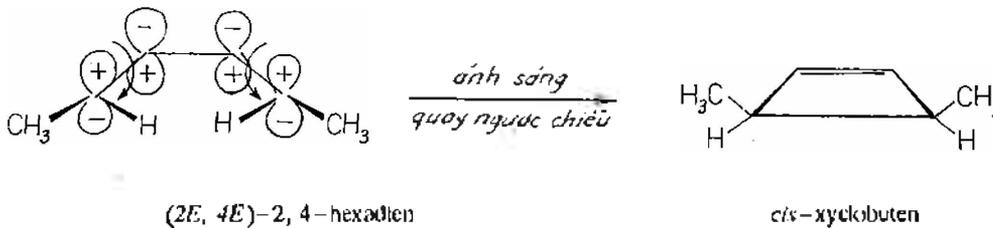
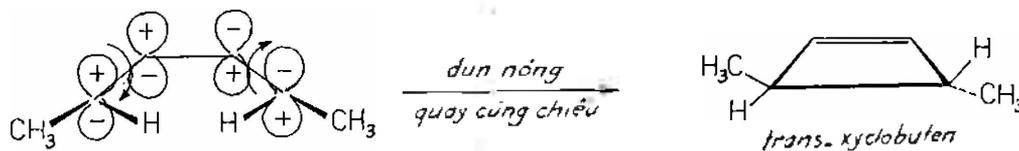


Phản ứng xảy ra theo quy tắc đối xứng orbital của Woodward Hoffmann. 1, 3-Butadien khi có ánh sáng có sự chuyển electron từ orbital phân tử π_2 lên orbital π_3^* , nên orbital π_3^* trở thành HOMO tham gia vòng hóa:



Để tạo được liên kết σ , hai orbital ở C_1 và C_4 phải quay ngược chiều để có sự xen phủ dương của hai orbital. Cách quay này được phép về tính đối xứng và có năng lượng hoạt hóa thấp.

Các phản ứng này gọi là phản ứng pericyclic cũng có đặc thù lập thể:



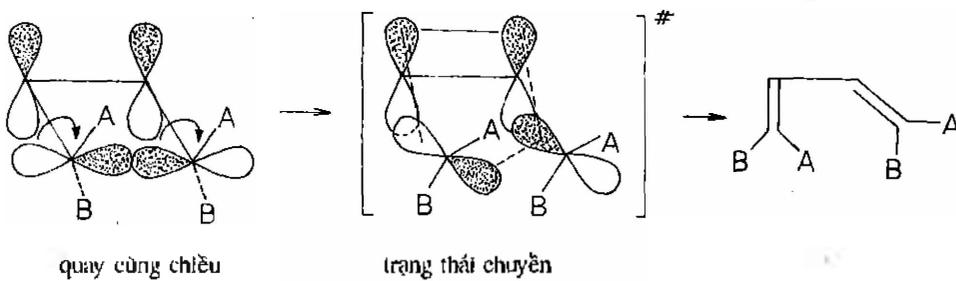
Hai quá trình vòng hóa bằng nhiệt và ánh sáng xảy ra khác nhau hay ngược nhau và tính đặc thù lập thể cũng ngược nhau.

Trong trường hợp chung, phản ứng vòng hóa của 1, 3-butadien với số electron là $4n$, hay nói chung là hệ polyen $4n$ electron π , xảy ra khi có nhiệt bằng cách quay cùng chiều và khi có ánh sáng bằng cách quay ngược chiều.

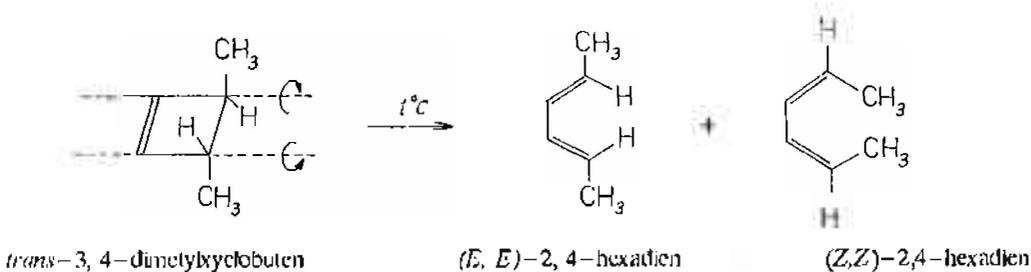
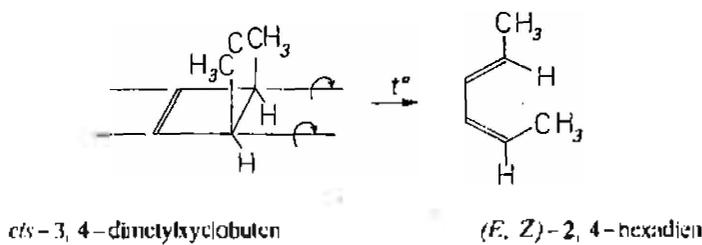
Nói cách khác, hệ polyen $4n$ được phép về tính đối xứng nếu quay cùng chiều khi vòng hóa bằng nhiệt và quay ngược chiều khi vòng hóa bằng ánh sáng.

Ngược với phản ứng đóng vòng ở trên, các xyclobuten cũng có khả năng mở vòng thành dien khi có nhiệt. Phản ứng cũng tuân theo quy tắc Woodward-Hoffmann và cũng là quá trình đặc thù lập thể.

Xyclobuten có hai electron π và hai electron σ thuộc hệ $4n$ nên khi mở vòng có nhiệt sẽ phải quay cùng chiều là được phép về tính đối xứng và đi qua trạng thái chuyển hệ vòng Möbius thuận lợi về năng lượng hơn:



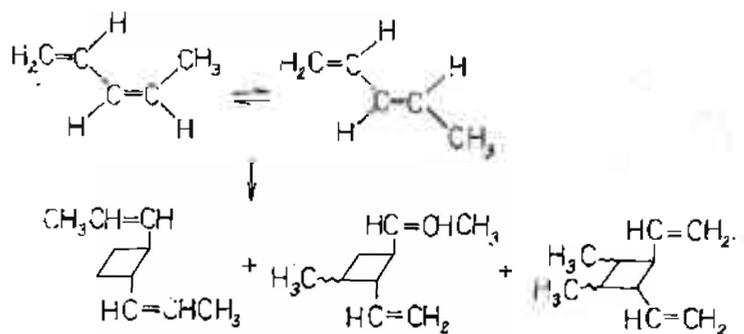
Do đó từ đồng phân hai lần thế *cis*-1, 4 của xyclobuten mở vòng cho đồng phân (*E*, *Z*)-hay *cis-trans* còn từ đồng phân hai lần thế *trans*-1, 4-của xyclobuten mở vòng cho đồng phân *E*, *E* hay *Z*, *Z* hoặc *cis-cis* hay *trans-trans*, trong đó đồng phân *trans-trans* thuận lợi hơn:



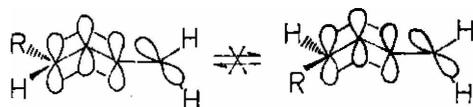
7. Phản ứng đồng phân hóa

Các dien liên hợp chịu sự chuyển hóa khác nhau trong các phản ứng quang hóa phụ thuộc vào sự kích thích trực tiếp hay cảm quang.

Chẳng hạn khi kích thích cảm quang 1, 3-pentadien bằng benzophenon sẽ xảy ra sự đồng phân hóa và dime hóa:



Trong phản ứng luôn có cân bằng giữa hai đồng phân quay *s-cis* và *s-trans* có hai trạng thái kích thích triplet khác nhau không có khả năng chuyển hóa cho nhau. Theo tính toán lý thuyết, trạng thái kích thích dien liên hợp có năng lượng cực tiểu về bản chất là góc ankyl và góc kép allylmetylen:

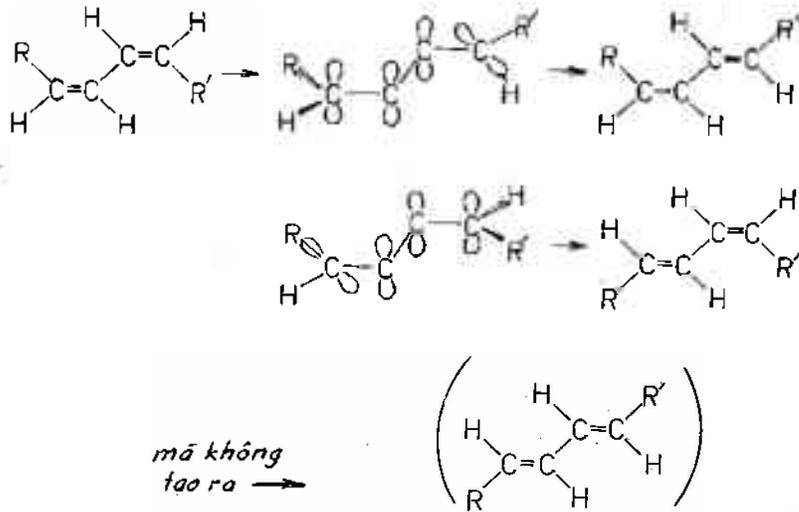


Cấu trúc allyl này bảo toàn được hàng rào quay liên kết C_2-C_3 .

Khi vòng hóa, năng lượng kích thích *s-cis* thấp hơn *s-trans* nên phụ thuộc vào năng lượng kích thích mà có phản ứng vòng hóa 2+2 và 2+4 với tỷ lệ khác nhau, trong đó *s-cis* tạo được cyclohexen, còn *trans* thì không.

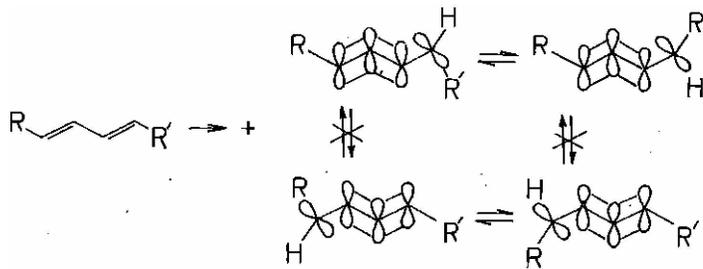


Về sự đồng phân hóa, cấu trúc trạng thái kích thích của 1, 3-dien cũng có giá trị cho sự đồng phân hóa *cis-trans*. Nếu trạng thái kích thích là góc kép allylmetylen thì chỉ một trong hai nối đôi đồng phân hóa khi kích thích:



Nếu hai gốc kép allylmetylen nhanh chuyển hóa cho nhau thì sự đồng phân hóa có thể xảy ra ở cả hai nối đôi mà không có sự chuyển hóa của trạng thái kích thích từ đồng phân *cis* hay *trans*, nghĩa là có sự quay nhanh giữa C_1-C_2 và giữa C_3-C_4 mà không có sự quay giữa C_2-C_3 . Sự kích thích đưa tới sự đồng phân hóa của một trong hai nối đôi và đặc trưng bằng trạng thái triplet.

Khi chiếu sáng trực tiếp, chẳng hạn 2, 4-hexadien, chỉ một liên kết đôi đồng phân hóa. Trạng thái singlet bảo tồn được hàng rào quay trong hệ allyl:



mà sự chuyển hóa này có thể giải thích bằng sự mở vòng theo quy tắc đối xứng orbital:



Mặt khác khi đồng phân hóa, có kèm theo phản ứng đóng vòng, chẳng hạn khi chiếu sáng vào đồng phân *cis-trans*-1, 3-pentadien có sản phẩm vòng hóa thành 1,

3-dimetylpropan và 3-metylcyclobutan:



8. Phản ứng đặc trưng của dien liên hợp

Về mặt hóa học, có thể dùng phản ứng tổng hợp dien.

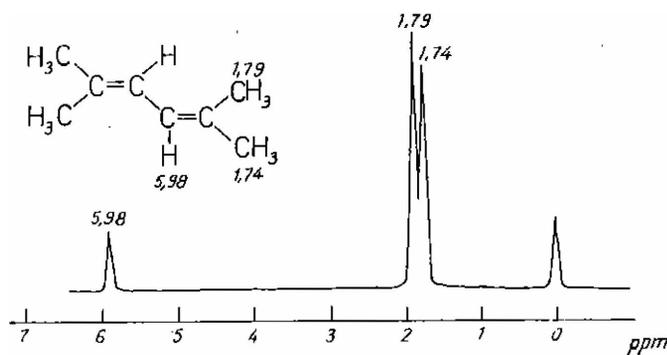
Trong phổ IR, pic hấp thụ hóa trị của $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ trong hệ dien liên hợp chuyển về tần số thấp hơn ($1620-1600\text{cm}^{-1}$) so với anken.

Đặc trưng hơn là dùng phổ UV, số liên kết đôi liên hợp càng lớn thì phổ electron chuyển về phía sóng dài hơn, cứ mỗi liên kết đôi tăng thêm thì pic hấp thụ chuyển thêm 20 nm.

Bảng 6.3. Phổ electron của polyen liên hợp: $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{H}$

n	λ_{max} , nm (isooctan)	n	λ_{max} , nm (isooctan)
2	217	6	365
3	268	7	390
4	304	8	410
5	335	9	446

Phổ NMR không có sự khác nhau nhiều với anken.

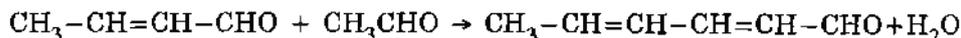


Hình 6.8. Phổ NMR của *sym*-tetrametylbutadien.

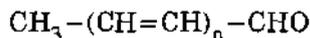
Trong phổ trên, nhóm CH_3 -*trans* cho tín hiệu singlet ở 1,74 ppm với cường độ mạnh của 6 proton, nhóm CH_3 -*cis* cho singlet ở 1,79 ppm, còn proton $=\text{C}-\text{H}$ ở 5,98ppm

6.3. POLYEN

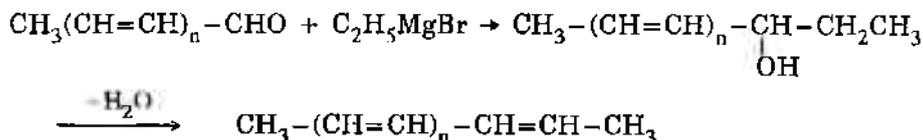
Polyanken hay polyen được tổng hợp bằng phản ứng ngưng tụ croton của Kun từ axetandehit:



và tiếp tục phản ứng này có thể thu được polyen cao hơn:

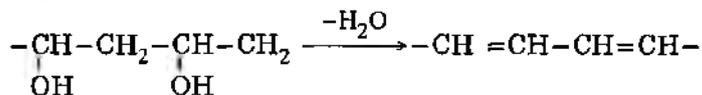


Khi cho hợp chất trên phản ứng với etylmagie bromua và loại nước sẽ thu được polyen:

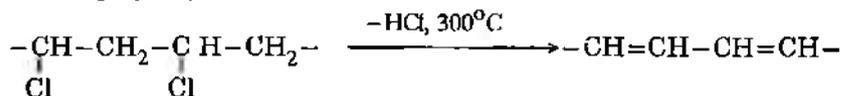


Ankapolyen đến C_{10} là chất không màu nhưng từ 2, 4, 6, 8, 10, 12-tetradekahexaen là chất có màu vàng sáng có nhiệt độ nóng chảy cao hơn hidrocarbon ($t_{nc}^\circ = 205^\circ\text{C}$)

Hiện nay cũng đã thu được nhiều polyen có hệ nối đôi liên hợp bằng các phản ứng loại nước của polyvinylancol:



– loại HCl từ polyvinylclorua:



Các polyme có hệ liên hợp này có nhiệt độ nóng chảy cao, có tính bán dẫn và tính dẫn điện, thường là chất rắn đen, bền ở nhiệt độ cao.

Một số polyen thấp có bộ khung isopren thường gặp trong tự nhiên là loại hợp chất isoprenoít.

6.4. CAO SU

Cao su là hidrocarbon cao phân tử không no có tính đàn hồi cao, còn gọi là elastome.

Có hai loại cao su: thiên nhiên và tổng hợp

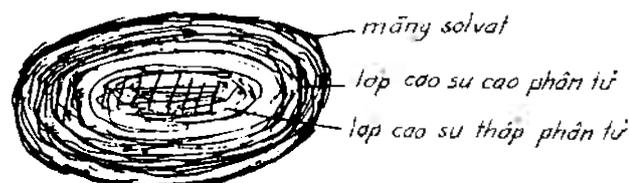
6.4.1. Cao su thiên nhiên

1. Latex cao su thiên nhiên

Latex cao su thiên nhiên là chất lỏng màu trắng sữa, bao gồm những tiểu phân hidrocarbon phân bố trong môi trường lỏng gọi là huyết thanh hay serum chứa các chất tan khác nhau trong nước và không tan trong nước được gọi chung là những chất không phải hidrocarbon, như protein, kiềm chứa nitơ, chất đường, muối vô cơ và các amin. Nếu đem pha loãng 1,2 g latex đến hàm lượng 8,7% thì trong 1 cm^3 có khoảng 50 triệu tiểu phân cao su.

Các tiểu phân cao su tồn tại trong latex ở dạng hình cầu tròn đường kính 0,5–1,2 μ , loại hạt cầu bầu dục hay quả lê đường kính 1,5–2 μ .

Tiểu phân cao su có cấu trúc ba lớp: lớp ngoài là mang nạp phụ gom các chất protein và có thể là chất nhựa. Nếu bóc lớp ngoài, phần còn lại gồm có hai pha: phần trong là hidrocarbon thấp phân tử lỏng giống mật ong, dễ tan trong benzen và phần ngoài là hidrocarbon có khối lượng phân tử cao hơn, nhớt hơn có tính chất vật lý của chất rắn và nửa rắn.



Hình 6.9. Cấu trúc tiểu phân cao su trong latex.

Latex là chất lỏng trung tính hay kiềm yếu, có pH = 6,8 ÷ 7,8. Tiểu phân cao su mang điện tích âm. Tính bền của latex phụ thuộc vào tính axit, mức độ hidrat hóa và điện tích của tiểu phân. Khi thêm vào latex những chất có khả năng loại nước, những chất có khả năng phản ứng với protein sẽ gây ra hiện tượng đông tụ latex và thu được cao su thô dưới các dạng khác nhau như cao su xông khói, crep, cao su phân tán phụ thuộc vào phương pháp đông tụ.

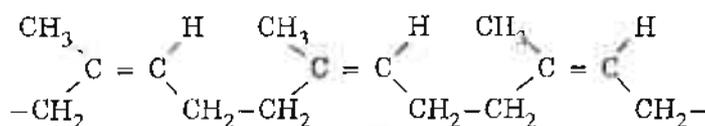
2. Cấu trúc của cao su thiên nhiên

Cao su thiên nhiên là sự kết hợp điều hòa những đơn vị cấu trúc isopren, ưu tiên ở dạng *cis*, tạo thành mạch polyme dạng hở, nên gọi là *cis*-polyisopren.

Công thức chung là $(C_5H_8)_n$.

Cao su là hỗn hợp phân tử, thường có khối lượng phân tử đạt 25.000, có khi đạt tới 160.000–180.000, gồm 1500 gốc isopren, dài khoảng 4000 Å, tỷ lệ đường kính và chiều dài là 1:300

Phân tử cao su tồn tại ở dạng *cis* có chu kỳ đồng nhất là 8,16 Å:



8,16 Å

cis-polyisopren

Cao su là khối vô định hình, không có nhiệt độ nóng chảy nhất định, mềm hóa ở 30–40°C, trở thành dẻo ở 60–70°C, và nóng chảy ở 150–180°C mà sau khi để nguội không trở lại trạng thái ban đầu. Ở nhiệt độ thường, cao su bị kéo căng không trở lại vị trí ban đầu.

Sau khi đông tụ, cao su thu được gọi là cao su thô, gồm 92% hidrocarbon, 1% nước, 3% các chất nhựa, 3% protit và 1% các chất muối.

3. Lưu hóa cao su

Để tăng tính đàn hồi của cao su trong ứng dụng, người ta tiến hành lưu hóa cao su

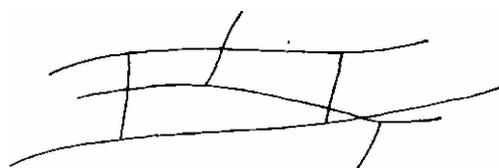
bằng lưu huỳnh hay các tác nhân khác với mục đích tạo nên những liên kết ngang giữa các mạch phân tử cao su.

Hỗn hợp lưu hóa gồm cao su thô, chất lưu hóa là tác nhân tạo liên kết ngang, chất xúc tiến lưu hóa, chất hoạt hóa xúc tiến, chất chống lão hóa, chất hóa dẻo, chất độn và chất màu.

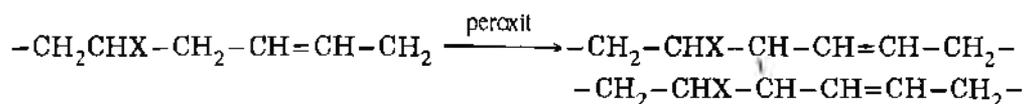
Cao su có cấu trúc mạch thẳng:



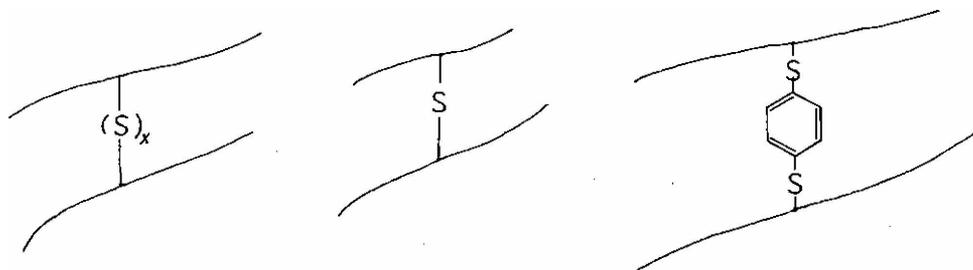
và khi lưu hóa tạo thành cấu trúc ba chiều:



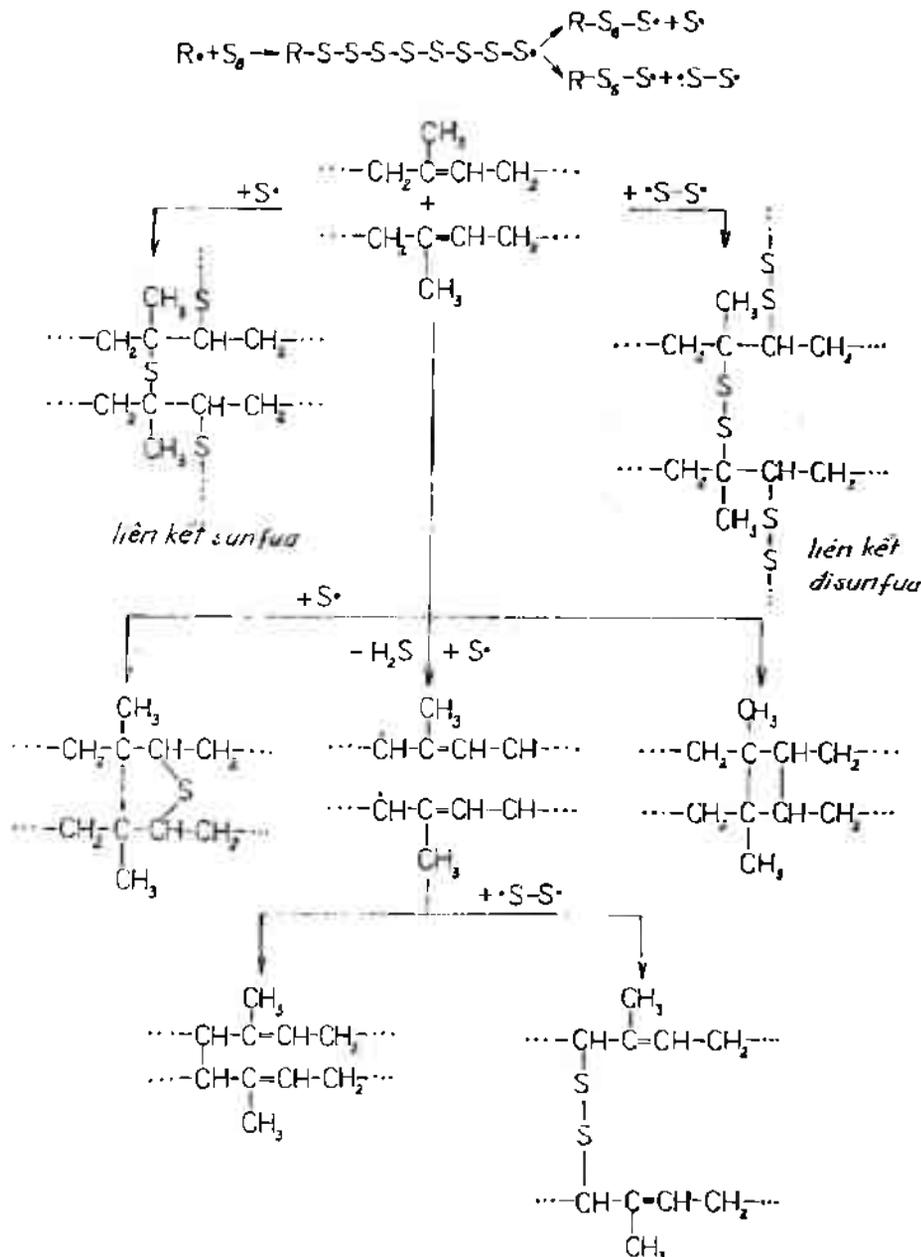
Liên kết ngang có thể là liên kết trực tiếp giữa hai mạch phân tử như khi lưu hóa bằng peroxit hay bức xạ:



có thể là liên kết cầu giữa hai mạch bằng các nguyên tử hay các gốc hữu cơ:



Thông thường lưu hóa bằng lưu huỳnh theo cơ chế sau:

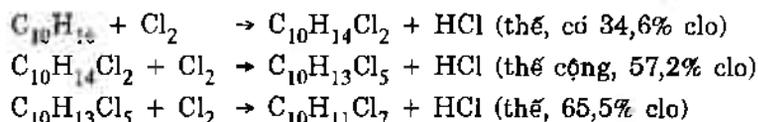


Phản ứng lưu hóa xảy ra ở nối đôi hay ở H_α để tạo liên kết lưu huỳnh giữa các mạch và cũng có thể tạo liên kết sunfua $-S-$ hay disulfua $-S-S-$ trong nội phân tử. Ngoài S, có thể dùng các hợp chất như mecaptan, sunfua hidro, thioaxit, axit dithiolic,... kết hợp trực tiếp vào nối đôi giữa hai mạch.

Cao su lưu hóa có tính đàn hồi tốt hơn, tính bền cơ học cũng như tính bền hóa học tốt hơn, không tan và không nóng chảy, do đó, lưu hóa được tiến hành khi đã định hình sản phẩm.

4. Tính chất hóa học

Cao su có những tính chất của liên kết đôi, như phản ứng cộng với clo, brom, HCl, hidro hóa, thế, phân hủy, vòng hóa, ... Các phản ứng này xảy ra theo nhiều hướng khác nhau và phức tạp, thường xảy ra sản phẩm thế, cộng hay vừa thế và cộng. Chẳng hạn clo hóa cao su thu được cao su clo hóa có thành phần khác nhau tính cho hai gốc isopren như sau:



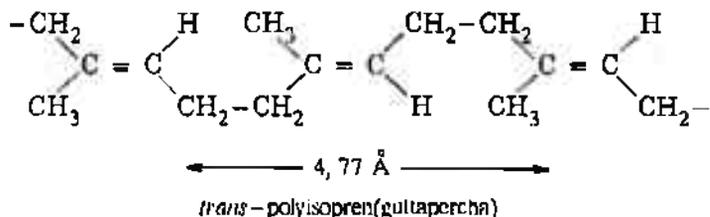
Tính chất cao su clo hóa phụ thuộc vào lượng clo, có 40% clo còn mềm, và tương đối co dãn, 54% clo là sản phẩm cứng và 65% clo thì bền với hóa chất.

Từ cao su có thể thu được cao su hidro hóa, cao su vòng hóa, cao su epoxy hóa, cao su hidroclo hóa,...

5. Guttapercha

Các chất có thành phần giống cao su là guttapercha, balat, amedien, sikle, trong đó quan trọng là guttapercha còn gọi là nhựa pecca.

Guttapercha có một lượng nhỏ trong latex cao su, còn chủ yếu thu được từ loại cây Palaquium, là chất rắn giống như sừng ở nhiệt độ thường, nóng chảy ở 110°C và phân hủy ở 180°C, là hidrocarbon có cấu trúc *trans*-polyisopren:



Guttapercha có chu kỳ đồng nhất là 4,77 Å, có độ rắn lớn, độ nhớt cao, kém đàn hồi, có tính thấm nước nhỏ.

Hiện nay ứng dụng của guttapercha còn rất hạn chế.

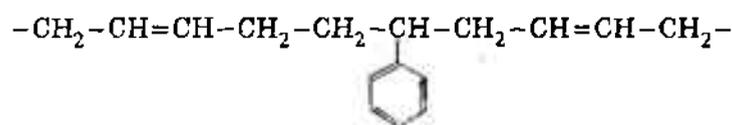
6.4.2. Cao su tổng hợp

Hiện nay một lượng lớn cao su được dùng là cao su tổng hợp như cao su butadien, cloropren, butadien-styren, butadien-acrylonitrin,... đặc biệt là đã tổng hợp được polyisopren có cấu trúc điều hòa giống cao su thiên nhiên,

Các cao su dien có giá trị là polyme của isopren, cloropren, floropren và nhiều dien khác. Phản ứng trùng hợp các dien này thường tiến hành trong khối với xúc tác kim loại kiềm và một lượng lớn bằng trùng hợp nhũ tương theo phương pháp liên tục và hệ oxi hóa-khử làm xúc tác ở nhiệt độ thấp. Các polyme này có cấu trúc điều hòa hơn, tính bền cao, độ đàn hồi cao.

Một xu hướng thay thế cao su tự nhiên bằng trùng hợp polyme *cis*-1,4 bằng xúc tác phức Ziegler-Natta từ isopren.

Cao su trên cơ sở copolyme của butadien (ba phần) và styren (một phần) (Buna S) là cao su có tính chất trội hơn cao su butadien (Buna).

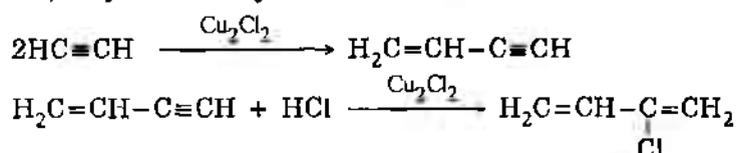


Cao su butadien-styren

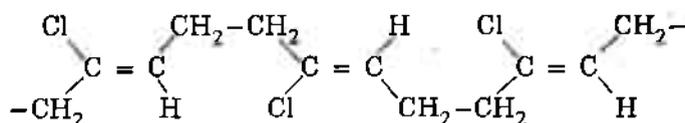
Cao su bũtyl là copolyme của 97–98% isobũtylen và 2–3% isopren ở -90°C trong môi trường etylen khi có AlCl_3 , có tính bền hóa học cao, độ thấm khí thấp, bền ở nhiệt độ cao và lão hóa.

Cao su nitrin tổng hợp từ acrylonitrin chứa 18–40% gốc nitrin dùng để làm bao bì bền với xăng và dầu, làm các bộ phận đệm tiếp xúc với dầu và dung môi, làm băng chuyền,...

Cao su cloropren được tổng hợp bằng trùng hợp cloropren hay hỗn hợp cloropren với styren, isopren, acrylonitrin hay monome khác:



Polycloropren được trùng hợp theo cơ chế gốc tự do thu được polyme có cấu trúc:



polycloropren (neopren)

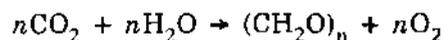
có tính bền cao với dầu, nhiệt, bền mài mòn, không cháy, không thấm khí, bền với ozon, oxi và các chất oxi hóa, bền với ánh sáng, kiềm và axit.

6.5. TERPEN-TERPENOID-STEROID

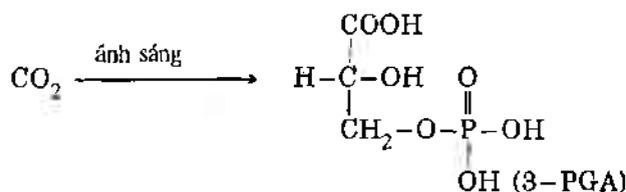
Terpen và terpenoid là sản phẩm tổng hợp sinh học của thực vật, cũng như steroid và ancolit.

6.5.1. Tổng hợp sinh học của terpen-terpenoid

Quá trình tổng hợp sinh học của thực vật khi có ánh sáng mặt trời gọi là quang tổng hợp. Chất cơ bản cho sự quang tổng hợp của thực vật là oxit cacbonic:

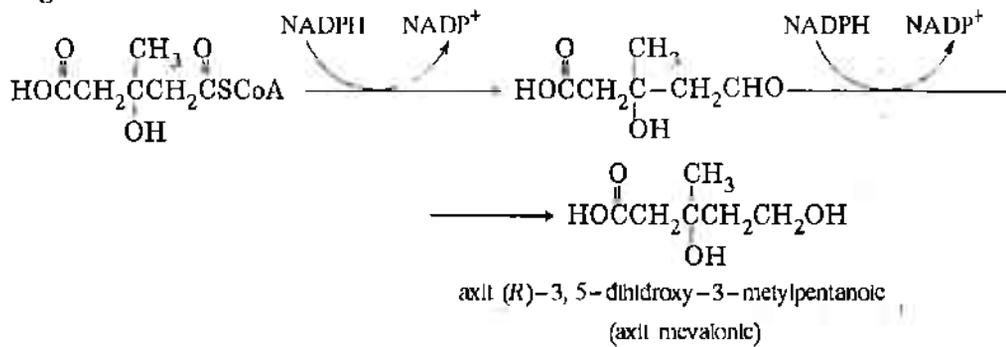


Sản phẩm bền đầu tiên của quang hợp là axit 3-phosphoglyceric (3-PGA):

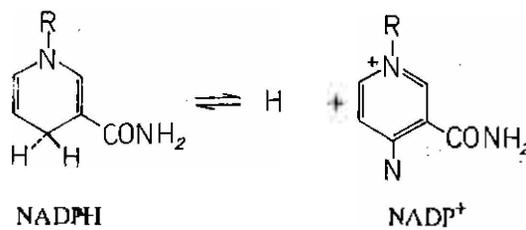


3-PGA đồng phân hóa thành 2-PGA, sau đó loại nước cho axit photphoenolpyruvic

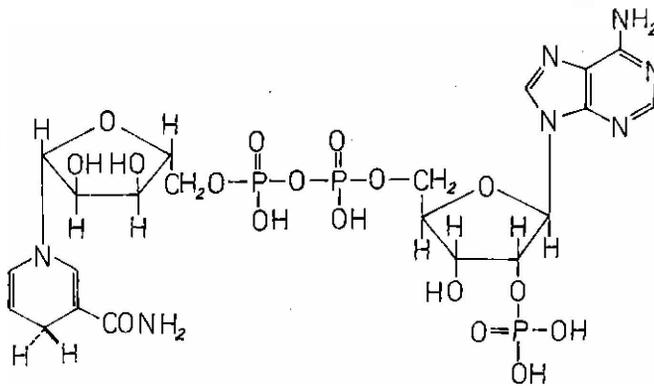
Nhóm thioeste của HMGCoA bị khử thành hydroxy andehidoaxit rồi thành hydroxyl axít bằng NADPH:



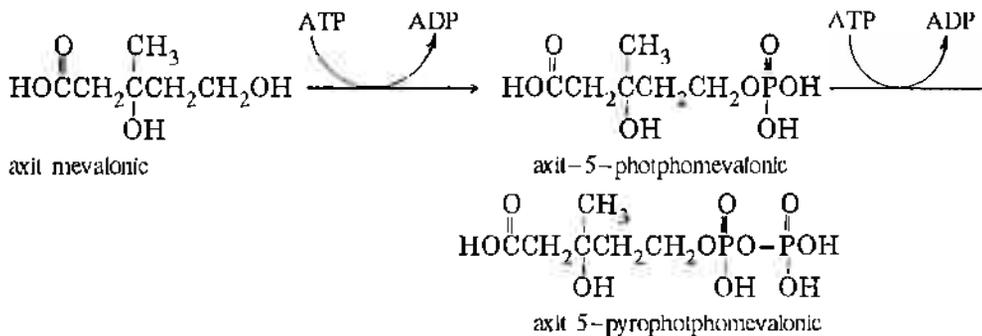
Tác nhân khử sinh học ở đây là NADPH (nicotinamid adenin dinucleotit photphat):



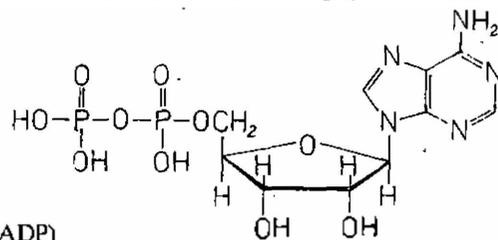
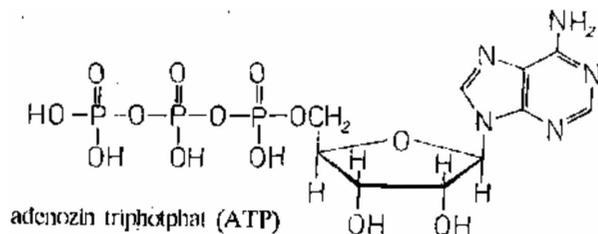
Ở đây R là:



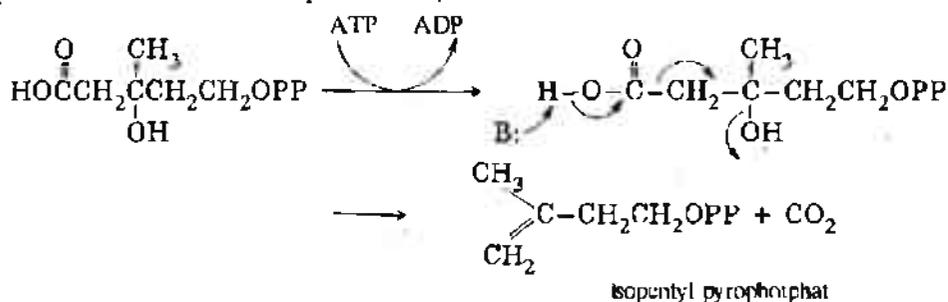
Axít mevalonic chịu chuyển hóa tiếp với enzym khác ATP thành axít 5-pyrophotphomevalonic qua hai giai đoạn sau:



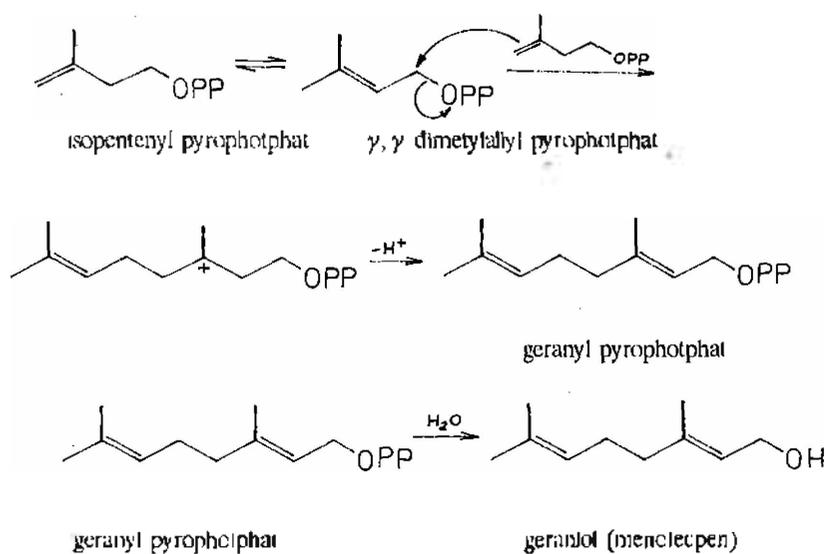
Tác nhân photpho hóa ở đây là ATP (adenozin triphotphat) để thành ADP (adenozin diphotphat):

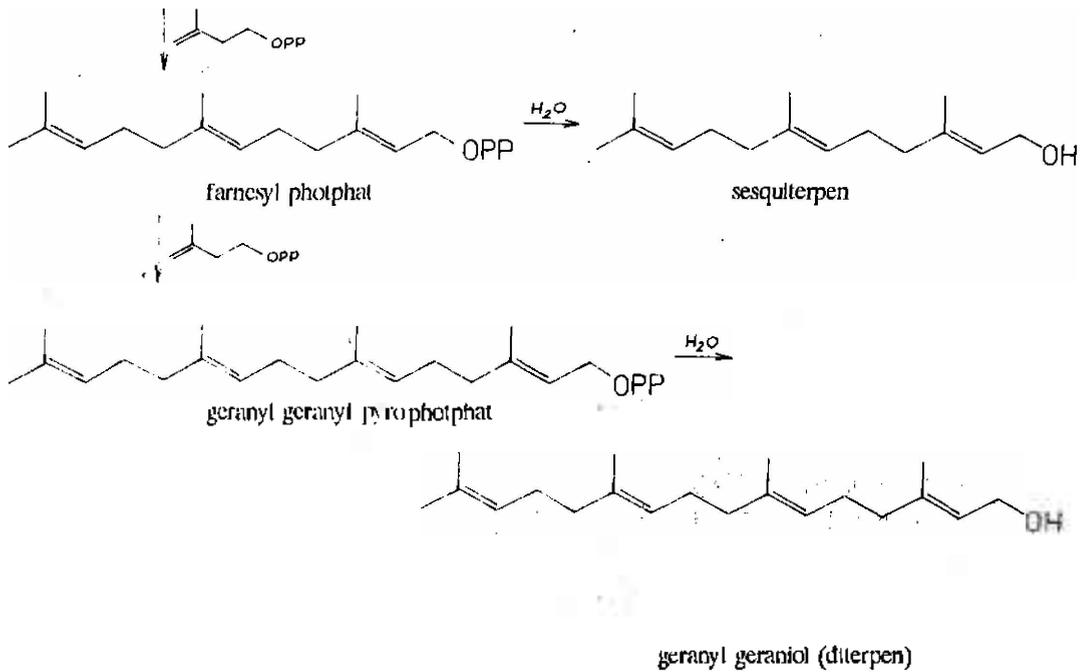


Axit 5-pyrophotphomevalonic tiếp tục photpho hóa và tách CO₂ dưới tác dụng của bazơ để hình thành mạch hidrocarbon đầu tiên gọi là "đơn vị isopren sinh học", mở đầu cho quá trình hình thành terpen với mạch dài hơn:

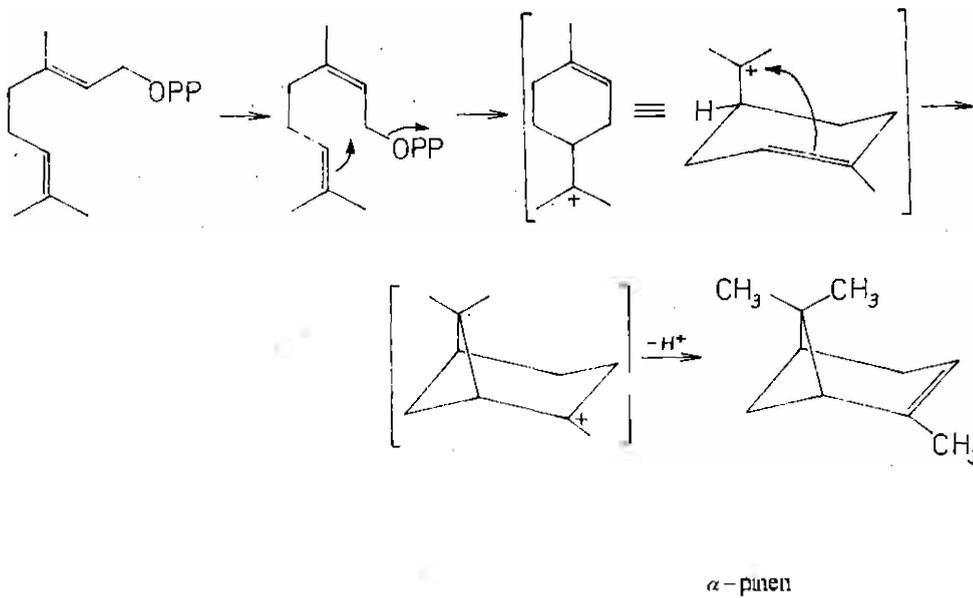


Isopentyl pyrophotphat tự đồng phân hóa thành γ, γ -dimetylallyl pyrophotphat để kết hợp với isopentyl pyrophotphat thành mạch hidrocarbon dài hơn sau khi thủy phân:

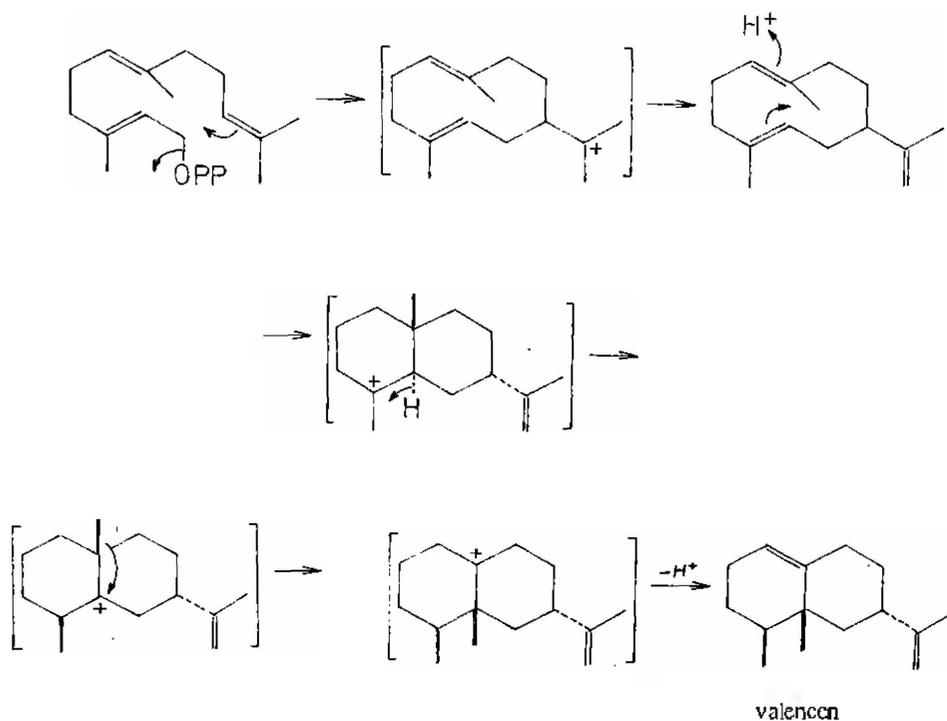




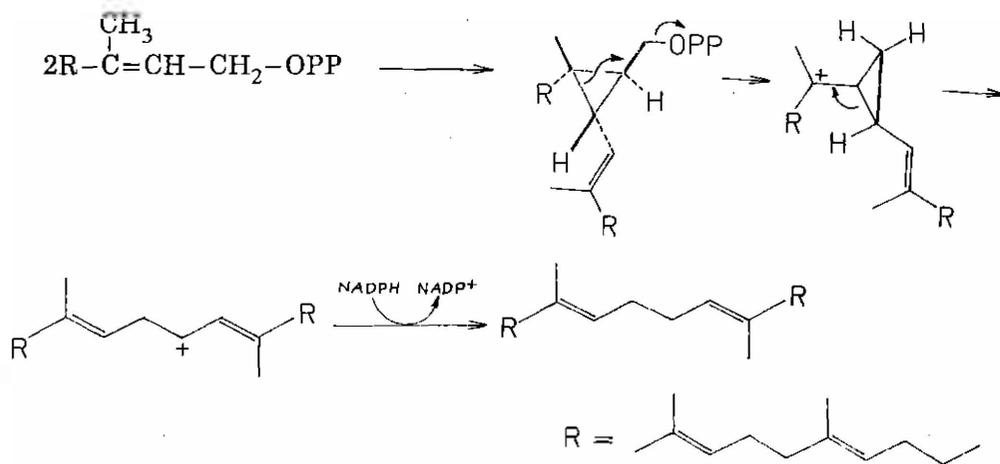
Các sản phẩm mạch hở này khi có xúc tác của men vòng hóa sẽ vòng hóa cho những sản phẩm vòng. Chẳng hạn, từ geranyl pyrophosphate vòng hóa cho α -pinen:



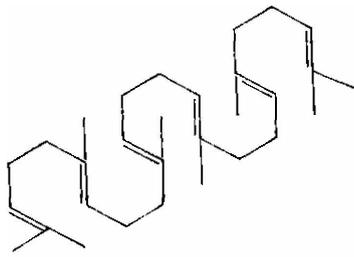
và từ farnesyl pyrophosphate vòng hóa cho valencen:



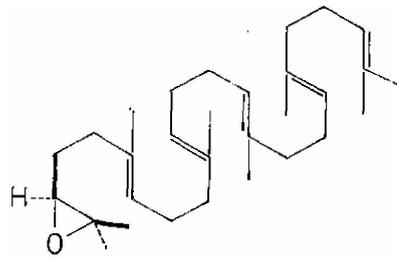
Farnosyl pyrophotphat có thể thực hiện phản ứng sinh học bằng cách tổ hợp của hai phân tử qua hợp chất vòng cyclopropylmetyl pyrophotphat rồi chuyển hóa tiếp thành squalen:



Squalen cũng sẽ bị vòng hóa qua hợp chất oxi hóa là squalen oxit để cho sản phẩm vòng lanosterol, tiếp đó đến cholesterol:

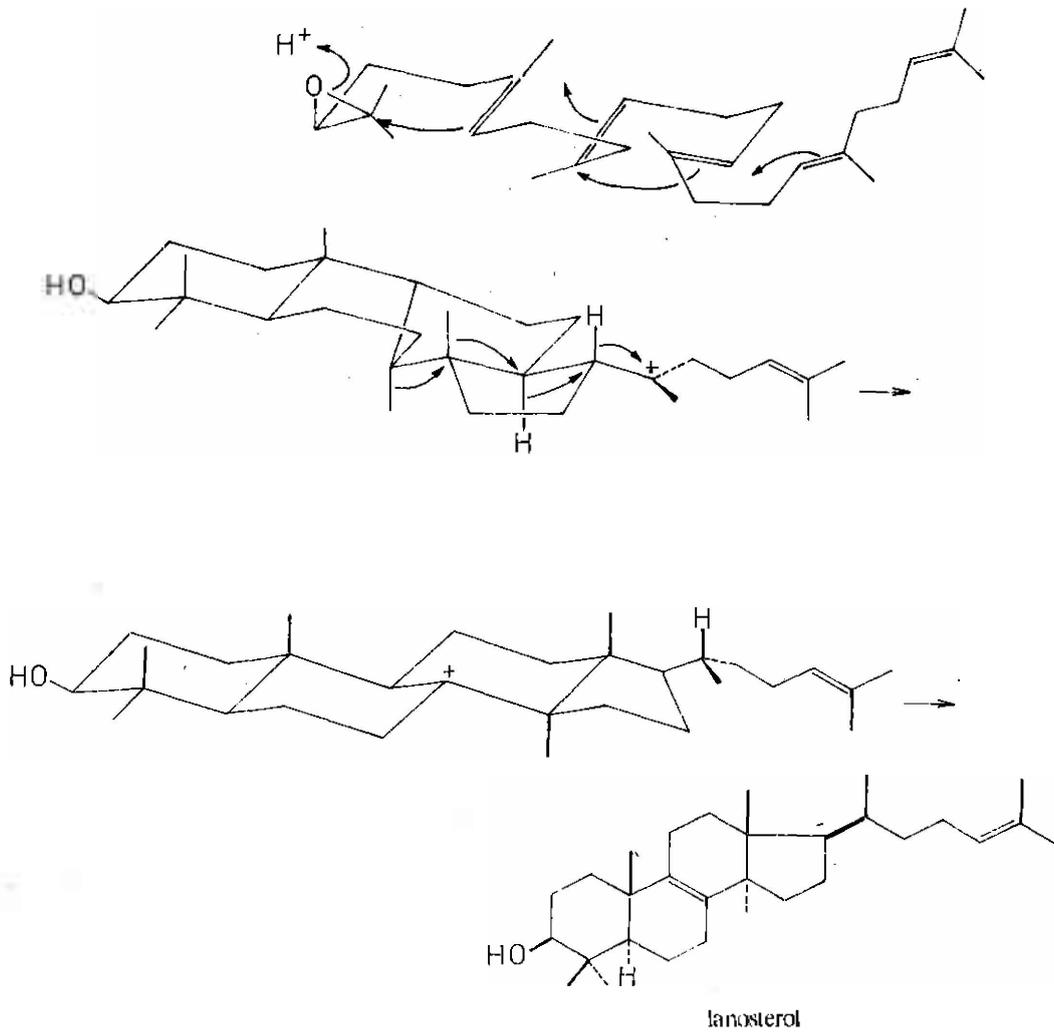


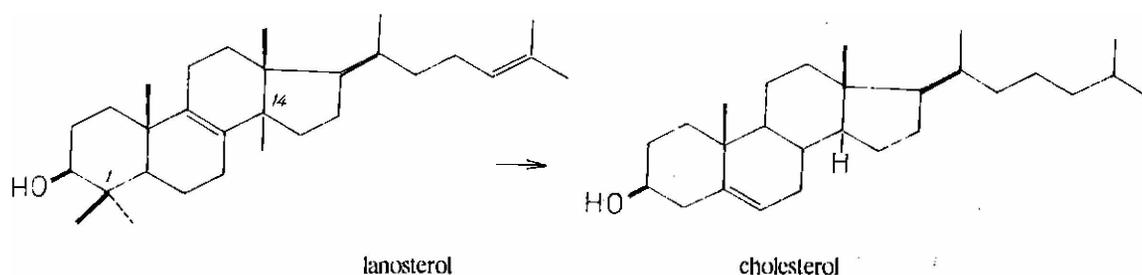
squalen



2, 3 squalen oxid

III





Như vậy, quá trình tổng hợp quang học của thực vật thành terpen, terpenoit hay steroid đã xảy ra qua những quá trình cơ bản trên từ CO_2 đến đơn vị isopren sinh học, qua các hệ men khác nhau.

6.5.2. Terpen

Terpen là loại hợp chất hữu cơ có phổ biến trong tinh dầu của cây và hoa. Tinh dầu thu được từ thực vật bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước, tách và tinh chế. Terpen được tổng hợp theo quy tắc isopren mà có thể coi terpen là sản phẩm trùng hợp của isopren theo sự kết hợp đầu-đuôi, tuy rằng isopren không phải là nguyên liệu cấu trúc ra terpen.

Các terpen có thành phần là bội số của 5C, có thể phân loại như sau:

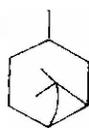
Monoterpen:	Số đơn vị isopren = 2	Số cacbon = 10
Sesquiterpen	3	15
Diterpen	4	20
Triterpen	6	30
Tetraterpen	8	40

Terpen chỉ có một đơn vị isopren rất hiếm, chỉ ở dạng hợp chất trung gian dưới dạng isopren sinh học ở trên.

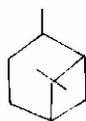
Mặt khác cũng không có loại terpen có C_{25} và C_{35} vì như quá trình tổng hợp sinh học ở trên, các triterpen và tetraterpen hình thành không phải do quá trình ankylation mà chủ yếu bằng con đường dimer hóa sesquiterpen và diterpen.

• Monoterpen:

Các monoterpen có các nhóm: caran, pinan, camphan, khác nhau về vòng kếp có các cách biểu diễn khác nhau.



caran

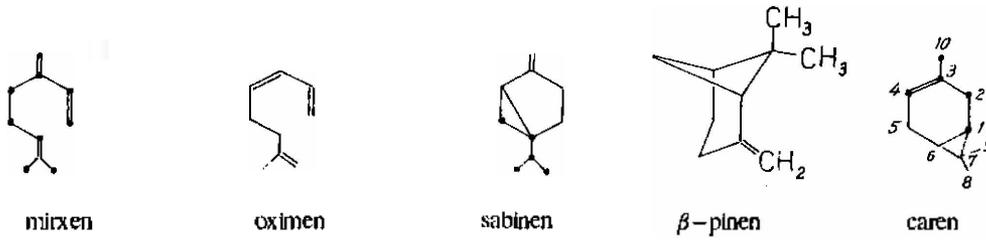


pinan



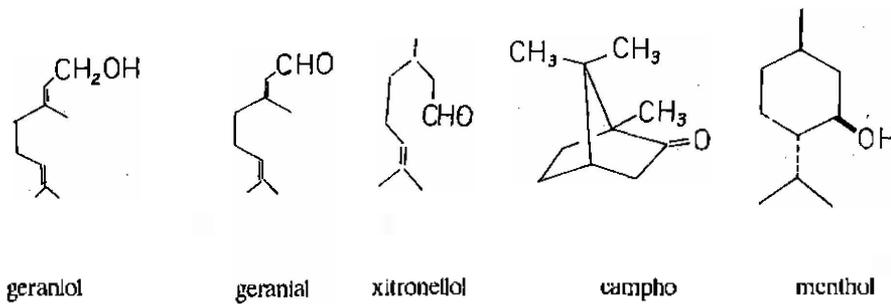
camphan

Monoterpen có hai đơn vị isopren với thành phần C_{10} tồn tại ở dạng mạch hở hay vòng:



có trong tinh dầu, như mirxen trong tinh dầu nguyệt quế, sabinen trong cây đỗ tùng, pinen trong tinh dầu thông.

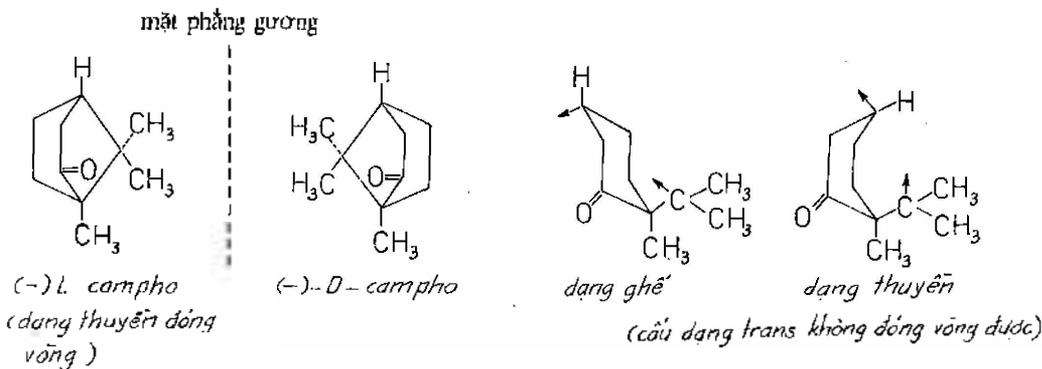
Các terpen này trong tự nhiên tồn tại ở hợp chất chứa oxi gây ra mùi thơm của các tinh dầu



trong đó geraniol có trong tinh dầu hoa hồng, geranial trong tinh dầu chanh, campho trong cây long não, menthol trong dầu bạc hà.

Hợp chất được nghiên cứu kỹ về mặt lập thể là campho.

Campho có hai cacbon bất đối, theo nguyên tắc là phải có bốn đồng phân lập thể nhưng vì công thức tồn tại ở dạng cầu không có thể đóng vòng ở vị trí *trans* không được phép về mặt hình học, do đó chỉ có thể tồn tại ở hai dạng nghịch quang *D, L*:



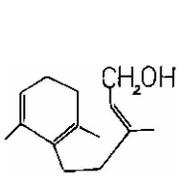
• Sesquiterpen

Sesquiterpen gồm ba đơn vị isopren, C_{15} có cấu trúc mạch hở hay vòng.

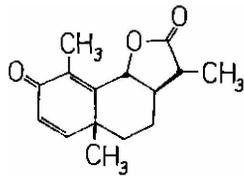
Farnesol là cấu tử thơm của cây linh lan, là ancol mạch hở, và dẫn xuất quan trọng

là farnesyltriphosphat, là sản phẩm trung gian trong tổng hợp terpen.

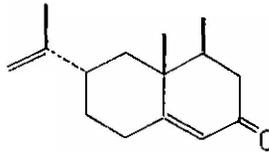
Xantonin là sesquiterpen ba vòng có trong cây *Artemisia* mà một thời gian lâu dùng làm thuốc tẩy giun *Ascaris lumbricoides*.



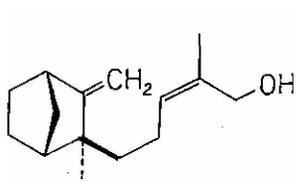
farnesol



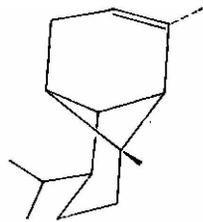
xantonin



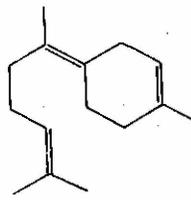
nootkaton



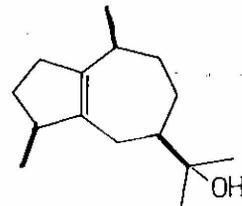
β -santalol



copaen



bisabolen

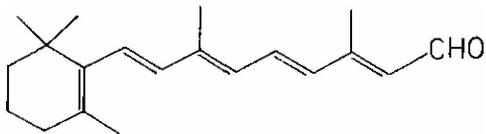


galol

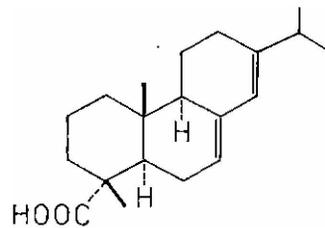
Đại đa số có dạng vòng hay nhiều vòng ngưng tụ.

• Diterpen

Diterpen gồm bốn đơn vị isopren có thành phần C_{20} như retinal, fitol, axit abietic:

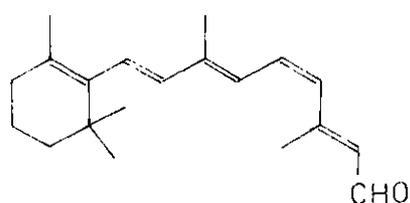
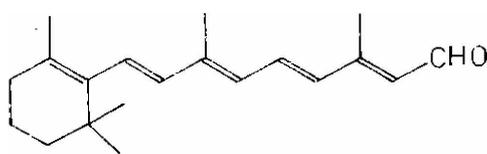


retinal



axit abietic

Retinal, cũng như vitamin A có tầm quan trọng trong quá trình thị giác của sinh vật. Retinal là nhóm bảo vệ của một protein gọi là rhodopsin trong con người của mắt, bao gồm hai dạng đồng phân *cis-trans*.

11-*cis*11-*trans*-retinal

Khi ánh sáng rơi vào rhodopsin có sự chuyển đổi giữa đồng phân *cis-trans* retinal, làm thay đổi tính hình học của đồng phân này tới đồng phân khác và cũng là bắt đầu cho sự nhìn thấy qua một dãy phản ứng hóa học để sinh ra một xung lực thần kinh.

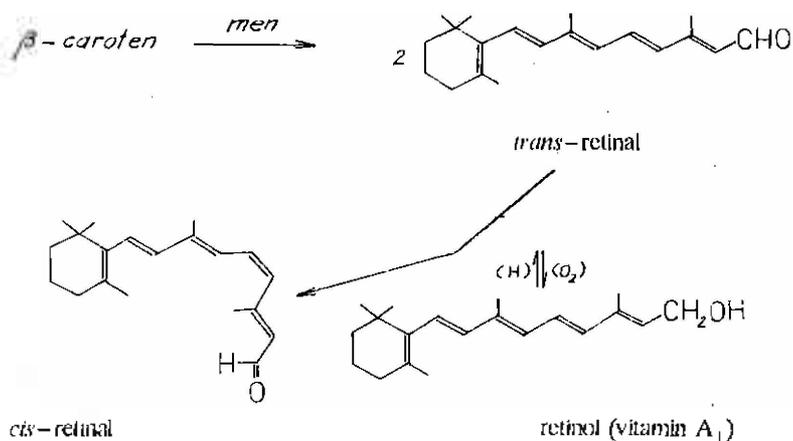
Ánh sáng rơi vào rhodopsin và cho rhodopsin năng lượng, năng lượng này đã gây ra sự chuyển $\pi-\pi^*$ ở trong retinal, kết quả là liên kết đôi mở ra và cho phép sự đồng phân hóa *cis-trans*.

Sự chuyển hóa này đã làm thay đổi bộ khung của retinal, tính uốn cong mất đi và phân tử duỗi thẳng ra ngoài. Sự thay đổi bộ khung của retinal cũng làm thay đổi bộ khung của rhodopsin và phân tử protein có thể sắp xếp lại cấu dạng thích hợp. Điều đó thích hợp cho sự thấm của màng, cho phép ion Ca^{2+} đi qua và gây ra một xung lực thần kinh đưa tới bộ não. Quá trình thị giác hoàn toàn là con mắt người có thể hấp thụ lấy vài trong năm photon của ánh sáng bằng năm tế bào.

Do đó, ta biết tại sao vitamin A lại có tầm quan trọng trong quá trình thị giác.

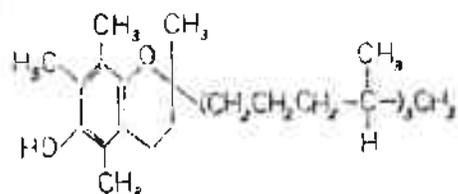
Vitamin A là chất lỏng dạng dầu màu vàng với thành phần $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{OH}$, tan tốt trong mỡ và có thể chùng cất trong chân không. Vitamin A có trong sữa bò, lòng đỏ trứng, mỡ cá và đa số hoa quả, là chất kích thích phát triển cơ thể.

Vitamin A_1 được chuyển hóa in vivo từ α , β hoặc γ -caroten gọi là retinol. Sự chuyển hóa in vivo từ retinol thành 11-*cis*-retinol có vai trò quan trọng trong quá trình thị giác.



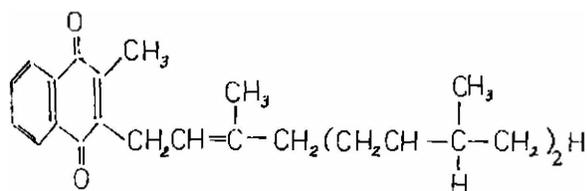
Vitamin A₂ khác với A₁ là có nhiều hơn một nối đôi nhưng ít giá trị hơn. Fitol cũng là diterpen quan trọng, là tiền tố của vitamin E và K.

Vitamin E có ảnh hưởng trong quá trình lão hóa:

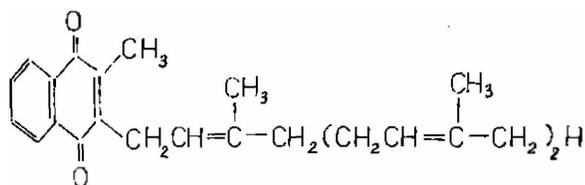


vitamin E (α -tokoferol)

Vitamin K có tác dụng làm đông máu, có nhiều dạng K₁, K₂, K₅ và K₇, song có cấu trúc và tác dụng sinh lý gần giống nhau:



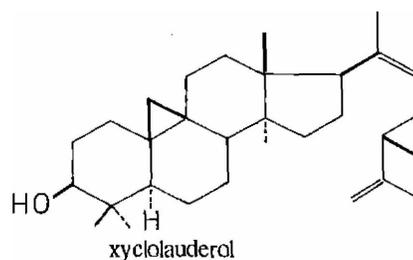
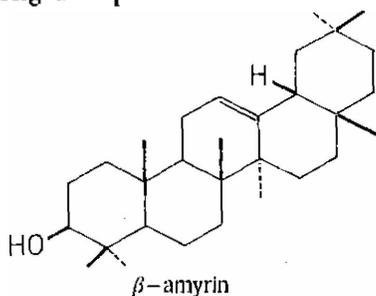
vitamin K₁ (fitoquinon, filloquinon)

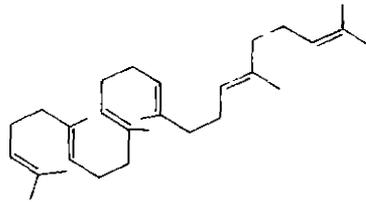


vitamin K₂ (farnoquinon)

• Triterpen

Triterpen có thành phần C₃₀H₅₀ có trong nhiều nấm thực vật, dầu ôliu, dầu gan cá mập (40%), trong đó squalen là tiền tố để tổng hợp ra steroid:





squalen

- Tetraterpen

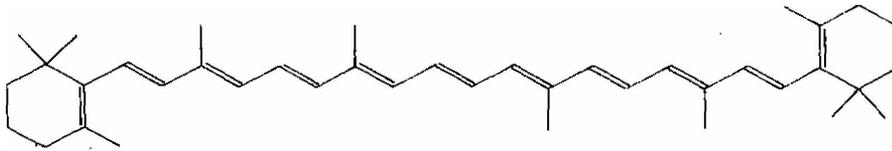
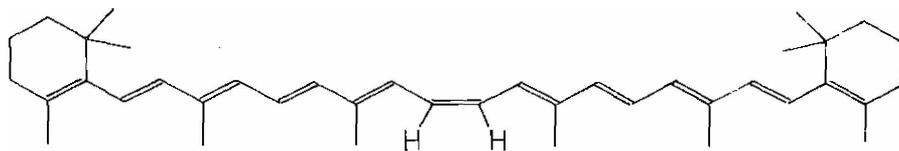
Tetraterpen là loại terpen có màu trong thực vật gọi là caroten và carotenoit.

Carotenoit là hợp chất màu thiên nhiên có cấu tạo giống caroten – chất màu vàng–đỏ (màu cà rốt). Carotenoit là hợp chất polyen, có một số lớn nối đôi liên hợp, tan trong mỡ thực vật và động vật.

Caroten có thành phần $C_{40}H_{56}$ có trong nhiều hoa quả, huyết thanh máu,... Caroten được biết dưới dạng ba đồng phân:

α -caroten ($t_{nc}^o = 187$), β -caroten ($t_{nc}^o = 183^o$), γ -caroten ($t_{nc}^o = 178^o$)

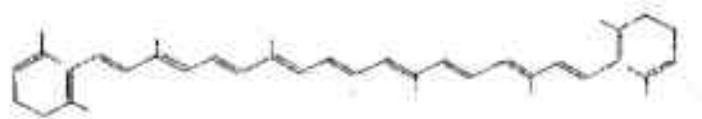
β -caroten có cấu trúc đóng vòng ở hai đầu:

*trans*- β -caroten*cis*- β -caroten

α -caroten chỉ khác β -caroten về sự phân bố liên kết đôi ở một đầu cuối mạch, γ -Caroten có cấu trúc trung gian giữa β -caroten và likopin, trong đó một nửa giống β -caroten và một nửa giống likopin, nghĩa là chỉ có một đầu có vòng sáu cạnh ở cuối mạch.

- Likopin

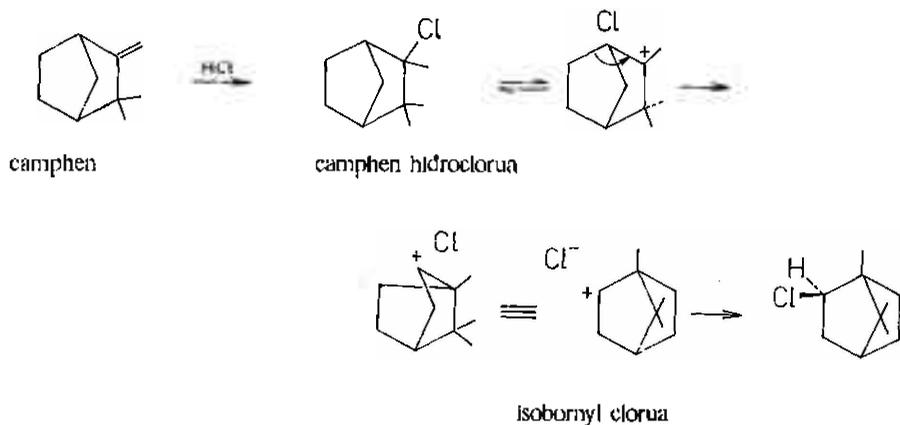
Likopin có màu đỏ cà chua, là chất kết tinh ($t_{nc}^o = 169^oC$). Trong phân tử likopin chứa 13 nối đôi, có 8 lần lặp lại cấu trúc của isopren và sự phân bố phân tử như gồm hai phần đối xứng nhau:



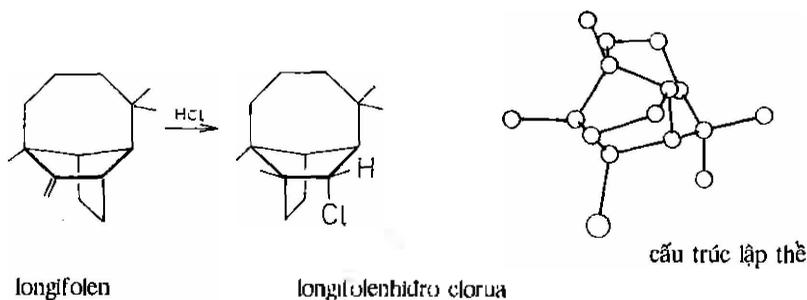
likopin

• Sự chuyển hóa giữa các terpen

Tính chất chuyển hóa của các terpen là sự chuyển vị khung cacbon mà thường là chuyển vị 1, 2-ankyl. Chẳng hạn, clorua camphen hidroclorua chuyển vị thành clorua isobornyl:

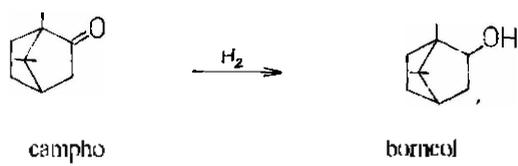


hoặc chuyển vị của clorua longifolen:



Sự chuyển hóa giữa các vòng terpen cũng dùng những phương pháp như khử và oxi hóa, chẳng hạn khử α -pinen thành pinan, khử campho thành borneol hoặc oxi hóa ngược lại:





CHƯƠNG 7

AREN

Aren là hidrocarbon thơm (aromatic). Chất đầu loại là benzen nên còn gọi là hidrocarbon benzenoit hay hidrocarbon loại benzen.

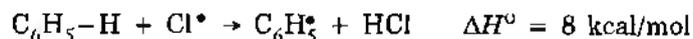
7.1. CẤU TRÚC CỦA BENZEN

Benzen được phát hiện ra năm 1925 và được nghiên cứu tính chất vật lý và hóa học vào năm 1931.

Công thức phân tử của benzen là C_6H_6 . Ký hiệu là Ar-H.

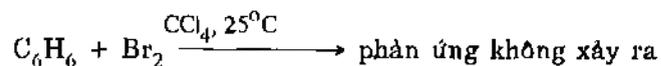
Nếu loại một hidro của benzen thu được gốc gọi là gốc phenyl C_6H_5- , ký hiệu là Ar-

Về mặt hóa học, benzen không có phản ứng của gốc tự do dễ dàng như ankan. Phản ứng trao đổi hidro ở benzen là phản ứng thu nhiệt và chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao:



Năng lượng phân cắt liên kết C-H ở benzen $DH^{\circ} = 111 \text{ kcal/mol}$, đặc trưng cho liên kết có bản chất s lớn.

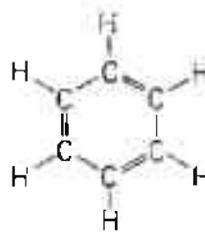
Benzen cũng không phải là anken, chẳng hạn không có phản ứng cộng A_E dễ dàng như ở anken hay xycloanken:



Benzen cũng trơ với những tác nhân oxi hóa của xyclohexen như dung dịch $KMnO_4$ ở lạnh cũng như HI.

Xyclohexen hidro hóa nhanh với H_2/Ni ở $25^{\circ}C$ và 20 atm, còn benzen hidro hóa chậm ở $100-200^{\circ}C$ và 1500 atm.

Năm 1890, Kekulé đã đưa ra công thức cấu tạo của benzen như hình bên mà vẫn được dùng cho đến ngày nay.

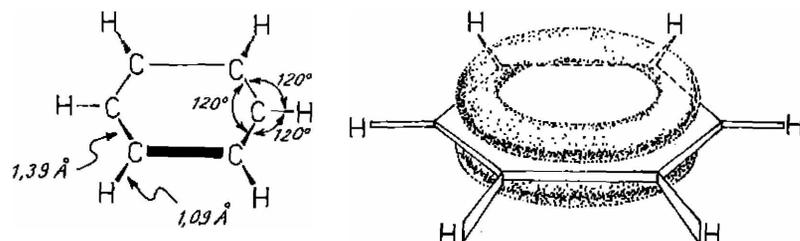


Bảng các phương pháp vật lý, benzen có những đặc trưng sau:

- Benzen là hình 6 cạnh, đều, phẳng. Chiều dài liên kết C-C là 1,39 Å, nghiêng về chiều dài liên kết đôi C=C.

- Chiều dài liên kết C-H là 1,09 Å. Giá trị của 6H đều bằng nhau.

– Quang phổ NMR cho thấy, benzen chỉ có một tín hiệu cộng hưởng proton, là 7,27 ppm cũng chứng tỏ tính đồng nhất của 6H:



7.2. TÍNH BỀN CỦA BENZEN

Tính bền của benzen được đánh giá bằng nhiệt hidro hóa và nhiệt đốt cháy của benzen so với anken.

Nhiệt hidro hóa thực nghiệm thu được từ benzen là 49,8 kcal/mol. Nếu như xem phân tử có 3 liên kết đôi nhưng không liên hợp thì nhiệt hidro hóa gấp ba lần nhiệt hidro hóa của xyclohexen (28,8 kcal/mol) là $28,8 \times 3 = 86,4$ kcal/mol. Như vậy, nhiệt hidro hóa benzen thấp hơn nhiệt hidro hóa của xyclohexatrien, nghĩa là benzen bền hơn xyclohexatrien một năng lượng là 36,6 kcal/mol (86,4–49,8).

Nhiệt đốt cháy của xyclohexatrien tính được là –827 kcal/mol, còn nhiệt đốt cháy thực nghiệm của benzen là –789 kcal/mol cũng khác nhau là 38 kcal/mol, gần tương ứng với nhiệt hidro hóa.

Năng lượng trên là tính theo nhiệt hidro hóa từng giai đoạn từ benzen đến xyclohexan và tìm thấy năng lượng cộng hưởng là 30 kcal/mol.

Năng lượng này gọi là năng lượng cộng hưởng thực nghiệm, đặc trưng cho tính bền của benzen, là năng lượng liên hợp của electron π trong vòng benzen hay là năng lượng giải tỏa electron π của benzen ở trạng thái không kích thích.

Năng lượng ổn định hay giải tỏa của benzen thường lấy là 36 kcal/mol.

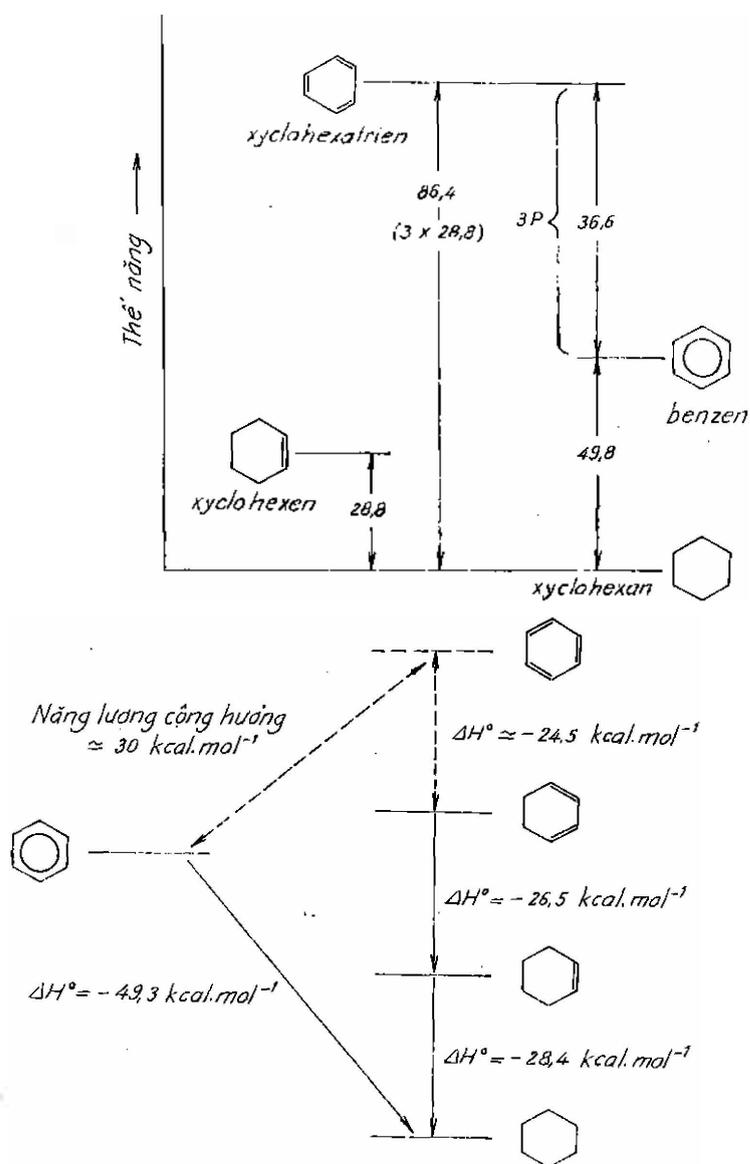
Song cần chú ý rằng, xyclohexatrien là giả thiết, gồm ba liên kết đôi không liên hợp nhưng vòng không đều, trong khi đó benzen là vòng đều. Vì thế năng lượng cần để đảm bảo cho sự ổn định của benzen bằng sự giải tỏa electron phải là 60 kcal/mol.

Năng lượng 36 kcal/mol là giá trị tính toán từ giá trị liên kết, chưa chú ý đến hình dạng của vòng. Nếu tính năng lượng cộng hưởng của benzen từ xyclohexatrien ở trên thì cần phải tính đến năng lượng cần thiết để chuyển xyclohexatrien thành vòng đều. Năng lượng này là 27 kcal/mol.

Như vậy, năng lượng giải tỏa của benzen bao gồm cả năng lượng cộng hưởng và năng lượng biến dạng các liên kết của xyclohexatrien thành cấu trúc đối xứng là 64 kcal/mol (27 + 36,6 = 63,6). Năng lượng này gọi là năng lượng giải tỏa.

Tính bền và cấu trúc của benzen được giải thích dựa trên thuyết obitan phân tử.

Theo MO, mỗi cacbon sp^2 có hai liên kết σ_{C-C} và một liên kết σ_{C-H} và còn lại một

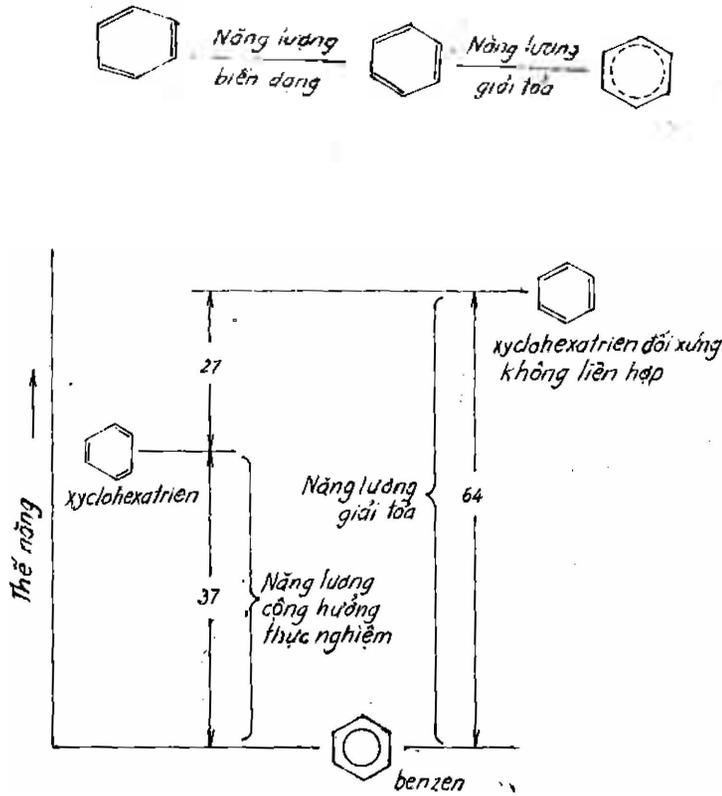


Hình 7.1. Năng lượng giải tỏa của benzen theo nhiệt hydro hóa.

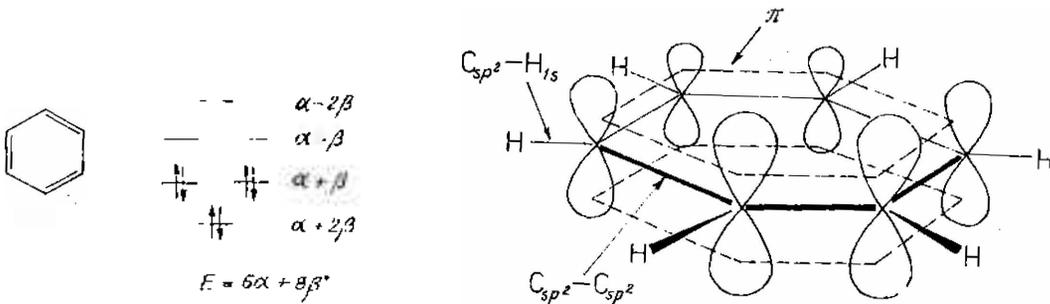
orbitan p . Các orbitan p này xen phủ với nhau tạo nên một orbitan phân tử π cho 6 carbon của vòng. Sự xen phủ của các orbitan p này tạo nên hai thùy hay vòng mật độ electron π ở trên và dưới vòng. Do đó, 6 liên kết C-C trong benzen đều bằng nhau, mật độ electron ở cả 6 carbon đều bằng nhau và bằng đơn vị.

Sự xen phủ của 6 orbitan p của 6 carbon tạo nên một vòng electron liên hợp đã làm giảm nội năng của phân tử là 36kcal/mol, nên gọi là năng lượng giải tỏa electron π .

Như vậy, phân tử benzen có cấu trúc vòng 6 cạnh đều, phẳng, có 6 electron tương ứng với quy tắc Hückel ($4n+2$), có sự xen phủ của orbitan π tạo nên một hệ liên hợp vòng, đáp ứng được tiêu chuẩn của một hợp chất thơm về mặt cấu trúc. Benzen là một hợp chất thơm điển hình.

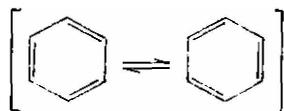


Hình 7.2. Năng lượng giải tỏa của benzen



Hình 7.3. Mức năng lượng orbital và cấu trúc orbital của benzen.

Để biểu diễn công thức của benzen, người ta vẫn dùng công thức của Kekulé với quan niệm rằng benzen có hai cấu trúc cộng hưởng:



hay bằng công thức vòng 6 cạnh với vòng electron π liên hợp:



7.3. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP BENZEN

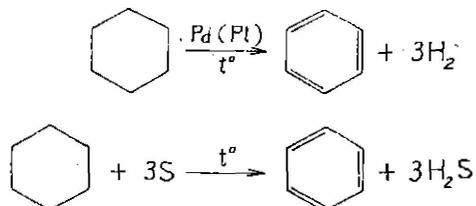
1. Nguồn thiên nhiên của aren

Ngoài nguồn dầu mỏ, aren còn thu được bằng chưng cất nhựa than đá với các thành phần sau:

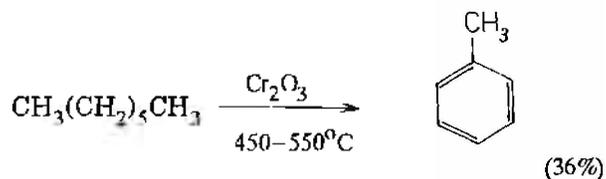
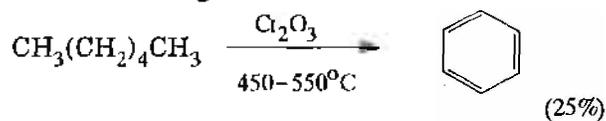
Dầu nhẹ:	xyclopentadien và aren, benzen, toluen.
80–170°C (3–5%)	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -xylen, một ít etylbenzen, polyankylbenzen và dị vòng nitơ
Dầu trung bình	chủ yếu naphtalen, metylnaphtalen, phenol,
170–240°C (10%)	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -crezol
Dầu nặng	naphtalen, crezol, diphenyl, axenaphten, một ít quinolin
240–270°C (10–15%)	
Dầu antraxen	antraxen, phenantren, fluoren, indol.
270–360°C (20%)	cacbazol
Cán (60%)	Than, hidrocarbon ngưng tụ cao

2. Tổng hợp

• Dehidro hóa xyclan:

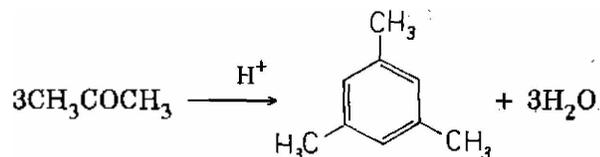


- Demacro hóa và vòng hóa ankan:



- Tổng hợp dẫn xuất của benzen:

Cho tác dụng axeton hoặc RCOCH_3 hay $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ khi có axit sunfuric sẽ thu được dẫn xuất thế tương ứng:

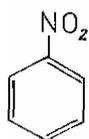


7.4. DẪN XUẤT CỦA BENZEN

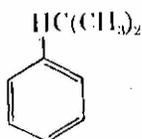
7.4.1. Danh pháp

- Khi thế một hidro của benzen thu được dẫn xuất một lần thế.

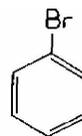
Cách gọi tên bằng tên gốc thế và tên benzen, nhưng hay dùng tên riêng:



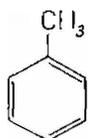
nitrobenzen



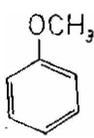
isopropylbenzen (cumen)



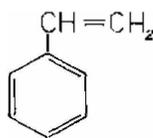
brombenzen



metylbenzen (toluen)

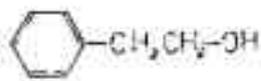


metoxybenzen (anizol)

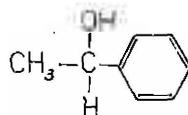


etenylbenzen (vinylbenzen, styren)

Đôi khi người ta gọi vòng benzen trong phân tử phức tạp như là nhóm thế-nhóm phenyl. Đánh số mạch C không cần bắt đầu từ C đính với nhóm phenyl (thường viết tắt nhóm phenyl bằng Ar hay Ph):

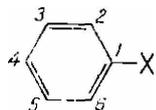


2-phenyletanol

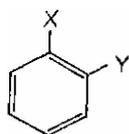


1-phenyletanol

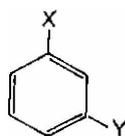
• Khi đưa vào vòng benzen hai hay nhiều nhóm thế thì phải đánh số vòng bắt đầu từ một nhóm thế.



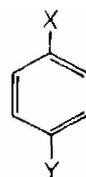
Khi benzen đã có một nhóm thế trong nhân, sự phân bố electron ở các cacbon còn lại sẽ khác nhau nên có khả năng thế ở ba vị trí khác nhau và cho ba đồng phân khác nhau:



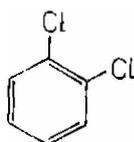
(1, 2) hay *ortho* (*o-*)



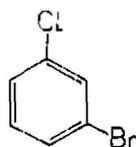
(1, 3) hay *meta* (*m-*)



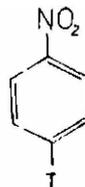
(1, 4) hay *para* (*p-*)



o-dichlobenzen

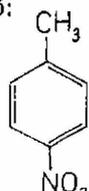


m-bromoclobenzen

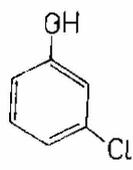


p-iotnitrobenzen

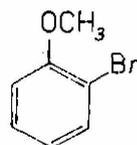
Tên của các nhóm thế trong danh pháp được đặt theo vần chữ cái. Nếu một trong ba nhóm thế có tên riêng tương ứng thì dẫn xuất hai lần thế được coi là dẫn xuất của chất có tên riêng đó:



p-nitrotoluen

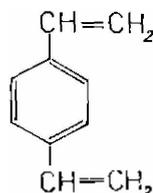


m-clophenol

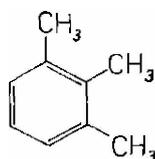


o-bromanizol

Nếu hai nhóm thế giống nhau thì gọi tên theo dẫn xuất của benzen:

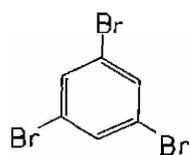


p-divinylbenzen (không gọi *p*-vinylstyren)

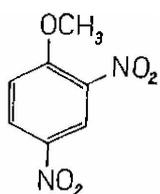


1, 2, 3-trimetylbenzen (không gọi 3-metyl-*o*-xylen)

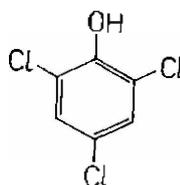
Đối với dẫn xuất nhiều lần thế thì đánh số vòng sao cho tổng số các con số trong danh pháp là nhỏ nhất:



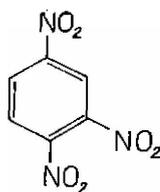
1, 2, 3-tribrombenzen



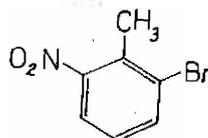
2, 4-đinitroanizol



2, 4, 6-triclophenol



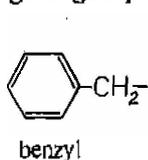
1, 2, 4-trinitrobenzen



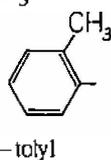
2-brom-6-nitrotoluen.

• Tên của các gốc:

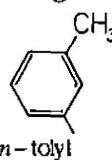
Ngoài gốc phenyl C_6H_5 —còn dùng các gốc sau:



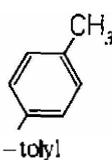
benzyl



o-tolyl



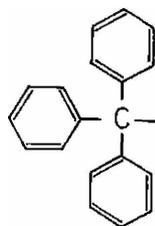
m-tolyl



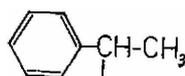
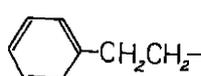
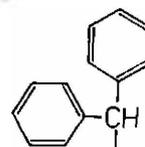
p-tolyl



phenyl



trityl

 α -styryl β -styryl

benzydryl

7.4.2. Tính chất vật lý

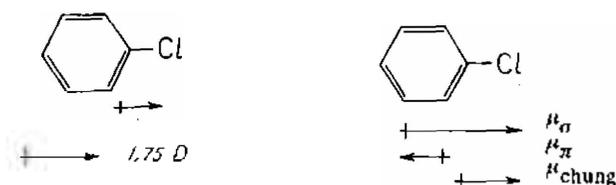
7.4.2.1. Momen lưỡng cực của dẫn xuất của benzen

Benzen có momen lưỡng cực $\mu = 0$, song dẫn xuất thế của benzen đều có momen lưỡng cực do ảnh hưởng của nhóm thế gây ra sự phân bố mật độ electron trong nhân benzen.

Chẳng hạn toluen có $\mu = 0,37D$, gây ra do bản chất của liên kết H_3C-C là liên kết $C_{sp^3}-C_{sp^2}$, trong đó C_{sp^2} âm điện hơn C_{sp^3} nên chiều momen lưỡng cực là:



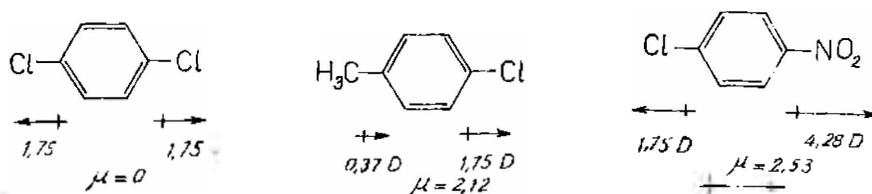
Momen lưỡng cực của clobenzen là $\mu = 1,75D$, nhỏ hơn momen lưỡng cực của H_3C-Cl ($\mu = 1,94D$). Điều này được giải thích bằng hai nguyên nhân: C_{sp^2} trong vòng benzen âm điện hơn C_{sp^3} của metyl clorua và clo dính vào nhân có hiệu ứng +C của cặp electron n của clo với hệ electron π của nhân, tuy hiệu ứng này nhỏ:



Bảng 7.1. Momen lưỡng cực của benzen thế

Loại chất	μ , D (khí)	Hợp chất	μ , D (khí)
C_6H_6	0	$p-C_6H_4Cl_2$	0
C_6H_5F	1,63	$o-CH_3C_6H_4Cl$	1,57
C_6H_5Cl	1,57	$p-CH_3C_6H_4Cl$	2,21
C_6H_5Br	1,72	$o-CH_3C_6H_4F$	1,35
C_6H_5I	1,71	$m-CH_3C_6H_4F$	1,85
$C_6H_5CH_3$	0,37	$p-CH_3C_6H_4F$	2,01
$C_6H_5NO_2$	4,28	$m-ClC_6H_4NO_2$	3,72
$o-C_6H_4Cl_2$	2,52	$p-ClC_6H_4NO_2$	2,81
$m-C_6H_4Cl_2$	1,68		

Từ các giá trị trên, có thể suy ra momen lưỡng cực của các hợp chất khác



Thường tính momen lưỡng cực theo phương trình:

$$ortho = \mu_o = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_1\mu_2)^{1/2}$$

$$meta = \mu_m = (\mu_1^2 + \mu_2^2 - \mu_1\mu_2)^{1/2}$$

7.4.2.2. Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và tính tan

Cũng như những hợp chất kém phân cực khác, các ankylbenzen có tính chất vật lý như các hidrocarbon khác, cũng không tan trong nước, tan trong dung môi không phân cực như ete, tetraclorua cacbon, ligroin và cũng kém đông đặc hơn nước. Khi tăng một nhóm CH_2 thì nhiệt độ sôi cũng tăng 20–30°C.

Nhiệt độ nóng chảy cũng phụ thuộc vào khối lượng phân tử và cấu trúc mạng lưới tinh thể. Đặc biệt là dẫn xuất hai lần thế. Trong ba đồng phân của dẫn xuất hai lần thế đồng phân *para* nóng chảy cao hơn hẳn hai đồng phân kia. Chẳng hạn trong các xylen, đồng phân *para* sôi cao hơn các đồng phân khác chỉ có 5°, còn về nhiệt độ nóng chảy thì đồng phân *para* ở +13°C, còn đồng phân *meta* ở -48°C và *ortho* là -25°C.

Về tính tan, đồng phân *para* cũng kém tan hơn các đồng phân kia trong cùng dung môi.

Nhiệt độ nóng chảy cao hơn và tính tan thấp hơn của đồng phân *para* chứng tỏ tinh thể của đồng phân *para* chặt chẽ hơn, lực tương tác giữa các tinh thể lớn hơn do đồng phân *para* có tính đối xứng phân tử cao hơn. Tính chất này gọi là hiệu ứng đối xứng.

Một hợp chất có tính đối xứng cao, mạng lưới tinh thể càng chặt chẽ hơn, nhiệt độ nóng chảy càng cao hơn và tính tan càng giảm.

Điều này cũng thấy ở các hợp chất khác, chẳng hạn: 1, 2, 4, 5-tetrametylbenzen nóng chảy ở 85–100°C, cao hơn đồng phân 1, 2, 3, 5- và 1, 2, 3, 4-tetrametylbenzen kém đối xứng hơn.

Cũng có thể dùng hiệu ứng đối xứng để giải thích nhiệt độ nóng chảy của benzen và toluen. Khi đưa một nhóm methyl vào phân tử benzen đối xứng, thì nhiệt độ nóng chảy giảm từ 5°C xuống -95°C



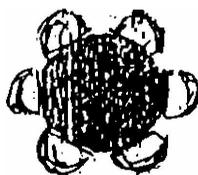
o-xylen
 $t_s^o = 144, t_{nc}^o = -25$



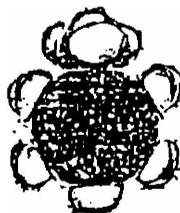
m-xylen
 $t_s^o = 134, t_{nc}^o = -48$



p-xylen
 $t_s^o = 138, t_{nc}^o = 13$



benzen
 $t_s^o = 80, t_{nc}^o = 5,5$



toluen
 $t_s^o = 111, t_{nc}^o = -95$

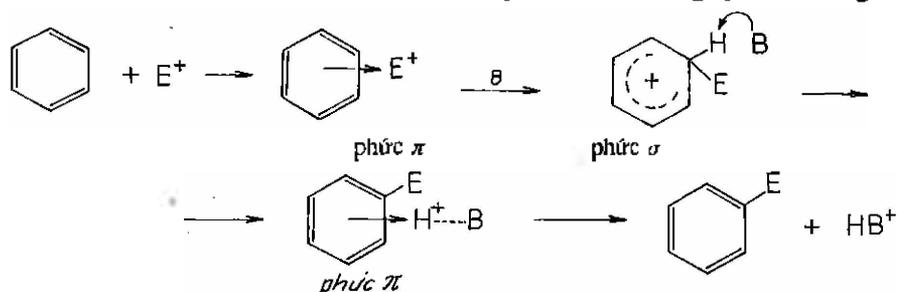
7.5. TÍNH CHẤT HÓA HỌC CỦA AREN

7.5.1. Phản ứng thế S_E của benzen

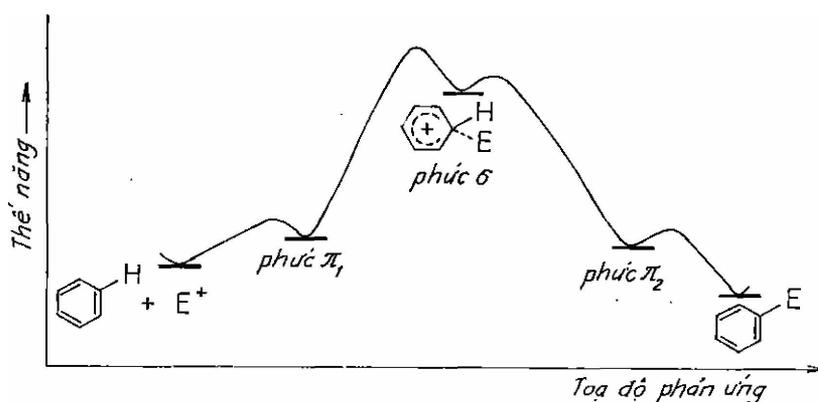
7.5.1.1. Cơ chế chung

Tất cả các phản ứng thế electrophin vào nhân benzen (hay nhân thơm) dễ xảy ra

bằng cách tấn công của tác nhân electrophin E^+ (cation hay đầu dương của liên kết phân cực) vào hệ electron π thơm để tạo thành sản phẩm cuối cùng qua nhiều giai đoạn:

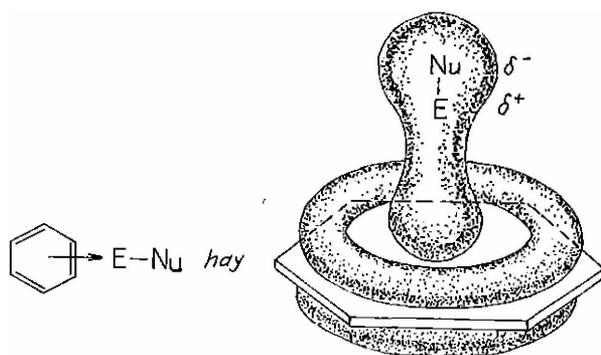


và được biểu diễn trên giản đồ năng lượng hình 7.4.



Hình 7.4. Giản đồ năng lượng của phản ứng thế S_E .

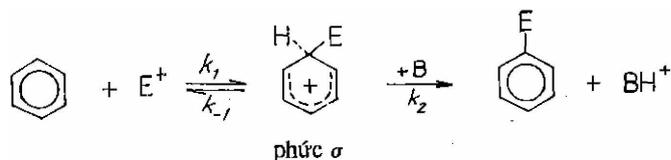
Tác nhân tấn công vào hệ electron π thơm tạo phức π :



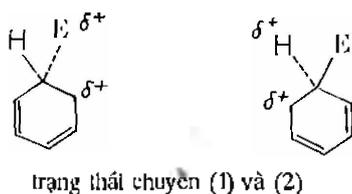
Phức π là phức cho-nhận. Sự tạo thành và phân tích phức π xảy ra nhanh, không ảnh hưởng tới tốc độ chung của phản ứng cũng như bản chất chất tạo thành. Giai đoạn sau là giai đoạn tái thơm hóa, sản phẩm thơm hóa cũng tạo thành phức π với tiểu phân

electrophin trong dung dịch, song cũng không ảnh hưởng tới tốc độ sau giai đoạn quyết định tốc độ của phản ứng cũng như tới sự hình thành sản phẩm.

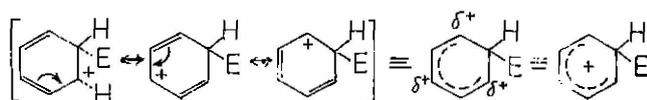
Do đó, thông thường người ta bỏ qua các giai đoạn tạo thành phức π , nên phản ứng xảy ra bằng sự tấn công E^+ vào nhân thơm hình thành ion benzeni hay phức σ và phân tích phức σ để hình thành sản phẩm:



Tác nhân E^+ tấn công vào nhân benzen để hình thành phức σ đi qua trạng thái chuyển có năng lượng hoạt hóa cao trên giản đồ:



Phức σ là tiểu phân mang điện tích dương, có cấu trúc cộng hưởng với sự phân bố điện tích dương trên năm orbital p :



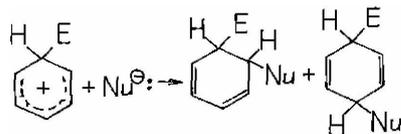
Trong thực tế, điện tích dương được phân bố chủ yếu ở hai vị trí *ortho* và một vị trí *para*. Hai vị trí *meta* tương đương nhau không mang điện tích nhưng chắc chắn là mang điện tích dương nhỏ vì hai carbon bên cạnh đều dương.

Carbon cộng hợp với electrophin trở thành C_{sp^3} .

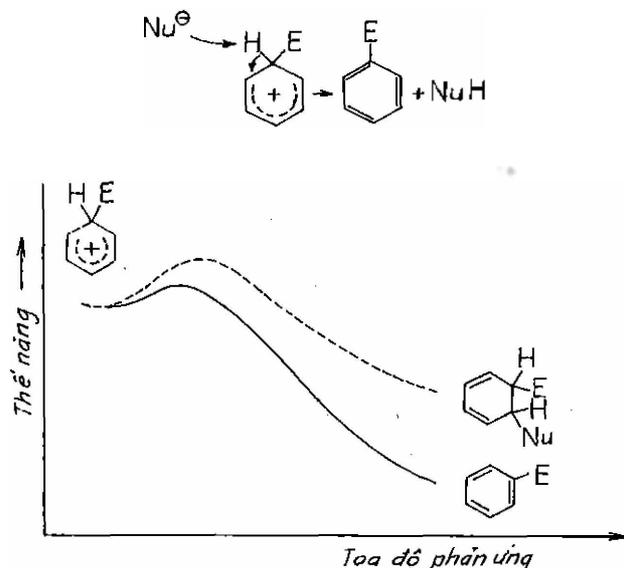
Giai đoạn tạo thành phức σ là giai đoạn quyết định tốc độ của phản ứng.

Phức σ chuyển thành sản phẩm cuối cùng bằng hai con đường:

– Kết hợp với nucleophin có trong môi trường phản ứng để tạo thành dien, tương tự như phản ứng A_E của anken:



- Tách H⁺ bằng nucleophin để tạo thành sản phẩm benzen thế:

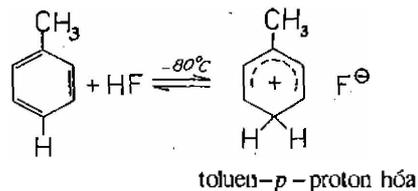


Hình 7.5. Biểu đồ năng lượng phân tích phức σ .

Quá trình tách H⁺ là quá trình tái thơm hóa, đòi hỏi năng lượng hoạt hóa nhỏ hơn quá trình kết hợp Nu⁻, nghĩa là quá trình thơm hóa xảy ra nhanh hơn, quyết định chiều hướng của quá trình phản ứng.

Như trên biểu đồ, hai giai đoạn tạo phức σ và phân tích phức σ cho thấy phản ứng S_E có năng lượng trạng thái chuyển phân tích phức σ theo chiều loại H⁺ để tạo sản phẩm nhỏ hơn chiều ngược lại để trở thành chất ban đầu, nghĩa là sự phân tích phức σ không quyết định tốc độ phản ứng. Điều này được xác nhận bằng hiệu ứng đồng vị không có trong phản ứng S_E.

Cơ chế ion của S_E được xác nhận khi nghiên cứu tính dẫn điện của muối tạo thành khi tương tác các ankybenzen với HF lỏng ở nhiệt độ thấp:



Nồng độ muối càng lớn, tính dẫn điện càng tăng. Khi tăng số nhóm metyl trong benzen, tính dẫn điện tăng mạnh.

Động học của phản ứng thế S_E vào nhân thơm rất phụ thuộc vào cấu trúc hợp chất thơm cũng như tác nhân và dung môi.

Các ảnh hưởng này được đánh giá bằng hằng số ρ , hiệu ứng đồng vị cũng như phương

trình tốc độ của phản ứng. Thường có ba dạng động học sau:

- Đại đa số phản ứng S_E có giai đoạn quyết định tốc độ là sự hình thành phức σ và phương trình động học là bậc hai. Song trong trường hợp này có sự phụ thuộc vào hoạt tính của hợp chất thơm và bản chất của tác nhân electrophin mà trạng thái chuyển có thể xảy ra sớm hay muộn. Nếu electrophin có tính chọn lọc thấp thì trạng thái chuyển sẽ chậm hơn, còn nếu có tính chọn lọc cao thì trạng thái chuyển sẽ hình thành sớm hơn.

$$v = k [\text{ArH}] [\text{E}^+]$$

- Trường hợp giai đoạn quyết định tốc độ là giai đoạn phân ly của tác nhân electrophin thì phương trình tốc độ không phụ thuộc vào nồng độ của hợp chất thơm.

- Trường hợp giai đoạn quyết định tốc độ là giai đoạn tách proton và thơm hóa thì quan sát được hiệu ứng đồng vị bậc nhất vào vị trí thế.

Các tác nhân electrophin thường dùng trong phản ứng S_E là:

- Các tác nhân mạnh có khả năng thế aren hoạt hóa và bị động hóa bởi nhóm thế: $-\text{NO}_2^+$, $-\text{Br}_2$ hay Br_2-MeX_n , BrO^+H_2 , Cl_2 hay Cl_2-MeX_n , ClO^+H_2 , $-\text{SO}_3$, RSO_2^+

- Các tác nhân chỉ thế aren hoạt hóa: R_3C^+ , $\text{RCH}_2\text{X}-\text{MeX}_n$, RCO^+ , $\text{RCOX}-\text{MeX}_n$, H^+ , $\text{R}_2\text{C}=\text{O}^+\text{H}$, $\text{R}_2\text{C}=\text{O}^+\text{Me}-\text{X}_n$

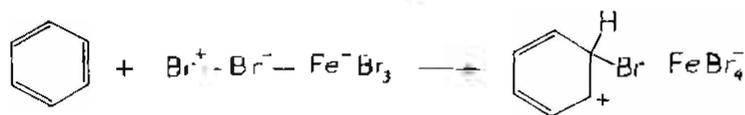
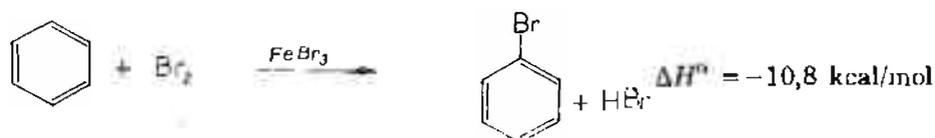
- Các tác nhân chỉ thế aren rất hoạt động: $\text{HC}\equiv\text{N}^+$, $\text{N}=\text{O}^+$, $\text{ArN}^+\equiv\text{N}$

7.5.1.2. Phản ứng halogen hóa

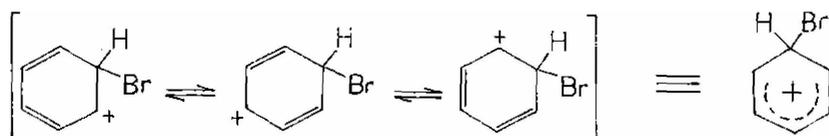
Benzen phản ứng với clo và brom khi có xúc tác axit Lewis như AlCl_3 , FeBr_3 ,...

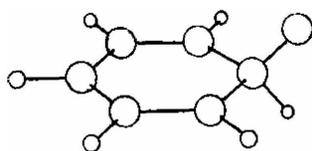


Chẳng hạn, brom phản ứng với benzen khi có FeBr_3 :



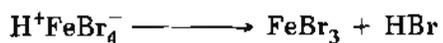
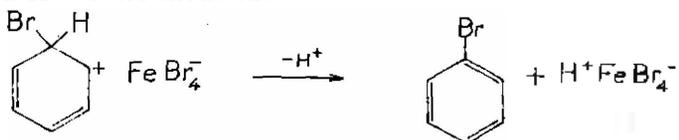
Hợp chất trung gian ion bromoni ổn định bằng sự giải tỏa điện tích dương cho ba vị trí trong vòng benzen mà biểu diễn bằng ba công thức Lewis và ion giải tỏa:



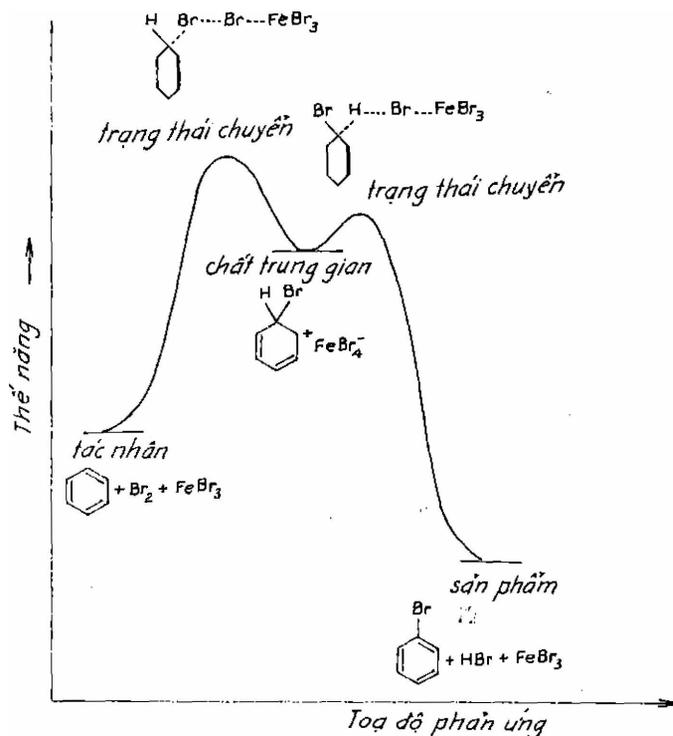
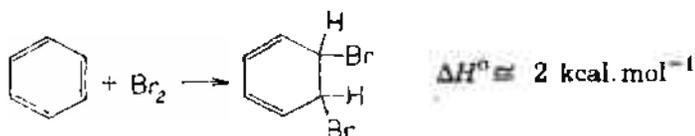


Hình 7.6. Cấu trúc lập thể của phức σ .

Phức σ tách H^+ và tái thơm cho dẫn xuất brom:



Nếu từ phức σ có sự cộng hợp với Br^- để tạo dẫn xuất dibromhexadien thì phản ứng có thu nhiệt:



Hình 7.7. Giảm đồ năng lượng brom hóa benzen.

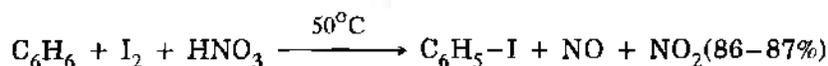
Brom là tác nhân hoạt động mạnh và có tính chọn lọc cao, thường có giá trị ρ âm lớn. Brom có thể thế aren không cần xúc tác trong axit trifloaxetic và phản ứng là bậc hai, song nếu có nước thì động học phụ thuộc vào nồng độ Br^+ , nếu nồng độ Br^+ nhỏ thì giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là phức σ , còn nếu nồng độ Br^+ lớn thì sẽ chuyển giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn loại proton. Brom hóa khi có xúc tác Friedel Crafts là bậc hai và tác nhân là phức của Br_2 với axit Lewis. Có thể dùng tác nhân hoạt động hơn như CH_3COOBr ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HOBr}$) hay CF_3COOBr ($\text{Br}_2 + (\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Hg}$) cho phép thực hiện phản ứng trong dung dịch với nồng độ cân bằng thấp.

Clo cũng là tác nhân hoạt động mạnh, có tính chọn lọc thấp hơn brom, có giá trị ρ âm, thường từ -9 đến -10. Khi clo hóa không xúc tác, phản ứng là bậc hai, khi có xúc tác axit Lewis phản ứng là bậc ba:

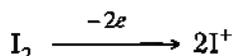
$$v = k[\text{ArH}][\text{Cl}_2][\text{AlCl}_3]$$

Cũng có thể dùng HOCl trong dung dịch axit nhưng phương trình động học phức tạp hơn.

Iot không phải là tác nhân electrophin tốt, chỉ phản ứng với aren hoạt hóa cao. I_2 phản ứng với aren khi có chất oxi hóa như axit nitric hay asenic (H_3AsO_4):

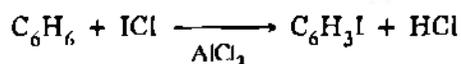


Phản ứng cũng là S_E do ion I^+ tạo thành bởi phản ứng oxi hóa:



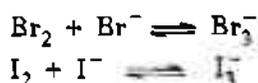
(cũng có tài liệu cho tác nhân là IOH_2^+).

Thường hay dùng tác nhân monoclorua iot ICl :



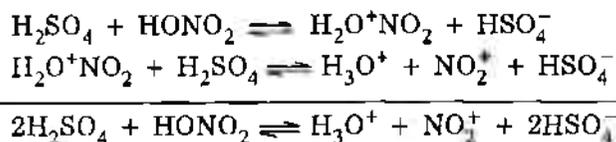
Flo phản ứng với hidrocarbon thơm quá mạnh nên không dùng trực tiếp F_2 và thường cho hỗn hợp sản phẩm, trong đó dẫn xuất monoflo rất thấp.

Khả năng phản ứng của các halogen thay đổi: $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$, trong đó, chú ý rằng, brom và iot có khả năng tạo phức kém hoạt động hơn halogen tự do và chỉ phản ứng với aren có khả năng phản ứng cao:

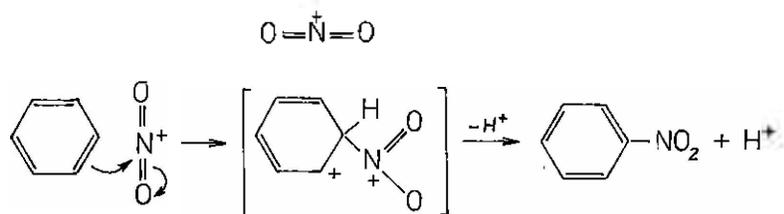


7.5.1.3. Phản ứng nitro hóa

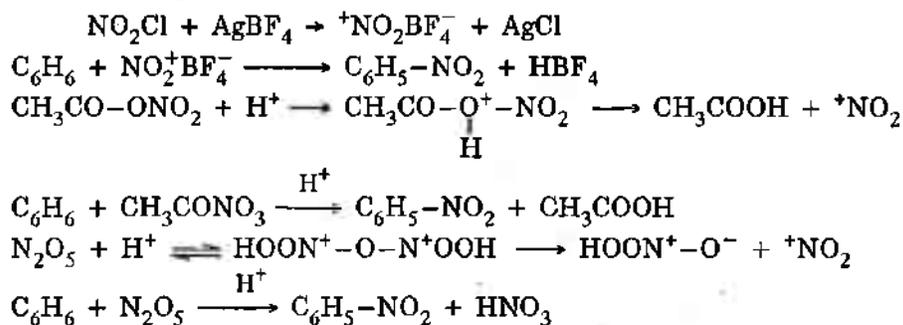
Axit nitric đặc phản ứng rất chậm với benzen để tạo thành hợp chất nitro. Tốc độ tăng lên khi thêm axit sunfuric đặc, vì thế phản ứng nitro hóa xảy ra với hỗn hợp nitro hóa; $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$:



Tác nhân electrophin là ion nitroni:



Ngoài ra có thể dùng các tác nhân khác:



Phản ứng nitro hóa có ba giai đoạn, giai đoạn quyết định tốc độ có thể là giai đoạn 1; 2 hay 3.

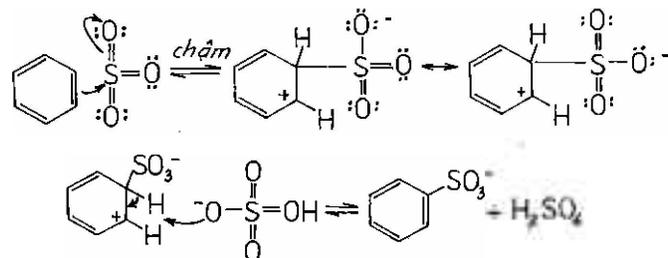
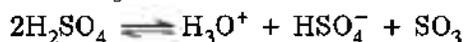
Những phản ứng nitro hóa có xúc tác axit mạnh đều là bậc hai, giai đoạn quyết định tốc độ là sự hình thành phức σ vì sự hình thành ion nitroni là cân bằng nhanh. Những phản ứng nitro hóa benzen bằng axit nitric đặc trong nitrometan, phản ứng không phụ thuộc vào nồng độ aren, nghĩa là phụ thuộc vào giai đoạn 1 là giai đoạn phân ly của axit ra ion nitroni và phản ứng có hiệu ứng muối của ion đồng dạng.

7.5.1.4. Phản ứng sunfo hóa

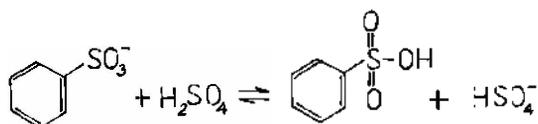
Benzen phản ứng với H_2SO_4 khối (dư SO_3):



Tác nhân electrophin là SO_3 có trong axit đặc hay hình thành do phản ứng:



anion benzensunfoaxit

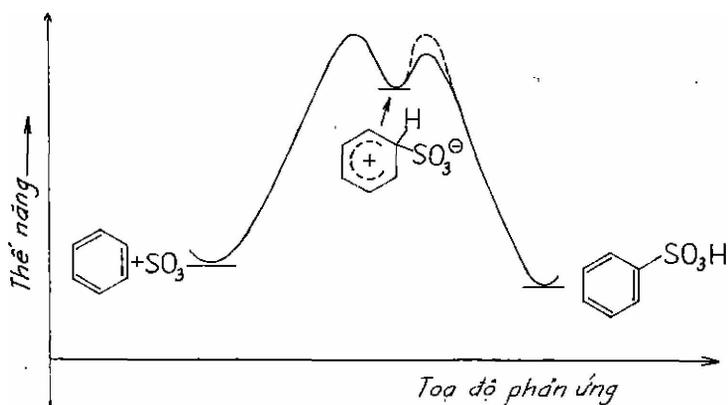


benzensunfoaxit

SO_3 là tác nhân electrophin với S là chất nhận electron vì S là tiểu phân thiếu electron do đính với ba oxi âm điện lớn và mặt khác sự hình thành anion SO_3^- là nhóm được ổn định lớn bằng cộng hưởng.

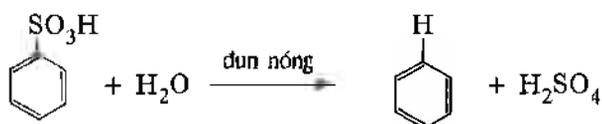
Tất cả các giai đoạn đều cân bằng, do đó, phản ứng sunfo hóa là cân bằng. Phản ứng sunfo hóa, khác với các phản ứng S_E khác, không chỉ có tính cân bằng lớn mà còn có hiệu ứng đồng vị nhỏ, thường $k_H/k_D \approx 2$.

Phản ứng sunfo hóa là cân bằng, tốc độ phân cắt phức σ theo hướng thuận và nghịch đều như nhau và hàng rào năng lượng phân cắt phức σ trở lại chất ban đầu cũng thấp. Do đó, nếu dùng benzen (C_6H_6) và benzen đơteri hóa (C_6D_6) khi phân tử đi qua trạng thái chuyển để thành sản phẩm cuối cùng, sự phân cắt liên kết C-D đòi hỏi năng lượng lớn hơn khi phân cắt liên kết C-H, nghĩa là tốc độ phân cắt C-H lớn hơn tốc độ phân cắt C-D, gây ra hiệu ứng đồng vị (hình 7.8).



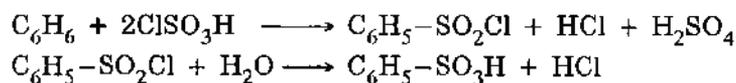
Hình 7.8. Giản đồ năng lượng sunfo hóa benzen và đơteribenzen.

Hợp chất sunfonic là hợp chất dễ tan trong nước và có tính ăn mòn cao nên rất khó tinh chế. Benzensunfonic axit khi đun nóng để loại nhóm sunfo trở lại benzen, gọi là phản ứng desunfo hóa:



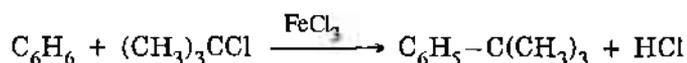
Phản ứng desunfo hóa xảy ra theo cơ chế ngược với cơ chế sunfo hóa, thường với tác nhân electrophin là H^+ nên thường gọi là phản ứng protondesunfo hóa. Muốn desunfo hóa chỉ cần axit loãng, nồng độ nước cao và cất sản phẩm dễ bay hơi ra khỏi phản ứng.

Do đó, người ta hay dùng phản ứng sunfo clo hóa vì thu được sản phẩm rắn, dễ xử lý khí gia công, dễ chuyển hóa thành benzensunfonic khi đun sôi với nước:



7.5.1.5. Phản ứng ankylation (phản ứng Friedel-Crafts)

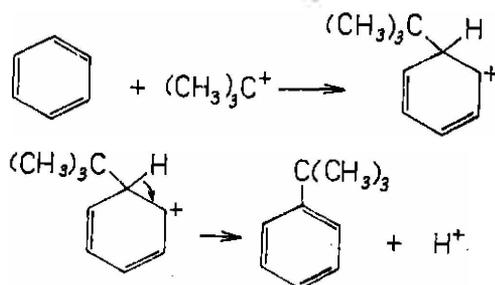
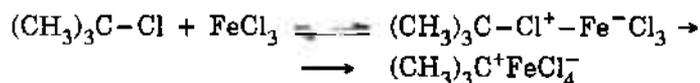
Benzen phản ứng với ankyhalogenua tạo thành ankybenzen khi có xúc tác axit Lewis:



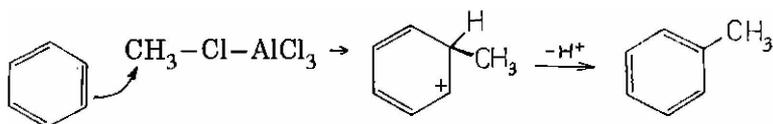
Vai trò xúc tác là phân cực hóa liên kết C-X bằng cách tạo phức của RX với axit Lewis:



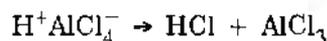
Phức của dẫn xuất halogen bậc ba với axit Lewis nhanh ion hóa tạo thành cacbocation để tấn công vào nhân benzen:



Dẫn xuất halogen bậc nhất tạo phức với axit Lewis tấn công vào nhân benzen và có thể xem như là phản ứng S_N2 với nucleophin là benzen:



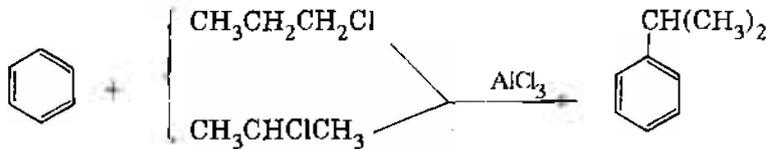
Phản ứng chỉ cần một lượng nhỏ xúc tác vì có phản ứng tái tạo lại xúc tác:



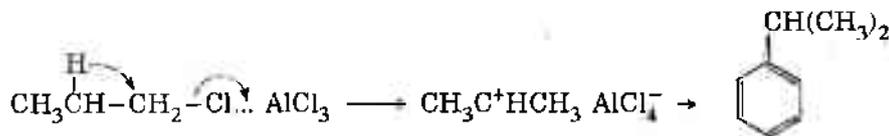
Phản ứng ankylation theo Friedel-Crafts có một số nhược điểm:

Gốc anky tạo thành có sự đồng phân hóa từ cacbocation bậc nhất thành bậc hai

này đã và cho sản phẩm của cacbocation đặc cao hơn là chính.



Quá trình chuyển vị của cacbocation xảy ra đồng thời với sự ion hóa của phức, mà không phải xảy ra sau ion hóa:



Do đó, không có thể thu được ankybenzen có mạch không nhánh mà không có sản phẩm phụ của các đồng phân.

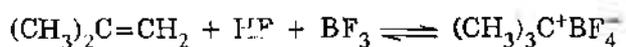
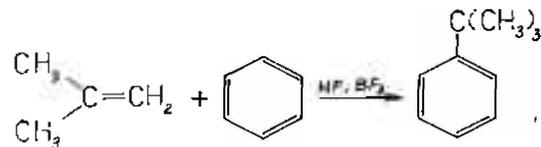
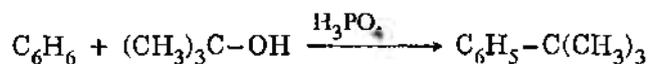
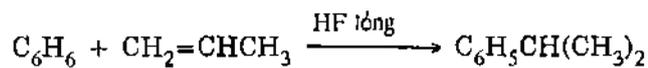
– Phản ứng anky hóa không dừng lại ở sản phẩm monoankyl và thường thu được sản phẩm polyankyl vì các nhóm anky đều có hiệu ứng hoạt hóa nhân benzen, tăng khả năng phản ứng, ngay khi dùng dư hợp chất thơm ban đầu cũng thu được sản phẩm polyankyl.

Như vậy, sản phẩm cuối cùng của phản ứng Friedel–Crafts là sản phẩm không chế động học.

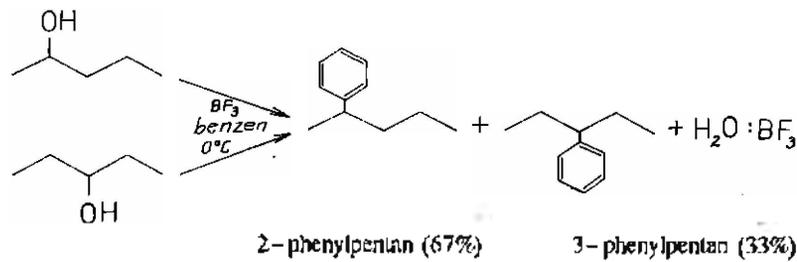
Các xúc tác axit Lewis có khả năng đồng phân hóa ankybenzen. Sự đồng phân hóa sản phẩm thường ưu tiên cho sản phẩm *meta* trong trường hợp đianky bởi vì đồng phân này bền về nhiệt động học hơn.

– Phản ứng anky hóa thường không thu được số liệu động học chính xác, không đo được tốc độ trực tiếp vì phản ứng xảy ra rất nhanh và trong môi trường dị thể.

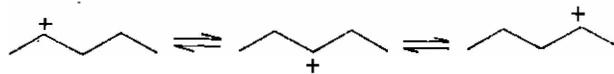
Ngoài các ankyhalogenua, còn có thể dùng các tác nhân khác có khả năng tạo cacbocation:



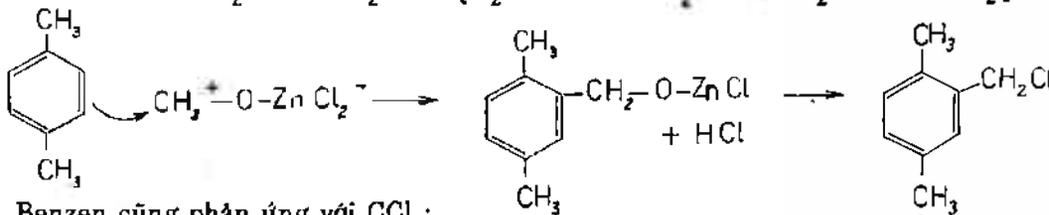
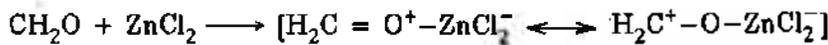
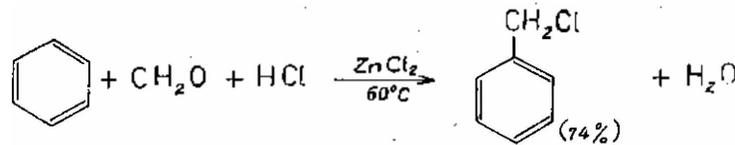
Các phản ứng trên cũng cần xúc tác axit Lewis, thường dùng HF/BF₃, HCl/AlCl₃ và cũng có sự chuyển vị cacbocation. Chẳng hạn:



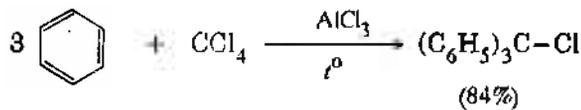
Tỷ lệ sản phẩm trên cùng phù hợp với tỷ lệ chuyển vị đồng phân của hai cacbocation bậc hai với nhau là 2:1.



Tương tự như phản ứng Friedel-Crafts có phản ứng clometyl hóa:

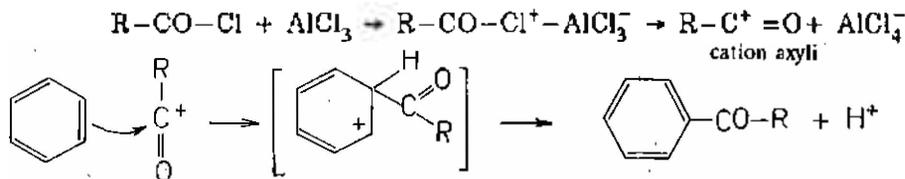


Benzen cũng phản ứng với CCl_4 :

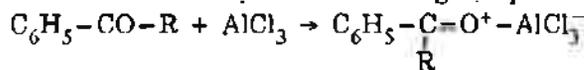


7.5.1.6. Phản ứng axyl hóa

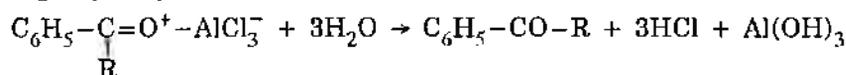
Phản ứng axyl hóa cũng là phản ứng Friedel-Crafts nhưng tác nhân là cation axyli, tạo thành từ clorua axit hay anhidrit axit với xúc tác axit Lewis.



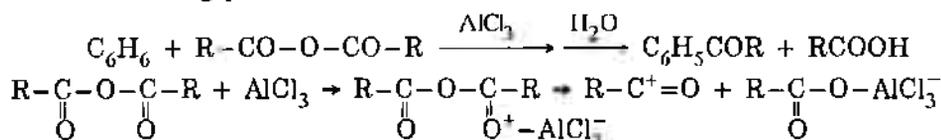
Xeton tạo thành là bazơ khá mạnh có khả năng tạo phức với xúc tác:



Do đó cần dùng lớn hơn một đương lượng xúc tác cho phản ứng và phức phối trí này làm giảm khả năng phản ứng của hệ nhân thơm, nên làm ngừng phản ứng thế. Phức này tương tác với nước giải phóng ra xeton:

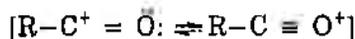


- Tác nhân dùng phổ biến hơn là anhidrit axit:



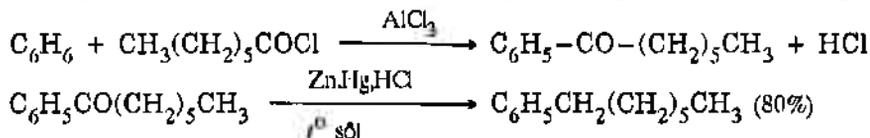
Phản ứng cần dùng hơn hai đương lượng mol xúc tác, một để tạo sản phẩm cộng với phần cacboxylat (RCOO⁻) ở trên và một mol để tạo phức với xeton hình thành như đối với cloranhidrit.

Phản ứng cho hiệu suất tốt, thường đạt hơn 70% và cation axyli không có khả năng chuyển vị vì một trong hai cấu trúc cộng hưởng đã đủ electron:

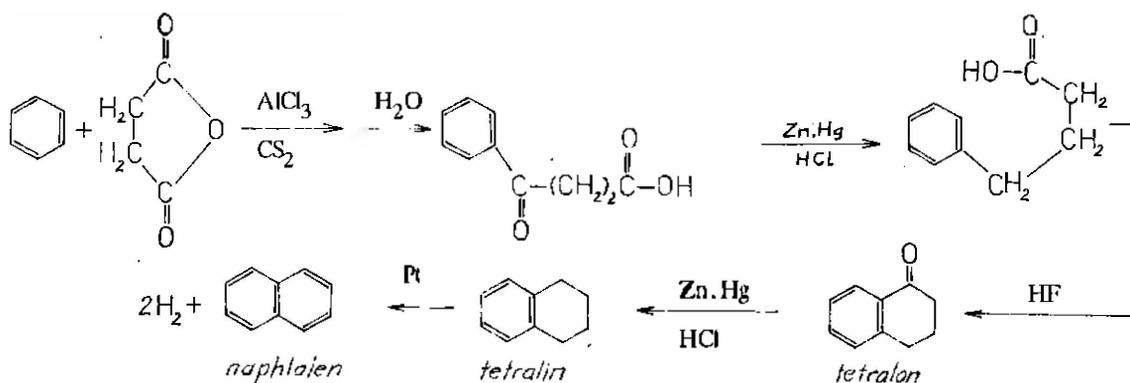


do đó chỉ cho một sản phẩm thế.

Khi axyl hóa theo Friedel-Crafts, đôi khi tìm thấy hiệu ứng đồng vị bình thường, chứng tỏ giai đoạn phân cắt proton xảy ra nhanh hơn quá trình hình thành phức σ không bao nhiêu và sự tạo thành phức σ có thể là thuận nghịch. Người ta hay dùng phản ứng này để điều chế ankylbenzen một lần thế bằng cách khử xeton tạo thành trong phản ứng này, nghĩa là chuyển nhóm xeton thành nhóm metylen bằng cách khử. Chẳng hạn:

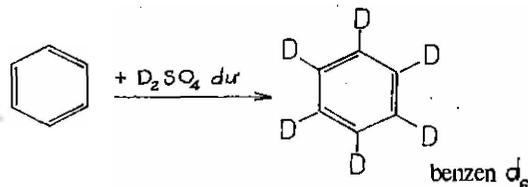


Cũng có thể dùng anhidrit vòng tạo thành sản phẩm axyl hóa và có thể chuyển hóa tiếp. Thường dùng anhidrit maleic để tổng hợp naphtalen:

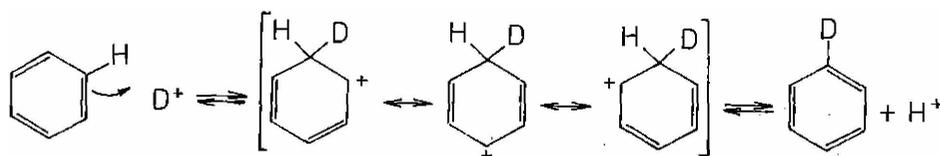


7.5.1.7. Phản ứng trao đổi hidro

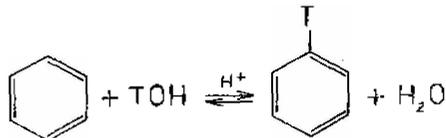
Benzen có khả năng trao đổi hidro với đồng vị của nó, chẳng hạn khi trộn benzen với axit sunfuric đơteri hóa D_2SO_4 sẽ tạo thành perđoteri benzen



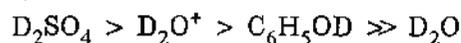
Phản ứng trao đổi đồng vị xảy ra nhanh hơn là phản ứng sunfo hóa, do đó, không có sản phẩm phụ sunfo hóa. Phản ứng cũng là phản ứng S_E :



Tương tự như vậy, có thể triti hóa khi tác dụng benzen với dung dịch axit 80% chứa triti:

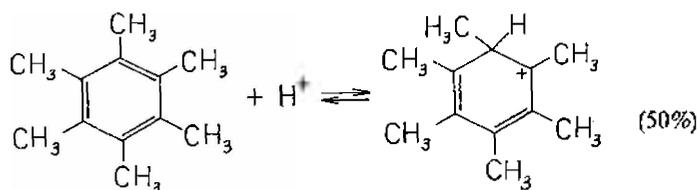


Sự trao đổi đồng vị phụ thuộc vào lực axit:

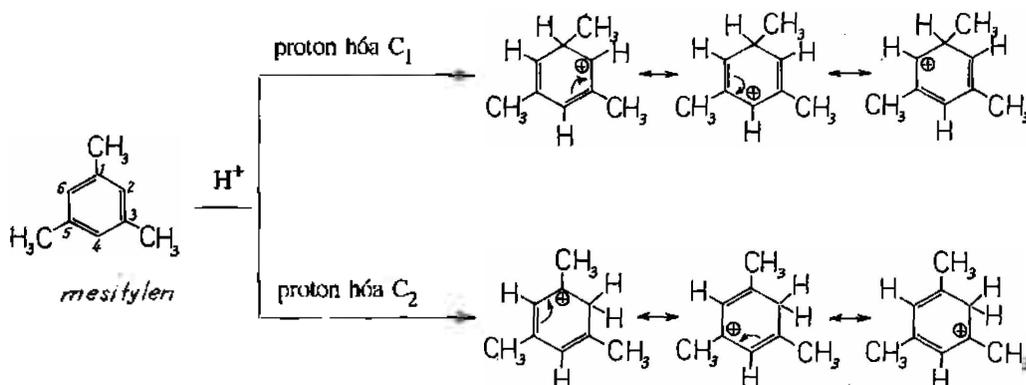


Giai đoạn quyết định tốc độ là sự hình thành phức σ . Phản ứng chuyển hóa phức σ xảy ra nhanh hơn là phản ứng với nước.

Tương tự như trao đổi đồng vị, benzen cũng bị proton hóa trong axit đặc vì bản thân benzen là axit yếu, song khả năng proton hóa chỉ xảy ra với nhân benzen đã metyl hay ankyl hóa, nghĩa là đã có nhóm thế cho electron.

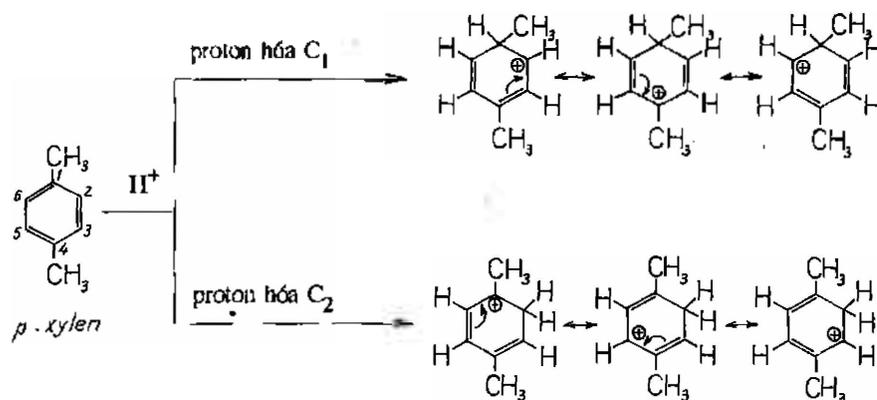


Hướng proton hóa dẫn xuất của benzen là tạo thành cation bền, tức là phức σ bền, chẳng hạn:



Sự ion hóa mesitylen vào C₁ cho cation (1), vào C₂ cho cation (2), trong đó, cation (2) bền hơn cation (1) do hiệu ứng siêu liên hợp của nhóm ankyt với nhân, do đó, hướng proton hóa mesitylen xảy ra ở C₂.

Nếu proton hóa ở *p*-xylen có thể xảy ra ở C₁ và C₂:

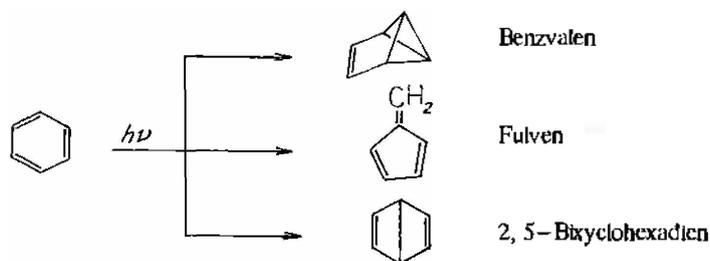


song hai cation tạo thành đều có tính bền như nhau, do đó, proton hóa xylen có thể xảy ra ở hai vị trí C₁ và C₂.

Nêu so sánh mesitylen với xylen cho thấy, cation hình thành từ mesitylen bền hơn từ xylen, nghĩa là khả năng proton hóa mesitylen dễ hơn xylen. Như vậy, nồng độ muối tạo thành của mesitylen sẽ lớn hơn là xylen, chứng minh rằng tính dẫn điện của mesitylen cao hơn xylen nhiều, khoảng 13.000 lần, còn với hexametylen đến 10⁶ lần.

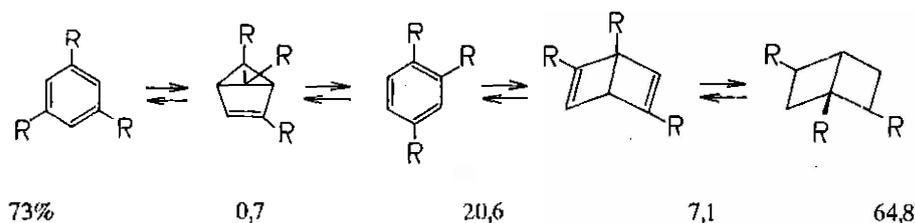
7.5.1.8. Phản ứng quang hóa benzen

Benzen khi có tác dụng của siêu âm thu được axetylen nhưng khi tác dụng với ánh sáng tím (1650–2000 Å) thu được ba đồng phân hóa trị:



Những hợp chất này gọi là đồng phân hóa trị của benzen, chỉ liên quan tới sự thay đổi liên kết hóa trị, nghĩa là liên quan tới electron, do đó, có khi còn gọi là tautome hóa trị hay tautome electron.

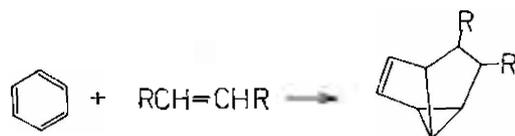
Cũng như khi quang hóa dẫn xuất của benzen như 1, 3, 5,-tri- *tert*-butylbenzen thu được:



Phản ứng xảy ra ở trạng thái kích thích mà xác định cơ chế rất khó. Sự có mặt nhóm *tert*-butyl làm khó khăn không gian cho nhân benzen, tạo thuận lợi cho phản ứng đồng phân hóa hóa trị bằng quang hóa vì trong các sản phẩm vòng bicyclo tương tác không gian của nhóm *tert*-butyl nhỏ hơn trong benzen.

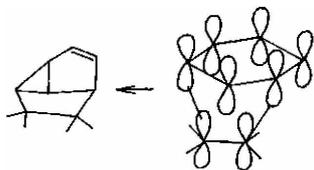
7.5.1.9. Phản ứng với anken

Khi chiếu bức xạ dung dịch anken trong benzen hay benzen thế, thu được sản phẩm cộng 1:1, trong đó anken tạo cầu nối giữa cacbon 1 và 3 của vòng benzen:



Phản ứng xảy ra qua phức của anken với vòng benzen ở trạng thái kích thích singlet như thế nào để cho liên kết π của anken phản ứng với obitan p của cacbon 1-3 của vòng benzen. Như vậy, phản ứng là đồng bộ và bảo toàn được tính hình học tương đối của

nhóm thế của anken.



7.5.1.10. Phản ứng nhận electron

Benzen cũng như những hợp chất thơm nhận lấy electron để thành anion-gốc khi tác dụng với chất cho electron mạnh. Benzen chiếm electron khó hơn các hợp chất khác, chiếm electron từ K nhưng không thể từ Na để tạo cặp ion $C_6H_5^- K^+$. Electron được nhận ở trên orbital phân liên kết thấp nhất của benzen.

Benzen cũng tạo cặp ion với ankykali hay ankylnatri, như là phản ứng trung gian giữa phản ứng thế nucleophin và electrophin, có thể coi như là sự tấn công của cation ankyl vào hiđro của benzen, tương tự như tác dụng của thuốc thử Grignard với axetylen.

7.5.1.11. Hợp chất bọc của benzen

Benzen cũng như nhiều hợp chất thơm khác tạo được hợp chất bọc hay hợp chất phân tử như $C_6H_6 \cdot Ni(CN)_2 \cdot NH_3$, trong đó, benzen chiếm trong chỗ trống của mạng lưới tinh thể tạo thành từ phối tử vô cơ.

7.5.2. Phản ứng thế S_E vào dẫn xuất của benzen

Nhóm thế cố trong nhân benzen gây ra sự phân bố không đồng đều mật độ electron ở các vị trí khác nhau trong nhân, do đó, làm thay đổi khả năng thế và tốc độ thế để hình thành sản phẩm thế mới, đồng thời cũng làm thay đổi hướng thế của các tác nhân tấn công vào các vị trí còn lại, phụ thuộc vào nhóm thế đã có sẵn trong nhân gọi là nhóm định hướng của nhóm thế.

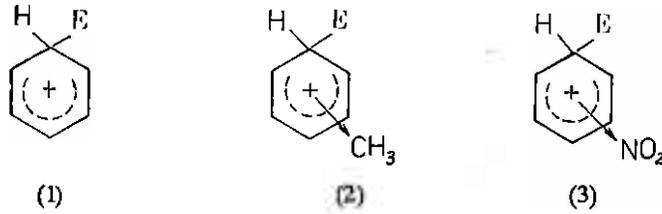
7.5.2.1. Khả năng thế

Trước hết cần phải nói rằng, vì là phản ứng S_E nên nếu mật độ electron trong nhân benzen tăng lên thì tăng khả năng thế của nhân benzen so với benzen. Các nhóm thế đó là những nhóm thế cho electron, những nhóm thế có hiệu ứng $+I$ và $+C$. Ngược lại, những nhóm thế làm giảm mật độ electron trong nhân làm giảm khả năng thế, như các nhóm có hiệu ứng $-I$ và $-C$.

Mặt khác, tốc độ thế phụ thuộc vào độ bền của phức σ - tiểu phân mang điện tích dương, nên những nhân tố nào làm tăng tính ổn định của phức σ sẽ làm tăng tốc độ phản ứng thế, ngược lại, làm giảm tính ổn định của phức σ làm giảm tốc độ thế. Các nhóm thế có khả năng làm ổn định phức σ gọi là những nhóm hoạt hóa nhân, làm dễ dàng cho phản ứng thế hơn benzen. Đó cũng là những nhóm thế có hiệu ứng $+I$ và $+C$. Các nhóm thế làm mất ổn định phức σ gọi là những nhóm bị động hóa nhân, làm khó khăn cho

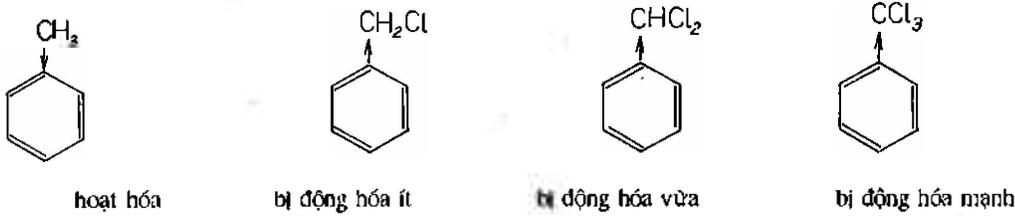
phản ứng thế hơn benzen. Đó cũng là những nhóm thế có hiệu ứng $-I$ và $-C$.

Hãy so sánh độ bền của các phức σ của benzen, toluen và nitrobenzen:



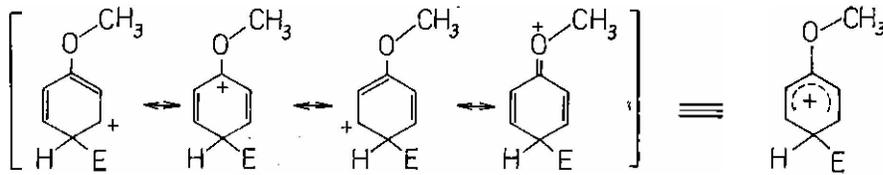
Phức (2) do có nhóm CH_3 là $+I$ hay có hiệu ứng H , giải tỏa được phần nào điện tích dương làm ổn định phức. Phức (3) kém ổn định do nhóm NO_2 là $-I$ và $-C$ làm tăng điện tích dương của nhân.

Chẳng hạn các nhóm thế:



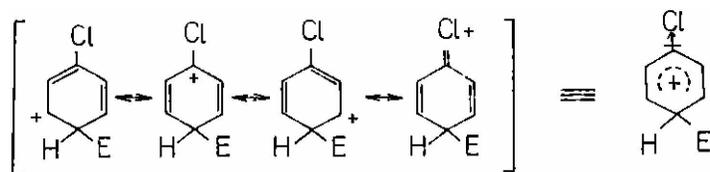
Nếu nitro hóa các hợp chất trên, tốc độ nitro hóa toluen gấp 25 lần nitro hóa benzen, còn tốc độ nitro hóa benzylchlorua chỉ bằng 1/3 nitro hóa benzen.

Ảnh hưởng của nhóm thế biểu hiện rõ ràng khi nhóm thế chỉ có một hiệu ứng, như CF_3 , NO_2 , CH_3 ,... còn phức tạp hơn với nhóm thế có hai hiệu ứng ngược chiều nhau. Chẳng hạn, nhóm $-\text{OCH}_3$ có hiệu ứng $-I$ không lớn làm bị động hóa nhân do giảm mật độ electron ở nhân, nhưng còn có tương tác liên hợp $+C$ của cặp electron n của oxi:



Hiệu ứng $+C$ của cặp electron n của oxi mạnh hơn, tuy bị bù trừ bởi $-I$ nhưng vẫn hoạt hóa mạnh nhân benzen.

Còn Cl trong clobenzen:



hiệu ứng cộng hưởng $+C$ ở Cl do sự xen phủ của orbital $2p$ của C và $3p$ của Cl, nghĩa là xen phủ của hai orbital có mức năng lượng khác nhau, nên yếu hơn trường hợp trên và cũng yếu hơn $-I$ của Cl. Hiệu ứng $-I$ của Cl ưu thế hơn nên Cl là nhóm bị động hóa nhân.

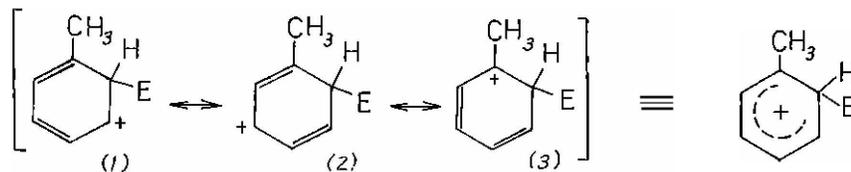
7.5.2.2. Sự định hướng của nhóm thế hay nhóm định hướng

Các nhóm thế hoạt hóa nhân đều hoạt hóa tất cả các vị trí của nhân benzen, cũng như các nhóm thế bị động hóa nhân cũng làm bị động hóa tất cả các vị trí đó. Bất kỳ một nhóm thế nào—hoạt hóa hay bị động hóa—cũng làm ảnh hưởng lớn nhất ở vị trí *para* và *ortho*.

Để giải thích sự định hướng, người ta dựa vào độ bền của phức σ (còn gọi là cation benzeni hay cation xyclopentadienyl). Sự ổn định của chất trung gian phức σ cũng tương tự như ảnh hưởng của trạng thái chuyển như các trường hợp sau đây:

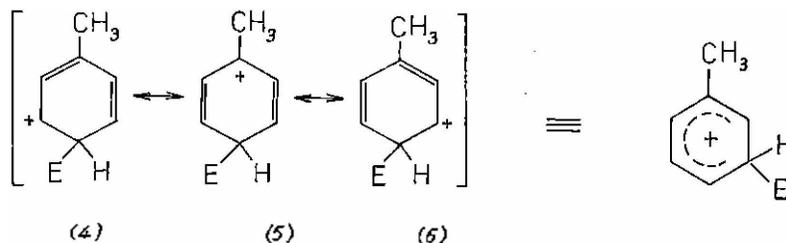
Phản ứng thế vào toluen, có ba trạng thái cộng hưởng phức σ :

- Phức *ortho*:



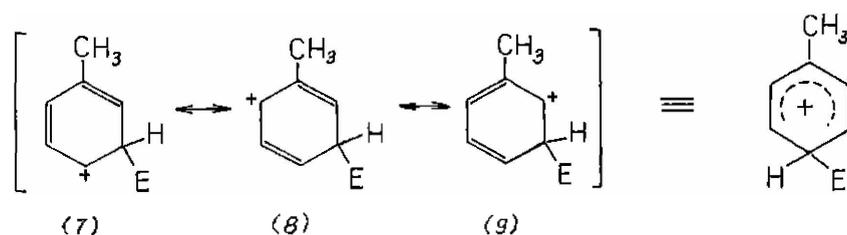
trong ba công thức trên, nhóm CH_3 đều cho electron vào các vị trí của vòng nhưng mạnh nhất ở cấu trúc 3 do diện tích dương định chỗ ở C dính với CH_3 được giải tỏa lớn.

- Phức *para*:



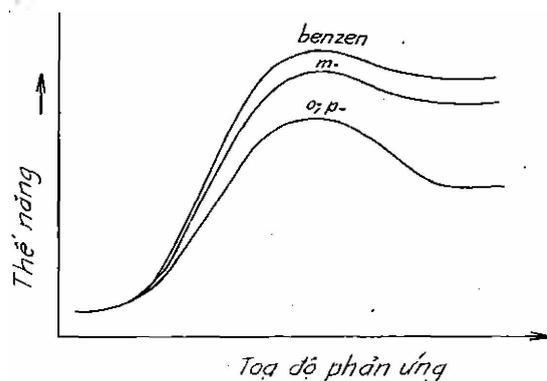
tương tự như ở trên, cấu trúc (5) bền hơn.

• *Phức meta:*



các cấu trúc (7); (8); (9) đều kém bền hơn các cấu trúc ở *para* và *ortho* do kém giải tỏa hơn, nhưng bền hơn phức σ của benzen không thế.

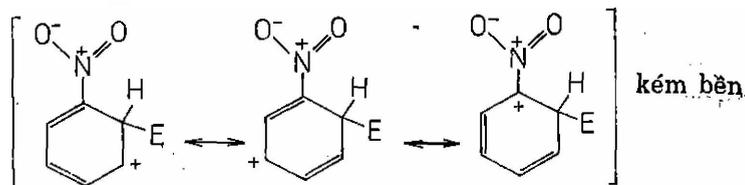
Phản ứng thế vào toluen ở tất cả các vị trí đều dễ hơn benzen, trong đó ưu tiên thế vào *para* và *ortho* đòi hỏi năng lượng hoạt hóa thấp hơn, sản phẩm chính là sản phẩm thế *ortho* và *para* (hình 7.9).



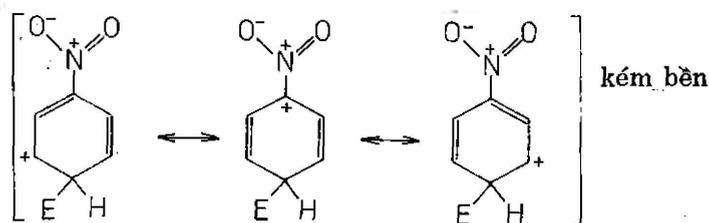
Hình 7.9. Giản đồ năng lượng thế S_F của toluen.

Phản ứng thế vào nitrobenzen:

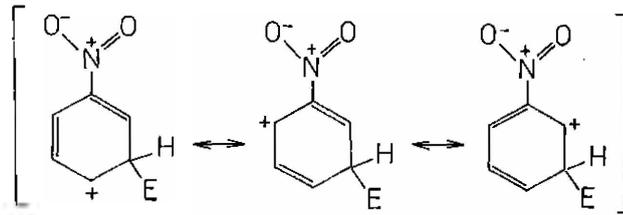
• *Phức ortho:*



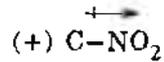
• *Phức para:*



• Phức *meta*:

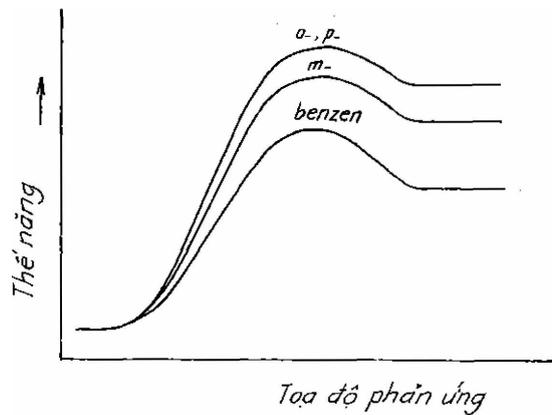


Nitrobenzen chịu sự đẩy electron của điện tích dương của phức với lưỡng cực mạnh của nhóm nitro:



nên làm giảm khả năng thế ở tất cả các vị trí so với benzen.

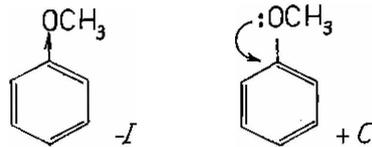
Trong các phức trên, phức thế vào *meta* bền hơn do tính dương điện ở C đính với NO_2 thấp hơn. Khả năng thế vào *meta* lớn hơn nên sản phẩm chính là thế *meta* (hình 7.10).



Hình 7.10. Giảm đồ thế S_E của nitrobenzen.

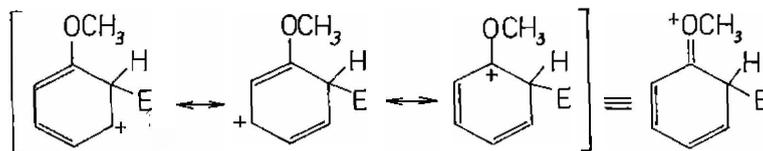
- Phản ứng thế vào anizol:

Phản ứng thế S_E vào anizol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ với nhóm thế có $-I$ và $+C$ ngược chiều nhau, trong đó hiệu ứng $+C$ xuất hiện mạnh hơn:

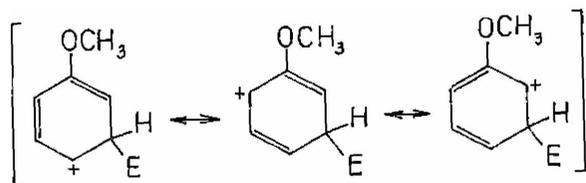


có ba cấu trúc ở ba vị trí:

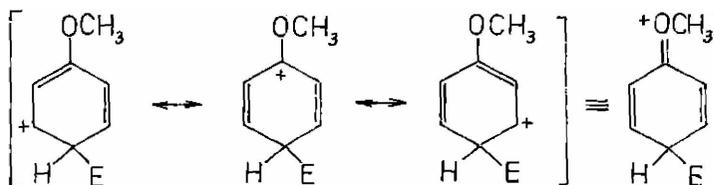
I. ortho



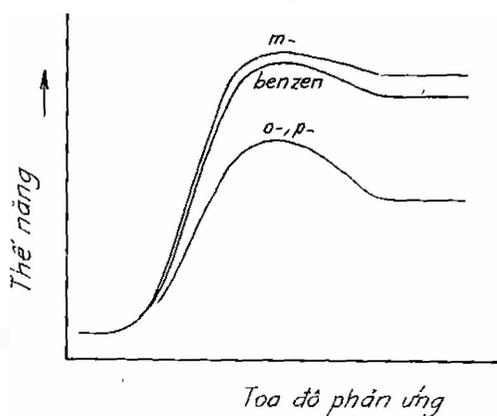
2. *ortho*



3. *para*



Sự thế vào *meta* tạo thành phức σ không xuất hiện được hiệu ứng liên hợp $+C$ của cặp electron n của O nên OCH_3 chỉ xuất hiện hiệu ứng $-I$, do đó, thế vào *meta* khó hơn thế vào benzen, còn vào *ortho* và *para* đều dễ hơn vào benzen.

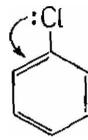


Hình 7.11. Giảm đồ thế S_E của anizol.

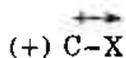
Tương tự như vậy với clobenzen có nhóm thế có hai hiệu ứng $-I$ và $+C$ ngược chiều nhau như ở hình bên, song, khác với anizol, ion halogenoni tạo thành bằng hiệu ứng $+C$ không bền bằng ion oxoni, nên hiệu ứng này không bù trừ được hiệu ứng $-I$, nên phản ứng được quyết định bằng hiệu ứng bị động hóa nhân của lưỡng cực:



$-I$

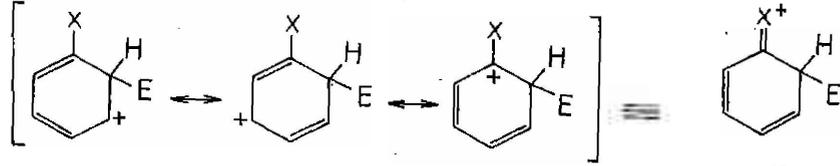


$+C$

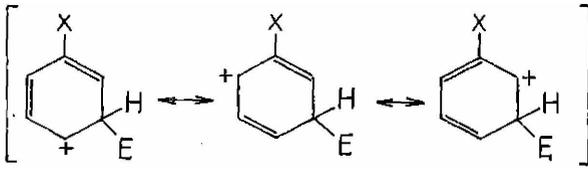


phản ứng thế khó hơn benzen nhưng ưu tiên vào vị trí *ortho* và *para* hơn là *meta*.

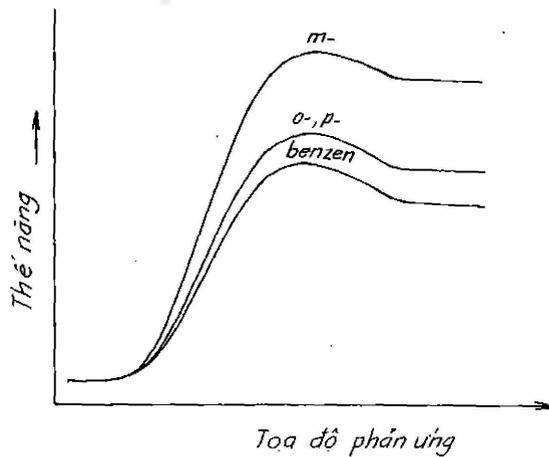
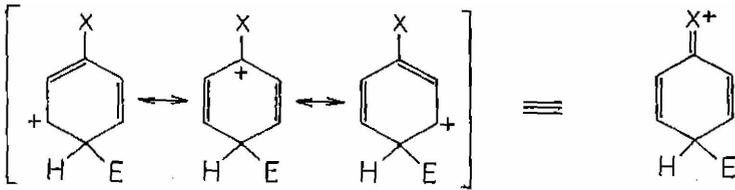
ortho



meta



para



Hình 7.12. Glãn đồ năng lượng S_E của clobenzen.

Sản phẩm thế S_E vào nhân benzen là sản phẩm không chế độ học, trong đó, ưu tiên là thế *ortho*, *para* hoặc *meta*. Ranh giới giữa sự định hướng *ortho-para* và *meta* khi thế S_E xảy ra hoàn toàn riêng biệt quan sát được rất hiếm, thường thu được cả ba sản phẩm với tỷ lệ khác nhau, trong đó chỉ có một hướng ưu tiên hơn.

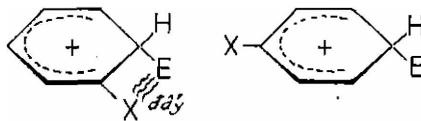
Bảng 7.2. Ảnh hưởng của nhóm định hướng.

Hoạt hóa nhân: Định hướng <i>ortho-para</i> :	-OH, -OR, -NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -R, -Ar -NHCOR
Bị động hóa nhân: Định hướng <i>ortho-para</i> :	-Halogen, -CHCl ₂
Bị động hóa nhân: Định hướng <i>meta</i> :	-CN, -COOH, -COOR, -CHO, -COR, -NO ₂ , -N ⁺ R ₃ , -SO ₃ H, -SO ₂ OR

Bảng 7.3. Tỷ lệ đồng phân khi nitro hóa C₆H₅-X

X	% <i>ortho</i>	% <i>para</i>	% <i>meta</i>
-CH ₃	58	38	4
-F	12	88	-
-Cl	30	70	-
-Br	37	62	1
-I	38	60	2
-COOH	19	1	80
-CONH ₂	27	3	70
-N ⁺ (CH ₃) ₃	-	11	89

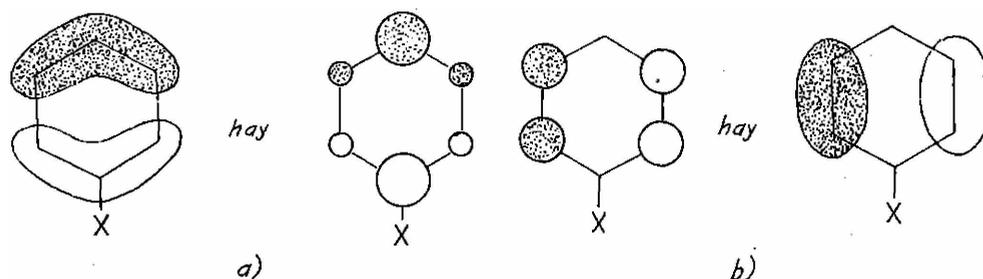
Trong bảng 7.3 cho thấy, với nhóm định hướng *ortho-para*, sản phẩm *para* ưu tiên hơn *ortho* là do yếu tố lập thể ở *ortho* lớn hơn ở *para* gọi là hiệu ứng *ortho*:



Trong nhóm định hướng *meta*, sản phẩm *ortho* luôn luôn lớn hơn sản phẩm *para*. Do đó, sản phẩm thể *ortho* và *para* xảy ra không phải theo sự phân bố thống kê gồm 67% *ortho* và 33% *para*.

Sự định hướng của nhóm thế có thể giải thích trên cơ sở quan điểm cơ học lượng tử, dựa vào sự thay đổi MO với năng lượng tương đối của trạng thái chuyển là do tương tác của các obitan HOMO-LUMO của các chất phản ứng.

Benzen có mức năng lượng HOMO và LUMO suy biến. Các năng lượng MO này bị tách ra bởi hiệu ứng của nhóm thế. Tương tác của nhóm thế với hai HOMO của benzen như sau:



Ở (a) nhóm thế dính vào vị trí có biên độ hàm số sóng lớn và có ảnh hưởng đến năng lượng MO, ở (b) nhóm thế dính vào điểm nút và không có ảnh hưởng tới năng lượng của MO.

Hiệu ứng của nhóm thế choelectron làm tăng năng lượng của MO, còn hiệu ứng của nhóm thế hút electron làm ổn định MO với năng lượng thấp hơn.

Benzen có nhóm thế cho electron (a) là HOMO phản ứng với E^+ sẽ ưu tiên chiếm vị trí *para*, vị trí *para* chiếm ưu tiên hơn vị trí *ortho*. Sự tiếp cận tới orbital này ưu tiên ở vị trí *para* không có ngăn cản lập thể như ở *ortho*. Nhóm thế cho electron có khuynh hướng đẩy lùi điểm nút cho nên biên độ hàm số sóng ở vị trí *ortho* lớn hơn ở vị trí *meta* và sự khác nhau giữa vị trí *ortho* và *para* không lớn.

Benzen có nhóm thế hút electron (b) cũng có HOMO song vị trí *para* là điểm nút của MO nên phản ứng không có thể xảy ra ở đây. Còn phản ứng ở vị trí *ortho* và *meta* là bằng nhau, song thực tế có sự khác nhau vượt quá giới hạn đó và thực tế nhóm thế này là định hướng *meta*. Trong nhóm thế *meta*, lượng sản phẩm *ortho* lớn hơn còn lượng *para* luôn nhỏ.

Sự tiếp cận MO áp dụng cho trạng thái dễ nhất của phản ứng mà không phải cho trạng thái chuyển, chỉ dùng cho hệ có sự thay đổi nhỏ. Trong phản ứng S_E trên, trạng thái chuyển thay đổi cấu trúc thành chất trung gian nhỏ hơn là tới chất ban đầu tham gia phản ứng.

7.5.2.3. Nhân tố tốc độ phản (f_x)

Tốc độ phần f_x với x là vị trí *ortho*, *meta* hay *para* được xác định theo công thức:

$$f_x = (\text{lượng đồng phân } x) \times \left(\frac{\text{số vị trí của ArH}}{\text{số vị trí của } x} \right) \left(\frac{\text{hoạt tính ArX}}{\text{hoạt tính ArH}} \right)$$

Chẳng hạn, nitro hóa toluen và benzen bằng HNO_3 trong anhidrit axetic ở 30°C thu được 1 phần nitrobenzen thì có 27 phần nitrotoluen. Trong nitrotoluen có 58,1% *ortho*; 3,7% *meta* và 38,2% *para*.

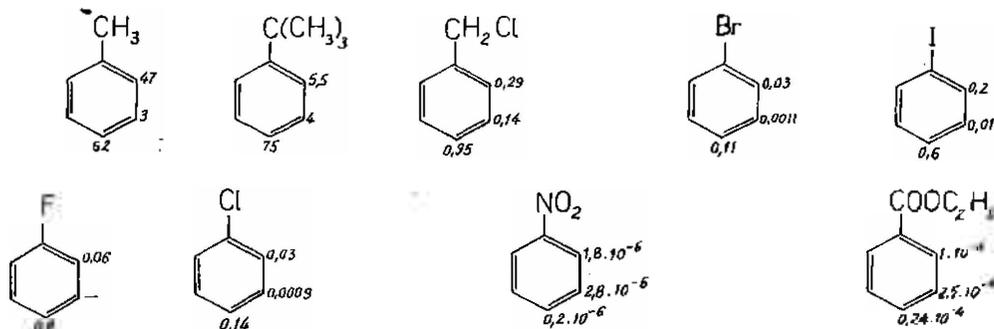
$$f_o = (0,581) \cdot \frac{6}{2} \cdot \frac{27}{1} = \frac{58,1}{100} \cdot \frac{6}{2} \cdot \frac{27}{1} = 27$$

$$f_m = (0,037) \cdot \frac{6}{2} \cdot \frac{27}{1} = \frac{3,7}{100} \cdot \frac{6}{2} \cdot \frac{27}{1} = 3$$

$$f_p = (0,382) \cdot \frac{6}{2} \cdot \frac{27}{1} = \frac{38,2}{100} \cdot \frac{6}{1} \cdot \frac{27}{1} = 62$$

Tốc độ phản ở các vị trí *ortho*: *meta*: *para* = 27:3:62 = 9:1:20,7

Tốc độ phản khi nitro hóa các Ar-X: (các con số trên công thức chỉ tốc độ phản f_x)

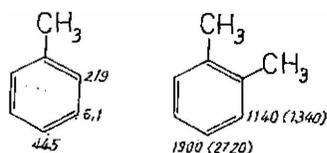


7.5.2.4. Định hướng của dẫn xuất hai hay nhiều lần thế

Khi nhân benzen đã có hai hay nhiều nhóm thế, sự định hướng của lần thế tiếp theo phụ thuộc vào sự định hướng của cả hai hay các nhóm thế có sẵn trong nhân. Hiệu ứng năng lượng của nhóm thế sau có thể coi gần đúng bằng sự cộng tính của hiệu ứng năng lượng của mỗi nhóm thế riêng.

Chẳng hạn, phản ứng đơteri hóa *o*-dimethylbenzen (*o*-xylen) vào vị trí thứ ba có thể tính như sau:

$$\Delta E^\# (\text{vị trí 3}) = \Delta E^\# (\text{ortho}) + \Delta E^\# (\text{meta}) \text{ đối với toluen:}$$



vị trí 3 là *ortho* và *meta* đối với hai nhóm CH_3

Năng lượng tương quan với logarit của hằng số tốc độ, nên:

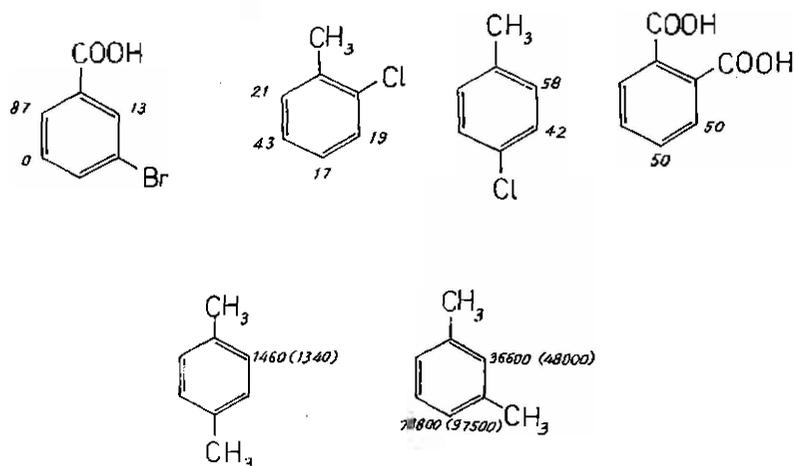
$$RT \ln k (\text{vị trí 3}) = RT \ln k(o) + RT \ln k(m)$$

$$\lg f_3 = \lg f_o + \lg f_m = \lg f_m$$

$$f_3 = f_o f_m$$

$$f_3 = 219 \times 6,1 = 1340$$

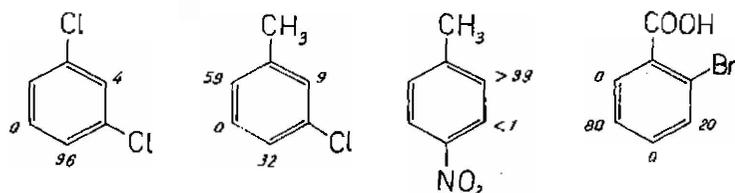
Tốc độ phản đơteri hóa vào vị trí 3 của xylen là 1340, kết quả này gần đúng với hoạt tính theo thực nghiệm:



Hiệu ứng định hướng của hai hay nhiều nhóm thế có thể tiên đoán gần đúng từ hiệu ứng của mỗi nhóm riêng rẽ: có thể rút ra những quy luật sau:

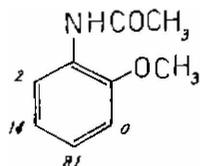
- Nếu hai nhóm thế cùng định hướng ưu tiên vào một vị trí, thì vị trí đó sẽ ưu tiên hơn.

Ví dụ, nitro hóa các hợp chất sau cho phần trăm sản phẩm ở các vị trí:

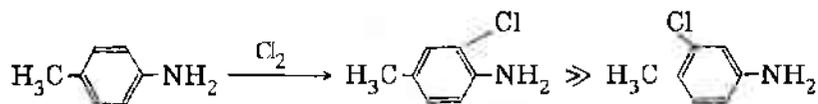


- Nếu hai nhóm thế định hướng vào các vị trí khác nhau thì có các trường hợp sau:
– nếu cả hai nhóm thế là hoạt hóa nhân thì nhóm thế hoạt hóa mạnh hơn sẽ định hướng nhóm thế thứ ba.

Chẳng hạn:



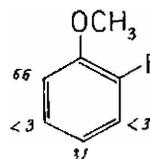
cũng như clo hóa chất sau:



– nếu nham có một nham hoạt noa và một nham bị động hóa thì nhóm hoạt hóa quyết định hướng thế của nhóm thế thứ ba.

Ví dụ: Nitro hóa hợp chất sau thu được:

Trong phản ứng thế vào dẫn xuất của benzen, người ta chú ý chọn điều kiện để tổng hợp một sản phẩm ưu tiên hoặc khi sản phẩm có thể tách ra bằng các phương pháp vật lý. Các đồng phân *ortho*, *meta* và *para* chủ yếu khác nhau về nhiệt độ nóng cháy, còn nhiệt độ sôi gần giống nhau.

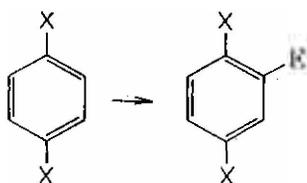


Bảng 7.4. Tính chất của các đồng phân của benzen

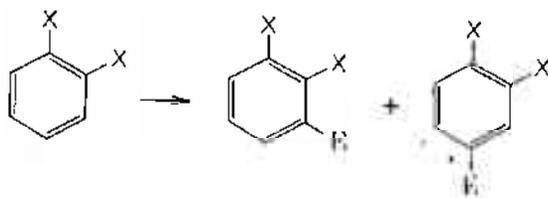
Nhóm thế X:	r_{nc}^o			r_s^o		
	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
Br, Br	7	-7	87	225	218	219
Cl, Cl	-17	-25	53	181	173	174
Br, Cl	-12	-22	68	204	196	196
CH ₃ , Br	-26	-40	29	182	184	184
CH ₃ , NO ₂	-10	16	55	220	233	238
Br, NO ₂	43	56	127	258	265	256
Cl, NO ₂	35	46	84	246	236	242

Một trong các phương pháp cổ điển phân biệt đồng phân *meta*, *ortho* và *para* hai lần thế là phương pháp tuyệt đối Korner:

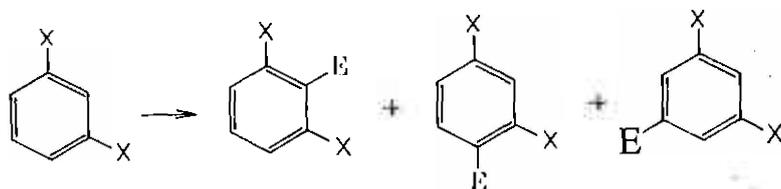
– Nếu hai nhóm thế giống nhau là *para*, bốn hiđro là tương đương và chỉ cho một sản phẩm:



– Nếu hai nhóm thế là *ortho*, có hai loại hiđro nên cho hai đồng phân ba lần thế.



– Nếu hai nhóm thế là *meta*, có ba hiđro khác nhau nên cho ba đồng phân ba lần thế:



Cả ba dẫn xuất hai lần thế ở trên đều có một đồng phân ba lần thế 1, 2, 4.

7.5.2.5. Nhân tố chọn lựa

Nhân tố tốc độ phần cho biết khả năng phản ứng của tác nhân với chất ban đầu, nghĩa là cũng biểu hiện sự chọn lựa chất ban đầu của tác nhân, cũng là biểu hiện sự khác nhau lớn về tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nhóm thế trong vòng benzen. Mặt khác, nhân tố tốc độ phần cũng biểu hiện tính chọn lựa của sự tấn công của tác nhân vào các vị trí khác nhau trong mỗi một phản ứng cụ thể.

Hai cách chọn lựa này: chất ban đầu và vị trí có sự tương quan với nhau. Tính chọn lựa phụ thuộc vào bản chất của tác nhân electrophin. Nói chung, electrophin càng hoạt động thì tính chọn lựa chất ban đầu cùng vị trí càng thấp, và ngược lại.

Electrophin có tính chọn lựa cao với chất ban đầu thường cho tỷ lệ *ortho/para* không lớn cũng như cho một lượng *meta* nhỏ. Để biểu diễn tính chọn lựa, người ta dùng tỷ lệ tốc độ phần *para* và *meta*, không dùng tốc độ phần *ortho* vì còn chịu ảnh hưởng không gian.

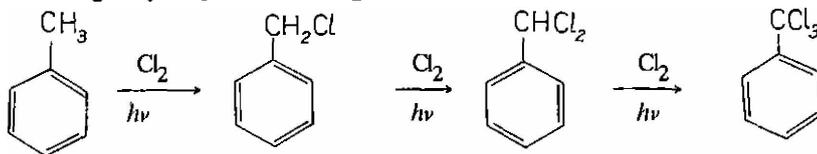
$$\text{Nhân tố chọn lựa } S_f = \lg (r_p/r_m)$$

Chẳng hạn, phản ứng halogen hóa, axyl hóa theo Friedel–Crafts có tính chọn lựa cao, proton hóa và nitro hóa có tính chọn lựa trung bình, còn ankyl hóa theo Friedel Crafts có tính chọn lựa thấp.

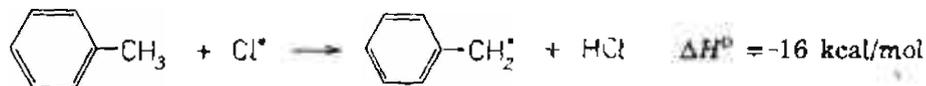
Sự chọn lựa chất ban đầu phụ thuộc chủ yếu vào sự hình thành phức π . Khả năng phản ứng và tính chọn lựa liên quan tới vị trí trạng thái chuyển trên trục tọa độ phản ứng. Các electrophin rất hoạt động, đường cong thế năng có trạng thái chuyển gần với chất ban đầu hơn là phức σ , điện tích dương trong vòng nhỏ nên tương tác với nhóm thế nhỏ, phức σ kém ổn định hơn. Các electrophin hoạt động kém, trạng thái chuyển chậm hơn, liên kết mới với electrophin hoàn toàn hơn do vòng có điện tích dương lớn, nghĩa là phản ứng chịu ảnh hưởng mạnh của nhóm thế.

7.5.3. Phản ứng thế gốc S_R

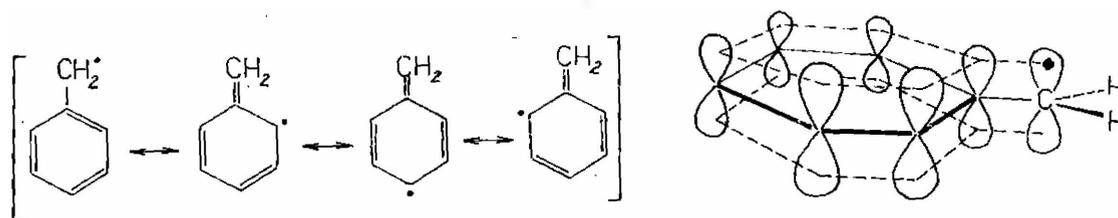
Phản ứng thế gốc của hiđro đính với nhân benzen xảy ra rất khó khăn, ở nhiệt độ cao và là phản ứng thu nhiệt, song phản ứng thế gốc lại dễ dàng ở gốc ankyl của các ankylbenzen. Phản ứng này xảy ra dễ dàng hơn ở các ankan.



Phản ứng xảy ra qua gốc trung gian benzyl $C_6H_5CH_2^{\bullet}$ với năng lượng phân ly $DH^{\circ} = 88 \text{ kcal/mol}$

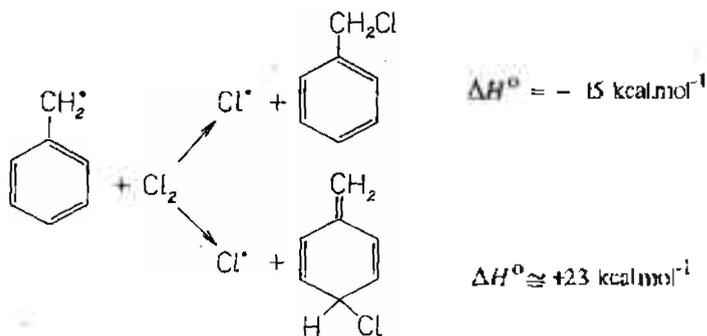


Tương tự gốc allyl, gốc benzyl là gốc bền do giải tỏa electron trên orbital p với orbital π của nhân (hình 7.13).



Hình 7.13. Cấu trúc orbital của gốc benzyl.

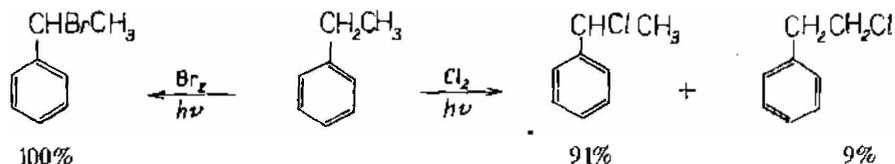
Tuy ở vị trí *ortho* và *para* có electron tự do nhưng các vị trí này phản ứng với Cl_2 không làm ổn định tính thơm của vòng benzen nên gốc benzyl phản ứng ưu tiên ở vị trí ngoài vòng:



Đối với xylen, phản ứng xảy ra đồng thời ở cả hai nhóm CH_3 :



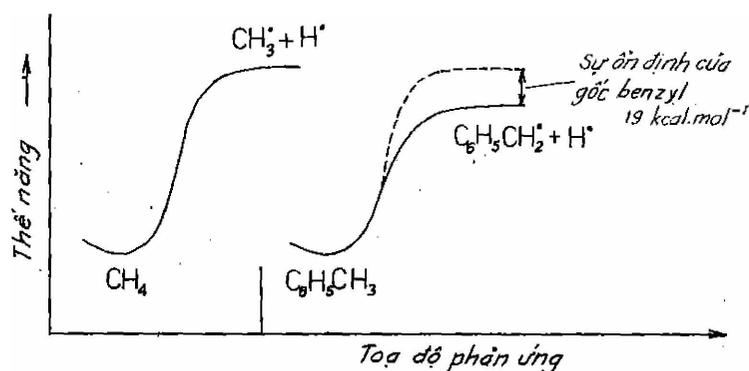
Với các ankyl cao, sản phẩm một lần thế có thể ở các carbon khác nhau nhưng chủ yếu ở hidro benzylic:



Brom là tác nhân chọn lọc cao hơn clo.

Tốc độ tương đối của hai loại hidro trên là 1:3, so với anken là 5:3, 8:1.

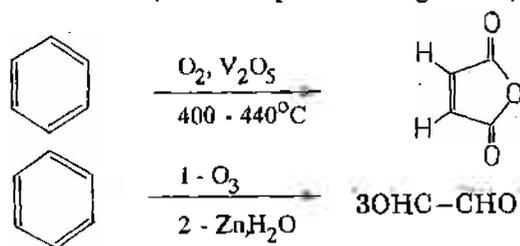
Tính bền của gốc benzyl có thể so sánh với gốc ankyll do có sự khác nhau về cấu trúc cộng hưởng hay giải tỏa electron (hình 7.14)



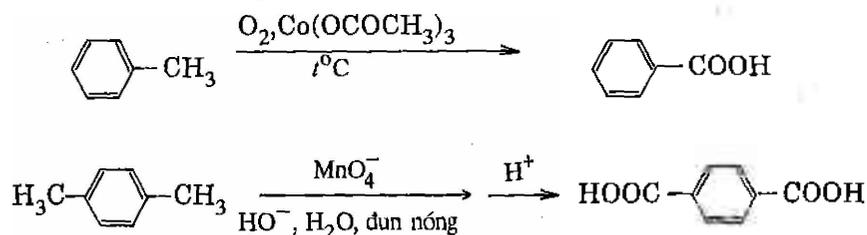
Hình 7.14. So sánh thế năng S_g của ankan và ankyllbenzen.

7.5.4. Phản ứng oxi hóa

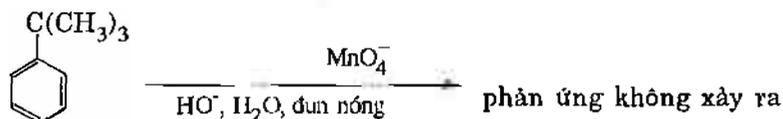
Ở điều kiện thường và các tác nhân oxi hóa dùng để oxi hóa anken, benzen không bị oxi hóa. Benzen có thể bị oxi hóa phá vỡ vòng ở nhiệt độ cao:



song các ankyllbenzen lại dễ bị oxi hóa, trong đó, cacbon (hay cacbon benzyl) bị oxi hóa thành COOH:

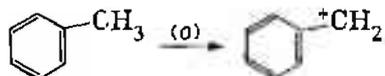


Điều kiện để oxi hóa là ankybenzen có hidro benzylic, nếu không có hidro benzylic thì oxi hóa xảy ra rất khó khăn, chẳng hạn như oxi hóa *tert*-butylbenzen không bị oxi hóa bởi KMnO_4 trong điều kiện như trên nếu oxi hóa mạnh cho một lượng axit pivalic, nghĩa là phá vỡ vòng benzen:

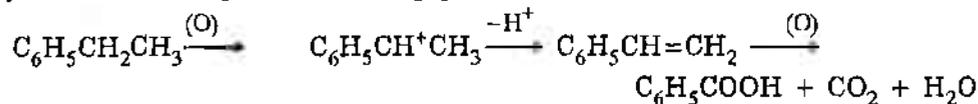


Các nhóm thế khác như CHOH , CH_2OH , $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$,... cũng dễ bị oxi hóa như gốc anky.

Nghiên cứu cơ chế phản ứng oxi hóa cho thấy, có thể tạo thành chất trung gian là cation benzylic bền do giải tỏa điện tích dương với nhân benzen:

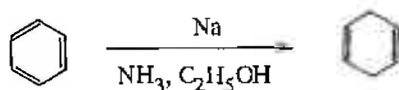


Mạch anky dài có hidro benzylic cũng oxi hóa thành cation benzylic. Phản ứng cắt mạch anky dài có thể đi qua anken trung gian:

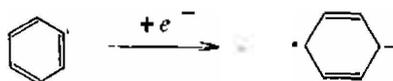


7.5.5. Phản ứng khử

Vòng benzen có thể bị khử bởi kim loại kiềm trong amoniac lỏng và ancol. Sản phẩm khử là cyclohexadien:

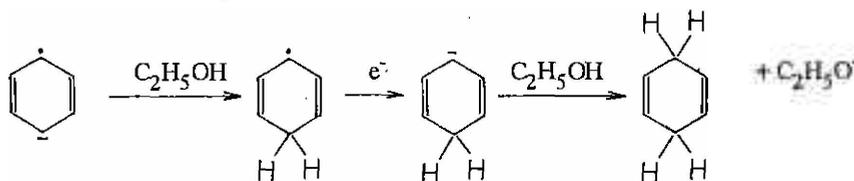


Dung dịch của Na trong amoniac lỏng có chứa electron bị solvat hóa sẽ cộng vào nhân benzen cho anion-gốc (có nhiều công thức cộng hưởng vì hệ chứa 7 electron).

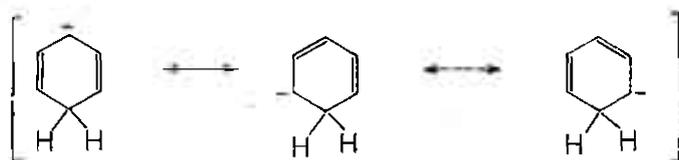


anion - gốc benzen

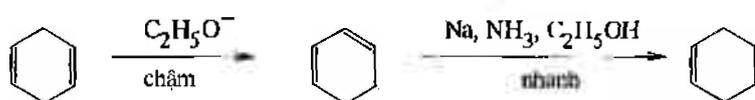
Anion-gốc này kém bền hơn benzen, phản ứng ngay với chất cho proton, trong đó ancol là axit mạnh hơn nên là chất cho proton:



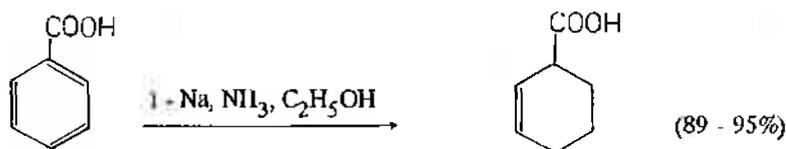
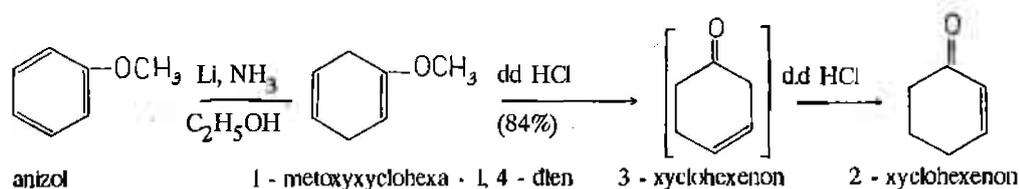
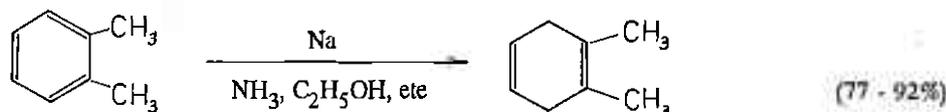
Anion xyclodienyl là anion liên hợp loại allylic có nhiều cấu trúc cộng hưởng, song sự proton hóa cacbon trung tâm nhanh hơn cacbon cuối:



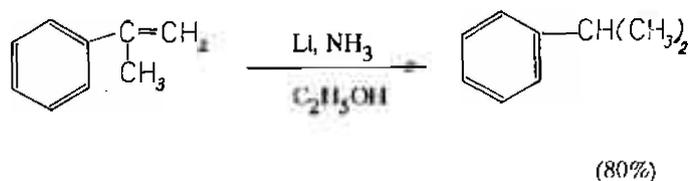
Diên không liên hợp trong môi trường bazơ có thể đồng phân hóa thành diên liên hợp để có thể khử tiếp đến monoanken:



Do đó, có thể chọn điều kiện để có thể khử đến 1, 4-xyclohexadien hay xylohexen:



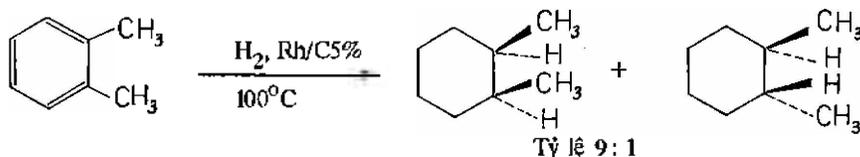
Nếu có nối đôi ở mạch nhánh thì tác nhân này khử nối đôi nhánh.



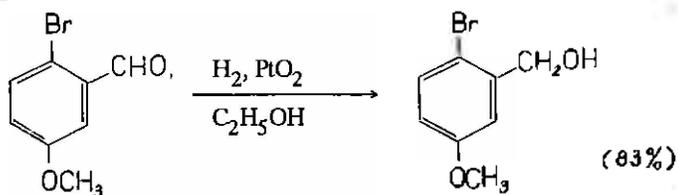
Phản ứng khử Birch này cũng dùng cho dẫn xuất benzen chứa nhóm chức khác như halogen, nitro, carbonyl. Vòng benzen cũng bị khử bằng H_2 có xúc tác để tạo thành xylohexen trong những điều kiện khác nghiệt hơn anken.

Phản ứng đi qua hợp chất trung gian xylohexadien và xylohexen, các chất này dễ khử hơn benzen.

Hóa học lập thể của sản phẩm phụ thuộc vào điều kiện phản ứng và xúc tác. Phản ứng thường dùng dung môi axit axetic với xúc tác Pt hay Pd ở gần 100°C nhưng chậm, nên thường dùng xúc tác Rh/C hay Ru/C ở 100°C để hidro hóa vòng:



Nếu vòng benzen chứa nhóm chức andehit hay xeton thì bị khử nhanh hơn vòng:



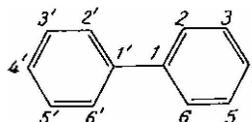
7.6. AREN ĐA VÒNG THƠM

Hidrocarbon thơm đa vòng chủ yếu gồm hai loại:

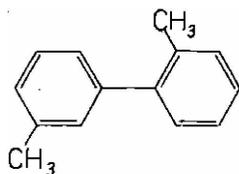
- đa vòng có nhân rời hay riêng rẽ, liên kết với nhau bằng liên kết σ ;
- đa vòng có nhân ngưng tụ, có chung hai cacbon giữa hai nhân.

7.6.1. Aren đa vòng rời

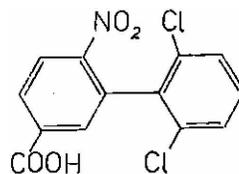
Đặc trưng của loại này là loại biphenyl hay biaryl:



Cacbon của một vòng dính với vòng khác được đánh số bằng vị trí 1, còn với vòng kia đánh số bằng chữ số có dấu phẩy, cũng có thể dùng danh pháp *ortho*, *meta*, *para*:

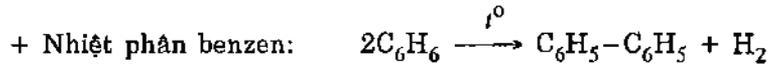


2, 3' - dimethylbiphenyl
o, m' - dimethylbiphenyl



axit 2', 6'- điclo- 6- nitrobiphenyl - 3 - cacboxylic

Biphenyl là chất rắn, $t_{rc}^0 = 70^{\circ}\text{C}$, thường được điều chế bằng các phương pháp sau:



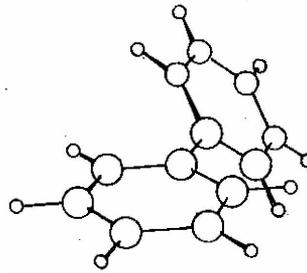
+ Chuyển vị benzidin:



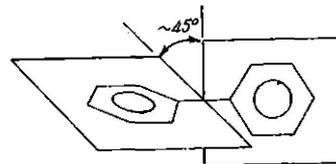
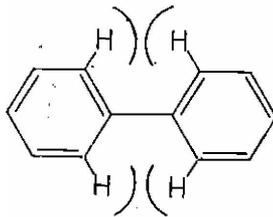
4, 4' - điaminobiphenyl (benzidin)

Ở trạng thái tinh thể, biphenyl có hai vòng nằm trên một mặt phẳng, còn ở trạng thái dung dịch hay pha khí thì hai vòng xoắn lại tạo nên góc 45° giữa hai vòng (hình 7.15)

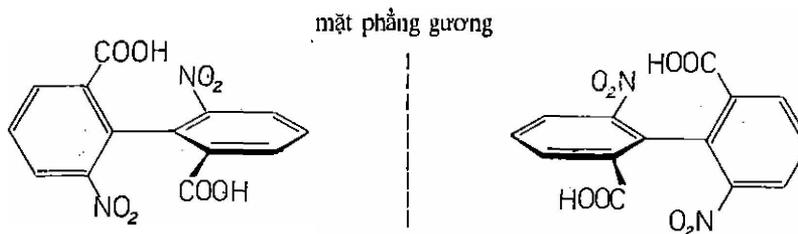
Sự xoắn giữa hai vòng do tương tác lập thể giữa các hidro 2, 2' - và 6, 6'. Biên độ lực đẩy này khoảng 6 kcal/mol nên hệ xoắn của hai vòng làm cho các hidro cách xa nhau lớn hơn. Còn ở trạng thái tinh thể, lực tương tác này còn nhỏ hơn, sự ổn định do sự sắp xếp các biphenyl với nhau trong dãy đồng đẳng thuận lợi hơn. Lực sắp xếp tinh thể này không có trong pha khí.

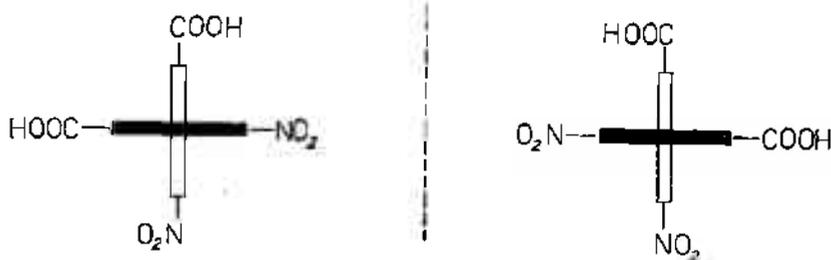


Hình 7.15. Cấu trúc lập thể của biphenyl.

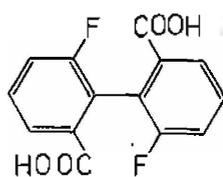


Hiệu ứng đẩy giữa các nhóm thế *ortho* càng lớn nếu thế tích nhóm thế càng lớn, đến mức không có khả năng quay xung quanh liên kết σ , tạo nên các đối quang. Chẳng hạn, axit 6, 6' - dinitrobiphenyl - 2, 2' - dicarboxylic có hai dạng đối quang:

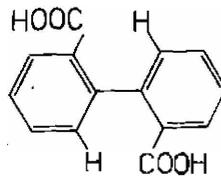




Đối với axit 6, 6' - difludiphenyl - 2, 2' - dicarboxylic cũng có thể tìm thấy dạng hoạt động quang học, song hợp chất này dễ racemic hóa, nghĩa là hai đối quang luôn chuyển hóa nhanh cho nhau:



axit 6, 6' - difludiphenyl - 2, 2' - dicarboxylic

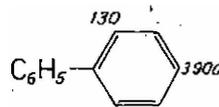


axit diphenic

Biphenyl cũng có phản ứng đặc trưng là phản ứng S_E như benzen song phản ứng xảy ra dễ dàng hơn vì một nhân trong biphenyl là nhóm thế hoạt hóa nhân benzen thứ hai và cũng định hướng vào *ortho* và *para*.

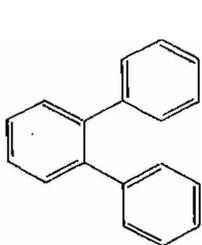
Chẳng hạn, khi nitro hóa biphenyl cho 2-nitrobiphenyl với lượng lớn hơn 4-nitrobiphenyl,

Khi brom hóa biphenyl cho một lượng lớn 4-brombiphenyl và khi dư brom cho 4, 4' - dibrombiphenyl. Tốc độ riêng phần ở *ortho* và *para* xem ở hình bên.

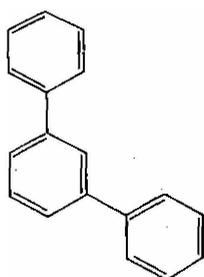


Nói chung, sản phẩm 4- và 4, 4' - biphenyl là sản phẩm thế S_E .

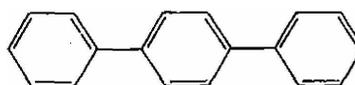
Loại triphenyl có ba nhân nên có ba đồng phân *ortho*, *meta*, *para*:



o - triphenyl, $t_{nc}^o = 57^\circ C$;

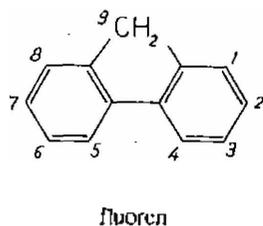


m - triphenyl, $t_{nc}^o = 87^\circ C$;

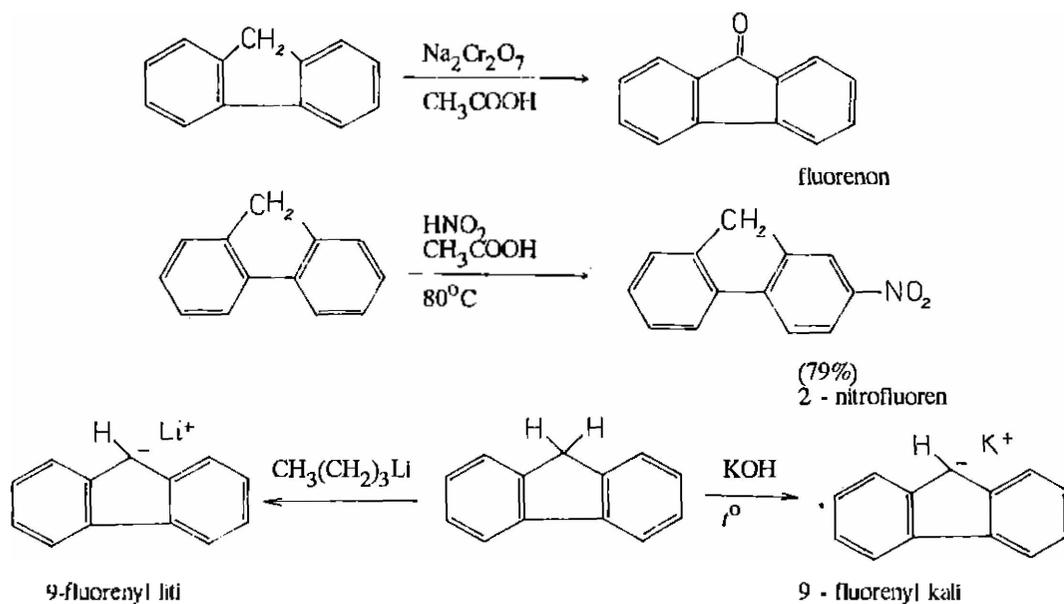


p - triphenyl, $t_{nc}^o = 171^\circ C$;

Dẫn xuất phổ biến nhất là fluoren, là dẫn xuất biphenyl có nhóm CH_2 ở vị trí *ortho*:



Fluoren có vị trí 2, 7-*para* dễ thế electrophin, có H của nhóm metylen linh động, có tính axit cao ($\text{p}K_a = 23$) và dễ bị oxi hóa:



Tính axit được giải thích bằng sự tạo thành anion xyclopentadien có tính thơm và có nhiều cấu trúc cộng hưởng.

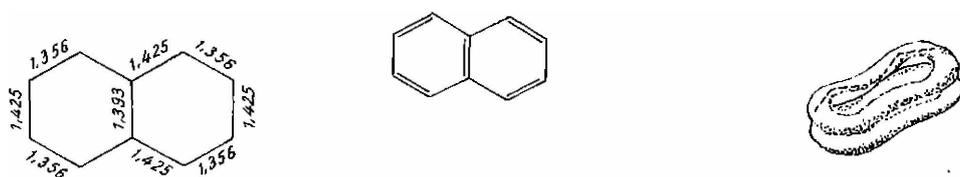
7.6.2. Aren đa vòng ngưng tụ

Hợp chất quan trọng của loại này là naphthalen, antraxen, phenantren, còn aren đa vòng cao là graphite dạng đồng hình allotropic của nguyên tố cacbon có vòng sáu cạnh xếp thành lớp phẳng

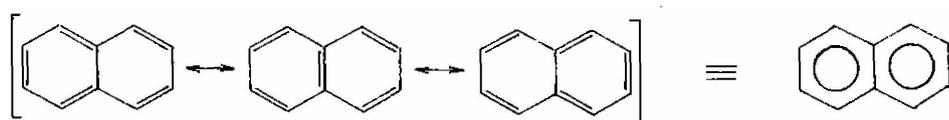
7.6.2.1. Naphthalen

1. Cấu trúc naphthalen

Naphthalen có hai vòng ngưng tụ phẳng, có 10 electron π tuân theo quy tắc $4n-2$, có bộ khung cacbon của vòng kép nhưng mỗi vòng đều có sự phân bố mật độ electron π vòng kín tạo nên một hệ electron chung cho phân tử, tồn tại ở dạng tinh thể, $t_{nc}^0 = 80^\circ\text{C}$ và dễ thăng hoa:



Các liên kết trong naphthalen không bằng nhau mà có thể thấy ở các cấu trúc lai hóa cộng hưởng. Năng lượng cộng hưởng của naphthalen là 61 kcal/mol theo nhiệt đốt cháy.



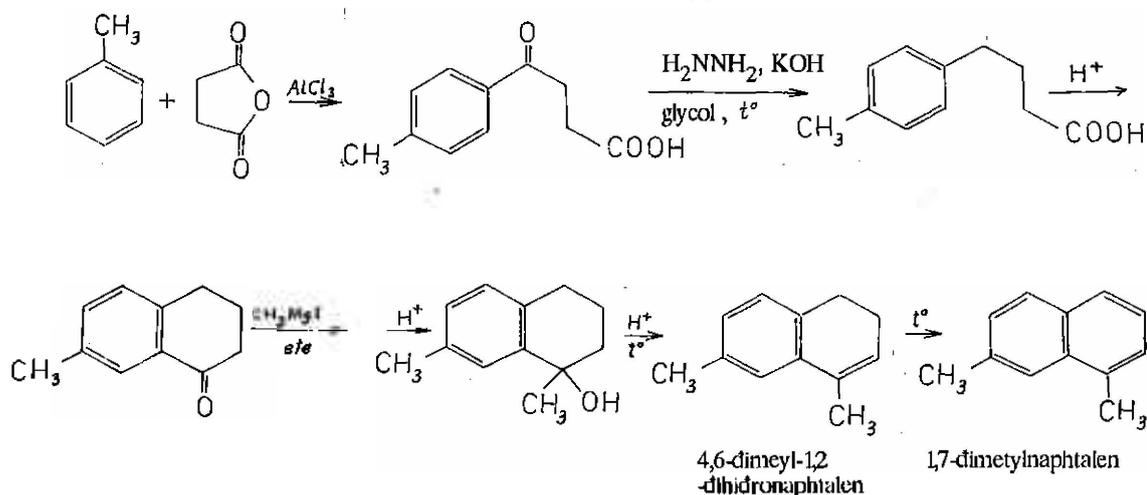
2. Tổng hợp naphthalen

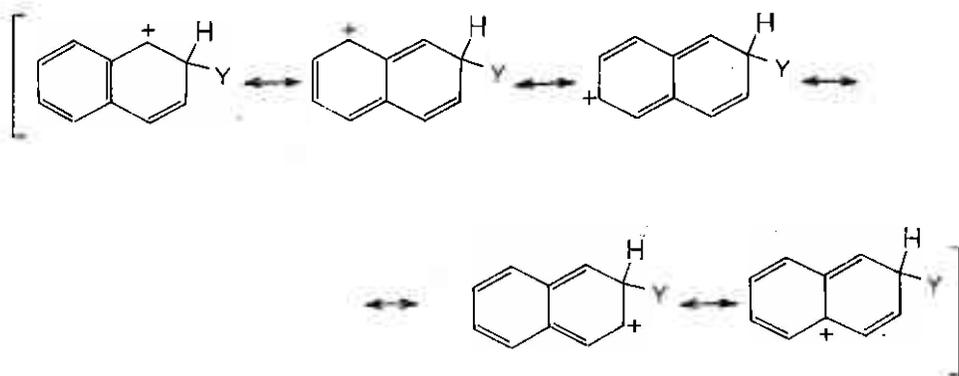
Naphthalen hay nói chung các hidrocarbon thơm đa vòng ngưng tụ được tổng hợp bằng cách loại hidro của hợp chất đa vòng vừa thơm vừa no hay vừa thơm vừa không no, thường gọi các hợp chất này là hidroaromatic (hidro thơm):



Phản ứng này gọi là phản ứng thơm hóa các hidro thơm (hidroaromatic)

Có thể tổng hợp từ benzen hay ankybenzen:





Hướng tạo thành phức σ ở vị trí 1 có hai cấu trúc chứa điện tích dương trong vòng bị tấn công và vòng benzen bên cạnh vẫn giữ được tính thơm.

Hướng tạo phức σ từ vị trí 2 cũng có hai cấu trúc chứa điện tích dương ở nhân bị tấn công, song chỉ có một cấu trúc có vòng benzen giữ được cấu trúc thơm.

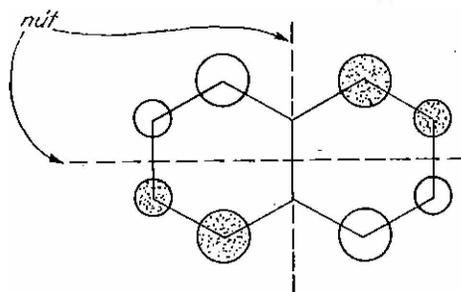
Phức σ của vị trí 1 bền hơn vị trí 2, khả năng thế vào vị trí 1 nhanh hơn vị trí 2.

Sản phẩm thế 1 ưu tiên hơn.

Theo thuyết MO, phân tử naphthalen có HOMO, trong đó, các vị trí ở gần nút hơn, nói chung có biên độ hàm số sóng nhỏ hơn ở vị trí xa hơn (hình 7.16).

Nhu vậy, vị trí 1 ở xa nút hơn sẽ có biên độ hàm số sóng lớn hơn vị trí 2 nên vị trí 1 hoạt động hơn.

Nói chung, trong điều kiện phản ứng bình thường, sản phẩm mono là ưu tiên ở vị trí 1, nhưng cũng có những trường hợp khác nhau.

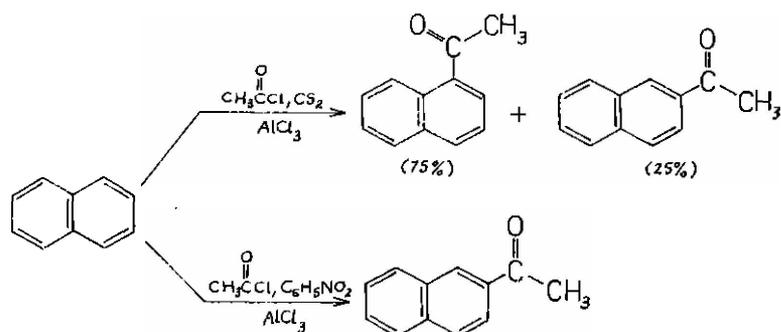


Hình 7.16. HOMO của naphthalen.

Khi nitro hóa naphthalen, sản phẩm chủ yếu là 1-nitronaphthalen, nếu nitro hóa ở điều kiện mạnh hơn cho sản phẩm dinitro ở vị trí 1, 5 - và 1, 8 - vì nhóm nitro là bị động hóa nhân nên nhóm nitro thứ hai sẽ thế vào vòng khác.

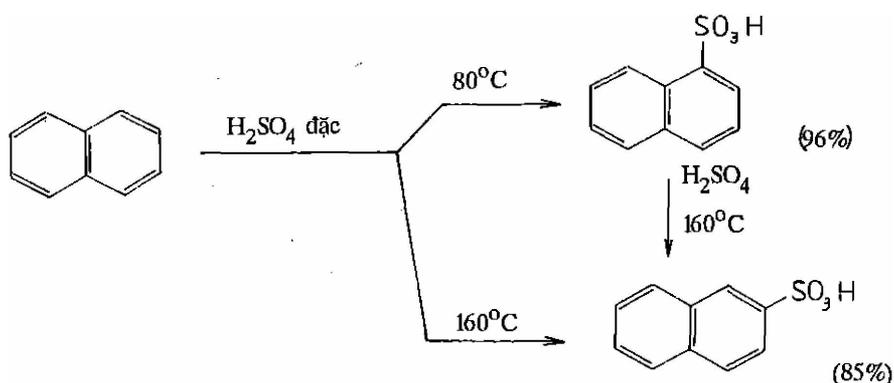
Khi halogen hóa thu được chủ yếu sản phẩm 1-halogennaphthalen:

Khi axyl hóa theo Friedel-Crafts, sản phẩm có phụ thuộc vào bản chất của dung môi. Chẳng hạn, axyl hóa trong CS_2 , CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ chủ yếu thu được sản phẩm thế 1-axylnaphthalen, trong $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ chủ yếu thu được sản phẩm 2-axylnaphthalen:



Tính chất này được giải thích bằng thể tích của phức tấn công vào vị trí 1 và vị trí 2 trong đó phức của dung môi $\text{CH}_3\text{COCl}:\text{AlCl}_3:\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ lớn hơn phức của dung môi $\text{CH}_3\text{COCl}:\text{AlCl}_3:\text{CS}_2$ nên tấn công vào vị trí 2 không có án ngữ không gian như ở vị trí 1.

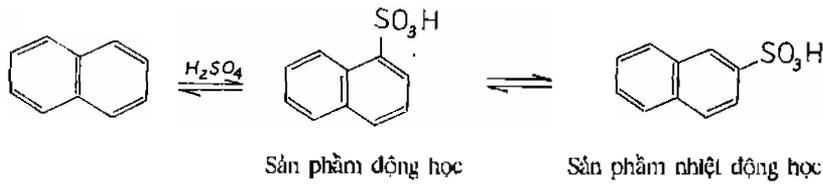
Khi sunfo hóa naphthalen, ở điều kiện thường cho 1-sunfonaphthalen, còn ở nhiệt độ cao cho 2-sunfonaphthalen. Ở đây lại có sự khác nhau về không chế động học và nhiệt động học.



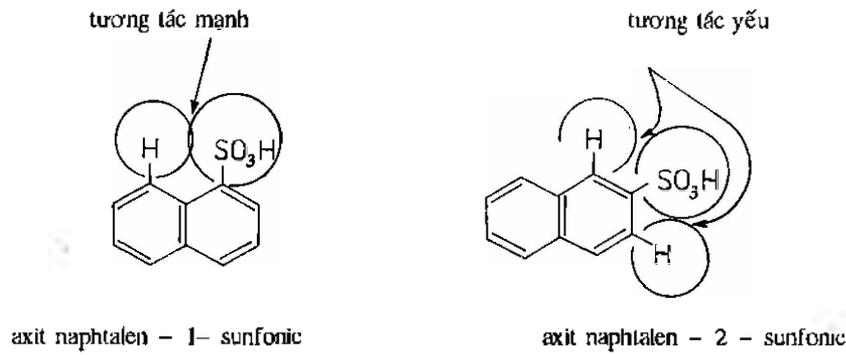
Phản ứng sunfo hóa là phản ứng cân bằng: sunfo hóa và desunfo hóa.

Ở nhiệt độ thấp, phức σ ở vị trí 1 bền hơn phức ở vị trí 2, nên phức ở vị trí 1 tạo thành nhanh hơn, còn phản ứng desunfo hóa do sự tấn công của H^+ xảy ra chậm hơn nên có thể tách ra được sản phẩm 1-sunfo. Sản phẩm này gọi là sản phẩm khống chế động học.

Ở nhiệt độ cao 160°C , phản ứng desunfo hóa trở nên quan trọng hơn, cân bằng thiết lập nhanh và sản phẩm bền nhiệt động học chủ yếu được hình thành, nghĩa là có sự chuyển dịch cân bằng từ sản phẩm 1 sang sản phẩm 2. Sản phẩm này gọi là sản phẩm khống chế nhiệt động học.



Sản phẩm 2-sunfonaphtalen bền hơn sản phẩm 1-sunfonaphtalen là vì sản phẩm 1 có tương tác đẩy van der Waals giữa nhóm sunfo và hidro ở C₈:



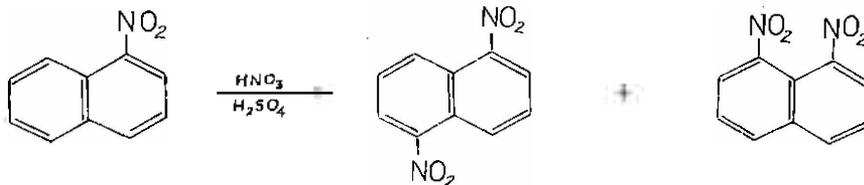
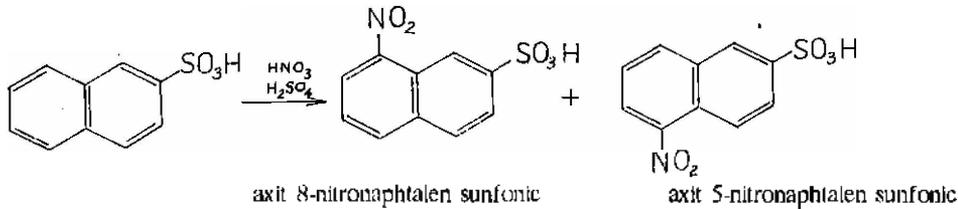
b) *Phản ứng thế vào dẫn xuất của naphtalen*

Nhóm thế có sẵn trong nhân naphtalen cũng định hướng nhóm thế sau theo quy tắc định hướng thế S_E vào nhân thơm nhưng phức tạp hơn là vào benzen vì benzen có 3 vị trí còn naphtalen có 7 vị trí thế của dẫn xuất một lần thế.

Có thể rút ra những quy tắc chung sau:

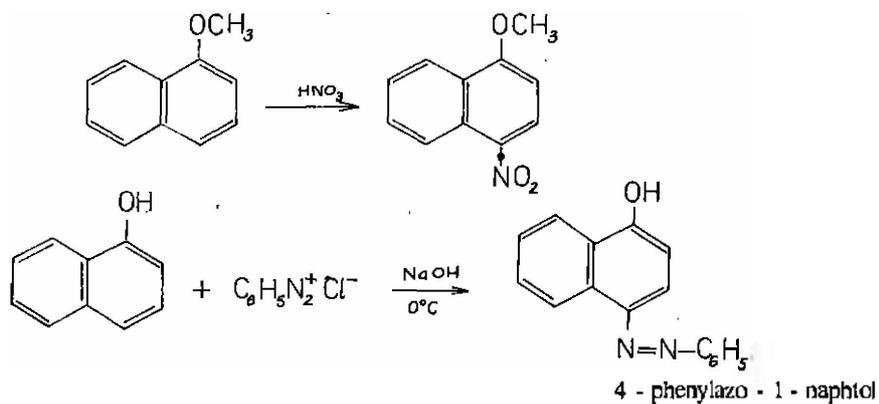
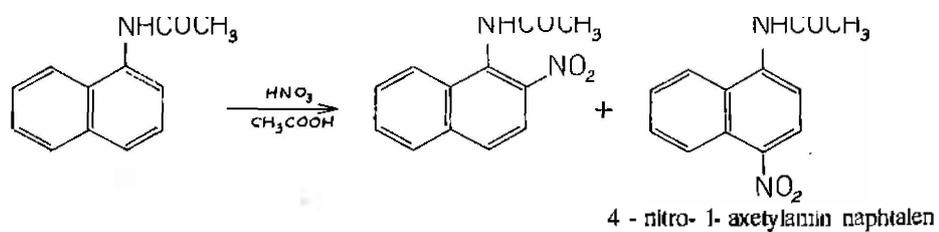
1- Nhóm thế là hút electron - nhóm định hướng meta - sẽ định hướng nhóm thế sau vào vòng khác.

Các nhóm định hướng này ở vị trí 1 hay 2 đều định hướng vào vị trí 5 và 8.

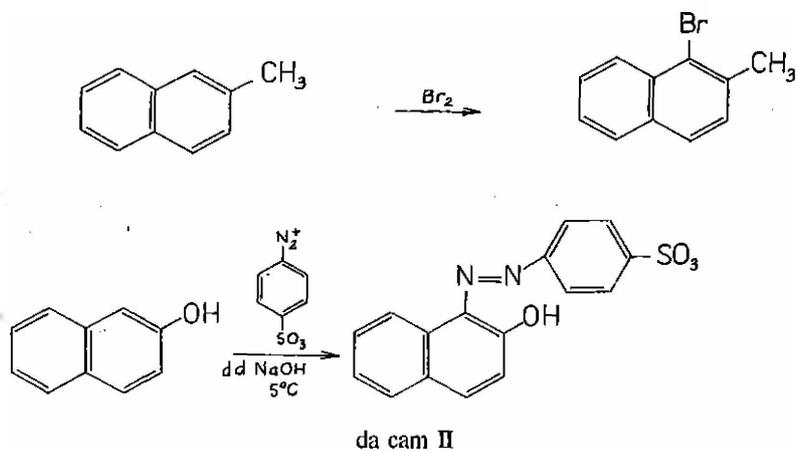


2- Nhóm thế là cho electron-nhóm định hướng ortho-para sẽ định hướng nhóm thế sau vào các vị trí trong cùng vòng đó:

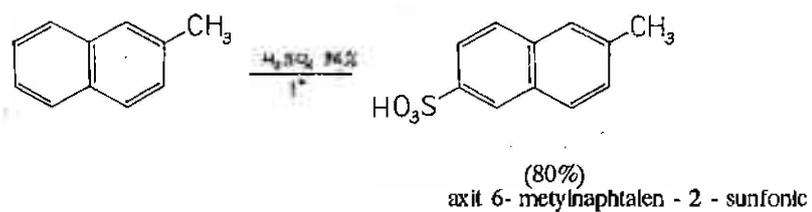
- Nhóm định hướng ở vị trí 1 định hướng chủ yếu vào vị trí 4, có trường hợp vào vị trí 2 tuy hiếm hơn.



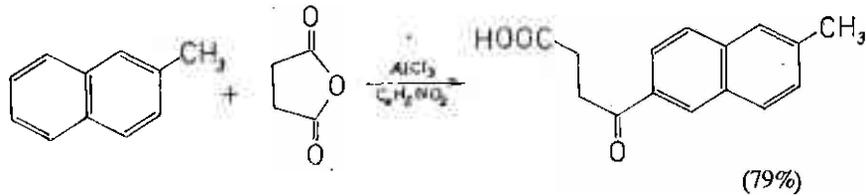
- Nhóm định hướng ở vị trí 2, định hướng chủ yếu vào vị trí 1:



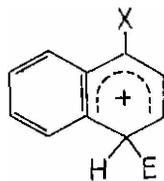
trừ trường hợp phản ứng sunfo hóa là phản ứng cân bằng và ở nhiệt độ cao, thường chiếm vị trí 2 nên thường cho sản phẩm thế ở vị trí 6:



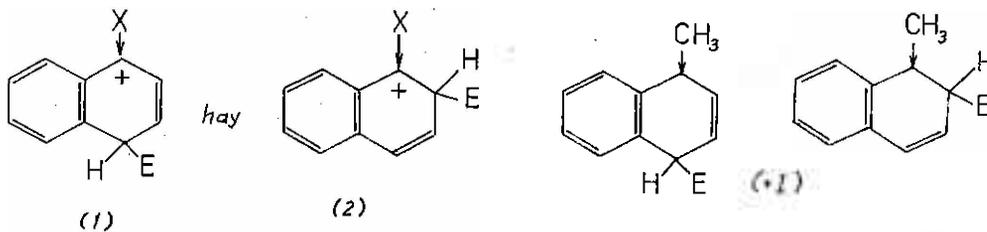
Cũng tương tự như phản ứng axyl hóa theo Friedel-Crafts:



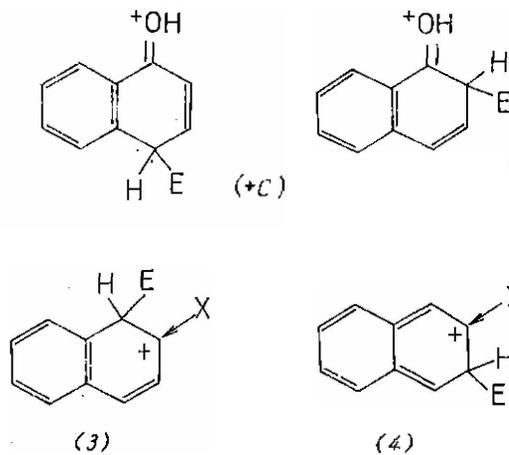
Sự định hướng của nhóm thế trong naphthalen cũng theo quy tắc tạo phức bền, tính bền tương đối của phức lớn hơn khi cation vẫn còn có vòng thơm và điện tích dương ở trong vòng bị tấn công. Điện tích dương được giải tỏa khi nó ở trong vòng có nhóm thế cho electron hay ở vòng kia khi có nhóm thế hút electron.



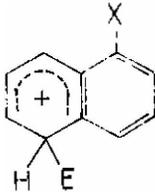
X - cho electron, hoạt hóa, E⁺ tấn công vào cùng nhân và ở các vị trí khác nhau:



* (1),(2) đều bền
* (3) bền hơn(4)

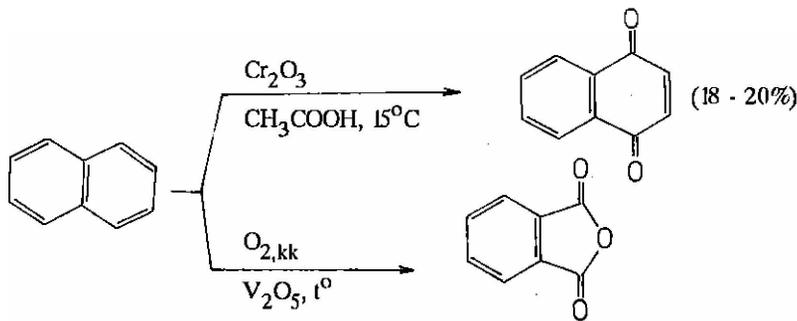


X-nhóm hút electron bị động hóa, E⁺ tấn công vào nhân khác:



c) *Phản ứng oxi hóa naphthalen*

- Phản ứng oxi hóa xảy ra với sự phá hủy tính thơm của một nhân, do đó, phản ứng xảy ra khó khăn:



Phản ứng sau có ý nghĩa công nghiệp điều chế anhidrit phtalic.

Gần đây, người ta đã phát hiện rằng, trong cơ thể động vật đã chuyển hóa naphthalen thành *trans*-1, 2-dihidro-1, 2-dihydroxynaphthalen đi qua hợp chất 1, 2-epoxynaphthalen:



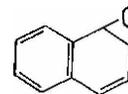
trans - 1, 2- dihidro - 1, 2 - dihidroxylnaphthalen

Phản ứng này xảy ra trong sinh vật dưới tác dụng của men oxi hóa sinh học, trong đó, chuột đã tổng hợp được loại glycol hoạt động quang học quay trái còn thỏ lại tổng hợp được hợp chất quay phải.

Hiện nay có quan niệm cho rằng, naphthalen đi vào cơ thể sinh vật có thể chuyển hóa thành epoxit mà có thể là tác nhân gây bệnh ung thư.

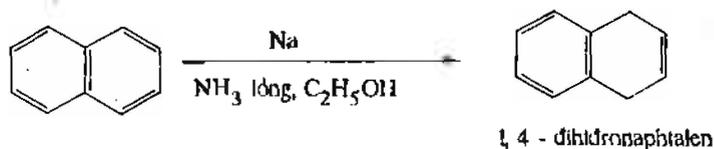
d) *Phản ứng khử của naphthalen*

Naphthalen có thể bị khử bằng Na trong rượu hay Na trong NH₃ lỏng và rượu (phản



1, 2 - epoxynaphthalen

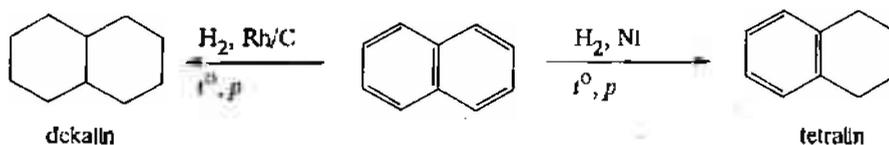
ứng Birch) tạo thành 1,4-dihidronaphtalen



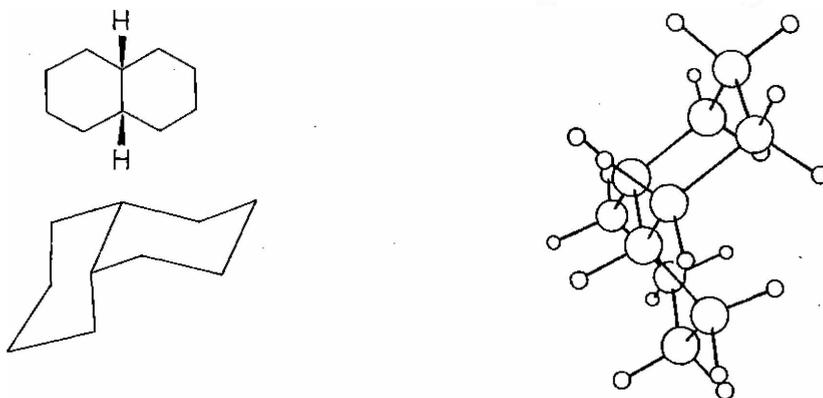
Nếu dùng ancol có điểm sôi cao như ancol isopentyllic (132°C) để thực hiện phản ứng khử ở nhiệt độ sôi cao đó, có thể cho 1, 2, 3, 4-tetrahidronaphtalen (tetralin).

Hợp chất 1, 4-dihidronaphtalen có nối đôi cách nên khó khử tiếp ở điều kiện đó.

Nếu dùng điều kiện xúc tác mạnh thì có thể khử đến dekalin:

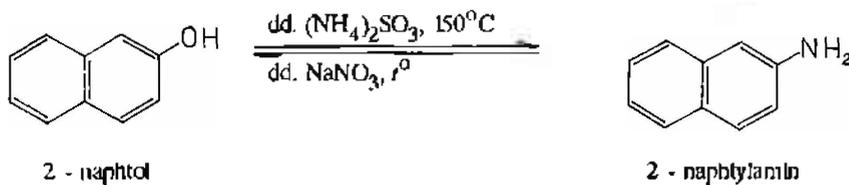


Dekalin hình thành ưu tiên ở dạng *cis*:

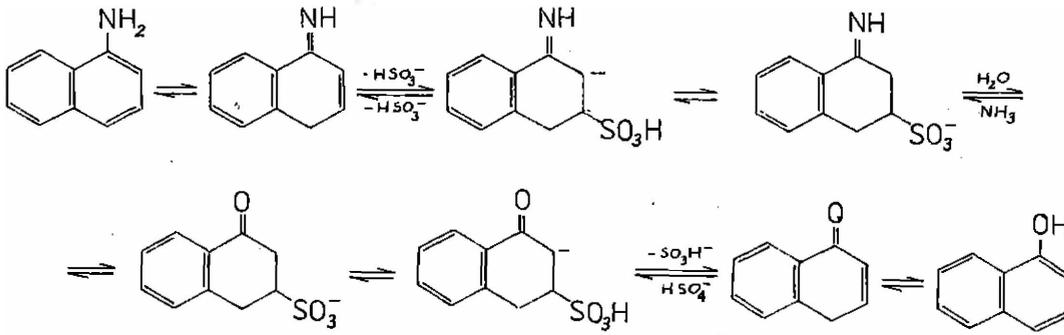


Hình 7.17. Cấu trúc *cis*-decalin

Dẫn xuất quan trọng nhất của naphthalen là naphтол và naphtylamin và thường có sự chuyển hóa cho nhau:



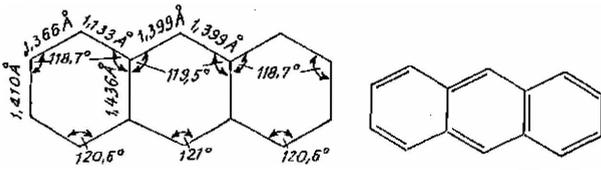
Trong phản ứng này, chất trung gian quan trọng là imin hay xeto luôn có một lượng nhỏ trong naphthyl amin và naphthol:



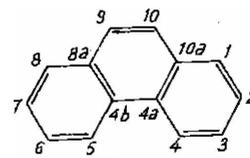
7.6.2.2. Antraxen và phenantren

1. Cấu trúc

Antraxen và phenantren là đồng phân của hợp chất có ba vòng ngưng tụ:



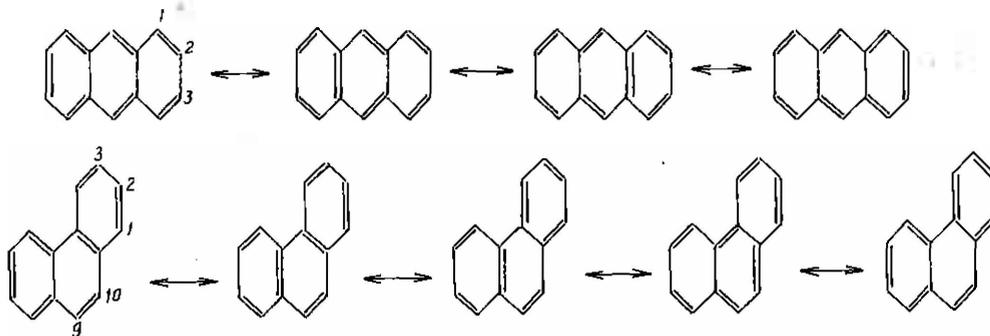
antraxen $\Delta H_f^\circ = 55,2 \text{ kcal/mol}^{-1}$



phenantren $\Delta H_f^\circ = 49,5 \text{ kcal/mol}^{-1}$

Antraxen kém bền hơn phenantren là 6 kcal/mol, nghĩa là cấu trúc thẳng kém bền hơn hệ có cấu trúc góc về mặt nhiệt động học

Năng lượng cộng hưởng của antraxen là 84 kcal/mol, còn phenantren là 92 kcal/mol. Điều này có thể thấy, antraxen chỉ có bốn cấu trúc cộng hưởng còn phenantren có 5 cấu trúc:



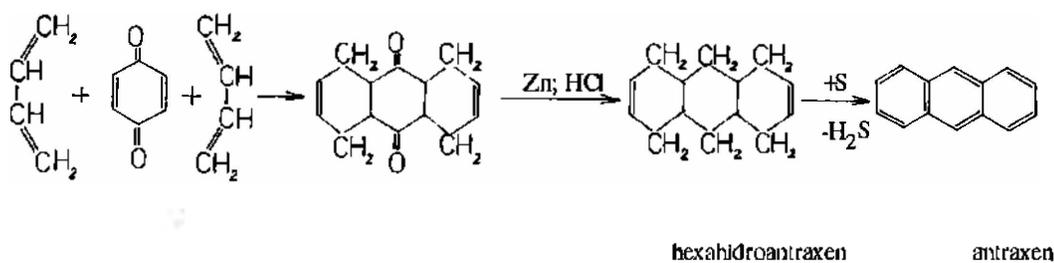
Năng lượng cộng hưởng này lớn hơn năng lượng cộng hưởng của hai vòng benzen không nhiều, chứng tỏ vòng thứ ba chỉ có tính ổn định cộng hưởng tương đối nhỏ. Điều đó thể hiện hoạt tính của loại hidrocarbon này (bảng 7.5)

Bảng 7.5. Năng lượng cộng hưởng của hidrocarbon thơm

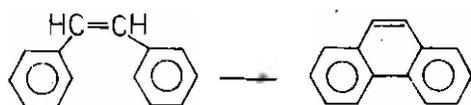
Hợp chất	Năng lượng cộng hưởng, kcal/mol
Benzen	36
Naphtalen	61
Antraxen	84
Phenantren	92

2. Phương pháp tổng hợp antraxen và phenantren

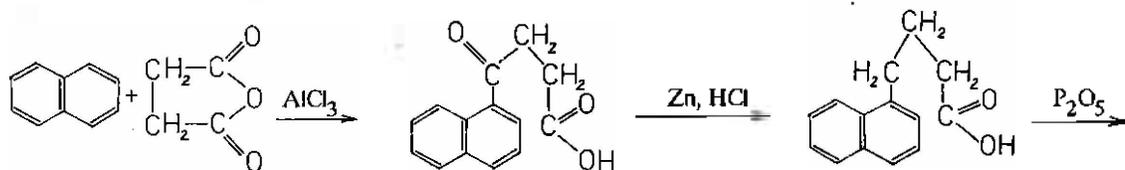
Antraxen có thể tổng hợp được từ 1,3-butadien và quinon theo phương pháp tổng hợp dien:

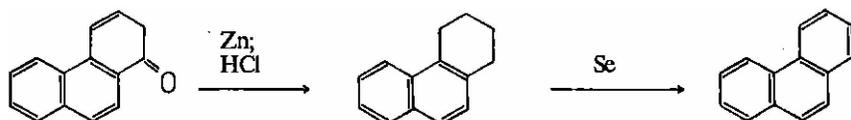


Còn phenantren tổng hợp bằng cách cho styloben đi qua ống nung nóng:



hay đi từ naphtalen ngưng tụ với anhidrit suxinic:

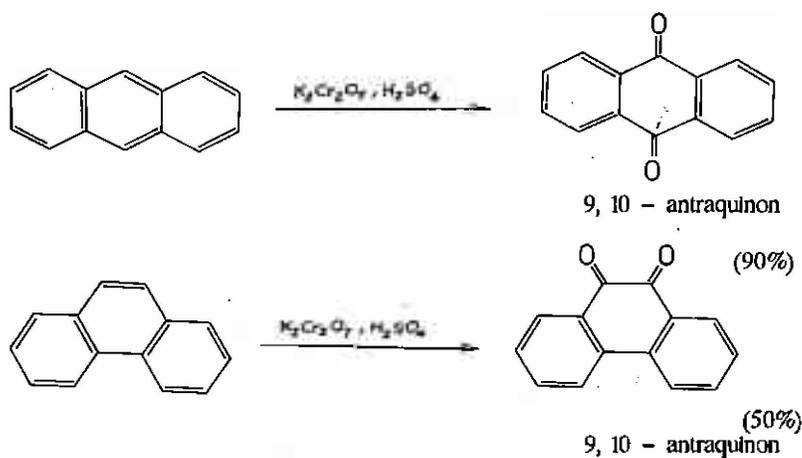




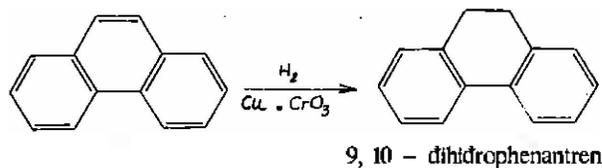
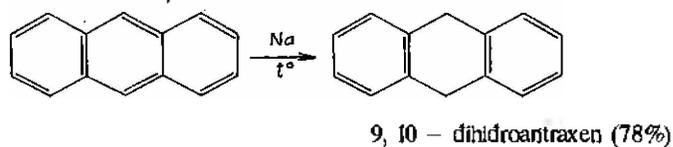
3. Tính chất hóa học của antraxen và phenantren

Khuynh hướng của hợp chất này đi tới sản phẩm cộng cũng là dễ hiểu vì phản ứng này cần chi phí một năng lượng cộng hưởng nhỏ là 12 kcal/mol đối với antraxen và 20 kcal/mol cho phenantren.

Antraxen và phenantren dễ bị oxi hóa cho quinon:



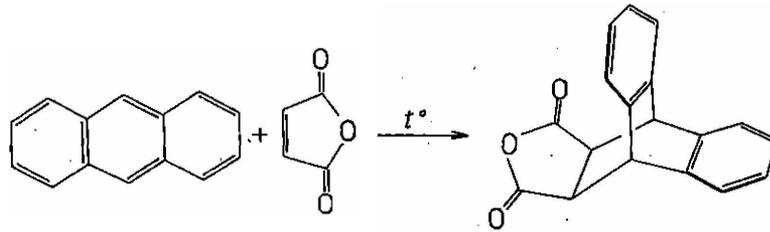
và cũng dễ bị khử cho hợp chất dihidro:



Sản phẩm dihydrophenantren có hai vòng benzen còn liên hợp (trong khi đó dihydroantraxen thì không có) cho nên chính sự liên hợp này làm ổn định sản phẩm từ 0 đến 9 kcal/mol, do đó, thực tế phenantren chỉ phí một năng lượng cộng hưởng nhỏ hơn 20 kcal/mol.

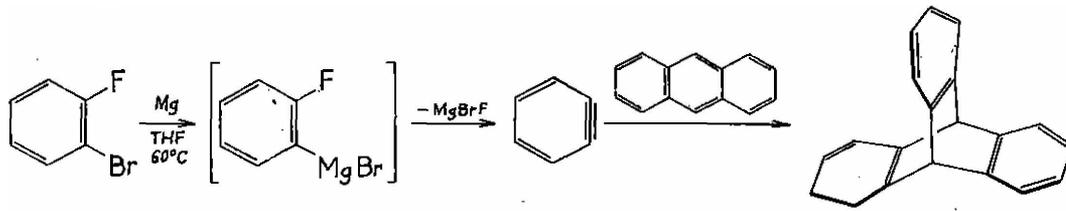
Sự khác nhau giữa antraxen và phenantren là antraxen có phản ứng Diels - Alder với tư cách là dien. Chẳng hạn phản ứng giữa antraxen và anhidrit maleic là cân bằng

về phía sản phẩm cộng.



(99%)

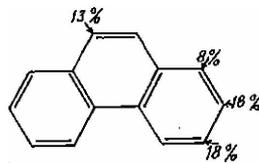
Anthracen cũng có khả năng cộng hợp với tiểu phân benzyn cho triptixen như phản ứng sau:



triptixen (25%)

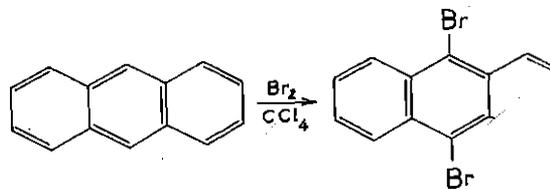
Anthracen và phenantren cũng có phản ứng thế S_E , nhưng ít dùng vì phản ứng cho một hỗn hợp sản phẩm và sản phẩm nhiều lần thế, trừ một vài trường hợp ngoại lệ

Chẳng hạn, nitro hóa phenantren cho một hỗn hợp sản phẩm ở các vị trí khác nhau:

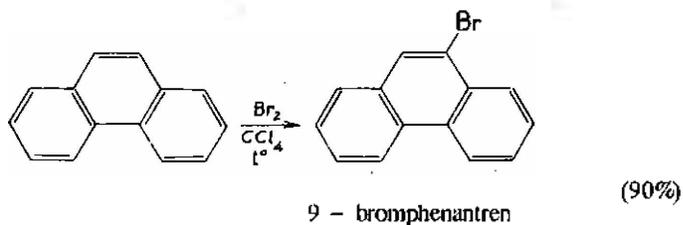


Thường điều chế các dẫn xuất của chúng bằng phản ứng vòng hóa hay chế từ anthraquinon hay hidrophenantren.

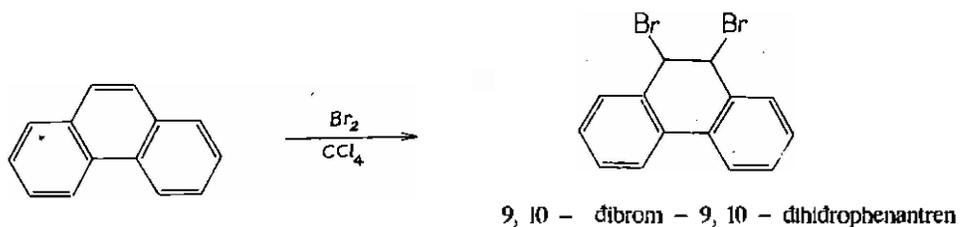
Phản ứng thế S_E dễ xảy ra ở vị trí 9 và thường cho dẫn xuất hai lờ.



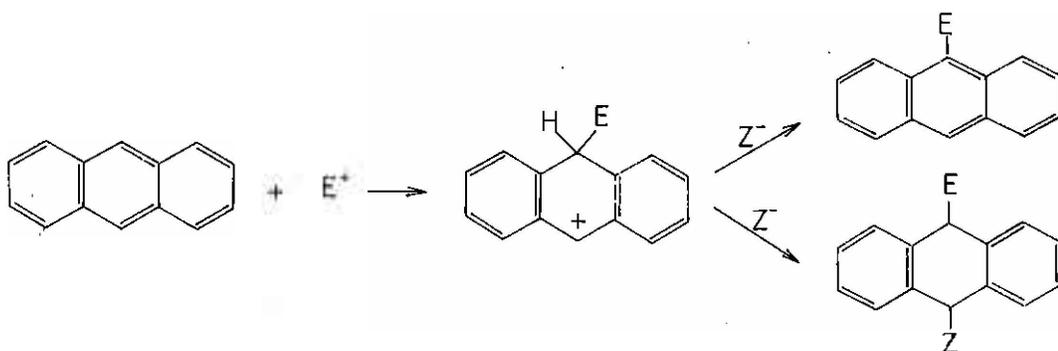
9, 10 - dibromanthracen

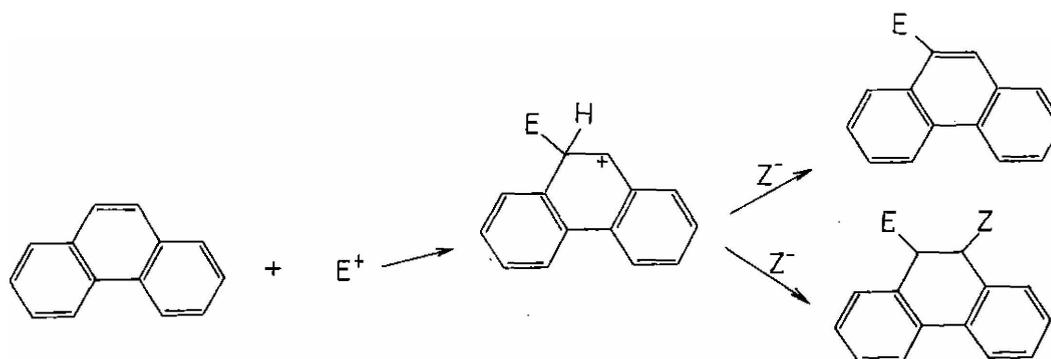


Hoạt tính ở vị trí 9 và 10 có thể hiểu được nếu thấy rằng phản ứng thường dẫn đến thế hay cộng:



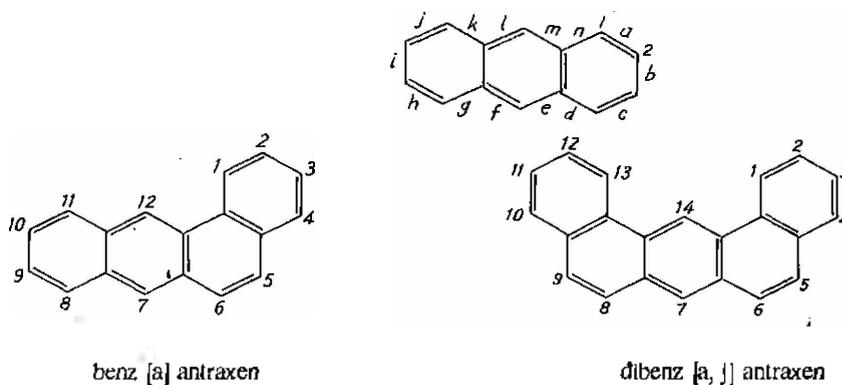
Phản ứng xảy ra qua sự tạo thành cation bền nhất, rồi bazơ tách lấy H để cho sản phẩm thế, hoặc bazơ cộng vào cation để cho sản phẩm cộng:





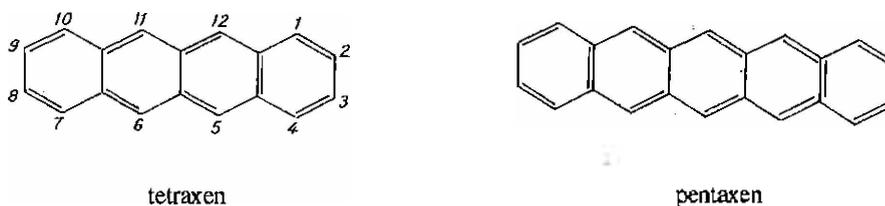
7.6.2.3. Hợp chất đa vòng ngưng tụ cao

Các hợp chất cao hơn có thể xem là dẫn xuất ghép benzo của các hệ đơn giản, trong đó vị trí ghép được ghi bằng chữ la tinh giữa hai vị trí ở chu vi vòng. Chẳng hạn, từ antraxen:



Các hợp chất này được chia ra làm hai loại:

- Các hợp chất đa vòng ngưng tụ mạch thẳng, gọi là loại axen, mà hiện nay đã tìm thấy được dẫn xuất đến 11 vòng:



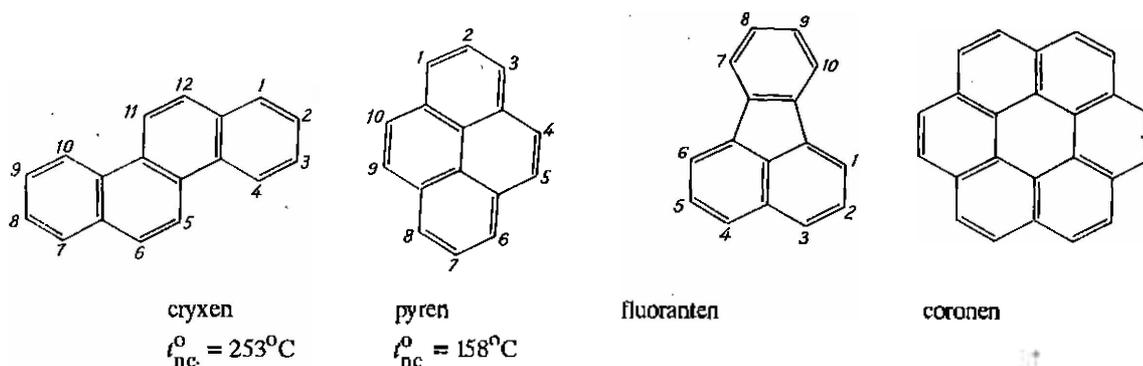
Khi tăng số vòng benzen, các axen có tính bền giảm, tính thơm giảm, tính chưa no

tăng, có sự chuyển dịch batocrom các cực đại hấp thụ và gần đi tới hợp chất polyen. Điều này có thể thấy từ cấu trúc đối xứng có hai electron trong hệ electron ở hai đầu có khả năng chuyển động trong cả hệ vòng:



Các axen có khả năng phản ứng cao, dễ chiếm lấy electron từ kim loại kiềm, dễ bị oxi hóa bởi oxi không khí, dễ tác dụng với các dienophin. Chẳng hạn tetraxen là hợp chất có màu vàng, dễ oxi hóa và khử ở vị trí 6 và 11.

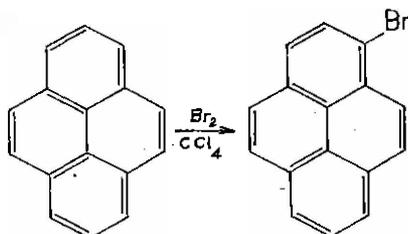
Các hợp chất đa vòng ngưng tụ góc thuộc loại phenantren:



Các hợp chất này có tính bền và tính thơm cao hơn loại axen do cấu trúc hoàn toàn thơm với sự chuyển dịch gần các electron trong hệ:

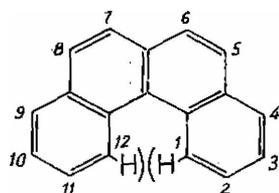


Cryxen dễ oxi hóa ở vị trí 5, 6, cũng như pyren dễ thế electrophin như halogen hóa, nitro hóa, axyl hóa ưu tiên ở vị trí 1:



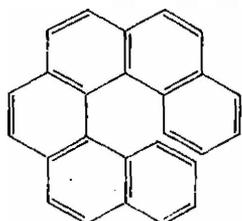
1- brompyren (80%)

Một số hợp chất đa vòng, như benzo [c] phenantren có cấu trúc không phẳng do tương tác đẩy của các H ở vị trí 1 và 12:

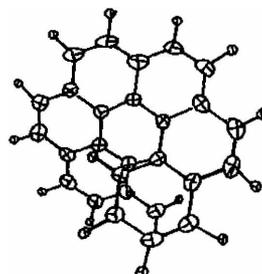


benzo [c] phenantren

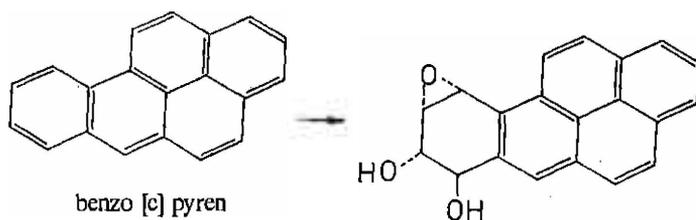
Do đó, những hợp chất như hexahelixen tồn tại ở dạng đồng phân quang học do cấu trúc chiral của cấu trúc xoắn (spiral):



hexahelixen

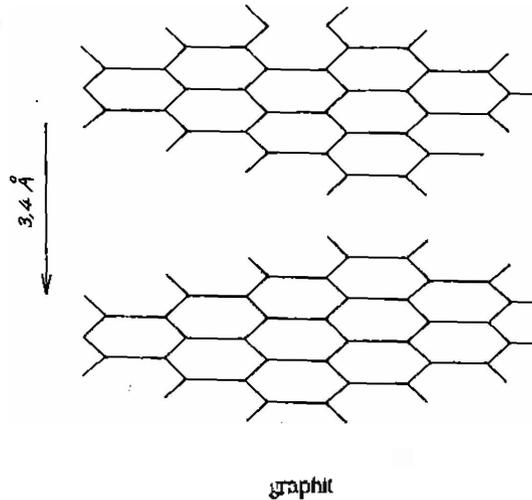


Một số hợp chất có tính chất gây ung thư, như dibenz [a,h] antraxen, benz [a] pyren, dibenzo [a,i] pyren, benzo [b] fluoranten. Khi đi vào cơ thể, các hợp chất này bị oxi hóa tạo thành diol epoxit:



Các diol epoxit là chất gây ung thư vì tế bào DNA ankyli hóa gây ra sự đột biến và làm mất khả năng của tế bào DNA không chế sự tái tạo lại cấu trúc.

Hệ đa vòng ngưng tụ cao hơn có tính chất giống graphit, là chất đồng hình của cacbon có cấu trúc phẳng của các vòng benzen tạo nên những lớp cách nhau khoảng 3,4 Å:

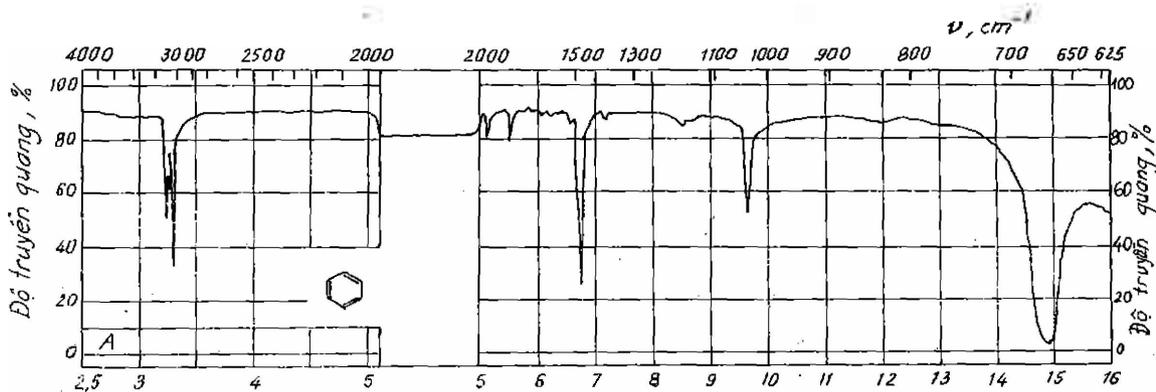


7.7. PHẢN ỨNG ĐẶC TRƯNG CỦA AREN

Aren không cho phản ứng đặc trưng của tính chưa no, đôi khi dùng phản ứng nitro hóa bằng hỗn hợp nitro hóa.

Các aren thường đặc trưng bằng chỉ số khúc xạ cao: 1,40-1,52.

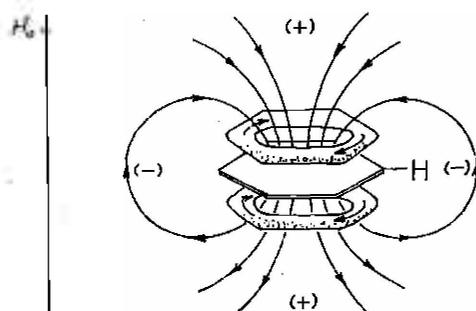
Phổ IR của aren có pic hấp thụ đặc trưng chỉ cho hệ thơm. Pic trong vùng 1600–1500 cm^{-1} đặc trưng cho dao động liên kết C–C của vòng. Pic 3030 cm^{-1} đặc trưng cho dao động liên kết C–H. Các pic vùng 1650–2000, 1225–950, thấp hơn 900 cm^{-1} , đặc trưng cho vị trí nhóm thế trong nhân thơm (hình 7.18).



Hình 7.18. Phổ IR của benzen.

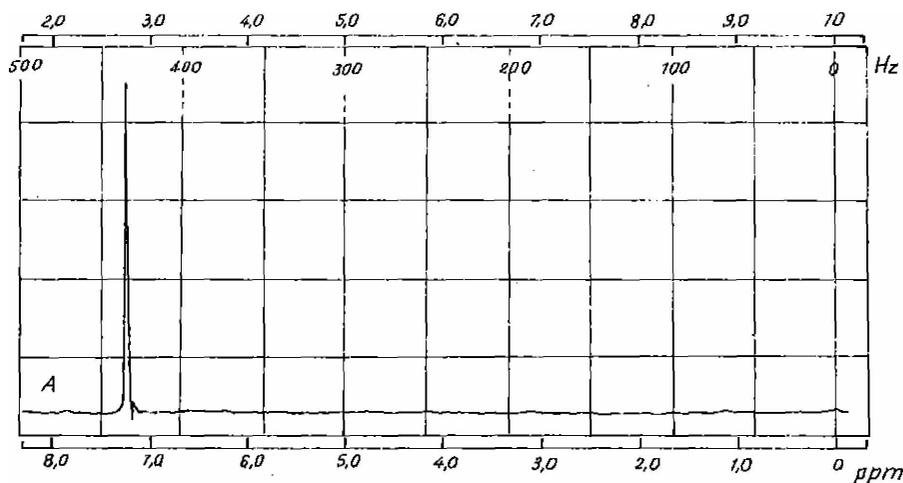
Trong phổ UV, pic ở 200nm có cường độ cao tương ứng với sự chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$

Benzen khi đặt trong trường từ sẽ xuất hiện một dòng từ vòng. Dòng từ vòng đặc trưng cho hợp chất thơm (hình 7.19).



Hình 7.19. Dòng từ vòng của benzen trong trường từ.

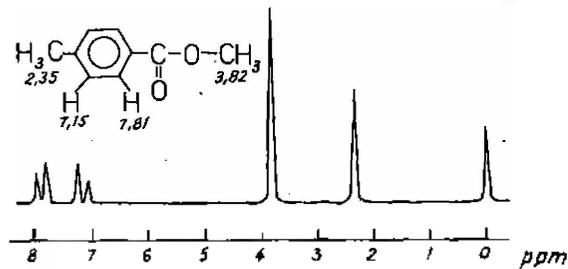
Benzen trong phổ NMR chỉ cho một tín hiệu hẹp ở 7,47 ppm. Sáu nguyên tử hidro ở trên cùng một vòng đồng nhất nên phải có cùng một độ chuyển dịch hóa học và không phân tích ra khỏi nhau được. Tín hiệu này nằm ở vùng yếu hơn tín hiệu của proton đính với cacbon liên kết ở anken (hình 7.20).



Hình 7.20. Phổ NMR của benzen.

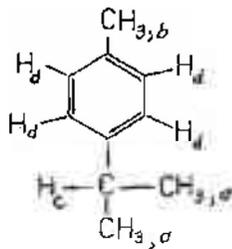
Proton thơm có tín hiệu ở 6,5–8,0 ppm.

Nhân thơm ảnh hưởng đến nhóm ankyt chuyển tín hiệu vào vùng yếu hơn khoảng 1 ppm (hình 7.21). Trong phổ này, độ chuyển dịch của proton ở cạnh nhóm CH_3 và COOCH_3 là doublet (pic kép) 7,15 và 7,87 ppm với tương tác spin-spin của proton *ortho* là 5,3 Hz.



Hình 7.21. Phổ NMR của este methyl của axit toluic.

Chẳng hạn, sự thay đổi tín hiệu trong *p*-xymol:



Tín hiệu	δ	Độ kép
a	1,22	dublet
b	2,30	singlet
c	2,87	heptet
d	7,08	singlet

7.8. KHÁI QUÁT VỀ TÍNH THƠM

Từ cấu trúc của benzen ở trên, cho thấy benzen có tính thơm hay là hợp chất thơm với những lý do sau:

Về mặt cấu trúc: benzen là vòng 6 cạnh đều phẳng, số electron bằng 6 phù hợp với quy tắc Hückel $4n+2$, tạo được hệ liên hợp electron π trong toàn vòng, nghĩa là có sự giải tỏa hệ electron π cho vòng.

Về mặt tính chất hóa học: benzen là hợp chất dễ thế, khó cộng và khó oxi hóa. Yếu tố quan trọng là sự liên hợp electron π của vòng đã làm giảm nội năng phân tử, do đó, khi mở vòng sẽ làm tăng năng lượng của hệ. Những hợp chất thơm sẽ làm tăng năng lượng khi mở vòng.

Những hệ vòng có $4n$ electron có nội năng lớn hơn phân tử dạng hở, nên khi mở vòng sẽ làm giảm năng lượng của hệ. Những hợp chất này gọi là những hợp chất phân thơm.

Những hệ vòng có số electron không phải $4n$ hay $4n + 2$ mà khi mở vòng không làm thay đổi năng lượng của hệ gọi là những hợp chất không thơm.

Hợp chất thơm không chỉ là những phân tử trung hòa mà có thể là các ion vòng hay là những hợp chất dị vòng có cấu trúc của một hệ liên hợp do xen phủ của các obitan p hay π trong vòng để có được sự giải tỏa electron chung cho toàn vòng.

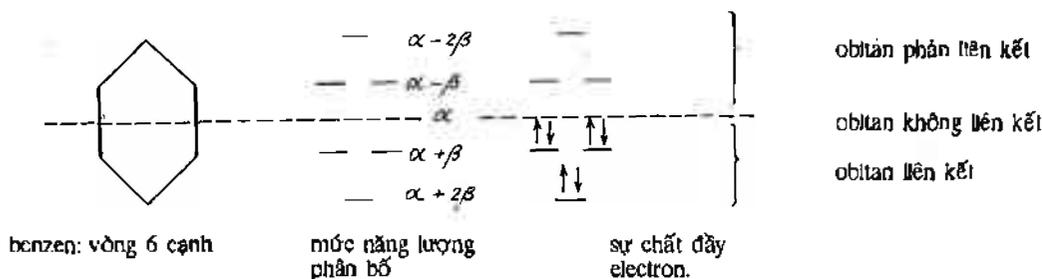
Phương pháp vật lý xác định hợp chất thơm là phương pháp NMR, xác định độ chuyển dịch hóa học của proton thơm nằm ở vùng trường yếu. Khi đặt phân tử benzen vào trong trường từ sẽ hình thành một dòng từ vòng dọc theo vòng. Do đó, proton của

phân tử benzen bị phân chấn và tham gia cộng hưởng ở giá trị trường từ thấp hơn, nghĩa là ở vùng trường yếu hơn.

Proton của benzen có $\delta = 7,37$ ppm.

Tính thơm có thể xác định theo phương pháp orbital phân tử, bằng cách xây dựng sơ đồ orbital phân tử của những vòng đều và phẳng theo quy tắc gọi là chu trình Frost.

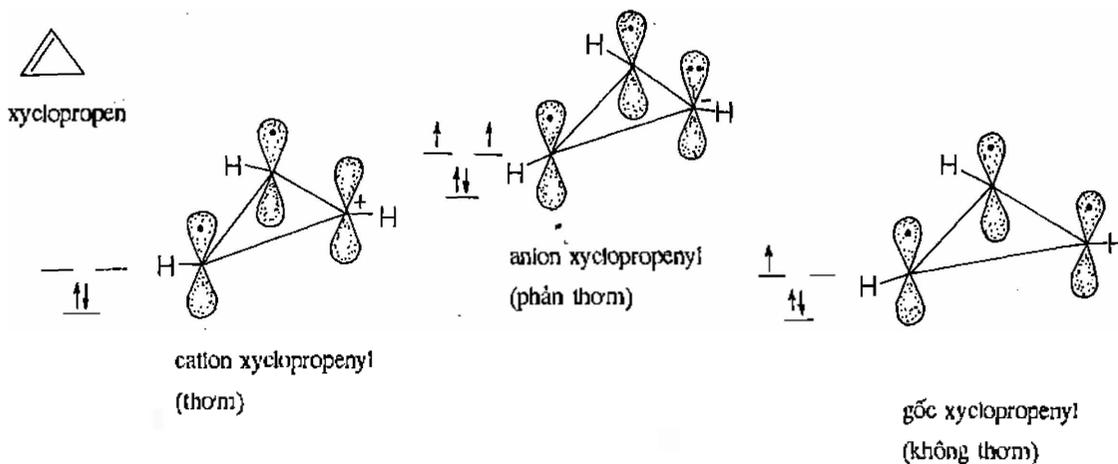
Chẳng hạn, benzen là vòng 6 cạnh đều. Ban đầu, đặt một đỉnh của vòng 6 cạnh xuống phía dưới của vòng tròn với đường kính 2β . Các đỉnh còn lại là những điểm tiếp xúc với đường tròn biểu diễn mức năng lượng của các orbital phân tử. Nếu hai đỉnh của vòng đa giác này có cùng một mức, có nghĩa là hai orbital phân tử đó có cùng mức năng lượng. Các electron được chất đầy trên các orbital từ thấp đến cao. Nếu các orbital liên kết đều được chất đầy electron thì hợp chất đó là thơm, nếu còn có electron độc thân trên các orbital, nhất là trên các orbital phân liên kết thì hợp chất đó không thơm.

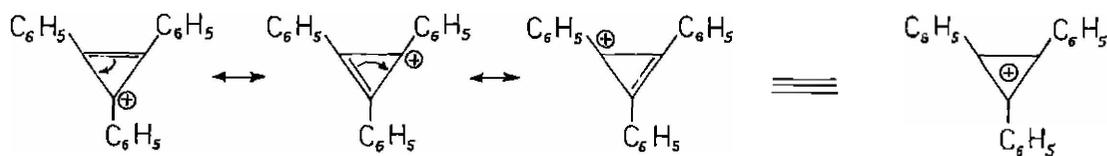


Sơ đồ của benzen ở trên, benzen có 3 orbital liên kết nằm dưới đường năng lượng không liên kết đi qua tâm của hình sáu cạnh, 3 orbital phân liên kết nằm trên đường năng lượng không liên kết. Benzen có 6 electron chất đầy trên 3 orbital liên kết, các orbital phân liên kết trống. Do đó, benzen là hợp chất thơm.

Trên cơ sở đó, ta xét các hợp chất vòng khác.

Xyclopropen, tuy có hai electron π tương ứng với $4n + 2$ với $n = 0$ nhưng liên kết đôi định chỗ không tạo được vòng liên hợp nên không phải là hợp chất thơm, song nếu loại một hydro tạo cation có orbital trống có khả năng liên hợp với orbital π nên là hợp chất thơm:

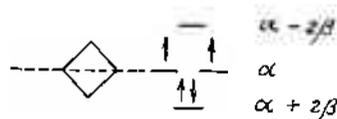




cation triphenylcyclopropenyl

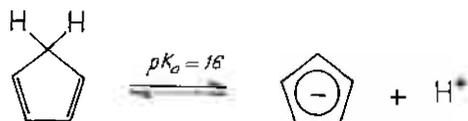
Cation xyclopropenyl là thơm do có sự giải tỏa hoàn toàn electron π với $4n + 2$ electron, do tương tác của orbital p trống với 2 orbital π , anion với 4 electron thuộc hệ $4n$ electron nên phân thơm, gốc có 3 electron không thuộc hệ $4n$ và $4n+2$ nên không thơm. Trên giản đồ trên, anion và gốc đều có electron độc thân trên orbital phân liên kết.

Xyclobutadien, với 4 electron thuộc hệ $4n$ là phân thơm với sơ đồ orbital:

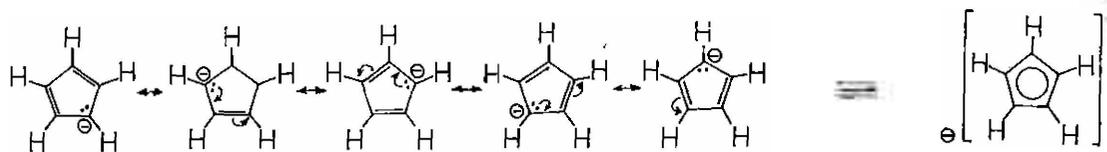


xyclobutadien có hai electron ở trên mức năng lượng không liên kết nên là loại dien có khả năng phản ứng rất cao.

Xyclopentadien có 4 electron không phải là hợp chất thơm, song anion xyclopentadienyl có 6 electron chất đầy các orbital liên kết, tạo được hệ:

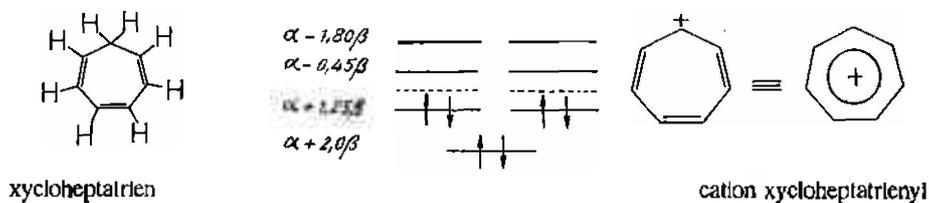


liên hợp vòng kín nên có tính thơm:

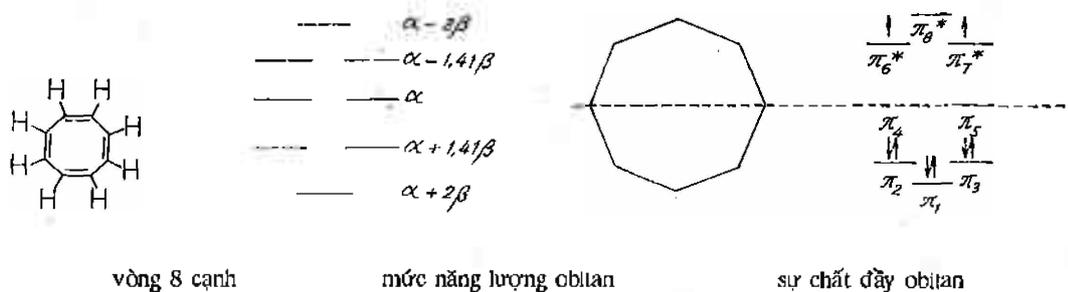


Song so với benzen, anion $C_5H_5^-$ là thơm, nhưng lại làm mất màu nước brom hay phản ứng với dung dịch axit, còn benzen thì trơ, vì tính chất này gây ra bởi tính chất anion của tiểu phân.

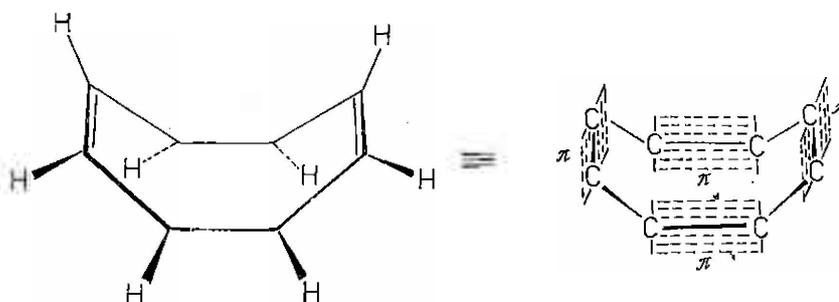
Xycloheptatrien có 6 electron π nhưng không liên hợp nên không có tính chất thơm, anion xycloheptatrienyl có 8 electron không có sự giải tỏa là phân thơm, song cation xycloheptatrienyl, gọi là cation tropyli, là hợp chất thơm do có tương tác của obitan trống với obitan π tạo được vòng liên hợp giải tỏa cho 6 electron π theo quy tắc Hückel:



Xyclooctatetraen có 8 electron thuộc hệ $4n$ electron là phân thơm:

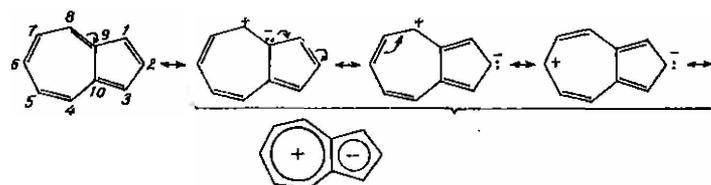


Nếu phân tử là phẳng thì có tính chất như gốc kép vì có hai electron độc thân trên hai obitan không liên kết, nhưng phân tử không có tính chất của gốc kép vì thực tế phân tử có cấu trúc không phẳng, như ở dạng thuyền, tuy có sự phân bố luân phiên nối đôi trong vòng nhưng không tạo được hệ liên hợp, xyclooctatetraen là hợp chất phân thơm:



Đối với các hợp chất đa vòng thơm, tính thơm cũng được xác định bằng năng lượng cộng

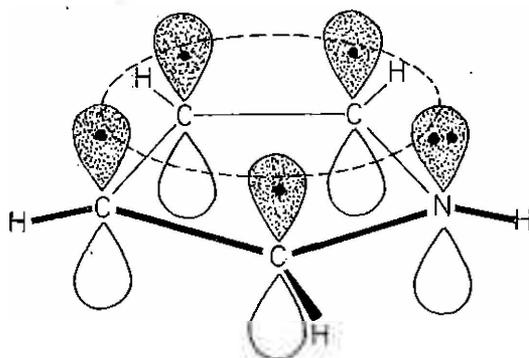
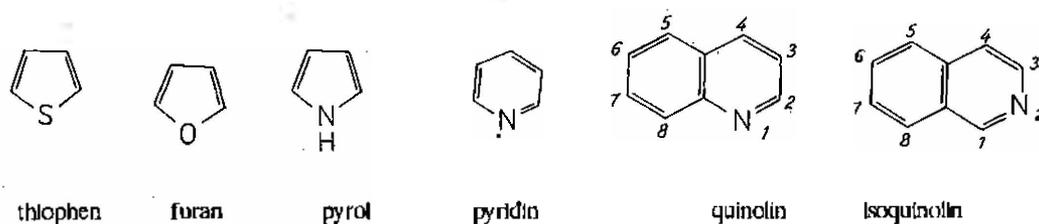
hường so với benzen, chẳng hạn naphtalen là 61, antraxen là 84, phenantren là 92, còn sự xác định số electron rất khó khăn đối với những vòng lớn. Thường có thể xác định cấu trúc thơm theo các thành phần, nếu các thành phần đều thơm thì hợp chất đó thơm. Chẳng hạn: phân tử azulen có 10 electron tuân theo quy tắc $4n + 2$, nhưng nhiệt đốt cháy lại thấp hơn so với sơ đồ tính đến 40 kcal/mol vì phân tử azulen có tính thơm do có cấu trúc của hai thành phần đều thơm, ion tropyli và anion xyclopentadienyl (hình 7.22).



Hình 7.22. Cấu trúc của azulen.

Coronen là hợp chất đa vòng lớn có 24 electron là hợp chất $4n$ (với $n = 6$) không phải là hợp chất thơm theo Hückel, song thực tế là hợp chất thơm vì có thể xem phân tử như là hai hệ vòng ngưng tụ: vòng ngoài có 18 electron là vòng thơm theo Hückel và vòng trong 6 electron cũng là vòng thơm theo Hückel, do đó, coronen là hợp chất thơm.

Các hợp chất dị vòng thơm cũng áp dụng được quy tắc Hückel, như furan, pyrrol, thiophen, pyridin, đều là những vòng phẳng, có số electron $4n + 2$ bao gồm các electron π và electron n của dị tố. Các electron n của dị tố ở trên orbital p nằm song song với orbital π của carbon nên xen phủ lẫn nhau tạo được hệ liên hợp giải tỏa electron cho toàn vòng:



Hình 7.23. Cấu trúc orbital của pyrrol.

Các dị vòng ngưng tụ cũng quan sát được tính thơm theo quy tắc Hückel như quinolin, isoquinolin, purin,...