

PGS. TS. NGUYỄN HỮU ĐÌNH (Chủ biên)
PGS. TS. ĐỖ ĐÌNH RẰNG

Hoá học Hữu cơ



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

PGS.TS NGUYỄN HỮU ĐÌNH (Chủ biên) – PGS.TS ĐỖ ĐÌNH RẰNG

HOÁ HỌC HỮU CƠ

1

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

Lời nói đầu

Để nâng cao chất lượng học tập, giảng dạy và nghiên cứu Hoá học Hữu cơ nhất thiết phải có những bộ giáo trình Hoá học Hữu cơ với nội dung vừa cơ bản vừa hiện đại về mặt lí thuyết và phương pháp thực nghiệm vừa phong phú và cập nhật về mặt thực tế, đồng thời phải chặt chẽ, logic về mặt bố cục, chuẩn xác về mặt khoa học lại sáng sủa và dễ hiểu.

Nhằm đáp ứng nhu cầu trên, Bộ môn Hoá học Hữu cơ Trường Đại học Sư phạm Hà Nội có kế hoạch xuất bản bộ Giáo trình Hoá học Hữu cơ gồm 3 cuốn :

Hoá học Hữu cơ 1 gồm 7 chương. Các chương I, II, III, IV và V do PGS.TS Nguyễn Hữu Đình biên soạn. Các chương VI và VII do PGS.TS Đỗ Đình Răng biên soạn.

Các chương I và II đề cập những vấn đề về cấu trúc phân tử hữu cơ, bản chất, đặc điểm và sự biến đổi liên kết trong hợp chất hữu cơ ở trạng thái tĩnh cũng như khi tham gia phản ứng hoá học. Hai chương này nhằm cung cấp cơ sở lí thuyết và dữ liệu về cấu trúc, về nhiệt động học để việc nghiên cứu các loại hợp chất hữu cơ ở các chương sau được thuận lợi và sâu sắc.

Chương III giới thiệu 4 phương pháp phổ thông dùng trong Hoá học Hữu cơ là phổ tử ngoại - khả kiến, phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân và phổ khối lượng, đây là những công cụ không thể thiếu đối với Hoá học Hữu cơ. Ở các chương này, phần cơ sở lí thuyết được trình bày ngắn gọn, các dữ liệu được sắp xếp ở dạng bảng tiện lợi cho việc sử dụng, đặc biệt có đưa nhiều thí dụ minh họa nhằm giúp người đọc không những nắm được lí thuyết mà còn biết cách vận dụng chúng.

Các chương IV, V và VI trình bày cấu trúc, đồng phân, danh pháp, tính chất, phương pháp điều chế và ứng dụng của ankan, xicloankan,

anken, ankin, dien, sơ lược về tecpen và aren. Chương VII giới thiệu các nguồn hidrocarbon trong thiên nhiên (dầu mỏ, khí thiên nhiên và than mỏ) cùng các phương pháp chế hoá chúng thành thương phẩm. Ở các chương này, những vấn đề lí thuyết tiên tiến, những phương pháp tổng hợp mới lạ trong phòng thí nghiệm và nhất là trong công nghiệp đã được chú trọng đưa vào thay thế cho những gì đã lạc hậu.

Hoá học Hữu cơ 2 và Hoá học Hữu cơ 3 gồm từ chương VIII đến chương XVII, lần lượt trình bày các dẫn xuất chủ yếu của hidrocarbon : Dẫn xuất halogen ; Hợp chất cơ nguyên tố ; Ancol, phenol, ete ; Hợp chất cacbonyl ; Axit cacboxylic và dẫn xuất ; Amin và các hợp chất chứa nitơ khác ; Hợp chất dị vòng ; Cacbohidrat ; Aminoaxit - protein và Hợp chất cao phân tử.

Biên soạn theo chương trình học phần I môn Hoá học Hữu cơ do Bộ Giáo dục và Đào tạo ban hành năm 2001, cuốn Hoá học Hữu cơ 1 có thể được dùng làm giáo trình cho sinh viên các chuyên ngành Hoá sư phạm, Hoá tổng hợp, Hoá dược, Hoá sinh, Hoá dầu, Hoá thực phẩm, ... Ngoài ra sách còn là tài liệu tham khảo tốt đối với học viên cao học, nghiên cứu sinh ngành Hoá và kĩ sư ngành Hoá cũng như những người quan tâm tới Hoá học Hữu cơ.

Đặc biệt, cuốn Hoá học Hữu cơ 1 còn là một tài liệu tham khảo không thể thiếu đối với giáo viên Hoá học THPT khi giảng dạy môn Hoá học theo Chương trình và Sách giáo khoa do Bộ Giáo dục và Đào tạo mới ban hành.

Cuốn sách được biên soạn trên cơ sở kinh nghiệm nhiều năm giảng dạy môn Hoá học Hữu cơ ở bậc đại học của các tác giả đồng thời tham khảo các giáo trình Hoá học Hữu cơ trong nước và quốc tế. Tuy nhiên, cuốn sách không tránh khỏi còn có những thiếu sót.

Tác giả xin chân thành cảm ơn các đồng nghiệp đã đóng góp nhiều ý kiến quý báu cho bản thảo và mong muốn nhận được những ý kiến phê bình xây dựng cho cuốn sách được hoàn chỉnh hơn.

Hà Nội, tháng 5 năm 2003

PGS.TS Nguyễn Hữu Đình, PGS.TS Đỗ Đình Răng

Chương I

HOÁ HỌC HỮU CƠ VÀ HỢP CHẤT HỮU CƠ

§1. HOÁ HỌC HỮU CƠ

I - ĐỐI TƯỢNG VÀ VAI TRÒ CỦA HOÁ HỌC HỮU CƠ

Hóa học hữu cơ là ngành Hoá học chuyên nghiên cứu các hợp chất của cacbon. Vì sao lại có cả một ngành khoa học lớn chuyên nghiên cứu các hợp chất chỉ của cacbon ? Bởi vì cacbon là một nguyên tố đặc biệt, có một không hai : nguyên tử cacbon không chỉ liên kết được với các nguyên tử của các nguyên tố khác mà còn liên kết được với nhau bằng các liên kết tương đối bền tạo ra các dạng mạch hở, mạch vòng, từ đơn giản đến cực kì phức tạp và đa dạng. Chính vì thế số lượng các hợp chất của cacbon đã lên tới con số hàng chục triệu, gấp hơn mười lần số lượng các hợp chất không chứa cacbon của tất cả các nguyên tố khác, và tỉ số này sẽ ngày càng tăng thêm.

Trong tổng số các hợp chất chứa cacbon, chỉ có một số rất ít là hợp chất vô cơ. Đó là các oxit cacbon, muối cacbonat, xianua và cacbua kim loại,... còn tuyệt đại đa số là các hợp chất hữu cơ. Đó là các hidrocarbon (hợp chất hữu cơ đơn giản nhất chỉ cấu tạo bởi cacbon và hidro) và các hợp chất phức tạp hơn mà trong phân tử ngoài C, H còn có các nguyên tố khác như O, N, S, P, halogen,... Trong đó đa số có thể được coi là dẫn xuất của hidrocarbon.

Tầm quan trọng của các hợp chất hữu cơ không chỉ bởi số lượng áp đảo của chúng mà còn bởi vai trò cực kì to lớn của chúng trong đời sống Nhân loại. Các hợp chất hữu cơ tạo ra thức ăn, đồ mặc, thuốc chữa bệnh, và nhiều vật dụng thiết yếu khác. Các hợp chất hữu cơ có mặt ở tất cả các ngành kinh tế và các lĩnh vực khoa học, kĩ thuật. Chẳng hạn, trong Nông nghiệp, các hợp chất hữu cơ giúp bảo vệ và tăng năng suất cây trồng và vật nuôi ; trong Công nghệ thông tin, các màn hình tinh thể lỏng từ các hợp chất hữu cơ đang dần thay thế các màn hình truyền thống, computer sử dụng các phân tử AND đang

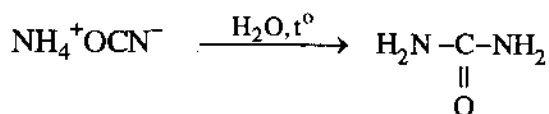
ở trong giai đoạn nghiên cứu,... Hơn thế nữa, hợp chất hữu cơ còn là những hợp chất trung tâm của sự sống trên hành tinh của chúng ta. Thực vậy, các hợp chất hữu cơ tạo ra cơ thể mọi sinh vật, tạo ra protein của máu, thịt, da,... tạo ra các enzym xúc tác cho các phản ứng xảy ra trong cơ thể, và cùng với oxi của quá trình hô hấp, các hợp chất hữu cơ cung cấp năng lượng cho mọi hoạt động của cơ thể sống. Cũng chính từ các hợp chất hữu cơ đã hình thành nên các phân tử axit deoxiribonucleic (ADN) là những phân tử khổng lồ chứa đựng thông tin di truyền của mọi sinh vật.

Nhiệm vụ cơ bản của Hoá học Hữu cơ là : Nghiên cứu tổng hợp các hợp chất hữu cơ và tách biệt các hợp chất hữu cơ từ các sản phẩm thiên nhiên ; Nghiên cứu, xác định cấu trúc các hợp chất hữu cơ ; Nghiên cứu tính chất và cơ chế phản ứng của các hợp chất hữu cơ. Tất cả nhằm đưa đến những ứng dụng thực tiễn để nâng cao chất lượng cuộc sống của con người. Những thành tựu của Hoá học Hữu cơ còn là cơ sở để nghiên cứu hoá học của sự sống và cả quá trình tư duy của con người.

II - SƠ LƯỢC LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN CỦA HOÁ HỌC HỮU CƠ

Trải qua nhiều thế kỉ khai thác, sử dụng và nghiên cứu các sản phẩm của thiên nhiên, đến thế kỉ XVIII, con người đã biết được khá nhiều nguyên tố hoá học và các hợp chất của chúng, trong số đó có những hợp chất do các cơ thể sống tạo ra (như đường kính từ mía, axit axetic từ giấm, etanol từ rượu nho, ure từ nước tiểu,...). Vào khoảng cuối thế kỉ XVIII, đầu thế kỉ XIX, khi bắt đầu hệ thống hoá các kiến thức về hoá học, các nhà khoa học (như J. Berzelius, 1779 – 1848,...) đã dùng thuật ngữ *hợp chất hữu cơ* để chỉ các chất được tạo ra từ các cơ thể sống, tức là từ sinh vật, để phân biệt với các hợp chất vô cơ được tạo ra từ các khoáng vật. Thời đó người ta cho rằng, các hợp chất hữu cơ chỉ được tạo thành dưới tác dụng của "*lực sống*" trong cơ thể sinh vật, vì thế mặc nhiên người ta không nghĩ đến việc tổng hợp chúng trong phòng thí nghiệm.

Năm 1828, F. Vole (F. Wohler) tổng hợp được ure bằng cách đun nóng amoni xianat, mà như ông nói : "không cần đến con mèo, con chó hay con lạc đà nào cả".



Sau đó vào năm 1845, H. Kolbe tổng hợp được axit axetic, vào khoảng năm 1856 – 1863, Berthelot tổng hợp được axetilen và metan... Tất cả đều không cần đến "lực sống". Những thành công đó đã làm thay đổi quan niệm về hợp chất hữu cơ và mở ra một thời kì nghiên cứu tổng hợp các hợp chất hữu cơ trong phòng thí nghiệm. Vì vậy, số lượng cùng với sự hiểu biết về các hợp chất hữu cơ tăng lên một cách đột biến. Đến thời

kì đó, người ta đã nhận thấy rằng tất cả các hợp chất hữu cơ đều chứa cacbon và cacbon thường chiếm hàm lượng lớn nhất, đồng thời các hợp chất hữu cơ cũng có những đặc điểm chung khác với các hợp chất vô cơ. Chính vì vậy, ngay trong cuốn sách xuất bản từ năm 1861, Kekule đã cho Hoá học hữu cơ một định nghĩa hiện đại “*Hoá học Hữu cơ là sự nghiên cứu các hợp chất của cacbon*”.

Những luận điểm về *cacbon hoá trị 4* và *mạch cacbon* đã được Kekule và S. Couper đưa ra từ năm 1858, nhưng chỉ đến năm 1861 *Thuyết cấu tạo hoá học* mới được A.M. Butlerop đề xuất. Năm 1860, L. Pastor phát hiện ra hiện tượng đồng phân quang học. Năm 1874, Loben (Le Bel) và Van Hốp (Van't Hoff) đề ra *Thuyết cấu tạo tứ diện của cacbon*.

Thuyết Cấu tạo hoá học và thuyết Cacbon tứ diện đã làm sáng tỏ hiện tượng đồng đẳng, đồng phân cấu tạo và đồng phân lập thể trong Hoá học Hữu cơ, hơn thế chúng còn đặt cơ sở cho một trong những lí thuyết cơ bản nhất của Hoá học : *Lí thuyết cấu trúc*.

Sau phát minh ra electron (J. Thomson, 1898), các thuyết electron về liên kết hoá học lần lượt ra đời : Thuyết về liên kết ion của Kosen (W. Kossel) vào năm 1916, thuyết về liên kết cộng hoá trị của Liuyt (G.N. Lewis) và I. Langmuir vào năm 1916 – 1919. Sự xuất hiện của Cơ học lượng tử vào năm 1926 (bởi E. Schödinger, W. Heisenberg và Paul Dirac) đã mở đầu cho thời kì phát triển lí thuyết obitan về cấu trúc nguyên tử và phân tử. Đi đầu trong lĩnh vực này là Helơ (Heitler), London và Huckel. Sự thâm nhập của Cơ học lượng tử vào Hoá học Hữu cơ ngày càng sâu rộng, từ phạm vi các liên kết hoá học ở nửa đầu thế kỉ XX đã chuyển sang phạm vi các tính chất quang phổ và cơ chế của các phản ứng hoá học vào nửa cuối thế kỉ XX.

Ở thế kỉ XX, Hoá học Hữu cơ đã đóng góp cho nhân loại những phát minh có ý nghĩa thực tiễn quan trọng. Chẳng hạn, những thành tựu nghiên cứu trong lĩnh vực polime đã sinh ra ngành công nghiệp Chất dẻo, Cao su nhân tạo và Tơ sợi hoá học ; Những nghiên cứu về phản ứng cracking và refoming đã đặt nền tảng cho Công nghiệp Hoá dầu –xương sống của các ngành công nghiệp nhiên liệu và hoá chất ; việc tổng hợp ra các loại thuốc đã làm nảy sinh ra ngành Công nghiệp Hoá dược...

Sau chưa đầy hai thế kỉ kể từ khi ra đời, Hoá học Hữu cơ đã phát triển một cách mạnh mẽ, có nhiều lĩnh vực được tách ra thành các ngành Hoá học mới, hay được chuyên biệt hoá như : *Hoá Sinh học*, nghiên cứu thành phần, cấu tạo và các quá trình chuyển hoá các chất (chủ yếu là chất hữu cơ) trong cơ thể sống ; *Hoá học các hợp chất cao phân tử*, nghiên cứu các polime tổng hợp và polime thiên nhiên ; *Hoá học các hợp chất thiên nhiên*, nghiên cứu các hợp chất hữu cơ có nguồn gốc thực vật và động vật ; *Hoá học các hợp chất cơ kim*, nghiên cứu các hợp chất hữu cơ chứa liên kết kim loại – cacbon, nhất là các hệ cơ kim có tính chất xúc tác ;... Các nhà nghiên cứu Hoá học hữu

099
18.1

cơ có thể chuyên môn hoá ở lĩnh vực này hay lĩnh vực khác, tuy vậy đều thực hiện những nghiên cứu đặc trưng của Hoá học Hữu cơ – tựu trung như sau :

Tổng hợp hữu cơ Tìm tòi các phương pháp để đi từ các phân tử đơn giản xây dựng nên các phân tử phức tạp hơn với những tính chất mong đợi. Đặc biệt là bán tổng hợp và tổng hợp toàn phần các hợp chất thiên nhiên có hoạt tính, kể cả peptit và protein. Việc tách biệt các hợp chất thiên nhiên, kể cả bằng phương pháp sắc kí, cũng là những công đoạn quen thuộc của tổng hợp hữu cơ.

Hoá lí hữu cơ Nghiên cứu những nguyên lí cơ bản về cấu trúc và phản ứng của các hợp chất hữu cơ. Đặc biệt là nghiên cứu *cơ chế phản ứng*, tức là những thay đổi chi tiết về cấu trúc và năng lượng của các chất phản ứng trong quá trình biến đổi thành sản phẩm. Chính những nghiên cứu đó đã góp phần làm cho Hoá học Hữu cơ ngày nay trở thành một ngành Hoá học có cơ sở lí thuyết vững chắc. Những thành tựu của Hoá học Hữu cơ lí thuyết không những làm phong phú cho lí thuyết hoá học nói chung mà còn soi sáng cho việc nghiên cứu hoá học sự sống, bởi vì chính những nguyên lí chi phối Hoá học Hữu cơ trong bình phản ứng cũng chi phối các phân tử trong các cơ thể sống.

Phân tích hữu cơ nhằm xác định cấu trúc phân tử chất hữu cơ. Trước đây, phân tích hữu cơ chủ yếu dựa vào các loại phản ứng hoá học khác nhau (phương pháp hoá học). Đó là phương pháp tiêu tốn nhiều hoá chất, thời gian và công sức. Ngày nay, nhờ những thay đổi có tính chất cách mạng trong lĩnh vực các phương pháp phổ do tin học mang lại từ hai thập kỉ cuối của thế kỉ 20, các phương pháp vật lí như phổ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis), phổ hồng ngoại (IR), phổ Raman, phổ huỳnh quang, phương pháp nhiễu xạ tia X,... đặc biệt là phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) và phổ khối lượng (MS) không những đã thay thế hầu như hoàn toàn các phương pháp hoá học mà còn tạo ra những thay đổi thật diệu kì. Chẳng hạn, morphin (dùng trong y, dược) tách được dưới dạng tinh khiết từ năm 1803 (công thức phân tử $C_{17}H_{19}NO_3$) nhưng cấu trúc thực sự đúng của nó thì mãi tới năm 1925 mới thiết lập xong. Thuốc chống khối u vinbrastin (công thức phân tử $C_{46}H_{58}N_4O_9$) tách được từ thực vật năm 1958 nhưng cấu trúc của nó tới năm 1965 mới được hoàn toàn xác định. Ngày nay, những hợp chất thiên nhiên kiểu phức tạp như vậy có thể được xác định cấu trúc trong vài tuần.

Sang thế kỉ 21, Hoá học Hữu cơ sẽ càng phát triển mạnh mẽ hơn : Các chiến lược mới trong tổng hợp hữu cơ sẽ được áp dụng ; Các vấn đề lí thuyết sẽ được hoàn thiện. Tin học và phương pháp vật lí hiện đại sẽ được ứng dụng vào mọi lĩnh vực, từ việc mô hình hoá các tính chất của phân tử, chọn điều kiện cho tổng hợp hữu cơ,... đến nghiên cứu cơ chế phản ứng, nghiên cứu và xác định cấu trúc phân tử hữu cơ... Hoá học Hữu cơ sẽ mang lại cho con người những lợi ích vật chất to lớn và những hiểu biết sâu sắc hơn về sự sống và về chính tư duy của mình.

§2. HỢP CHẤT HỮU CƠ

I - ĐẶC ĐIỂM VÀ PHÂN LOẠI HỢP CHẤT HỮU CƠ

1. Đặc điểm chung của các hợp chất hữu cơ

Mặc dù không có ranh giới thật rõ rệt giữa hợp chất vô cơ và hợp chất hữu cơ, các hợp chất hữu cơ có các đặc điểm chung sau :

Về cấu tạo

Hợp chất hữu cơ nhất thiết phải chứa cacbon, ngoài ra còn có H, O, N, halogen, S, P và các nguyên tố khác. Liên kết hoá học trong hợp chất hữu cơ thường là liên kết cộng hoá trị, rất ít khi có liên kết ion.

Nguyên tử cacbon không chỉ liên kết với nguyên tử của nguyên tố khác mà còn liên kết với nhau bằng các liên kết tương đối bền tạo ra các dạng mạch hở, mạch vòng rất đa dạng.

Về tính chất vật lí

Các hợp chất hữu cơ tương đối dễ nóng chảy và dễ bay hơi, thường không tan hoặc ít tan trong nước nhưng dễ tan trong các dung môi hữu cơ.

Về tính chất hoá học

Đa số các hợp chất hữu cơ cháy khi bị đốt. Các hợp chất hữu cơ thường kém bền với nhiệt nên dễ bị phân huỷ bởi nhiệt.

Phản ứng của các hợp chất hữu cơ thường diễn ra chậm, không hoàn toàn và không theo một hướng nhất định nên thường sinh ra nhiều sản phẩm phụ.

2. Phân loại hợp chất hữu cơ

Các hợp chất hữu cơ thường được phân loại theo mạch cacbon hoặc theo nhóm chức.

Theo mạch cacbon :

Các hợp chất hữu cơ được phân thành hợp chất mạch hở và hợp chất mạch vòng.

Hợp chất mạch hở, còn gọi là không vòng (acyclic) hoặc béo (aliphatic), lại được phân thành hợp chất no (bão hoà, saturated) nếu mạch cacbon chỉ chứa các liên kết đơn, và hợp chất không no (không bão hoà, unsaturated) nếu mạch cacbon có chứa liên kết bội cacbon – cacbon.

Hợp chất mạch vòng (cyclic compounds) gồm có hợp chất đồng vòng (isocyclic, mạch vòng chỉ gồm các nguyên tử cacbon) và hợp chất dị vòng (heterocyclic, ở mạch vòng ngoài nguyên tố cacbon ra còn có các dị tố như O, S, N,...). Hợp chất đồng vòng lại được phân thành hợp chất vòng thơm (aromatic) và hợp chất vòng béo (alicyclic). Hợp chất vòng béo có thể là no hoặc không no. Hợp chất dị vòng cũng được phân thành dị vòng thơm và dị vòng không thơm. Dị vòng không thơm cũng có thể là no hoặc không no. Cách phân loại theo mạch cacbon được tóm tắt như ở bảng I.1.

Bảng I.1. Phân loại hợp chất hữu cơ theo mạch cacbon

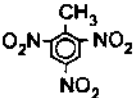
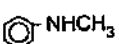
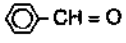
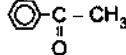
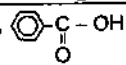
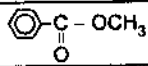
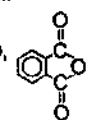
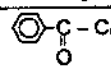
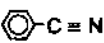
PHÂN LOẠI	THÍ DỤ
HỢP CHẤT HỮU CƠ	
Hợp chất không vòng	no : $\text{CH}_3\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{C}_3\text{H}_7\text{CONH}_2$
không no :	$\text{CH}_2=\text{CH}_2, \text{CH}\equiv\text{CH}, \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$
Hợp chất đồng vòng	thơm :
không thơm :	
Hợp chất dị vòng	thơm :
không thơm :	

Theo nhóm chức :

Nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử quyết định đặc tính hoá học của hợp chất hữu cơ được gọi là nhóm chức. Vì vậy các hợp chất hữu cơ còn có thể được phân loại theo nhóm chức, đại thể như ở bảng I.2.

Ngoài các loại hợp chất với các nhóm chức như ghi ở bảng I.2, còn có nhiều loại hợp chất chứa các nhóm chức khác nữa. Chẳng hạn, các hợp chất cơ kim (chứa liên kết cacbon – kim loại), hợp chất cơ photpho (chứa liên kết cacbon – photpho), hợp chất azo (chứa nhóm $-\text{N}=\text{N}-$), dẫn xuất của axit cacbonic, polime,... Có nhiều hợp chất chứa đồng thời các nhóm chức khác nhau, như aminoaxit (chứa nhóm $-\text{NH}_2$ và $-\text{COOH}$), hidroxiandehit (chứa nhóm $-\text{OH}$ và $-\text{CH}=\text{O}$),... chúng được gọi là *hợp chất tạp chức*. Do tính chất cực kì đa dạng của các hợp chất hữu cơ, trong nhiều trường hợp người ta sử dụng đồng thời cả hai cách phân loại kể trên. Trong cuốn sách này, các hợp chất được phân loại chủ yếu theo nhóm chức.

Bảng 1.2. Phân loại hợp chất hữu cơ theo nhóm chức

PHÂN LOẠI	NHÓM CHỨC	CÔNG THỨC CHUNG	THÍ DỤ
Ankan, xicloankan	C - C, C - H no	R - H	CH ₃ - CH ₃ , 
Anken, xicloanken, poliin	$\text{>C}=\text{C}<$	$\begin{matrix} \text{R}^1 & & \text{R}^3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R}^2 & & \text{R}^4 \end{matrix}$	CH ₂ = CH ₂ ,  CH ₂ = CH - CH = CH ₂
Ankin, xicloankin, poliin	- C ≡ C -	R ¹ - C ≡ C - R ²	H - C ≡ C - H, 
Aren	Đồng vòng thơm	Ar - H	  
Hetaren	Dị vòng thơm	Hr - H	 
Dẫn xuất halogen	- F, - Cl, - Br, - I	R - X, Ar - X	C ₂ H ₅ Cl, CHCl ₃ , 
Ancol, phenol	- OH	R - OH, Ar - OH	C ₂ H ₅ - OH, 
Ete	C - O - C	R ¹ - O - R ² , Ar - O - R	(C ₂ H ₅) ₂ O,  , CH ₃ O - 
Hợp chất nitro	$\begin{matrix} -\text{N} \rightarrow \text{O} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$	R - NO ₂ , Ar - NO ₂	CH ₃ - NO ₂ , 
Amin	- N <	R - NH ₂ , R ₂ NH, R ₃ N Ar - NH ₂ , ArNHR	CH ₃ NH ₂ ,  , 
Andehit	$\begin{matrix} -\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$	R - CH = O, Ar - CHO	CH ₃ - CH = O, 
Xeton	$\begin{matrix} -\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{matrix}$	R ¹ - C(=O) - R ² , Ar - C(=O) - R	CH ₃ - C(=O) - CH ₃ , 
Axit cacboxylic	$\begin{matrix} -\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$	R - C(=O) - OH, Ar - COOH	CH ₃ COOH, 
Este	$\begin{matrix} -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{matrix}$	R ¹ - C(=O) - OR ² , Ar - C(=O) - OR	CH ₃ - C(=O) - OC ₂ H ₅ , 
Amit	$\begin{matrix} -\text{C}-\text{N}< \\ \\ \text{O} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2, \text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{NHR} \\ \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NHA}r, \text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 \end{matrix}$	CH ₃ - C(=O) - NH ₂ , CH ₃ - C(=O) - NHC ₆ H ₅
Anhidrit axit	$\begin{matrix} -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{matrix}$	$\left(\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \right)_2, \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}$	$\left(\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \right)_2$, 
Halogenua axit	$\begin{matrix} -\text{C}-\text{X} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$	R - C(=O) - X, Ar - C(=O) - X	CH ₃ - C(=O) - Cl, 
Nitril	- C ≡ N	R - C ≡ N, Ar - C ≡ N	CH ₃ C ≡ N, 

II - PHƯƠNG PHÁP TÁCH BIỆT VÀ TÍNH CHẾ HỢP CHẤT HỮU CƠ

Từ nguồn thiên nhiên hay bằng con đường tổng hợp, thường người ta không thu được ngay một hợp chất hữu cơ mà được một hỗn hợp các chất hữu cơ với hàm lượng khác nhau. Để nghiên cứu cấu trúc, tính chất hoặc ứng dụng của một hợp chất, cần phải tách nó ra khỏi hỗn hợp, tức là *tinh chế* nó thành *chất tinh khiết* (còn gọi là chất nguyên chất). Các phương pháp tách biệt và tinh chế hay dùng đối với chất hữu cơ là chưng cất, chiết, kết tinh và sắc kí.

1. Phương pháp chưng cất

Khi đun sôi một hỗn hợp, chất nào có nhiệt độ sôi thấp hơn sẽ chuyển vào pha hơi sớm hơn và nhiều hơn. Khi gặp lạnh, pha hơi sẽ ngưng tụ thành pha lỏng chứa chủ yếu là chất có nhiệt độ sôi thấp hơn. Quá trình đó gọi là *sự chưng cất*. Có các kiểu chưng cất chủ yếu sau :

a) Chưng cất thường

Khi cần tách lấy một chất lỏng có nhiệt độ sôi không cao lắm ra khỏi các chất có nhiệt độ sôi khác biệt đáng kể so với nó, người ta dùng phương pháp chưng cất đơn giản nhất gọi là chưng cất thường. Thí dụ, sau khi tinh bột lên men rượu sẽ thu được một hỗn hợp gồm nước ($t_s^\circ 100^\circ\text{C}$), etanol ($t_s^\circ 78,3^\circ\text{C}$), một chút axit axetic ($t_s^\circ 118^\circ\text{C}$) ... và bã rượu. Khi nấu rượu (thực chất là chưng cất thường), đầu tiên thu được một dung dịch chứa nhiều etanol hơn nước, sau đó hàm lượng etanol giảm dần, ta được rượu trắng. Cho rượu trắng vào bình cầu có nhánh (bình Vuyéc), lắp ống sinh hàn, nhiệt kế rồi chưng cất thường và thu đoạn sôi ở $78,17^\circ\text{C}$ sẽ được hỗn hợp đẳng phí chứa 96% etanol và 4% nước. Từ rượu 96%, dùng chất làm khan, rồi lại chưng cất, thu đoạn sôi ở $78,3^\circ\text{C}$ sẽ được etanol gần 100%, thường gọi là rượu tuyệt đối.

b) Chưng cất phân đoạn

Chưng cất đơn giản một lần thường không thu được chất tinh khiết, nhất là đối với hỗn hợp các chất có nhiệt độ sôi khác nhau không nhiều. Để không phải chưng cất nhiều lần, người ta thay bình Vuyéc bằng bình cầu nối với *cột cất phân đoạn*. Cột cất phân đoạn gồm nhiều nấc, ở mỗi nấc pha hơi được ngưng tụ thành lỏng rồi lại chuyển thành hơi liên tục. Như thế, mỗi nấc là một lần chưng cất và chưng cất phân đoạn thực chất là chưng cất liên tiếp nhiều lần trên cùng một dụng cụ, nhờ vậy mà thu được các chất với độ tinh khiết cao hơn so với chưng cất thường. Trong công nghiệp, người ta dùng tháp cất phân đoạn, chẳng hạn, ở nhà máy rượu, để cất lấy cồn 90° , cồn 96° hoặc ở nhà máy lọc dầu, để cất lấy các phân đoạn khác nhau của dầu mỏ.

c) *Chưng cất dưới áp suất thấp*

Khi áp suất trên mặt thoáng giảm thì nhiệt độ sôi của chất lỏng sẽ giảm theo. Vì vậy, đối với những chất có nhiệt độ sôi cao hoặc dễ bị phân huỷ ở nhiệt độ cao, cần phải *chưng cất dưới áp suất thấp* để giảm nhiệt độ sôi và tránh sự phân huỷ. Đối với dung môi có nhiệt độ sôi thấp như hexan, benzen, clorofom... người ta thường cất loại chúng bằng *máy cất quay*, thực chất là cất ở áp suất 20 – 40 mmHg. Đối với các chất có nhiệt độ sôi cao hơn thì phải dùng bơm làm giảm áp suất xuống còn một vài mmHg. Đối với những chất sôi ở nhiệt độ cao và dễ bị tác dụng bởi nhiệt, người ta dùng phương pháp *chưng cất lớp mỏng* và *chưng cất phân tử* ở áp suất thấp tới $10^{-3} - 10^{-4}$ mmHg. Khi đó nhiệt độ sôi có thể giảm đi 200 – 300°C.

d) *Chưng cất lôi cuốn hơi nước*

Những hợp chất hữu cơ không tan hoặc rất ít tan trong nước, mặc dù có nhiệt độ sôi cao nhưng khi trộn với nước sẽ tạo ra hỗn hợp sôi ở nhiệt độ xấp xỉ 100°C (ở áp suất thường). Khi đó ở pha hơi số mol chất hữu cơ (n_{chc}) và số mol nước (n_n) sẽ tỉ lệ thuận với áp suất hơi riêng phần của chúng ở nhiệt độ sôi của hỗn hợp :

$$n_{chc} : n_n = P_{chc} : P_n$$

Làm lạnh pha hơi sẽ thu được pha hữu cơ (lỏng hoặc rắn) cùng với nước lỏng. Sau khi chiết hoặc lọc sẽ thu được pha hữu cơ. Đó là nội dung của phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước.

Người ta áp dụng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước để tách biệt những chất sôi ở nhiệt độ cao và bị biến đổi ở nhiệt độ đó, hoặc để tách lấy chất dễ bay hơi cùng với hơi nước từ hỗn hợp các chất khó bay hơi hơn, hay từ hỗn hợp các chất nhựa. Thí dụ, khử nitrobenzen bằng sắt trong axit clohidric rồi trung hoà bằng NaOH người ta thu được một hỗn hợp sền sệt, màu đen gồm nước, sắt oxit, sắt hidroxit, bột sắt dư, nitrobenzen dư,... và sản phẩm chính là anilin. Trong trường hợp này, phương pháp thích hợp nhất để tách lấy anilin là chưng cất lôi cuốn hơi nước.

Ngay từ thời xa xưa, con người đã biết chưng cất lôi cuốn hơi nước để tách lấy tinh dầu thực vật làm hương liệu và dược liệu.

2. Phương pháp chiết

Chiết là phương pháp dùng một dung môi thích hợp hoà tan chất cần tách thành một pha lỏng (gọi là *dịch chiết*) phân chia khỏi pha lỏng (hoặc pha rắn) chứa hỗn hợp các chất còn lại. Tách lấy dịch chiết, giải phóng dung môi sẽ thu được chất cần tách. Người ta thường dùng phương pháp chiết để tách lấy chất hữu cơ khi nó ở dạng nhũ tương hoặc

huyền phù trong nước, hay để tách lấy chất hữu cơ ra khỏi một hỗn hợp ở thể rắn. Dung môi thường dùng là ete, benzen, clorofom, hexan, ...

Thí dụ, khi cất lôi cuốn hơi nước để tách lấy anilin (xem mục Phương pháp cất lôi cuốn hơi nước) người ta thu được nhũ tương của anilin trong nước. Lắc nhũ tương đó với benzen trong *phễu chiết*, anilin hoà tan vào benzen tạo thành dịch chiết nổi lên phía trên lớp nước. Mở khoá dưới cho lớp nước chảy hết sẽ thu được dịch chiết. Cất quay (xem mục Cất dưới áp suất thấp) để đuổi hết benzen sẽ thu được anilin.

Ngoài phễu chiết thông thường, trong phòng thí nghiệm còn sử dụng các dụng cụ cho phép chiết liên tục bằng dung môi nóng nhằm tăng cường hiệu suất của việc chiết.

Từ xa xưa, nhân dân đã biết dùng phương pháp chiết, chẳng hạn ngâm thảo dược vào rượu để sử dụng các hoạt chất tan vào rượu, ngâm lá cây chàm giã nhỏ trong nước để tách lấy phẩm chàm nhuộm vải,...

3. Phương pháp kết tinh

Kết tinh là phương pháp đơn giản nhưng rất hiệu quả để tinh chế các chất hữu cơ ở thể rắn. Dựa vào sự thay đổi độ tan theo nhiệt độ, người ta hoà tan chất cần tinh chế vào dung môi thích hợp thường là ở nhiệt độ sôi của dung môi, lọc nóng, bỏ cặn không tan rồi để nguội hoặc làm lạnh từ từ, chất rắn sẽ tách ra dưới dạng tinh thể nằm cân bằng với dung dịch bão hoà của nó. Lọc, rửa, làm khô sẽ thu được tinh thể chất cần tinh chế. Vì mạng tinh thể chỉ chứa những phân tử giống nhau nên nếu một chất thu được ở dạng tinh thể đồng nhất thì nó đã được xem như là tương đối sạch. Một chất rắn được coi là tinh khiết nếu sau nhiều lần kết tinh trong những dung môi khác nhau mà nhiệt độ nóng chảy của nó vẫn không thay đổi.

Không chỉ trong phòng thí nghiệm mà trong sản xuất cũng thường dùng phương pháp kết tinh. Chẳng hạn, kết tinh để tạo ra đường kính, muối tinh, mì chính cánh,...

4. Phương pháp sắc kí

Phương pháp sắc kí, khởi đầu chỉ được dùng để phân tách các chất có màu, ngày nay đã phát triển mạnh mẽ và được ứng dụng rộng rãi trong phòng thí nghiệm để tách biệt, tinh chế và dùng trong phân tích định tính, định lượng các hỗn hợp từ đơn giản đến phức tạp. Phương pháp sắc kí dựa trên sự khác biệt về tốc độ di chuyển của các chất trong pha động khi tiếp xúc mật thiết với một pha tĩnh. Nguyên nhân của sự khác nhau đó là do khả năng bị hấp phụ và phản hấp phụ khác nhau hoặc khả năng trao đổi khác nhau của các chất ở pha động với các chất ở pha tĩnh. Có nhiều kiểu sắc kí khác nhau : *Sắc kí cột, sắc kí lớp mỏng, sắc kí khí*,...

Một loại sắc kí đơn giản nhất được lấy làm thí dụ là *sắc kí cột*. Trong đó, pha tĩnh là bột silicagen ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) hoặc bột nhôm oxit,... được nhồi trong một ống thủy tinh thẳng đứng (gọi là cột), pha động gồm hỗn hợp chất cần phân tách và dung môi thích hợp được đổ vào phía trên cột. Trong quá trình pha động di chuyển từ trên xuống dưới dọc theo cột, chất nào có tốc độ di chuyển lớn hơn (bị hấp phụ kém hơn) sẽ cùng với dung môi thoát ra trước. Làm bay hơi dung môi, sẽ thu được chất cần tách. Phương pháp này tiêu tốn khá nhiều thời gian vì thế chỉ áp dụng đối với các hỗn hợp không thể tinh chế bằng các phương pháp thông thường.

§3. CẤU TẠO PHÂN TỬ HỢP CHẤT HỮU CƠ

I - CÔNG THỨC PHÂN TỬ HỢP CHẤT HỮU CƠ

1. Phân tích nguyên tố và công thức kinh nghiệm

Để xác định và biểu diễn thành phần nguyên tố của một hợp chất, người ta cần tiến hành phân tích định tính và định lượng rồi thiết lập công thức kinh nghiệm.

a) Phân tích định tính, phân tích định lượng nguyên tố

Phân tích định tính để xác định xem hợp chất (hay hỗn hợp) có chứa những nguyên tố nào. Muốn vậy, người ta dùng các phản ứng hoá học chuyển các nguyên tố trong hợp chất hữu cơ thành các hợp chất vô cơ đơn giản và dễ nhận biết.

Thí dụ, Khi đốt cháy hoàn toàn hợp chất hữu cơ thì cacbon chuyển thành CO_2 , hidro chuyển thành H_2O , clo chuyển thành HCl , ... Người ta nhận ra CO_2 nhờ nước vôi trong, nhận ra H_2O nhờ CuSO_4 khan, nhận ra HCl nhờ dung dịch AgNO_3 trong HNO_3 ,...

Thường thì kết quả của phân tích định tính được lấy ngay từ kết quả của phân tích định lượng.

Phân tích định lượng nhằm xác định hàm lượng các nguyên tố có trong hợp chất (tỉ lệ % về khối lượng hoặc tỉ số nguyên tử). Cũng giống như phân tích định tính, người ta dùng các phản ứng hoá học để chuyển các nguyên tố trong hợp chất hữu cơ thành các hợp chất vô cơ đơn giản như CO_2 , H_2O , N_2 ,... rồi định lượng các sản phẩm đó bằng phương pháp trọng lượng, phương pháp thể tích hoặc các phương pháp hiện đại khác như sắc kí khí,...

Thường thì cacbon và hiđro được xác định đồng thời bằng cách nung nóng một lượng cân chính xác (tới 0,1 mg hoặc thấp hơn) hợp chất hữu cơ với CuO trong dòng oxi, rồi định lượng CO₂ và H₂O sinh ra, chẳng hạn hấp thụ H₂O bằng Mg(ClO₄)₂, hấp thụ CO₂ bằng KOH... Sự có mặt hoặc vắng mặt của các chất khác như N, S, halogen,... và hàm lượng của chúng được xác định bằng các lần phân tích riêng biệt khác. Hàm lượng oxi rất ít khi được phân tích trực tiếp mà thường được tính bằng cách lấy 100% trừ đi phần trăm các nguyên tố khác đã xác định được. Các kim loại thường được xác định bằng *phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử*.

Hiện nay, việc phân tích định lượng (đồng thời cũng là phân tích định tính) được thực hiện trong các phòng thí nghiệm chuyên biệt với các máy phân tích tự động. Máy tính sẽ tính hàm lượng và in cho kết quả. Chẳng hạn, C : 45,80% ; H : 10,57% ; N : 13,24%, tổng cộng là 69,61%. Nếu hợp chất không chứa nguyên tố nào khác thì 30,39% còn lại được coi là của oxi.

b) Công thức kinh nghiệm

Từ kết quả phân tích định lượng, người ta tính được tỉ số mol nguyên tử của các nguyên tố cấu thành hợp chất bằng cách chia tỉ số % cho nguyên tử khối trung bình của nguyên tố. Chẳng hạn, với kết quả phân tích đã nêu ở trên thì tỉ số mol nguyên tử, cũng chính là tỉ số nguyên tử của C, H, N, O trong phân tử hợp chất đã cho, là :

$$n_C : n_H : n_N : n_O = \frac{45,80}{12,01} : \frac{10,57}{1,008} : \frac{13,24}{14,01} : \frac{30,39}{16,00}$$

$$= 3,813 : 10,49 : 0,945 : 1,899$$

Tỉ số nguyên tử được quy về tỉ số của các số nguyên tối giản, chẳng hạn bằng cách chia cho số nhỏ nhất trong chúng (0,945), rồi ghi vào dưới chân các kí hiệu nguyên tố thì thu được *công thức kinh nghiệm*.

$$n_C : n_H : n_N : n_O = \frac{3,813}{0,945} : \frac{10,49}{0,945} : \frac{0,945}{0,945} : \frac{1,899}{0,945}$$

$$= 4,03 : 11,1 : 1,00 : 2,01$$

$$= 4 : 11 : 1 : 2$$

Công thức kinh nghiệm là C₄H₁₁NO₂.

Khi lập công thức kinh nghiệm, tỉ số nguyên tử đã được quy về tỉ số các số nguyên tối giản, vì thế công thức kinh nghiệm còn được gọi là *công thức đơn giản nhất*. Công thức kinh nghiệm cho biết thành phần định tính, định lượng các nguyên tố có mặt trong phân tử nhưng không đồng nhất với công thức phân tử bởi vì một công thức kinh nghiệm

có thể biểu diễn thành phần của nhiều chất mà công thức phân tử của chúng là bội số của công thức kinh nghiệm. Nói một cách khác, công thức kinh nghiệm là công thức tối giản của công thức phân tử. Thí dụ, các công thức phân tử CH_2O , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$,... đều có cùng công thức kinh nghiệm (công thức đơn giản nhất) là CH_2O .

Cần lưu ý rằng, việc làm tròn số trong khi lập công thức đơn giản nhất (cũng như khi lập công thức phân tử) đều phải chú ý tới sai số thực nghiệm (sai số trong phép phân tích nguyên tố, phép xác định khối lượng phân tử). Do sai số thực nghiệm, từ các số liệu phân tích nguyên tố có thể xác định được một vài công thức kinh nghiệm. Chẳng hạn, với số liệu phân tích nguyên tố : C 76,31% ; H 10,18% ; N 13,52%, nếu sai số của mỗi phép xác định là $\pm 0,3\%$ thì ta sẽ xác định được các công thức kinh nghiệm sau : $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2$; $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_2$; $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_3$;... Để lựa chọn lấy công thức kinh nghiệm đúng, và để thiết lập công thức phân tử cần phải biết thêm một đại lượng quan trọng là *phân tử khối*.

2. Xác định phân tử khối

a) Dựa vào định luật Avôgađrô

Theo định luật Avôgađrô, đối với hai chất khí A và B bất kì, ta có

$$M_A : M_B = d_{A/B} \quad \text{Từ đó suy ra } M_A = M_B \cdot d_{A/B}$$

$d_{A/B}$ là tỉ khối của khí A so với khí B. Tỉ khối $d_{A/B}$ được tính bằng tỉ số khối lượng của cùng một thể tích khí A và khí B ở cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất : $d_{A/B} = m_A : m_B$.

Không khí được coi là có phân tử khối bằng 29 đvC, 1 lít không khí ở điều kiện tiêu chuẩn có khối lượng là 1,293 g. Người ta thường xác định tỉ khối của một chất khí X (chưa biết phân tử khối) so với không khí ($d_{X/kk}$) rồi tính phân tử khối của X theo công thức $M_X = 29 \cdot d_{X/kk}$

b) Dựa vào tính chất của dung dịch

Dung dịch của một chất rắn hoặc một chất lỏng khó bay hơi đông đặc ở nhiệt độ thấp hơn và sôi ở nhiệt độ cao hơn so với dung môi nguyên chất. Trong *phương pháp nghiệm lạnh*, người ta đo độ giảm nhiệt độ đông đặc gọi là *độ hạ băng điểm*, trong *phương pháp nghiệm sôi*, người ta đo độ tăng nhiệt độ sôi và gọi là *độ tăng phi điểm*, chúng được kí hiệu là Δt . Phân tử khối M của chất tan không điện li, không bay hơi được tính theo biểu thức :

$$M = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{p \cdot \Delta t}$$

K là hằng số nghiệm lạnh nếu Δt là độ hạ băng điểm, K là hằng số nghiệm sôi nếu Δt là độ tăng phí điểm ; m là số gam chất tan trong p gam dung môi. Hằng số K chỉ phụ thuộc bản chất của dung môi, được xác định từ thực nghiệm và được ghi trong các bảng tính chất của dung môi. Chẳng hạn đối với nước, K nghiệm lạnh là 1,86 ; K nghiệm sôi là 0,51 ; Đối với benzen, K nghiệm lạnh là 5,12, K nghiệm sôi là 2,53 ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{g/mol}$).

Thí dụ 1. Xác định phân tử khối của hormon tiroxin biết rằng dung dịch chứa 0,546 g tiroxin trong 15,0 g benzen đông đặc ở $5,26^{\circ}\text{C}$.

$$\Delta t = 5,50 - 5,26 = 0,24^{\circ}\text{C} \text{ (benzen đông đặc ở } 5,50^{\circ}\text{C)}$$

$$M_{\text{tiroxin}} = 5,12 \cdot \frac{0,546 \cdot 1000}{15,0 \cdot 0,24} = 776 \text{ (g/mol)}.$$

Thí dụ 2. Hoà tan 18,00 g glucosơ vào 150,00 g nước thì thu được một dung dịch sôi ở $100,34^{\circ}\text{C}$. Hãy tính khối lượng phân tử của glucosơ.

$$M_{\text{glucosơ}} = 0,51 \cdot \frac{18,00 \cdot 1000}{150,00 \cdot (100,34 - 100,00)} = 180 \text{ (g/mol)}.$$

Dung dịch khi ngăn cách với dung môi bằng một màng bán thấm (cho dung môi đi qua nhưng không cho chất tan đi qua) thì gây ra một *áp suất thẩm thấu* π tỉ lệ với nồng độ mol của chất tan :

$$\pi = C \cdot RT = \frac{m}{M \cdot V} \cdot RT$$

C : nồng độ mol/l ; m : khối lượng chất tan trong V lit dung dịch, g ; M : phân tử khối (g/mol) ; R : hằng số khí lí tưởng, bằng 0,08206 lit.atm/K.mol ; T : nhiệt độ Kelvin.

Từ biểu thức trên sẽ tính được phân tử khối.

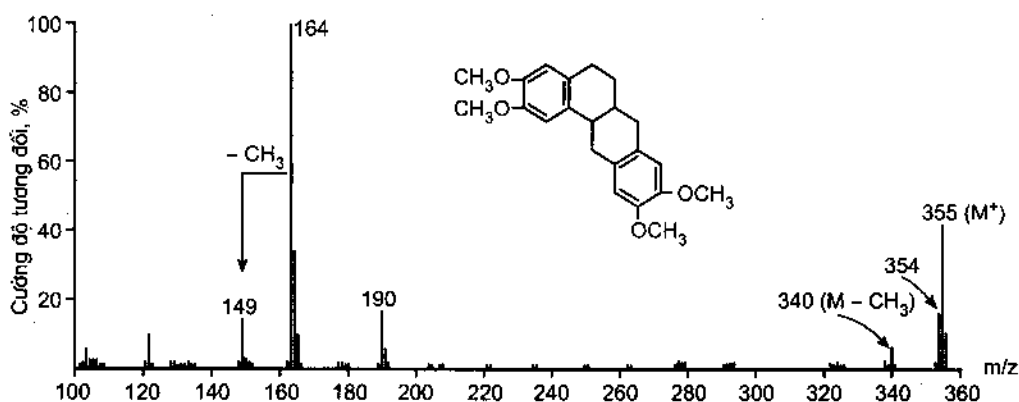
Thí dụ : Hoà tan 1,00 mg một protein vào nước thành 1,00 ml dung dịch rồi đo áp suất thẩm thấu ở 25°C thì được giá trị $\pi = 1,12 \text{ mmHg}$. Hãy tính phân tử khối của protein đã cho.

$$\pi = \frac{1,12 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} = 1,47 \cdot 10^{-3} \text{ atm ; } 1 \text{ mg/1 ml tương ứng với } 1 \text{ g/l l.}$$

$$M = \frac{\pi \cdot V}{m \cdot RT} = \frac{1,47 \cdot 10^{-3} \cdot 1}{1,0 \cdot 0,08206 \cdot 298} = 1,66 \cdot 10^4 \text{ (g/mol)}.$$

c) Dựa vào phổ khối lượng

Phương pháp xác định phân tử khối hiện đại và chính xác nhất là dùng máy phổ khối lượng. Phương pháp này nhanh chóng, chính xác mà chỉ cần một lượng mẫu rất nhỏ (cỡ microgam). Máy phổ khối lượng tự động ghi và in ra kết quả phổ khối lượng của chất. Từ phổ đó ta đọc được khối lượng phân tử của chất. Thí dụ, hình I.1 là phổ khối lượng của xylopinine, một ancaloit tách được từ thực vật. Phổ đó cho biết phân tử khối của xylopinine là 355 đvC, ngoài ra nó còn cho biết nhiều thông tin khác về cấu trúc phân tử (xem chương III).



Hình I.1. Phổ khối lượng của xylopinine

3. Công thức phân tử

Công thức phân tử là công thức chỉ rõ số lượng nguyên tử của từng nguyên tố trong phân tử. Thí dụ, công thức phân tử của etan là C₂H₆, của axit axetic là C₂H₄O₂, của axit aminoaxetic là C₂H₅NO₂, ...

Để thiết lập công thức phân tử, thông thường phải tiến hành phân tích định lượng nguyên tố (mục a) và xác định phân tử khối của hợp chất (mục c). Từ kết quả phân tích nguyên tố sẽ thiết lập được công thức kinh nghiệm (công thức đơn giản nhất). Nếu công thức đơn giản nhất của hợp chất là C_xH_yN_zO_t thì công thức phân tử của nó có dạng C_{nx}H_{ny}N_{nz}O_{nt} hoặc viết gọn là (C_xH_yN_zO_t)_n (n = 1, 2, 3, ...). Nếu phân tử khối của nó xác định được là M thì tính được giá trị của n như sau :

$$M = (12x + y + 14z + 16t) \cdot n$$

$$n = M : (12x + y + 14z + 16t)$$

Thí dụ, một hợp chất có thành phần nguyên tố là : C 45,80% ; H 10,57% ; N 13,24% ; còn lại là O. Tỉ khối hơi của hợp chất so với không khí là 3,62. Hãy lập công thức phân tử của hợp chất.

Từ số liệu phân tích nguyên tố, ta lập được công thức kinh nghiệm của hợp chất là $C_4H_{11}NO_2$ (mục b). Dựa vào tỉ khối hơi so với không khí ta tính được phân tử khối

$$M = 3,62 \cdot 29 = 104,98 \approx 105.$$

$$\text{Ta có : } (C_4H_{11}NO_2)_n = 105$$

$$n = 105 : (12 \cdot 4 + 11 + 14 + 16 \cdot 2) = 1$$

Vậy công thức phân tử của hợp chất đã cho là $C_4H_{11}NO_2$ trùng với công thức kinh nghiệm.

Người ta có thể lập công thức phân tử của hợp chất bằng các cách tính toán khác không qua công thức kinh nghiệm. Tuy nhiên, thực chất của mọi cách tính toán không có gì khác nhau, tất cả đều phải dựa vào số liệu phân tích định lượng và xác định phân tử khối.

Phương pháp hiện đại xác định công thức phân tử là dựa vào *phổ khối lượng phân giải cao* (xem chương III). Ở phổ khối lượng phân giải cao, phân tử khối và khối lượng các mảnh phân tử được xác định chính xác tới $< 10^{-4}$ đvC. Máy tính sẽ chỉ ra một vài tổ hợp nguyên tử các nguyên tố phù hợp với phân tử khối và khối lượng các mảnh đó, tức là đưa ra một vài công thức phù hợp với kết quả ghi phổ. Nhà nghiên cứu sẽ lựa chọn lấy kết quả đúng. Độ phân giải càng cao (dưới 10^{-4} đvC) thì kết quả mà máy đưa ra càng dần tới đơn giá (tức là chỉ một công thức xác định). Ngày nay, phương pháp này còn chưa được phổ biến rộng rãi chủ yếu là vì giá máy còn quá cao.

II - CẤU TẠO HOÁ HỌC VÀ ĐỒNG PHÂN CẤU TẠO

1. Thuyết cấu tạo hoá học

Ngay từ khi Hoá học Hữu cơ mới ra đời, vào đầu thế kỉ XIX, các Nhà hoá học đã nỗ lực tìm hiểu vấn đề thứ tự và cách thức liên kết của các nguyên tử trong phân tử. Nhưng phải đến năm 1861, *Thuyết cấu tạo hoá học* mới được Nhà hoá học Nga A. M. Butlerov đưa ra. Đây là một bước nhảy vọt về lí thuyết của Hoá học Hữu cơ thời bấy giờ. Những luận điểm cơ bản của Thuyết cấu tạo hoá học là :

1- Trong phân tử hợp chất hữu cơ, các nguyên tử kết hợp với nhau theo một thứ tự nhất định và theo đúng hoá trị của chúng. Thứ tự kết hợp đó được gọi là cấu tạo hoá học. Sự thay đổi thứ tự kết hợp của các nguyên tử trong phân tử (tức là thay đổi cấu tạo hoá học) sẽ tạo ra phân tử hợp chất khác.

2- Trong phân tử hợp chất hữu cơ, cacbon luôn có hoá trị 4. Các nguyên tử cacbon không những có thể liên kết với nguyên tử của các nguyên tố khác mà còn liên kết với nhau tạo thành những mạch cacbon khác nhau (mạch không nhánh, mạch có nhánh, mạch vòng,...).

3- Tính chất của hợp chất hữu cơ phụ thuộc vào thành phần phân tử (bản chất, số lượng nguyên tử) và cấu tạo hoá học (thứ tự liên kết các nguyên tử). Các nguyên tử trong phân tử có ảnh hưởng qua lại lẫn nhau.

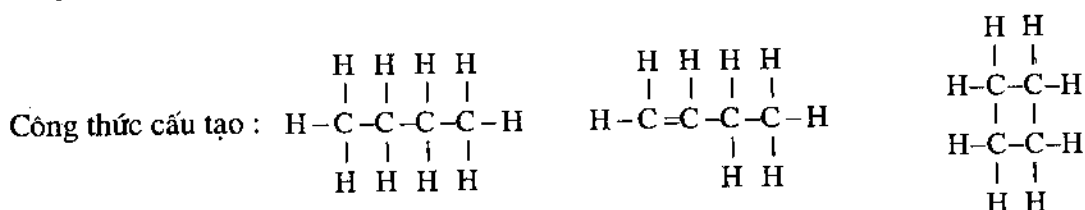
Thuyết cấu tạo hoá học đã giúp làm sáng tỏ bản chất của hiện tượng đồng đẳng, đồng phân và biểu diễn chúng bằng công thức cấu tạo. Trên cơ sở Thuyết cấu tạo hoá học, người ta đã tiên đoán và điều chế được rất nhiều hợp chất hữu cơ mới. Hạn chế của Thuyết cấu tạo hoá học là không đề cập tới cấu trúc không gian của phân tử, phân tử chỉ được biểu diễn trên mặt phẳng.

Ngày nay, các Nhà hoá học đã xây dựng được lí thuyết về cấu trúc không gian và cấu trúc electron của phân tử. Những thuyết này bao trùm cả nội dung của Thuyết cấu tạo hoá học và mang lại những hiểu biết sâu sắc về bản chất của khái niệm cấu tạo hoá học. Tuy vậy, người ta vẫn thường dùng thuật ngữ "cấu tạo hoá học" với nghĩa ban đầu của nó, tức là thứ tự liên kết của các nguyên tử trong phân tử thể hiện trên mặt phẳng mà chưa bao hàm sự phân bố trong không gian.

2. Công thức cấu tạo

Công thức cấu tạo biểu diễn thứ tự và cách thức liên kết của các nguyên tử trong phân tử. *Thí dụ :*

Công thức phân tử : C_4H_{10} (butan) C_4H_8 (but-1-en) C_4H_8 (xiclobutan)



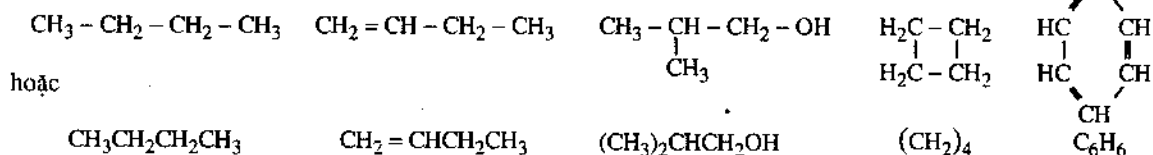
Để cho giản tiện, người ta thường sử dụng công thức cấu tạo thu gọn bằng cách viết gộp nguyên tử cacbon và các nguyên tử hidro liên kết với nó thành một nhóm ($-CH_3$:

nhóm metyl ; —CH_2 : nhóm metilen ; —CH : nhóm metin) rồi viết các nhóm đó cạnh

nhau theo đúng thứ tự và cách thức liên kết (liên kết đơn, đôi, hay ba) của chúng, riêng liên kết đơn có thể bỏ qua. Đôi khi người ta chỉ cần dùng các đoạn thẳng để biểu diễn liên kết giữa các nguyên tử cacbon và quy ước rằng đầu mút của các liên kết đó chính là

các nhóm CH_x với x đảm bảo cho C luôn đủ hoá trị 4, nếu đầu mút của liên kết là nguyên tử khác cacbon thì phải ghi đúng kí hiệu của nó. Cách dùng các đoạn thẳng và góc như vậy có thể tạm gọi là *công thức cấu tạo thu gọn nhất*. Thí dụ :

Công thức cấu tạo thu gọn :



Công thức cấu tạo thu gọn nhất tương ứng :



Công thức cấu tạo thu gọn nhất được sử dụng rất phổ biến trong các tài liệu hoá học hiện nay, nhất là đối với những hợp chất phức tạp.

3. Khái niệm đồng đẳng, đồng phân

a) Đồng đẳng :

Những hợp chất hữu cơ có thành phần phân tử hơn kém nhau một hay nhiều nhóm nguyên tử nhất định nhưng có tính chất hoá học tương tự nhau gọi là những chất đồng đẳng. Nói rõ hơn, những chất hữu cơ có thành phần phân tử hơn kém nhau một hay nhiều nhóm nguyên tử nhất định nhưng có cấu tạo hoá học tương tự nhau, do đó tính chất hoá học cũng tương tự nhau, gọi là những chất đồng đẳng, chúng hợp thành dãy đồng đẳng.

Thí dụ 1. Các đồng đẳng hơn kém nhau một hay nhiều nhóm CH_2 , như :

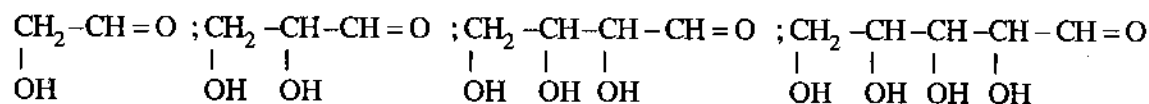
Dãy đồng đẳng của metan : CH_4 ; C_2H_6 ; C_3H_8 ; ... $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

Dãy đồng đẳng của metanol : CH_3OH ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; ... $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$

Dãy đồng đẳng của axit fomic : HCOOH ; CH_3COOH ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$; ... $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$

Việc đưa thêm (hay bớt đi) nhóm CH_2 (một nguyên tử C no và hai nguyên tử H) vào phân tử thường không làm biến đổi đáng kể cấu tạo hoá học, nhất là không làm biến đổi bản chất của nhóm chức, vì thế không làm thay đổi đáng kể tính chất hoá học.

Thí dụ 2. Các hợp chất sau đây có thành phần hơn kém nhau một hay nhiều nhóm $-\text{CH}(\text{OH})$:



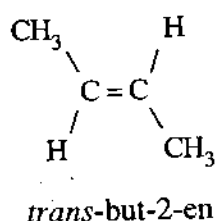
Chúng có cấu tạo và tính chất tương tự nhau nên cũng được xem là một dãy đồng đẳng.

b) Đồng phân :

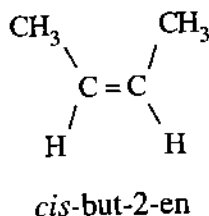
Những hợp chất khác nhau nhưng có cùng công thức phân tử gọi là những chất đồng phân. Nói rõ hơn, những hợp chất có cùng công thức phân tử nhưng có cấu trúc hoá học khác nhau nên có tính chất khác nhau gọi là những chất đồng phân.

Khái niệm **cấu trúc hoá học**, gọi đơn giản là cấu trúc (structure), bao gồm thứ tự, cách thức liên kết của các nguyên tử trong phân tử (cấu tạo hoá học, constitution) và cả sự phân bố không gian của các nguyên tử trong phân tử (cấu trúc không gian).

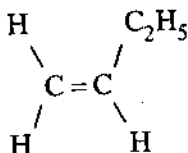
Thí dụ, but-1-en và but-2-en đều có công thức phân tử C_4H_8 nhưng có cấu tạo khác nhau : $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ và $CH_3-CH=CH-CH_3$; But-2-en có hai dạng *trans* và *cis* khác nhau về vị trí không gian của các nhóm nguyên tử trong phân tử :



và



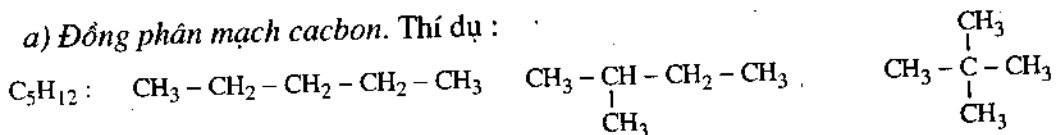
Hai chất trên là đồng phân lập thể của nhau và cũng là đồng phân của but-1-en :



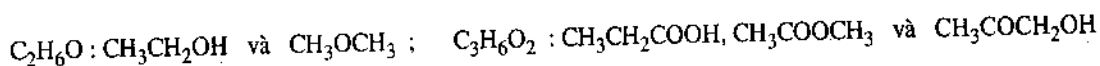
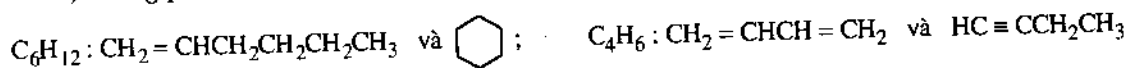
4. Đồng phân cấu tạo

Những đồng phân khác nhau về cấu tạo hoá học gọi là những đồng phân cấu tạo. Đồng phân cấu tạo được chia thành các loại sau :

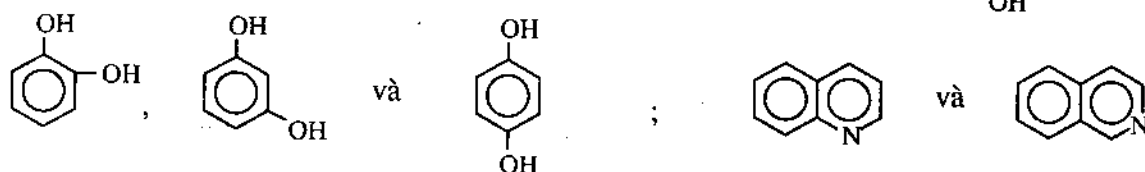
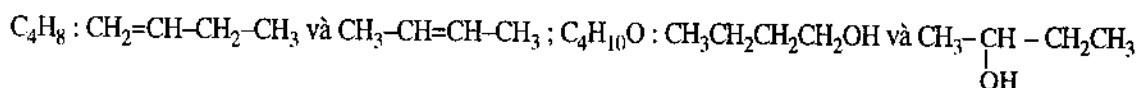
a) Đồng phân mạch cacbon. Thí dụ :



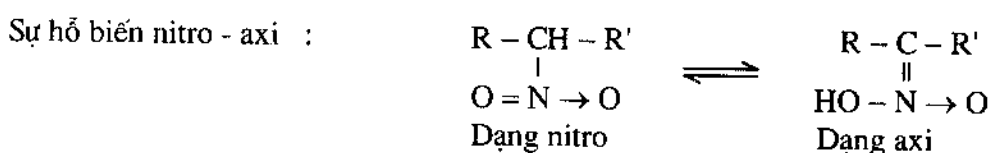
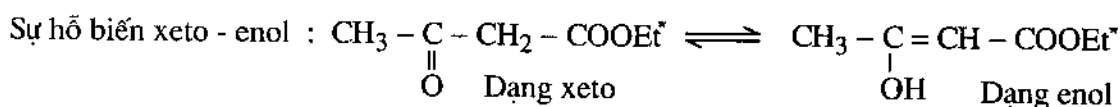
b) Đồng phân nhóm chức. Thí dụ :



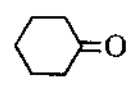
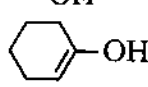
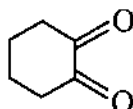
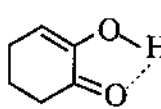
c) Đồng phân vị trí nhóm chức. Thí dụ :



d) Đồng phân hỗ biến. Là một loại đồng phân cấu tạo đặc biệt. Đặc biệt ở chỗ hai đồng phân hỗ biến tồn tại trong một cân bằng, đồng phân này biến đổi thành đồng phân kia chỉ do sự thay đổi vị trí một nguyên tử H, dẫn tới sự thay đổi vị trí một nối đôi. Sự biến đổi giữa hai đồng phân hỗ biến (tautomer) gọi là sự hỗ biến hoặc cân bằng hỗ biến (tautomerization). Thí dụ :



Sự biến đổi giữa hai đồng phân hỗ biến thường xảy ra rất nhanh trong dung dịch khi có mặt vết axit, bazơ hoặc nước. Vì thế, người ta thường nhận biết và xác định hàm lượng các dạng hỗ biến bằng các phương pháp vật lí như phương pháp phổ hồng ngoại, tử ngoại - khả kiến hoặc cộng hưởng từ hạt nhân và thu được các số liệu, chẳng hạn như :

Dạng xeto	Dạng enol	% dạng xeto	% dạng enol
$CH_3-\underset{\text{O}}{\underset{ }{C}}-CH_3$	$CH_2=\underset{\text{OH}}{\underset{ }{C}}-CH_3$	~ 100	0,00025
		99,98	0,02
$CH_3-\underset{\text{O}}{\underset{ }{C}}-CH_2-\underset{\text{O}}{\underset{ }{C}}-CH_3$	$CH_3-\underset{\text{O}-H \cdots \text{O}}{\underset{ }{C}}=CH-\underset{\text{O}}{\underset{ }{C}}-CH_3$	24	76
		0	100

* Et = gốc etyl C_2H_5

Trong một số trường hợp, người ta đã tách riêng được hai dạng hổ biến. *Thí dụ*, ngay từ năm 1911, Nhà hoá học Đức Ludwig Knorr đã tách riêng được hai đồng phân hổ biến của etyl axetoaxetat bằng cách làm lạnh dung dịch axetoaxetat đến -78°C , thu được kết tủa không tác dụng với Br_2 (thuốc thử nhận ra nối đôi $\text{C}=\text{C}$) và không tác dụng với FeCl_3 (thuốc thử nhận biết enol). Đó chính là dạng xeto. Khi cho kết tủa đó phản ứng với kiềm rồi trung hoà bằng HCl thì thu được một chất rắn, chất này phản ứng tức thời với Br_2 và FeCl_3 . Đó là dạng enol.

5. Cách viết đồng phân cấu tạo

Trong quá trình học tập và nghiên cứu hợp chất hữu cơ, chúng ta thường phải viết công thức cấu tạo của các đồng phân ứng với một công thức phân tử tìm được (viết đồng phân cấu tạo). Để tránh trùng lặp và sai sót, nên thực hiện theo các bước sau.

a) Tính độ không no

Người ta gọi *độ không no* của phân tử (kí hiệu là U , đơn vị là $^{\circ}\text{kn}$) là tổng số vòng và số liên kết π có trong phân tử (một liên kết đôi có một liên kết π , một liên kết ba có hai liên kết π , vòng benzen được coi là có 3 liên kết đôi nên có ba liên kết $\pi, \dots$). Ankan là hợp chất no có công thức chung là $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Nếu gọi số nguyên tử cacbon và số nguyên tử hydro trong phân tử là n_{C} và n_{H} thì độ không no của một hidrocarbon bất kì được tính bởi công thức sau :

$$U_{\text{RH}} = \frac{2n_{\text{C}} + 2 - n_{\text{H}}}{2} = \text{Số vòng} + \text{số liên kết } \pi \text{ (}^{\circ}\text{kn)}$$

Thí dụ :

$$U_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = (2.6 + 2 - 14) : 2 = 0^{\circ}\text{kn} \text{ (không chứa vòng, không có liên kết } \pi)$$

$$U_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = (2.6 + 2 - 12) : 2 = 1^{\circ}\text{kn} \text{ (chứa 1 vòng hoặc 1 nối đôi)}$$

$$U_{\text{C}_6\text{H}_{10}} = (2.6 + 2 - 10) : 2 = 2^{\circ}\text{kn} \text{ (chứa 2 vòng hoặc 1 vòng + 1 nối đôi, hoặc chứa 2 nối đôi, hay một nối ba).}$$

Ở các dẫn xuất halogen, một nguyên tử halogen thay cho một nguyên tử hydro, vì thế khi tính độ không no phải kể đến số nguyên tử halogen :

$$U_{\text{RX}} = (2.n_{\text{C}} + 2 - n_{\text{H}} - n_{\text{X}}) : 2 \text{ (}^{\circ}\text{kn)}$$

$$\text{Thí dụ : } U_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}} = (2.2 + 2 - 3 - 1) : 2 = 1^{\circ}\text{kn} \text{ (chứa 1 nối đôi)}$$

$$U_{\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6} = (2.6 + 2 - 6 - 6) : 2 = 1^{\circ}\text{kn} \text{ (chứa 1 vòng hoặc 1 nối đôi)}$$

Cứ mỗi nguyên tử nitơ làm cho số nguyên tử hydro trong phân tử tăng thêm 1 so với ở hợp chất không chứa nitơ có cùng số nguyên tử cacbon. Thí dụ, CH_3NH_2 so với CH_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ so với C_6H_6 , CH_3NO_2 so với CH_2O_2 ... Vì thế, độ không no của các hợp chất chứa N được tính như sau :

$$U_{(N)} = (2.n_C + 2 + n_N - n_H - n_X) : 2 \text{ (} ^\circ\text{kn)}$$

Thí dụ : $U_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2} = (2.2 + 2 + 1 - 7) : 2 = 0^\circ\text{kn}$ (không vòng, không nối đôi)

$$U_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2} = (2.6 + 2 + 1 - 7) : 2 = 4^\circ\text{kn}$$
 (chứa 1 vòng + 3 nối đôi)

Các nguyên tử oxi và lưu huỳnh trong phân tử không ảnh hưởng đến số lượng nguyên tử hydro so với phân tử tương ứng không chứa chúng (thí dụ so CH_3OH với CH_4 ,...), vì thế trong công thức tính độ không no không phải kể đến số lượng nguyên tử O và S.

Thí dụ : $U_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = (2.2 + 2 - 6) : 2 = 0^\circ\text{kn}$ (không vòng, không nối đôi)

$$U_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} = (2.2 + 2 - 4) : 2 = 1^\circ\text{kn}$$
 (chứa 1 vòng hoặc 1 nối đôi)

$$U_{\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2} = (2.6 + 2 + n_N - n_{\text{Cl}} - 4) : 2 = 5^\circ\text{kn}.$$

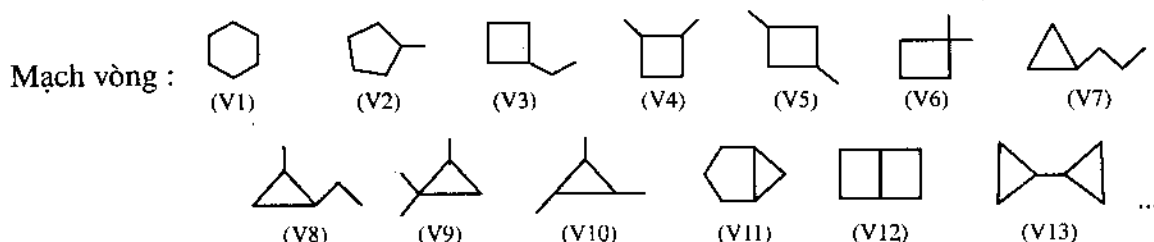
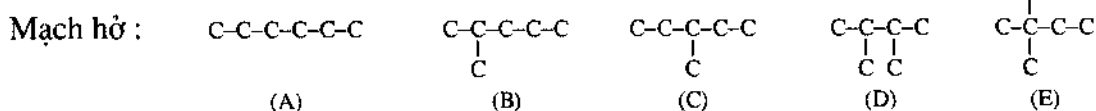
Biết độ không no của phân tử, ta phân chia thành loại có vòng, không vòng, có liên kết đôi, có liên kết ba, liên kết đôi ở mạch cacbon, liên kết đôi ở nhóm chức, rồi thực hiện bước tiếp theo là viết các "mạch cacbon đồng phân".

b) Xác định bản chất nhóm chức

Nếu đầu bài không cho biết rõ hợp chất thuộc chức nào thì cần chỉ rõ xem ứng với công thức phân tử và độ không no tính được thì hợp chất có thể có những nhóm chức nào, nhóm chức đó tách khỏi mạch cacbon được hay không. Thí dụ nhóm $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ không tách khỏi mạch cacbon, nhưng nhóm $-\text{COOH}$, nguyên tử oxi liên kết đôi ($=\text{O}$) có thể tách khỏi mạch cacbon.

c) Viết mạch cacbon đồng phân

Thí dụ, phân tử có 6 nguyên tử C (đã trừ nhóm chức) sẽ có các dạng mạch cacbon hở đồng phân là A, B, C, D và E ; các dạng mạch một vòng là $V_1 \div V_{10}$, mạch hai vòng là $V_{12}, V_{13}, \dots$



Không phải bao giờ cũng cần viết tất cả các loại mạch cacbon mà phải căn cứ vào điều kiện cụ thể. Thí dụ, độ không no bằng 0 thì chỉ có mạch hở không thể có mạch vòng. Độ không no bằng 1 mà có chứa liên kết đôi thì cũng không thể có mạch vòng, nếu không chứa liên kết đôi thì có 1 vòng,... Bước tiếp theo là xác định nhóm chức và viết đồng phân vị trí nhóm chức.

d) Xác định nhóm chức và viết đồng phân vị trí nhóm chức

Nhóm chức có thể là no như halogen (X), hidroxy (-OH), amino (-NH₂), ete (-O-),... hoặc chưa no (coi như liên kết π), nhóm oxo (=O), nhóm cacboxyl (-COOH), nitro (-NO₂),... Sau khi đã xác định được hoặc phân chia được thành các nhóm chức có thể có đối với phân tử đã cho thì đánh các nhóm chức đó vào các vị trí khác nhau (không tương đương) trên các mạch cacbon đồng phân cho đúng hoá trị sẽ thu được các đồng phân về vị trí nhóm chức.

Thí dụ :

Công thức phân tử C₆H₁₂, mạch hở thì 1^okn ứng với 1 liên kết đôi C=C, cho liên kết π dịch chuyển trên mạch cacbon A được 3 đồng phân, trên mạch cacbon B được 4 đồng phân, trên mạch cacbon C được 3 đồng phân, trên mạch cacbon D được 2 đồng phân, trên mạch cacbon E được 1 đồng phân (tổng cộng 13 đồng phân).

Công thức phân tử C₆H₁₄O có độ không no bằng 0 (no, mạch hở), nếu nhóm chức là OH di chuyển trên mạch A được 3 đồng phân, trên mạch B được 5 đồng phân, trên mạch C được 4 đồng phân, trên mạch D được 2 đồng phân, trên mạch E được 3 đồng phân (tổng cộng 17 đồng phân). Cũng công thức đó, nếu nhóm chức là ete (-O-), cho nhóm -O- xen vào giữa hai nguyên tử C ở mạch cacbon A thu được 3 đồng phân, mạch B được 4 đồng phân, mạch C được 3 đồng phân, mạch D được 2 đồng phân và mạch E được 3 đồng phân (tổng cộng 15 đồng phân).

Công thức phân tử C₆H₁₂O, nếu là andehit hoặc xeton (nhóm chức là oxo). Cho nhóm =O di chuyển trên mạch cacbon A thu được 3 đồng phân, trên mạch B được 4 đồng phân, trên mạch C được 3 đồng phân, trên mạch D được 1 đồng phân, trên mạch E được 3 đồng phân (tổng cộng 14 đồng phân).

Sau cùng cần điền thêm các nguyên tử H sao cho đủ hoá trị của các nguyên tử trong phân tử.

§4. CẤU TRÚC PHÂN TỬ VÀ ĐỒNG PHÂN LẬP THỂ

I - CẤU TRÚC PHÂN TỬ VÀ CÁC CÔNG THỨC BIỂU DIỄN CẤU TRÚC

1. Khái niệm về cấu trúc phân tử và công thức cấu trúc

Khi nói đến *cấu tạo hoá học*, người ta chỉ bao hàm thứ tự và cách thức liên kết các nguyên tử của phân tử trong không gian hai chiều. Thực ra, các nguyên tử trong phân tử được phân bố trong không gian ba chiều theo một trật tự xác định. Phân tử, cũng như mọi vật thể bất kì, đều có một kiến trúc nhất định.

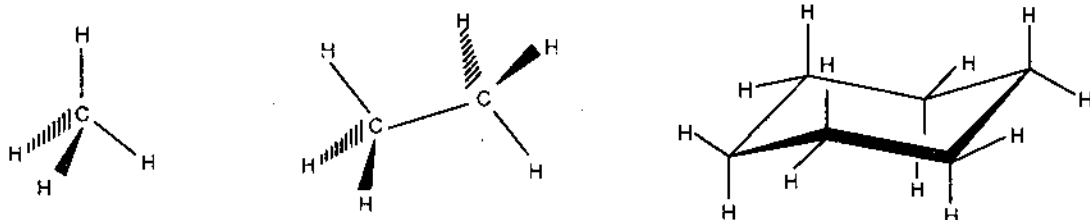
Ngay từ năm 1874, Lơ ben và Van Hốp đã đề ra *Thuyết cacbon tứ diện* cho rằng trong phân tử hợp chất hữu cơ, bốn hoá trị của nguyên tử cacbon hướng về bốn đỉnh của một tứ diện. Chẳng hạn, phân tử metan được coi là một tứ diện đều mà tâm là nguyên tử C, bốn đỉnh là bốn nguyên tử H; Phân tử etan được mô tả là gồm hai tứ diện, mỗi tứ diện có tâm là một nguyên tử C, ba đỉnh là ba nguyên tử H, còn đỉnh thứ tư thì chung nhau; Phân tử etilen được xem là gồm hai tứ diện chung nhau một cạnh, còn phân tử axetilen được xem là gồm hai tứ diện chung nhau một mặt. Mặc dù thời bấy giờ, người ta chưa có những hiểu biết về cấu trúc electron của phân tử, nhưng Thuyết cacbon tứ diện đã mô tả đúng sự phân bố không gian của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử liên kết với cacbon và đã giải thích thoả đáng hiện tượng đồng phân quang học và đồng phân hình học.

Người ta cũng nhận thấy rằng, tính chất của hợp chất không chỉ phụ thuộc vào *cấu tạo hoá học* mà còn phụ thuộc vào *sự sắp xếp trong không gian* các nguyên tử trong phân tử. Hai yếu tố đó hợp thành *cấu trúc hoá học của phân tử*, mà thông thường chỉ gọi đơn giản là **cấu trúc phân tử**. Ngày nay, chúng ta đều hiểu rõ rằng chính cấu trúc electron (xem chương II) quyết định cấu trúc phân tử, đến lượt nó, cấu trúc phân tử lại chi phối mọi tính chất hoá học và tính chất vật lí của hợp chất, vì vậy rất cần có các công thức biểu diễn được sự sắp xếp trong không gian các nguyên tử của phân tử. Các công thức như thế gọi là **công thức cấu trúc** để phân biệt với công thức cấu tạo.

2. Công thức phối cảnh

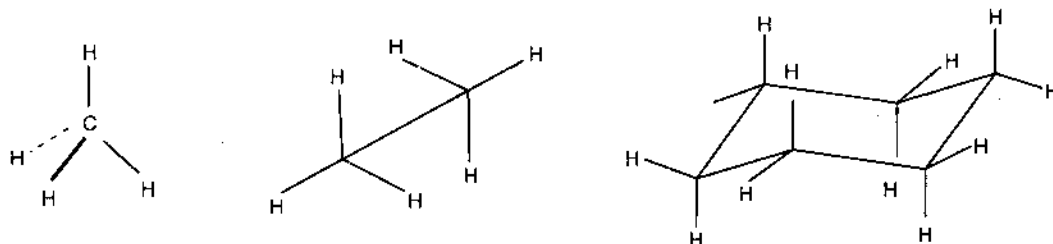
Công thức phối cảnh nhằm mô tả vị trí các nguyên tử trong phân tử đúng như cách sắp xếp không gian thực sự của chúng. Dựa vào thực tế là một vật càng ở xa mắt thì ta càng cảm thấy nó nhỏ đi và ngược lại. Người ta quy ước như sau: Liên kết ở gần được vẽ đậm hơn liên kết ở xa, đầu liên kết nào ở gần vẽ to hơn đầu liên kết ở xa mắt người quan sát, những liên kết nằm trên mặt giấy được vẽ bằng nét gạch bình thường, những

liên kết hướng về phía trước mặt giấy được vẽ nét đậm, những liên kết hướng về phía sau mặt giấy được vẽ bằng nét gián đoạn. Thí dụ, công thức phối cảnh của metan, etan và xiclohexan (dạng ghế) được vẽ như ở hình I.2.



Hình I.2. Công thức phối cảnh của metan, etan và xiclohexan (dạng ghế)

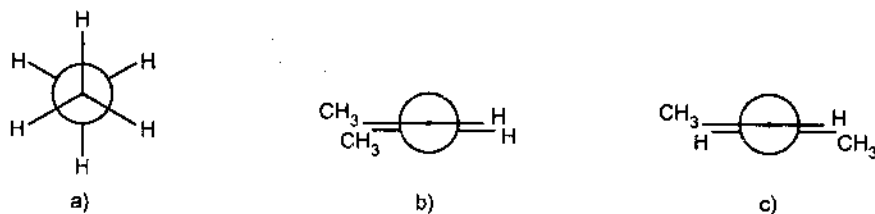
Để cho dễ viết, người ta có thể biểu diễn các công thức phối cảnh trên một cách đơn giản hơn, như ở hình I.3.



Hình I.3. Công thức phối cảnh kiểu đơn giản tương ứng với hình I.2

3. Công thức chiếu Niumen

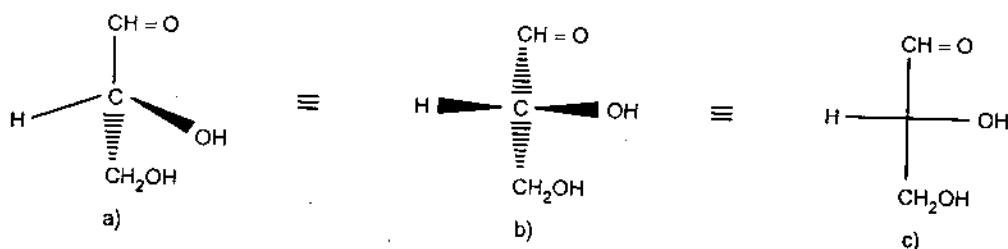
Để có công thức chiếu Niumen (Newman), chúng ta nhìn phân tử dọc theo một liên kết nào đó, thường là liên kết cacbon-cacbon được lựa chọn có mục đích rồi chiếu tất cả các nguyên tử lên mặt giấy. Nguyên tử C ở đầu liên kết gần mắt ta (C_1) được thể hiện bằng một hình tròn và che khuất nguyên tử C ở đầu kia của liên kết (C_2). Các liên kết với C_1 được nhìn thấy toàn bộ, chúng xuất phát từ tâm của hình tròn C_1 . Các liên kết với C_2 chỉ nhìn thấy được phần ló ra từ chu vi của hình tròn C_1 . Thí dụ, nếu nhìn phân tử etan (hình I.2) dọc theo liên kết C-C từ trái sang phải ta sẽ nhận được công thức chiếu Niumen như ở hình I.4a ; Nếu nhìn phân tử *cis*-but-2-en và *trans*-but-2-en dọc theo liên kết C=C ta sẽ được các công thức chiếu Niumen như ở hình I.4b và c tương ứng.



Hình I.4. Công thức chiếu Niumen : a) etan, b) *cis*-but-2-en, c) *trans*-but-2-en

4. Công thức chiếu Fiso (Fischer)

Để biểu diễn cấu trúc ba chiều ở nguyên tử cacbon no mà không dùng đến cách vẽ phối cảnh phức tạp, như ở hình I.5a chẳng hạn, người ta quy ước như sau : Đặt công thức phối cảnh của phân tử sao cho nguyên tử C được chọn nằm trong mặt phẳng trang giấy, 2 nguyên tử (hoặc nhóm nguyên tử) ở bên phải và bên trái nguyên tử C đó thì nằm ở bên trên trang giấy, còn hai nguyên tử (hoặc nhóm nguyên tử) còn lại nằm ở dưới trang giấy như ở hình I.5b ; Chiếu công thức phối cảnh đó lên mặt giấy, ta được công thức chiếu Fiso, như ở hình I.5c mà ở đó đường nằm ngang biểu diễn hai liên kết hướng về mắt người quan sát, đường thẳng đứng biểu diễn 2 liên kết hướng ra xa mắt người quan sát, giao điểm của chúng biểu diễn nguyên tử cacbon no. Người ta còn quy ước, để mạch chính của phân tử nằm dọc theo đường thẳng đứng và nhóm nguyên tử có mức oxi hoá cao hơn thì được viết ở phía trên ($-\text{COOH} > -\text{CH}=\text{O} > -\text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3$).



Hình I.5. a) Công thức phối cảnh của D-glixerandehit đặt không theo quy ước
b) Công thức phối cảnh của D-glixerandehit đặt theo quy ước
c) Công thức chiếu Fiso tương ứng

Công thức chiếu Fiso thoạt nhìn thì giống với công thức cấu tạo thông thường, nhưng nó khác ở chỗ kí hiệu của nguyên tử C trung tâm không được ghi ra. Điểm khác cơ bản là công thức chiếu Fiso cho biết sự phân bố trong không gian các nhóm thế nối với C trung tâm, còn công thức cấu tạo thì không. Nói một cách khác, từ công thức chiếu Fiso của các hợp chất có C bất đối, ta có thể suy ra công thức phối cảnh hoặc công thức Niumen của chúng (chẳng hạn từ c suy ra b và a ở hình I.5), trong khi đó từ công thức cấu tạo bình thường thì không thể suy ra được.

Công thức phối cảnh và công thức chiếu Niumen giữ được quan hệ không gian ba chiều thực sự của phân tử (phải-trái, trên-dưới, trước-sau). Vì thế, cũng giống như phân tử thực, có thể được xoay theo những góc bất kì mà không bao giờ chuyển thành phân tử chất khác được. Chẳng hạn, ở hình I.5, quay công thức (a) quanh trục đi qua liên kết $\text{OHC}-\text{C}^*$ một góc 90° ta được công thức (b). Hai công thức đó là đồng nhất và cùng biểu diễn một chất duy nhất là D-glixerandehit.

Ở công thức chiếu Fiso chỉ thấy có quan hệ không gian phải-trái, trên-dưới, còn quan hệ trước-sau không thấy được từ công thức mà chỉ nhận ra được qua suy luận từ

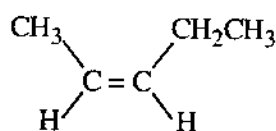
quy ước là các nhóm ở hai đầu đoạn nằm ngang thì ở bên trên trang giấy, hai nhóm ở hai đầu đường thẳng đứng thì nằm ở bên dưới trang giấy. Vì thế, *không được tùy tiện xoay công thức chiếu Fisor*. Chẳng hạn, nếu xoay công thức (c) ở hình 1.5 quanh trục vuông góc với mặt giấy một góc 90° ta sẽ được công thức chiếu Fisor không phải của D-glixerandehit nữa mà là của L-glixerandehit.

II - ĐỒNG PHÂN HÌNH HỌC

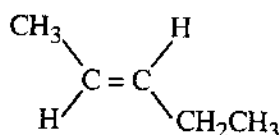
1. Khái niệm về đồng phân hình học

Những nguyên tử liên kết với nhau bằng liên kết đôi (chẳng hạn $C=C$, $C=N$, $N=N$, ...) hoặc tạo thành các cạnh của những vòng nhỏ thì không quay được tự do quanh trục liên kết, chúng tạo thành một bộ phận "cứng nhắc" trong phân tử. Vì vậy, các nhóm thế đính với những nguyên tử kiểu đó có thể được sắp xếp theo những quan hệ không gian khác nhau, không tự chuyển đổi cho nhau được, dẫn đến tạo ra những *đồng phân không gian* (*đồng phân lập thể*) thuộc loại **đồng phân hình học**.

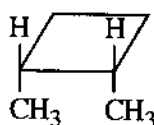
Trong trường hợp anken, nếu mạch chính ở cùng một phía của nối đôi $C=C$ thì gọi là đồng phân *cis*, nếu mạch chính ở khác phía của nối đôi thì gọi là đồng phân *trans*. Đối với hợp chất vòng, nếu hai nhóm thế ở cùng phía so với mặt phẳng vòng (hoặc một mặt phẳng chuẩn nào đó) thì được gọi là đồng phân *cis*, nếu ở khác phía là đồng phân *trans*.
Thí dụ :



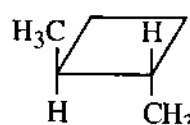
cis-pent-2-en



trans-pent-2-en

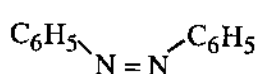


cis-

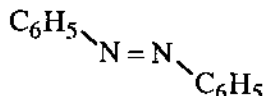


trans-1,2-dimetylxiclobutan

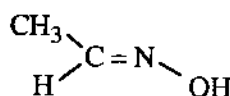
Tương tự như ở olefin, các hợp chất có liên kết đôi $N=N$ hoặc $C=N$ cũng có đồng phân hình học nhưng được gọi là *syn* và *anti*, thí dụ :



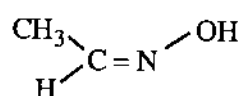
syn-azobenzen



anti-azobenzen



syn-axetandoxim



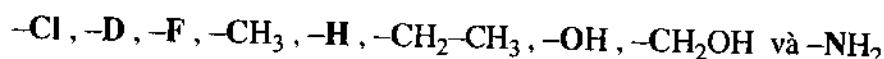
anti-axetandoxim

Ở một số hợp chất hữu cơ phức tạp khác cũng như ở các hợp chất cơ kim và phức chất cũng thường xuất hiện đồng phân hình học. Đó là những *đồng phân có cùng cấu tạo hoá học nhưng khác nhau về dạng hình học của phân tử*, không tự chuyển đổi cho nhau do sự quay tự do của các nhóm nguyên tử trong phân tử. Hiện tượng đồng phân

hình học rất phổ biến và đa dạng, vì vậy tùy từng loại hợp chất mà ta xét điều kiện cần và đủ để xuất hiện đồng phân hình học. Chẳng hạn đối với olefin, điều kiện cần và đủ là mỗi cacbon mang nối đôi phải đính với hai nhóm nguyên tử khác nhau ($abC = Cab$ hoặc $abC = Cde, \dots$); Đối với hợp chất vòng thì ở ít nhất hai nguyên tử C trong vòng đều phải mang hai nhóm nguyên tử khác nhau; Đối với hợp chất loại cumulen (nối đôi liên) thì số nối đôi phải là số lẻ và mỗi cacbon ở đầu mạch phải mang hai nhóm nguyên tử khác nhau.

2. So sánh cấp của các nhóm thế

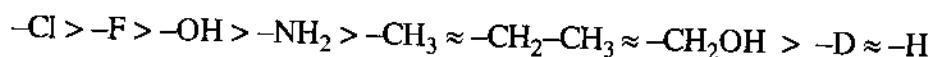
Để gọi tên các *đồng phân cấu hình* (tức đồng phân hình học và đồng phân quang học), người ta phải đưa ra một khái niệm gọi là “cấp” của các nhóm nguyên tử dựa vào số thứ tự các nguyên tử tạo thành nhóm đó. Việc so sánh cấp của các nhóm nguyên tử được tiến hành theo hệ thống Cahn-Ingold-Prelog (Cahn-Ingold-Prelog). Giả sử phải so sánh cấp của các nhóm sau:



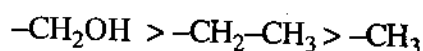
Xét các nguyên tử liên kết trực tiếp với trung tâm cần xác định cấu hình, đó là các nguyên tử in đậm ở các nhóm trên, chúng được gọi là *nguyên tử thứ nhất* của nhóm. *Nguyên tử thứ nhất của nhóm nào có số thứ tự lớn hơn thì nhóm đó có cấp cao hơn.*

Theo số thứ tự thì: $_{17}\text{Cl} > _9\text{F} > _8\text{O} > _7\text{N} > _6\text{C} > _1^2\text{H}(\text{D}) \approx _1^1\text{H}$

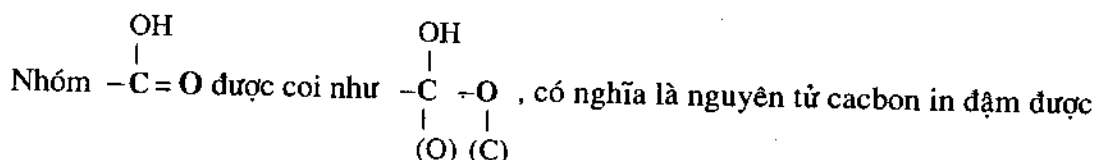
Do đó cấp của các nhóm được sắp xếp tạm thời như sau:



D và H là hai đồng vị, D có số khối lớn hơn nên có cấp cao hơn: $-\text{D} > -\text{H}$. Đối với các nhóm mà nguyên tử thứ nhất có số thứ tự như nhau thì phải xét tiếp đến các *nguyên tử lớp thứ hai* tức là các nguyên tử liên kết trực tiếp với nguyên tử thứ nhất. Khi đó, nhóm $-\text{CH}_3$ được viết là $\text{C}(\text{H}, \text{H}, \text{H})$; nhóm $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ được viết là $\text{C}(\text{C}, \text{H}, \text{H})$ và nhóm $-\text{CH}_2\text{OH}$ được viết là $\text{C}(\text{O}, \text{H}, \text{H})$. So sánh số thứ tự của các nguyên tử đứng đầu trong 3 bộ ba trên ta thấy: $_8\text{O} > _6\text{C} > _1\text{H}$ vì vậy, cấp của các nhóm tương ứng được xếp như sau:

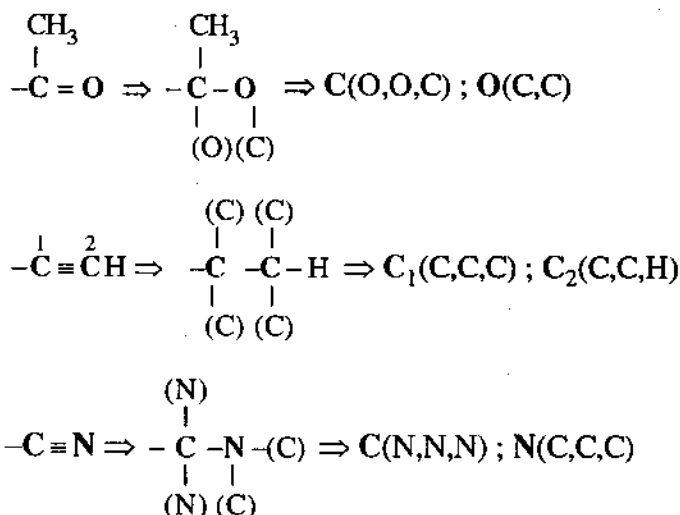


Trường hợp trong nhóm có hai nguyên tử tham gia liên kết đôi hoặc liên kết ba thì nguyên tử này được coi như đã liên kết đơn với hai hoặc ba nguyên tử kia. Thí dụ:

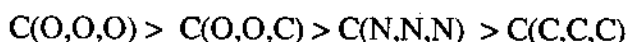


coi như liên kết đơn với ba nguyên tử O, ghi là C(O,O,O), nguyên tử O in đậm được coi như liên kết đơn với hai nguyên tử C, ghi là O(C,C).

Tương tự, các nhóm $-\text{COCH}_3$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ được chuyển đổi và ghi như sau :



Sau khi chuyển đổi như trên, thay vì phải so sánh cấp của các nhóm mang liên kết bội ta chỉ cần so sánh cấp của các nhóm mang liên kết đơn tương đương. Việc so sánh cấp của các nhóm : $-\text{COOH}$; $-\text{COCH}_3$; $-\text{C}\equiv\text{CH}$ và $-\text{C}\equiv\text{N}$ được thay bằng việc so sánh cấp của các nhóm tương ứng C(O,O,O) ; C(O,O,C) ; C(C,C,C) và C(N,N,N) do đó dễ dàng nhận thấy cấp của chúng giảm theo trật tự sau :

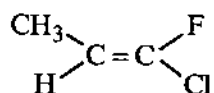


Như vậy : $-\text{COOH} > -\text{COCH}_3 > -\text{C}\equiv\text{N} > -\text{C}\equiv\text{CH}$.

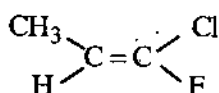
Nếu xét hết các nguyên tử lớp thứ hai mà vẫn chưa quyết định được thì chuyển sang xét tiếp lớp thứ ba, rồi thứ tư,...

3. Hệ danh pháp Z - E

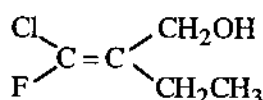
Danh pháp *cis* - *trans* trong nhiều trường hợp tỏ ra bất lực, chẳng hạn đối với các cặp hợp chất a và b ; c và d sau :



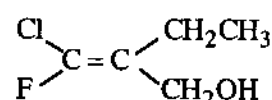
(a)



(b)



(c)



(d)

Danh pháp *syn* - *anti* đối với hợp chất chứa nitơ liên kết đôi cũng có những chỗ không thống nhất, thí dụ đối với hợp chất azo thì tương tự như danh pháp *cis* - *trans* nhưng đối với hợp chất oxim thì lại theo quy ước khác (xem thí dụ ở mục 1).

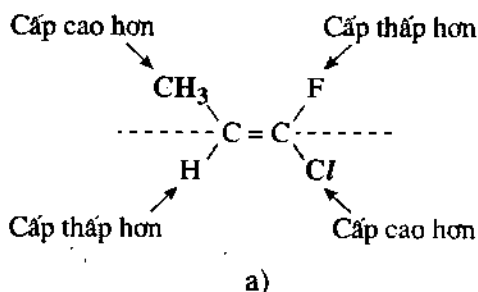
Hiện nay, người ta dùng phổ biến hệ danh pháp *Z – E* không những khắc phục được những khó khăn kể trên mà còn tạo được một sự nhất quán trong việc gọi tên các đồng phân hình học.

Để gọi tên đồng phân hình học theo hệ *Z–E*, người ta so sánh cấp của hai nhóm thế cùng dính vào cacbon mang nối đôi, nitơ mang nối đôi hoặc cacbon của vòng no (cách so sánh xem ở mục 2). Xét hai cặp nhóm thế quan tâm (bốn nhóm) : Nếu hai nhóm có cấp cao hơn nằm cùng một phía của nối đôi hoặc cùng phía so với mặt phẳng của vòng thì người ta gọi là *cấu hình Z* và hợp chất thuộc loại *đồng phân Z*. Nếu hai nhóm có cấp cao hơn nằm khác phía của nối đôi hoặc khác phía của mặt phẳng chuẩn thì đó là *cấu hình E* và hợp chất thuộc loại *đồng phân E*. Thí dụ, đối với các hợp chất a, b, c, d ở trên ta làm như sau :

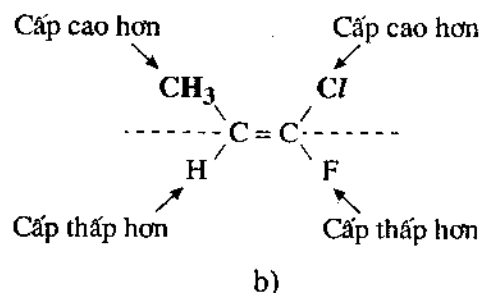
Trước hết, ta so sánh cấp của hai nhóm thế ở mỗi cặp nhóm thế cùng dính vào một nguyên tử cacbon mang nối đôi. Từ kết quả phân tích ở mục b ta thấy :



Tiếp theo, ta xét sự phân bố không gian của hai nhóm hơn cấp so với liên kết $\text{C}=\text{C}$. Ở hợp chất (a) hai nhóm hơn cấp nằm ở hai phía của nối đôi nên (a) thuộc cấu hình *E*. Ở (b) hai nhóm hơn cấp nằm cùng một phía của nối đôi nên (b) thuộc cấu hình *Z* :

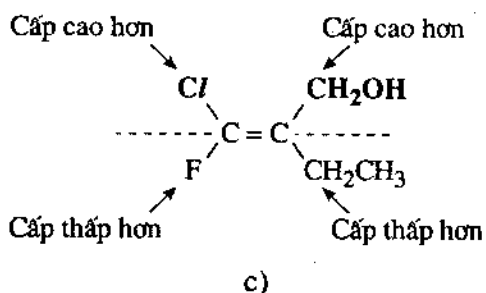


(E)-1-Clo-1-floprop-1-en

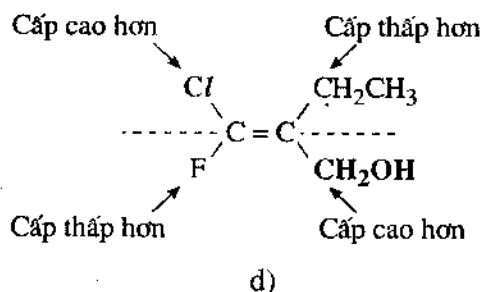


(Z)-1-Clo-1-floprop-1-en

Ở hợp chất (c) hai nhóm hơn cấp nằm cùng một phía của nối đôi nên nó thuộc cấu hình *Z* ; Ở hợp chất (d) hai nhóm hơn cấp nằm ở hai phía của nối đôi nên có cấu hình *E* :

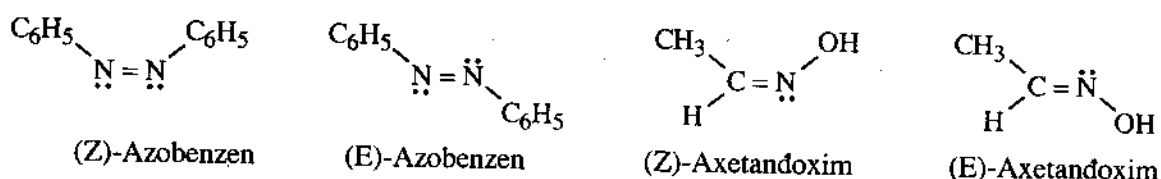


(Z)-3-Clo-2-etyl-3-floprop-2-en-1-ol

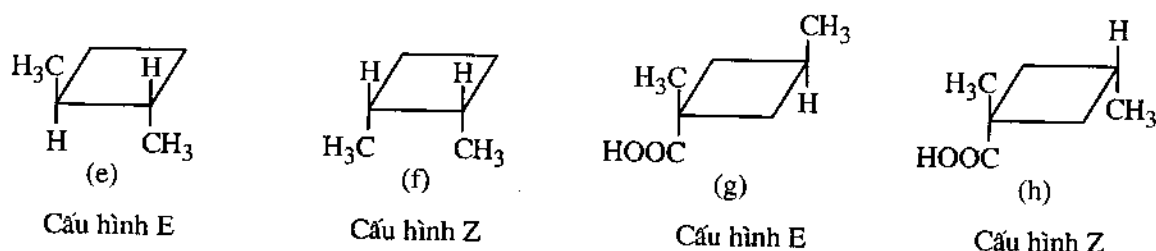


(E)-3-Clo-2-etyl-3-floprop-2-en-1-ol

Vì nitơ mang nối đôi chỉ đính với một nhóm thế nên nhóm thế đó hiển nhiên được coi là có cấp cao hơn, và việc quy định cấu hình cũng được làm tương tự như đối với cacbon mang nối đôi. *Thí dụ* :



Đối với các hợp chất vòng, việc xét cấu hình Z-E cũng được làm tương tự như trên. *Thí dụ* :



Cần chú ý rằng, không phải bao giờ cũng có sự tương ứng giữa các cặp *cis-trans*, *syn-anti* và Z - E. Chẳng hạn ở thí dụ trên, hợp chất (f) thuộc cấu hình Z chính là đồng phân *cis* ; hợp chất (e) thuộc cấu hình E là đồng phân *trans*, còn hợp chất (g) thuộc cấu hình E thì lại là đồng phân *cis* (vì trong trường hợp này người ta thường so sánh vị trí của hai nhóm thế giống nhau, hai nhóm methyl ở (g) và (h)).

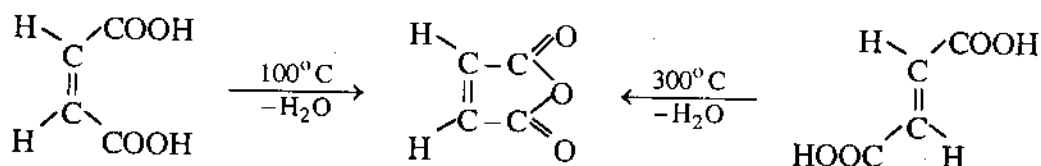
4. Sự khác nhau về tính chất của các đồng phân hình học

Hai đồng phân hình học mặc dù có cấu tạo hoá học giống nhau nhưng do khoảng cách giữa các nguyên tử (nhóm nguyên tử) khác nhau nên chúng có nhiều tính chất khác nhau như : độ bền nhiệt động (thể hiện ở giá trị của ΔG^0 hình thành), nhiệt độ nóng chảy (t_{nc}^0), nhiệt độ sôi (t_s^0), momen lưỡng cực (μ), tính chất quang phổ, ... và cả một số điểm trong tính chất hoá học nữa.

Thường thì đồng phân *trans* bền về mặt nhiệt động hơn đồng phân *cis* (ΔG^0 nhỏ hơn). Đồng phân *trans* có tính đối xứng cao hơn đồng phân *cis*, dễ sắp xếp chặt khít hơn nên thường có nhiệt độ nóng chảy cao hơn so với đồng phân *cis*. Về nhiệt độ sôi, momen lưỡng cực, ... thì phải xem xét từng trường hợp cụ thể. *Thí dụ* :

$t_{nc}^0 (^{\circ}\text{C})$	-80,5	-50,0	130,5	287,0
$t_s^0 (^{\circ}\text{C})$	60,2	48,3	Phân huỷ trước sôi	Thăng hoa
μ (D)	1,89	0,0	2,38	2,46

Axit maleic dễ dàng tạo thành anhidrit axit còn axit fumaric thì khó :



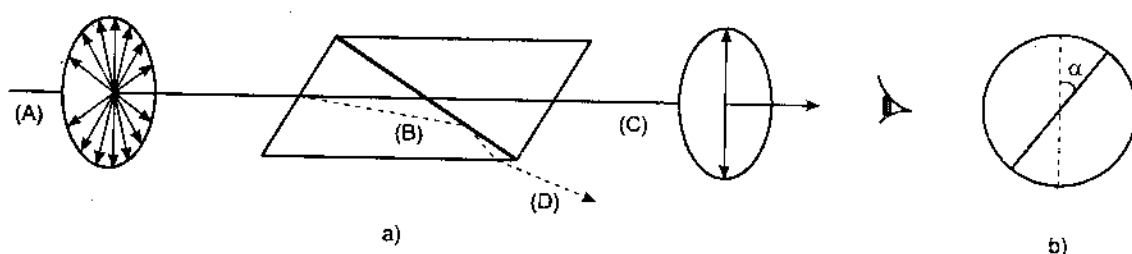
Để phân biệt (nhận biết) đồng phân Z và E, ngày nay người ta thường dùng các phương pháp phổ, hữu hiệu nhất là phổ cộng hưởng từ hạt nhân.

III - ĐỒNG PHÂN QUANG HỌC

1. Ánh sáng phân cực phẳng và tính quang hoạt

Ánh sáng thường, dù là đơn sắc, cũng gồm các sóng điện từ mà vectơ dao động của chúng hướng theo tất cả các hướng trong không gian miễn là vuông góc với phương truyền của tia sáng (hình I.6a). Khi cho ánh sáng thường đi qua lăng kính Nikon sẽ nhận được ánh sáng mà các vectơ dao động của chúng nằm trong cùng một mặt phẳng gọi là *mặt phẳng phân cực*. Đó là *ánh sáng phân cực phẳng* (đôi khi gọi là ánh sáng phân cực thẳng hoặc đơn giản chỉ là *ánh sáng phân cực* (xem hình I.6a).

Có những chất khi đặt trên đường truyền của ánh sáng phân cực phẳng thì làm quay mặt phẳng phân cực một góc α nào đó (hình I.6b). Tính chất đó được gọi là tính hoạt động quang hay là **tính quang hoạt**. Các chất có tính quang hoạt được gọi là **chất quang hoạt**.



Hình I.6. a) A : tia sáng thường, B : lăng kính Nikon, C và D : hai tia sáng phân cực phẳng mà mặt phẳng phân cực của chúng vuông góc với nhau.

b) Góc quay mặt phẳng phân cực. Đường nét đứt biểu thị mặt phẳng phân cực trước khi đi qua chất quang hoạt, đường nét liền sau khi đi qua chất quang hoạt.

Người ta đo góc quay mặt phẳng ánh sáng phân cực α nhờ một dụng cụ gọi là phân cực kế. Giá trị của góc α phụ thuộc vào bước sóng của tia sáng phân cực, vào nhiệt độ, vào bề dày lớp chất mà ánh sáng phân cực đi qua và vào nồng độ của chất quang hoạt. Vì vậy, để đặc trưng cho tính quang hoạt của một chất, người ta dùng *độ quay cực riêng* tính theo công thức (a) đối với chất nguyên chất, công thức (b) đối với chất trong dung dịch :

$$[\alpha]_{\lambda}^{t^{\circ}} = \frac{\alpha}{l \cdot d} \quad (a) \quad ; \quad [\alpha]_{\lambda}^{t^{\circ}} = \frac{\alpha \cdot V}{l \cdot d} \quad (b)$$

Trong đó : $[\alpha]$ là độ quay cực riêng ; t° là nhiệt độ khi đo ; λ là bước sóng của ánh sáng phân cực, người ta thường dùng tia vàng của đèn hơi natri có bước sóng là 589 nm kí hiệu là D ; α là góc quay mặt phẳng phân cực đo được nhờ phân cực kế, tính ra độ ; d là tỉ khối của chất nguyên chất ; l là bề dày của lớp chất mà ánh sáng phân cực đi qua, tính ra dm ; a là khối lượng chất quang hoạt (gam) trong V (ml) dung dịch.

Thí dụ : Độ quay cực riêng của một số chất như sau

D-glixerandehit có $[\alpha]_D^{20} = +14^{\circ}$, $[\alpha]_D^{25} = +8,7^{\circ}$;

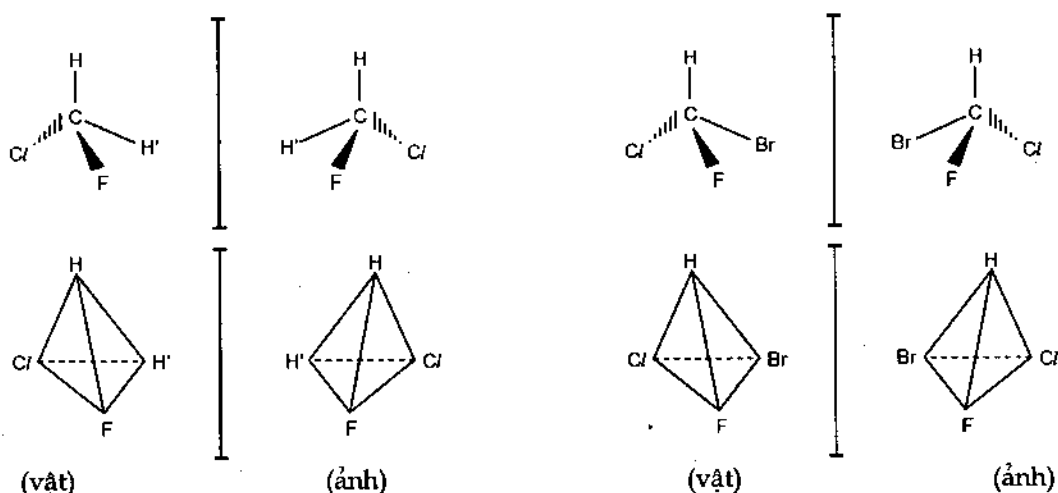
L-glixerandehit có $[\alpha]_D^{20} = -14^{\circ}$, $[\alpha]_D^{25} = -8,7^{\circ}$;

d-campho có $[\alpha]_D^{20} = 41,4^{\circ}$.

2. Tính không trùng vật - ảnh

a) Liên quan giữa tính không trùng vật - ảnh và tính quang hoạt

Có những chất ở dạng tinh thể thì có tính quang hoạt, khi làm nóng chảy hoặc pha thành dung dịch thì không còn tính quang hoạt nữa. Trong trường hợp này, tính quang hoạt liên quan tới cấu trúc tinh thể chứ không liên quan tới cấu trúc phân tử. Ngược lại, có nhiều chất ở dạng tinh thể, dạng lỏng hay pha thành dung dịch vẫn giữ được tính quang hoạt. Trong trường hợp này, tính quang hoạt rõ ràng là do cấu trúc phân tử gây nên. Vấn đề đặt ra là "Phân tử có cấu trúc như thế nào thì có tính quang hoạt?", để trả lời, trước hết ta hãy xét phân tử của một chất không quang hoạt là CH_2FCl và một chất quang hoạt là CHFClBr . Hai phân tử đơn giản này có cấu tạo hoá học tương tự nhau, có dạng hình học cũng tương tự nhau. Vậy ta hãy phân tích nét khác biệt trong cấu trúc không gian của chúng (hình I.7).



Hình I.7. Phân tử CH_2FCl , CHFClBr (bên trái) và ảnh gương của chúng (bên phải)

— : mặt gương (mặt phẳng đối xứng)

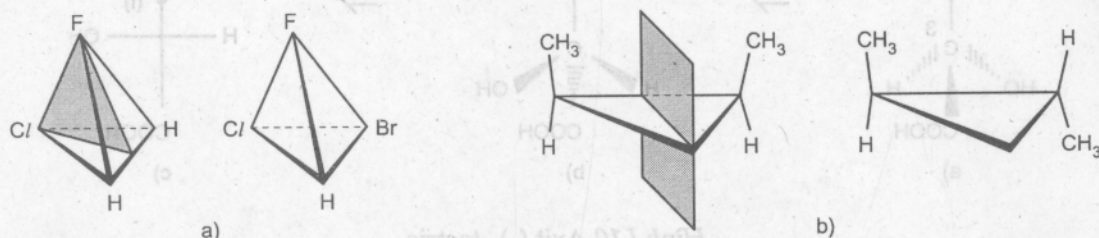
Ở hình I.7, nếu xoay phân tử CH_2FCl (bên trái) 180° theo phương thẳng đứng sao cho H của nó trùng với H' của ảnh của nó thì các nguyên tử còn lại sẽ trùng khít lên nhau tức là có thể làm cho nó và ảnh gương của nó trùng khít vào nhau. Đối với phân tử CHFClBr thì dù có xoay và tịnh tiến theo cách nào cũng không thể làm cho nó trùng khít với ảnh gương của nó được. Người ta nói phân tử CHFClBr có tính không trùng vật – ảnh (chirality).

Nghiên cứu nhiều loại hợp chất có cấu trúc rất khác nhau, người ta đã đi đến kết luận là những phân tử có tính không trùng vật – ảnh thì có tính quang hoạt. Một số tinh thể như thạch anh thiên nhiên (SiO_2), natri clorat, hidrazin sunfat,... có tính quang hoạt là do tinh thể của chúng có cấu trúc không trùng vật – ảnh. Tính không trùng vật – ảnh cũng gặp ở nhiều vật thể vĩ mô như hai bàn tay của một người bình thường chính là vật và ảnh gương của nhau, chúng không thể lồng khít vào nhau được.

b) Điều kiện để có tính không trùng vật – ảnh

Câu hỏi tiếp theo được đặt ra là "Làm thế nào để biết một vật thể nói chung cũng như một phân tử nói riêng có hoặc không có tính không trùng vật – ảnh?". Để có câu trả lời đầy đủ nhất, cần biết những kiến thức về lý thuyết đối xứng ngoài phạm vi của cuốn sách này. Vì vậy, chúng ta dừng lại ở câu trả lời tạm đủ là : những vật thể nào không có tâm đối xứng và không có mặt phẳng đối xứng thì có tính không trùng vật – ảnh. Thí dụ, ở hình I.7, các phân tử CH_2FCl và CHFClBr đều không có tâm đối xứng, nhưng phân tử CH_2FCl có mặt phẳng đối xứng nên không có tính không trùng vật – ảnh, còn phân tử CHFClBr không có mặt phẳng đối xứng nên có tính không trùng vật – ảnh (hình I.8a). Cũng tương tự, phân tử *cis*-1,2-dimetylcyclopropan không có tâm đối xứng nhưng có mặt

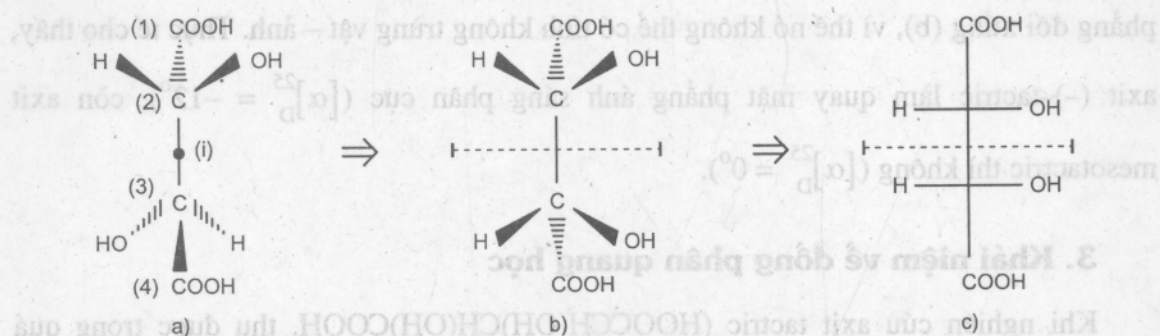
phẳng đối xứng nên không có tính không trùng vật - ảnh, còn phân tử *trans*-1,2-dimethylxíclopropan vừa không có tâm đối xứng vừa không có mặt phẳng đối xứng nên có tính không trùng vật - ảnh (hình I.8b).



Hình I.8. a) CH_2FCl có mặt phẳng đối xứng ; CHClBr thì không

b) *cis*-1,2-dimethylxíclopropan có mặt phẳng đối xứng còn đồng phân *trans* thì không

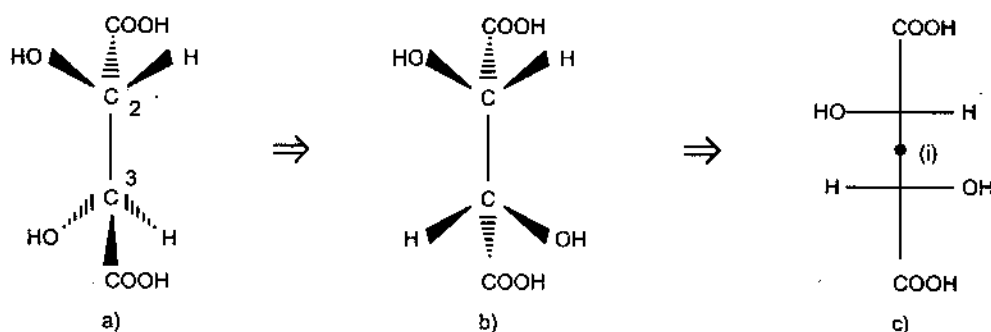
Cần chú ý rằng, khi xét mặt phẳng và tâm đối xứng của phân tử phải dùng công thức phối cảnh, có thể dùng công thức chiếu Niumen nhưng không nên dùng công thức chiếu Fisor. Bởi vì công thức chiếu Fisor (do những quy ước khi viết nó) đã không còn phản ánh đúng tính đối xứng của phân tử thật. *Thí dụ*, axit *mesotactic* (hình I.9) ở dạng bền nhất của nó (a) không có mặt phẳng đối xứng mà có tâm đối xứng (i tại trung điểm của liên kết $\text{C}-\text{C}$). Để viết công thức chiếu Fisor, ta đã chuyển nó về dạng kém bền nhất (b). Khi đó nó trở nên có mặt phẳng đối xứng mà không còn tâm đối xứng nữa. Hậu quả là công thức chiếu Fisor (c) có mặt phẳng đối xứng (đường nét đứt) mà không có tâm đối xứng, khác hẳn với dạng tồn tại thực của phân tử.



Hình I.9. Axit *mesotactic*. a) dạng bền nhất

b) dạng kém bền nhất c) công thức chiếu Fisor

Đối với axit (-)-*tactic* (hình I.10) cũng vậy, những dạng tồn tại thực của nó (a) và (b) chẳng hạn, không hề có tâm đối xứng và mặt phẳng đối xứng, nhưng công thức chiếu Fisor của nó (c) lại có tâm đối xứng (i) :

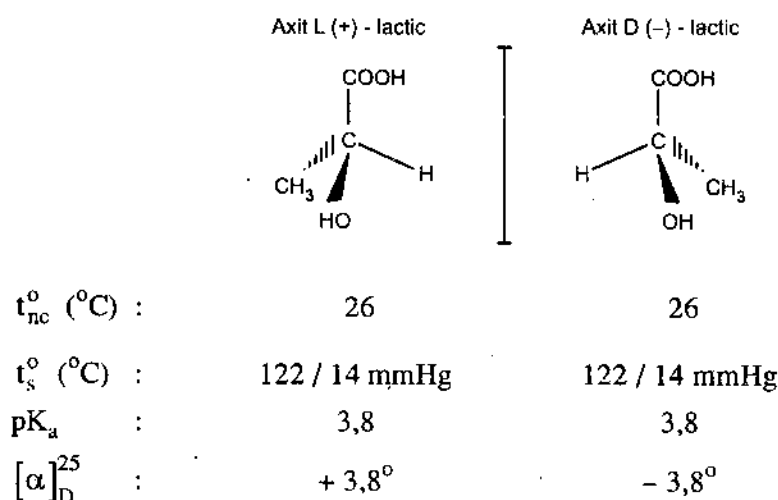


c) Nguyên tử cacbon bất đôi

Hiển nhiên là nếu phân tử có một nguyên tử cacbon bất đối thì nó sẽ có tính không trùng vật – ảnh. Những phân tử có nhiều C^* thì cũng sẽ có tính không trùng vật – ảnh, trừ trường hợp phân tử lại có tâm đối xứng hoặc mặt phẳng đối xứng. Phân tử axit *mesotactic* (hình I.9) cũng có hai nguyên tử C^* nhưng lại có tâm đối xứng (a) hoặc mặt phẳng đối xứng (b), vì thế nó không thể có tính không trùng vật – ảnh. Thực tế cho thấy, axit (-)-tactic làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực ($[\alpha]_D^{25} = -12^\circ$), còn axit *mesotactic* thì không ($[\alpha]_D^{25} = 0^\circ$).

3. Khái niệm về đồng phân quang học

Sau này người ta đã chứng tỏ rằng hai dạng đó có cùng cấu tạo hoá học, có cùng dạng hình học phân tử (khoảng cách giữa các nhóm nguyên tử), có các tính chất vật lý và hoá học giống nhau, chỉ khác nhau về khả năng làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực và tính chất sinh hoá. Người ta gọi chúng là những **đồng phân quang học**. Cấu trúc và một vài tính chất của hai đồng phân quang học của axit lactic được ghi ở hình I.11.

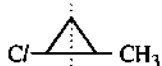
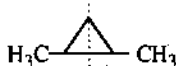


Hình I.11. Hai đối quang của axit lactic

Axit L-lactic làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực sang phải một góc 3,8°, kí hiệu là +3,8°, nên người ta đặt thêm dấu (+) vào tên của nó và gọi đó là *chất quay phải*. Axit D-lactic làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực sang trái một góc 3,8°, kí hiệu là -3,8°, nên người ta đặt thêm dấu (-) vào tên của nó và gọi đó là *chất quay trái* (các chữ D và L chỉ cấu hình tương đối, sẽ được sáng tỏ ở mục sau). Hai đồng phân quang học có trị số độ quay cực riêng như nhau nhưng dấu thì đối nhau được gọi là hai **chất đối quang** hay đơn giản là hai đối quang (enantiomer).

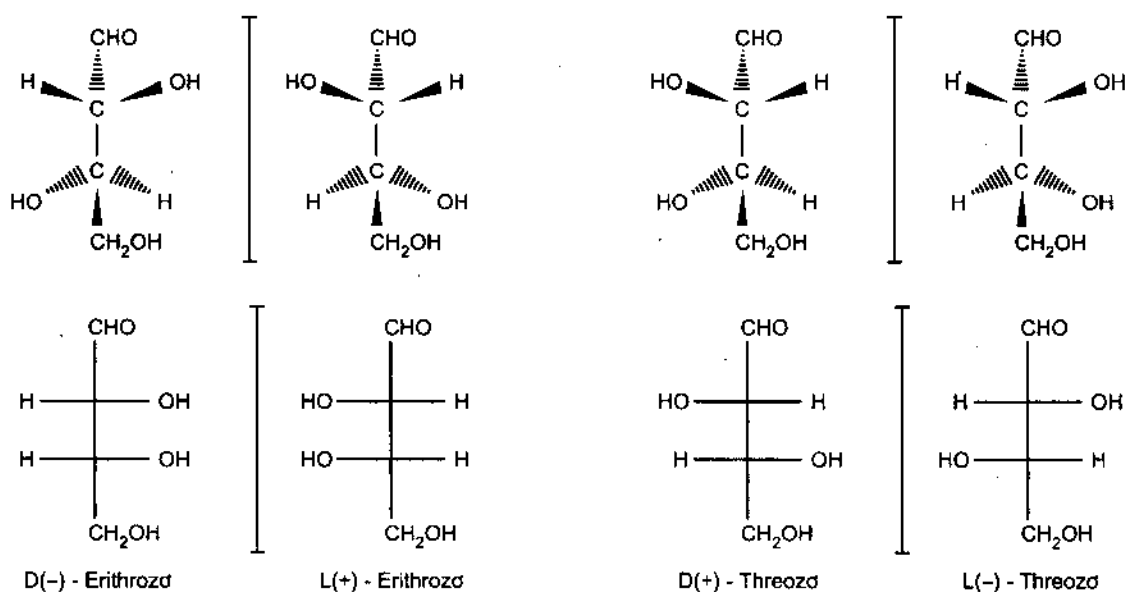
Vì sao axit lactic và nhiều chất khác lại có khả năng tạo thành những đồng phân quang học ? Câu hỏi đó đã được giải đáp một phần ở mục (b). Đó là vì phân tử axit lactic có chứa một nguyên tử C^* khiến cho nó có tính không trùng vật - ảnh. Vì thế, axit lactic có thể tồn tại ở hai dạng đối xứng nhau qua mặt phẳng gương và không thể lồng khít vào nhau được (hình I.11). Sự khác nhau về cấu trúc giữa axit L(+)-lactic và axit D(-)-lactic là ở sự phân bố không gian của bốn nhóm nguyên tử xung quanh C^* . Chỉ cần thay đổi vị trí của hai trong bốn nhóm đó cho nhau, chẳng hạn thay đổi vị trí nhóm OH và H thì dạng này sẽ biến thành dạng kia (hình I.11).

Thông thường thì số lượng đồng phân quang học của một chất chứa n nguyên tử cacbon bất đối là 2^n . Nhưng nếu các nguyên tử cacbon bất đối lại thuộc hai nửa phân tử có cấu tạo hoá học như nhau thì số lượng đồng phân quang học sẽ nhỏ hơn 2^n . Thí dụ :

Hợp chất :	$\text{HOCH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CHO}$	$\text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$		
Số C^* :	2	2	2	2
Đặc điểm:	Hai nửa khác nhau	Hai nửa giống nhau	Hai nửa khác nhau	Hai nửa giống nhau
Số đồng phân quang học :	4	3	4	3

4. Đồng phân đối quang và hợp chất meso

Để hiểu vì sao số đồng phân quang học ở hợp chất có n nguyên tử cacbon bất đối lại bằng hoặc nhỏ hơn 2^n , trước hết hãy xét hợp chất 2, 3, 4-trihidroxitbutanal. Chất này có 2 C^* thì sẽ có 4 đồng phân quang học (gồm 2 đôi đối quang) như ở hình I.12.

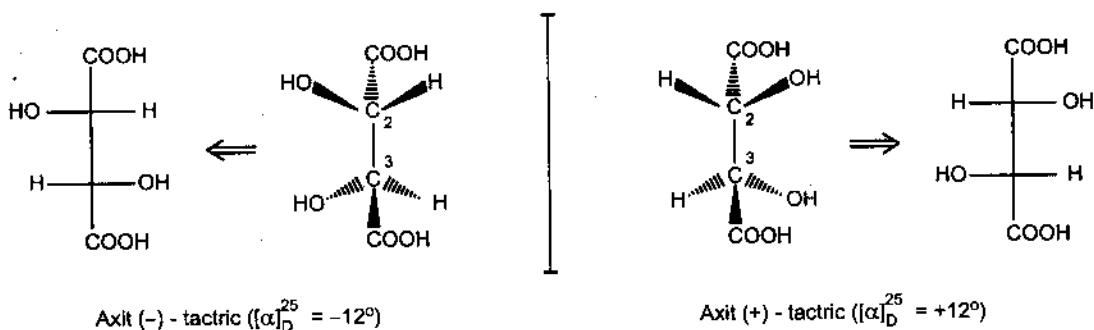


Hình I.12. Hai đôi đối quang của 2,3,4-trihidroxitbutanal

Ở hình I.12, phân tử D-Erythrozo và L-Erythrozo đối xứng nhau qua mặt phẳng gương. Chúng đều không có mặt phẳng và tâm đối xứng do đó chúng không thể lồng khít vào nhau được. Cũng tương tự như vậy đối với cặp D- và L-Threozo. Như vậy cả thảy có 4 đồng phân quang học.

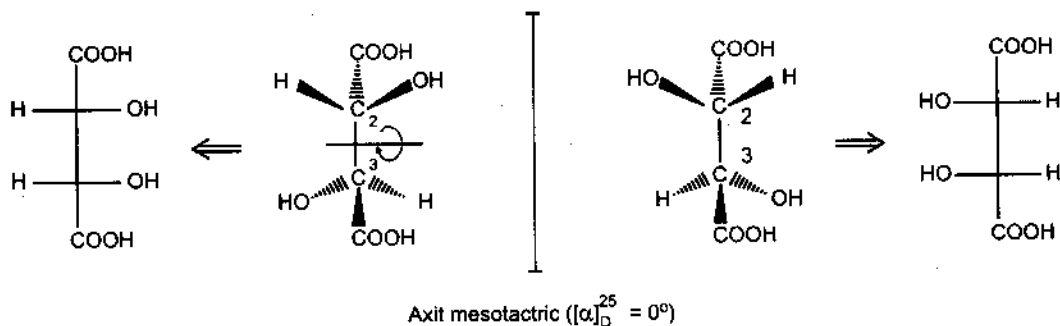
Tiếp theo, hãy xem xét phân tử axit tactric, $\text{HOOCCH(OH)CH(OH)COOH}$. Hình I.10 cho thấy phân tử axit (-)-tactric không có mặt phẳng và tâm đối xứng do đó dạng

đối xứng qua gương của nó không thể lồng khít với nó được. Đó là một chất khác : axit (+)-tactic, chất đối quang của axit (-)-tactic (hình I.13).



Hình I.13. Hai đôi đối quang của axit tactic

Axit *mesotactic* có tâm đối xứng (hình I.9) nên ảnh gương của nó lại chính là nó (hình I.14). Thật vậy, ở hình I.14 nếu quay phân tử axit *mesotactic* xung quanh trục nằm trên mặt giấy và vuông góc với liên kết $C_2 - C_3$ tại trung điểm của nó một góc 180° , rồi dùng phép tịnh tiến thì sẽ làm cho nó trùng khít với ảnh gương của mình.



Hình I.14. Axit mesotactic và ảnh gương của nó chỉ là một

Ở hình I.14, phân tử axit tactic do có tâm đối xứng nên không có tính không trùng vật - ảnh, không làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực. Để phân biệt nó với hai đồng phân quay phải và quay trái, người ta gọi đó là axit *mesotactic*. Những đồng phân quang học có chứa nhiều C^* nhưng do có mặt phẳng hoặc tâm đối xứng mà không có tính quang hoạt được gọi là hợp chất meso.

Như vậy, axit tactic tuy có hai nguyên tử C^* nhưng chỉ có 3 đồng phân quang học : 2 đối quang (1 quay phải và 1 quay trái) và 1 hợp chất meso (không quang hoạt).

5. Biến thể raxemic

Axit tactic tách được từ sản phẩm lên men nước ép quả nho, cũng là một chất không quang hoạt. Nhờ những nghiên cứu của L. Pastơ mà người ta đã biết được rằng đó là hỗn hợp đẳng phân tử của axit (+)-tactic và axit (-)-tactic chứ không phải là chất nguyên chất như trước đó vẫn tưởng. Người ta gọi đó là axit (tactic) raxemic và viết là axit (±)-tactic.

Người ta gọi *tập hợp đẳng phân tử* (số mol bằng nhau) của hai đối quang là **biến thể raxemic**. Khác với đồng phân meso chỉ gồm một loại phân tử không quang hoạt, biến thể raxemic gồm hai loại phân tử đối xứng nhau qua gương, loại này làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực sang phải, loại kia làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực sang trái với trị số như nhau, do đó triệt tiêu lẫn nhau làm cho biến thể raxemic trở thành không quang hoạt. Nhờ các phương pháp khác nhau người ta có thể tách riêng được từng đối quang ra khỏi biến thể raxemic. Hãy xem cấu trúc và một số tính chất của các dạng axit tactic khác nhau ở hình I.15.

Axit :	(-) Tactic	(+) Tactic	Mesotactic	(±) Tactic [Raxemic]
Cấu trúc :				
$[\alpha]_D^{25}$:	-12°	$+12^\circ$	0°	0°
t_{nc}° ($^\circ\text{C}$) :	171	171	140	205
Độ tan (g/100 g nước)	139	139	125	20,6
pK_{a1}	2,93	2,93	3,11	2,96
pK_{a2}	4,23	4,23	4,80	3,11

Hình I.15. Cấu trúc và tính chất của các dạng axit tactic khác nhau

Ở hình I.15, axit *mesotactic* là đồng phân quang học loại *đĩa* của cặp đối quang axit (+) và (-)-tactic, còn axit (±)-tactic không phải là đồng phân quang học mà là biến thể raxemic.

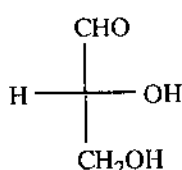
6. Cấu hình tương đối và cấu hình tuyệt đối

Thuật ngữ *cấu hình* được dùng để chỉ sự phân bố không gian của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử xung quanh phần cứng nhắc của phân tử hoặc xung quanh nguyên

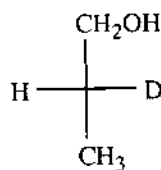
từ cacbon bất đối. Để chỉ cấu hình của các đồng phân hình học, người ta dùng các kí hiệu *cis-trans*, *syn-anti* và *Z-E* (đã xét ở mục II). Ở đây, ta xét cấu hình của các đồng phân quang học có chứa cacbon bất đối trong phân tử.

a) Cấu hình tương đối

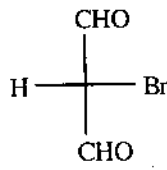
Phân tử glixerandehit có một nguyên tử C^* nên có hai đồng phân quang học, dạng quay phải kí hiệu là $D(+)$ -glixerandehit, dạng quay trái kí hiệu là $L(-)$ -glixerandehit. Trong tên gọi đó, dấu + hoặc - chỉ hướng quay mặt phẳng ánh sáng phân cực còn chữ D và L chỉ cấu hình của nguyên tử C^* . Các hợp chất kiểu tương tự như glixerandehit, tức là có công thức $R-CH(Y)-R'$ trong đó $R-C-R'$ là mạch chính, Y là một nhóm thế khác với H và thường có chứa dị tố, nếu có cấu hình giống như D-glixerandehit thì cũng được kí hiệu bởi chữ D, nếu có cấu hình giống với L-glixerandehit thì được kí hiệu bởi chữ L. Cấu hình được quy định theo cách như vậy gọi là **cấu hình tương đối** (vì cần phải so sánh với cấu hình glixerandehit). Thí dụ, cấu hình tương đối của một số hợp chất được chỉ ra dưới đây :



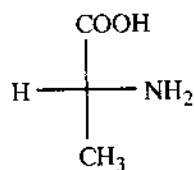
D(+)-glixerandehit



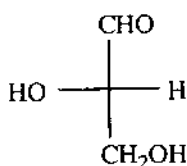
D-2-D-propanol



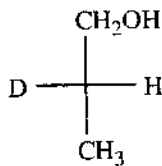
D-2-bromopropanal



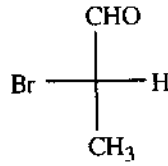
D(-)-alanin



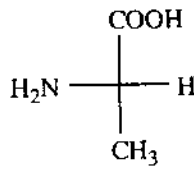
L(-)-glixerandehit



L-2-D-propanol



L-2-bromopropanal



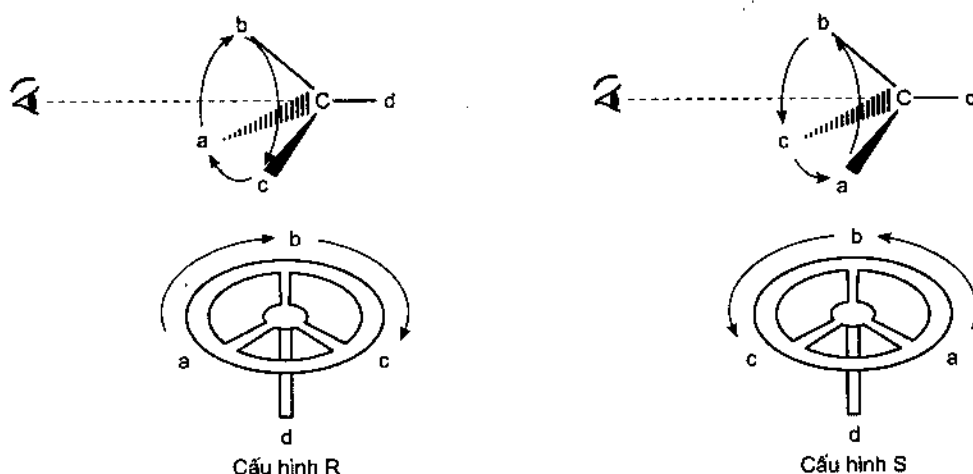
L(+)-alanin

b) Cấu hình tuyệt đối

Hệ danh pháp D-L không có tính tổng quát bởi vì nó không áp dụng được cho các hợp chất, hoặc không có gì tương tự để so sánh với glixerandehit, hoặc có cấu tạo nhiều vòng với nhiều cacbon bất đối... Chính vì vậy, vào khoảng những năm 1951 - 1956, Can, Ingol và Preloc đã đưa ra cách xác định cấp của các nhóm nguyên tử (xem mục §4.II.2), trên cơ sở đó đã đề nghị hệ danh pháp cấu hình R-S đối với các đồng phân quang học có chứa C^* .

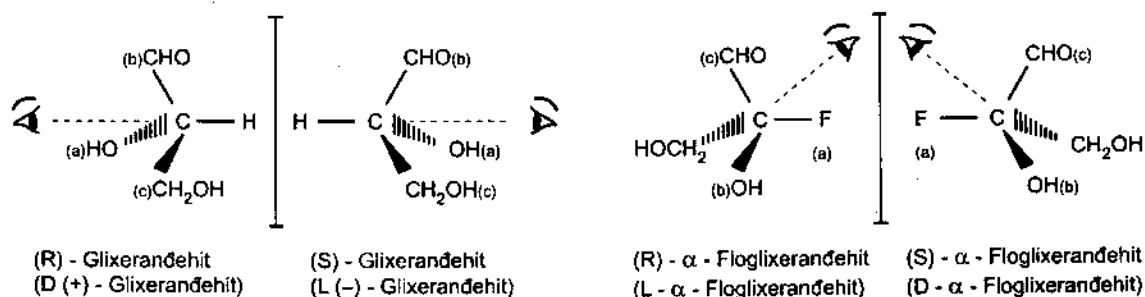
Để xác định xem 1 nguyên tử C^* có cấu hình R hay S cần làm như sau :

So sánh cấp của 4 nhóm nguyên tử đính với C^* đó, nhóm nào cấp cao nhất được kí hiệu là a, kế đến là b, c, và d. Đặt phân tử sao cho nhóm có cấp thấp nhất (d) ở xa mắt ta nhất, tức là nhìn phân tử theo hướng $C^* \rightarrow d$ (hình I.16). Nếu thấy ba nhóm còn lại sắp xếp theo thứ tự giảm cấp dần (tức là $a > b > c$) thuận theo chiều kim đồng hồ thì nguyên tử C^* đó thuộc cấu hình R. Nếu thấy ba nhóm còn lại sắp xếp theo thứ tự giảm cấp dần ngược với chiều kim đồng hồ thì nguyên tử C^* đó thuộc cấu hình S. Cấu hình xác định được theo quy tắc trên gọi là **cấu hình tuyệt đối** (vì không phải so sánh với một chất nào khác).



Hình I.16. Cách xác định cấu hình tuyệt đối ($a > b > c > d$)

Một số thí dụ xác định cấu hình tuyệt đối được nêu ra ở hình I.17.



Hình I.17. Xác định cấu hình tuyệt đối của glixerandehit và α -floglixerandehit

Hình I.17 cho thấy, giữa cấu hình tương đối D-L và cấu hình tuyệt đối R-S cũng như hướng của góc quay mặt phẳng phân cực (+), (-) không có mối liên quan tương ứng, nghĩa là không thể từ dấu của góc quay suy ra cấu hình, hoặc từ cấu hình tương đối suy ra cấu hình tuyệt đối (và ngược lại) được.

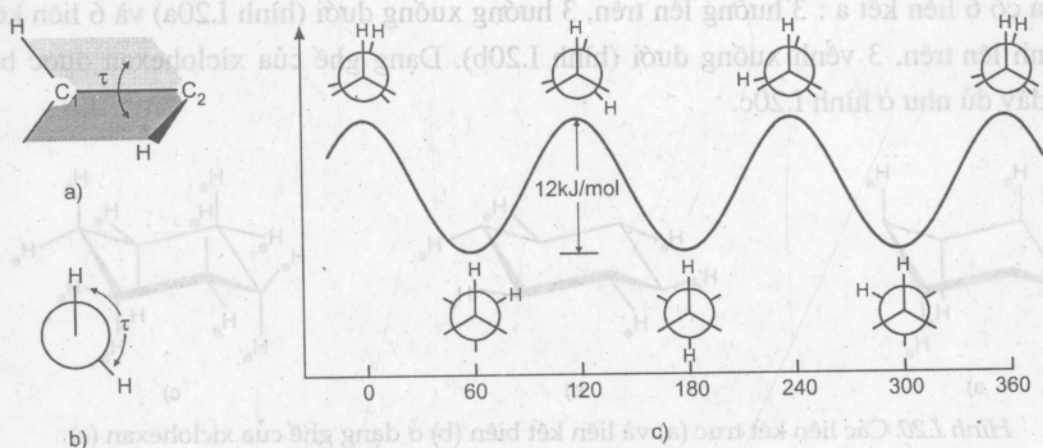
IV - CẤU DẠNG

1. Khái niệm cấu dạng, cấu dạng của etan

Các nhóm nguyên tử liên kết với nhau bằng liên kết đơn (liên kết σ) có thể quay quanh trục liên kết đó tạo nên vô số dạng cấu trúc không gian khác nhau gọi là những **cấu dạng**. Thí dụ, 2 nhóm CH_3 ở phân tử etan có thể quay quanh trục liên kết C-C mà không ảnh hưởng đến cấu tạo của phân tử. Sự quay đó đòi hỏi một năng lượng không lớn (không vượt quá 12,5 kJ/mol), vì thế có thể cho rằng nó xảy ra một cách tự do ngay ở nhiệt độ thường, không thể phân lập riêng được từng cấu dạng. Trong vô vàn cấu dạng tạo thành, có hai cấu dạng đặc biệt là *cấu dạng che khuất* và *cấu dạng xen kẽ*.

Cấu dạng che khuất là cấu dạng mà nếu nhìn phân tử theo cách chiếu Niumen (mục I.3) thì sẽ thấy các nguyên tử H ở nhóm methyl này hoàn toàn che khuất các nguyên tử H ở nhóm methyl kia từng đôi một (ở hình I.12 đã vẽ chệch đi một chút để có thể thấy được). Ở cấu dạng này các góc nhị diện giữa hai mặt phẳng $\text{H}-\text{C}_1-\text{C}_2$ và $\text{C}_2-\text{C}_1-\text{H}$ đều bằng 0° . Các obitan liên kết C-H ở gần nhau nên đẩy nhau. Vì thế, cấu dạng che khuất ứng với cực đại trên giản đồ năng lượng (hình I.18) và là cấu dạng không bền.

Cấu dạng xen kẽ là cấu dạng mà nếu nhìn phân tử theo cách chiếu Niumen thì sẽ thấy các nguyên tử H ở hai nhóm methyl nằm xen kẽ nhau. Ở cấu dạng này, góc nhị diện bằng 60° . Các liên kết C-H thuộc hai nguyên tử cacbon nằm ở xa nhau nhất, vì thế cấu dạng xen kẽ ứng với cực tiểu trên giản đồ năng lượng và là cấu dạng bền.

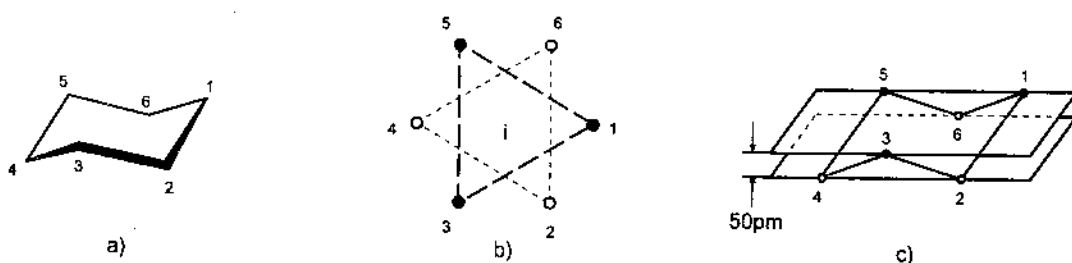


Hình I.18. a,b) Góc nhị diện $\text{H}-\text{C}_1-\text{C}_2-\text{H}$

c) Giản đồ năng lượng của phân tử etan khi nhóm methyl quay quanh trục liên kết C-C

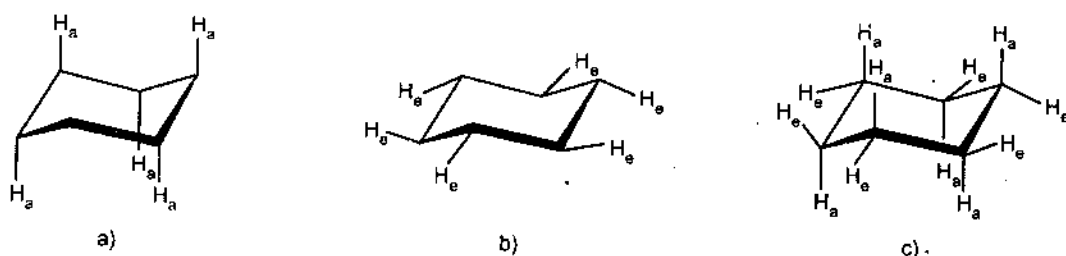
2. Cấu dạng của xiclohexan

Cấu dạng bền nhất và quan trọng nhất của xiclohexan là **dạng ghế**, ta hãy xem xét riêng cấu dạng này. Ở dạng ghế, quan hệ không gian giữa 6 nguyên tử C là như sau : 4 nguyên tử C2, C3, C5, C6 tạo thành một mặt phẳng, nguyên tử C1 nằm bên trên còn nguyên tử C4 nằm bên dưới mặt phẳng đó (hình I.19a) ; 3 nguyên tử C1, C3, C5 nằm cùng trên một mặt phẳng và tạo thành một tam giác đều ; 3 nguyên tử C2, C4, C6 tạo thành một tam giác đều ở một mặt phẳng khác (hình I.19b) ; hai mặt phẳng đó song song với nhau và cách nhau 50 pm ($\text{pm} = 10^{-12}\text{m} = 10^{-2}\text{\AA}$) như chỉ ra ở hình I.19c.



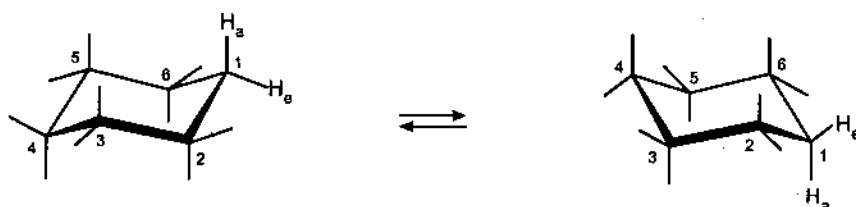
Hình I.19. Quan hệ không gian giữa 6 nguyên tử C ở xiclohexan

Để đảm bảo góc lai hoá tứ diện ($109,5^\circ$), hai liên kết C-H ở mỗi nguyên tử C sắp xếp như nhau : Một liên kết C-H song song với trục thẳng đứng, đó là trục đi qua tâm i của tam giác C1, C3, C5 và vuông góc với nó (trục đối xứng bậc ba của phân tử). Liên kết C-H đó gọi là *liên kết trục*, kí hiệu là *a* (*axial*, hình I.20a). Còn liên kết C-H thứ hai thì hướng ra phía ngoài vòng, gọi là *liên kết biên*, kí hiệu là *e* (*equatorial*, hình I.20b). Tất cả có 6 liên kết *a* : 3 hướng lên trên, 3 hướng xuống dưới (hình I.20a) và 6 liên kết *e* (3 vênh lên trên, 3 vênh xuống dưới (hình I.20b). Dạng ghế của xiclohexan được biểu diễn đầy đủ như ở hình I.20c.



Hình I.20. Các liên kết trục (a) và liên kết biên (b) ở dạng ghế của xiclohexan (c)

Ngay ở nhiệt độ thường, các cấu dạng của xiclohexan luôn chuyển đổi cho nhau. Chẳng hạn, hai dạng ghế ở hình I.21 chuyển đổi cho nhau, khi đó 6 liên kết trục chuyển thành 6 liên kết biên và ngược lại :



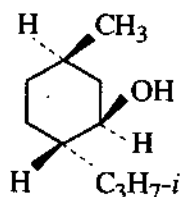
Hình 1.21. Sự chuyển đổi giữa hai dạng ghế của xiclohexan

Ở nhiệt độ thường, tốc độ chuyển đổi rất lớn, đời sống (thời gian tồn tại) của mỗi cấu dạng chưa đến 10^{-6} s, vì thế không thể phân lập được chúng.

Đối với các dẫn xuất thế của xiclohexan, cấu dạng mà các nhóm thế lớn ở liên kết e thường bền hơn so với khi chúng ở liên kết a. Khi có nhiều nhóm thế thì tùy theo vị trí tương đối giữa chúng và tùy theo chúng ở liên kết a hay e sẽ tạo ra các đồng phân hình học và đồng phân quang học khác nhau.

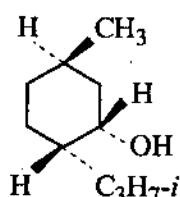
Câu hỏi ôn tập

1. Thế nào là hợp chất hữu cơ, cho biết đặc điểm và cách phân loại hợp chất hữu cơ.
2. Phân biệt các cặp khái niệm sau : Cấu tạo hoá học và cấu trúc hoá học của phân tử, đồng phân cấu tạo và đồng phân lập thể.
3. Hãy phân loại đồng phân cấu tạo và cho thí dụ minh họa.
4. Thế nào là "độ không no" ? Hay thiết lập công thức tính độ không no cho các hợp chất chứa đồng thời C, H, O, N và Cl.
5. Hãy vận dụng cách viết đồng phân cấu tạo (ở mục §3.11.5) để viết công thức tất cả các đồng phân cấu tạo của hợp chất mạch hở có công thức phân tử $C_6H_{12}O$.
6. Điều kiện cấu tạo để có đồng phân hình học ? Phân biệt các cách gọi tên đồng phân hình học theo danh pháp *cis-trans*, *syn-anti* và *Z-E*.
7. Điều kiện cấu trúc để có đồng phân quang học ? Nêu ý nghĩa của các kí hiệu đặt trước tên gọi của đồng phân quang học : (+), (-), D, L, R, S.
8. Phân biệt các cặp khái niệm sau : đồng phân đối quang và đồng phân địa, hợp chất meso và biến thể racemic.
9. Cấu dạng khác cấu hình như thế nào? chúng có liên quan gì với nhau không ?
10. Hãy viết công thức cấu trúc không gian của cấu dạng bền của các đồng phân lập thể dưới đây và nêu rõ quan hệ đồng phân giữa hai cấu trúc cạnh nhau và giữa cả 4 cấu trúc với nhau (đồng phân loại gì?).

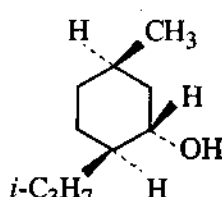


Mentol

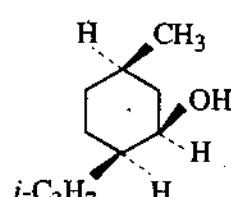
4 - HHHC1



Neomentol



Isomentol



Neoisomentol

Chương II

LIÊN KẾT VÀ SỰ BIẾN ĐỔI LIÊN KẾT Ở HỢP CHẤT HỮU CƠ

§1. LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ

I - BIỂU DIỄN LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ

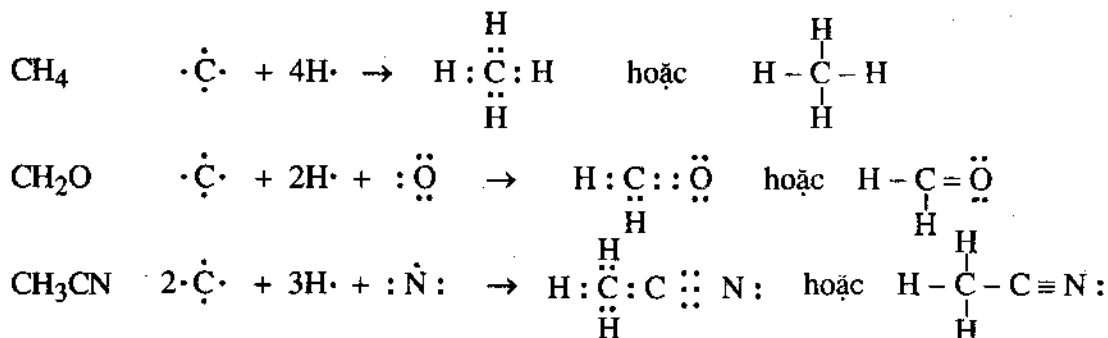
1. Công thức Liuyt

Ngay từ những năm 1916 – 1919, trước khi xuất hiện Cơ học lượng tử, W. Cotsen (W. Kossel) và G. N. Liuyt (G. N. Lewis) đã đưa ra thuyết electron về bản chất của liên kết hoá học. Hai loại liên kết hoá học cơ bản được đề nghị là :

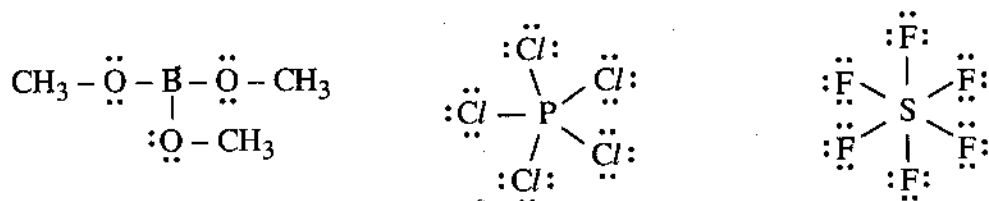
a) *Liên kết ion* (liên kết điện hoá trị) được hình thành do sự chuyển một hoặc nhiều electron từ nguyên tử này đến nguyên tử kia, tạo ra các ion dương và âm liên kết với nhau bằng lực hút tĩnh điện.

b) *Liên kết cộng hoá trị* được hình thành giữa các nguyên tử do sự dùng chung các cặp electron hoá trị.

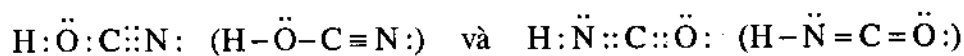
Để biểu diễn liên kết cộng hoá trị trong phân tử, người ta dùng *công thức Liuyt*, ở đó các cặp electron hoá trị được biểu thị bằng hai dấu chấm hoặc thay bằng một nét gạch. Thí dụ:



Khi viết công thức Liuyt, người ta chỉ ghi các electron hoá trị và cần chú ý sao cho mỗi nguyên tử đều đạt được cấu hình khí hiếm (2 electron đối với nguyên tử H, 8 electron đối với nguyên tử C, N, O,...). Tuy nhiên, *quy tắc bát tử* (quy tắc 8 electron) đó không phải lúc nào cũng thực hiện được. Thí dụ, nguyên tử B trong phân tử thường chỉ kèm theo 6 electron, còn nguyên tử P có thể tới 10 electron và nguyên tử S tới 12 electron :



Cần nhớ rằng, trước khi viết công thức Liuyt cho một chất phải biết rõ thứ tự liên kết của các nguyên tử trong phân tử chất đó, nghĩa là biết rõ cấu tạo hoá học của nó. Thí dụ, với công thức phân tử CHNO có hai công thức Liuyt ứng với hai chất khác nhau:



Axit xianic

Axit isoxianic

Cuối cùng cũng cần ghi chú thêm là ở các công thức cấu tạo do Kekule, Couper (1858) và Butlerop (1861) đưa ra cũng đã dùng các nét gạch nối, nhưng chỉ đơn thuần là để biểu diễn liên kết giữa các nguyên tử chứ chưa phải là để chỉ đôi electron dùng chung (vì lúc đó chưa phát hiện ra electron).

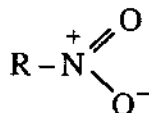
2. Điện tích quy ước

Đối với các tiểu phân tích điện như NH_4^+ , BF_4^- , CO_3^{2-} , CH_3^+ , CH_3^- ,... tuy điện tích được phân bố cho tất cả các nguyên tử có mặt trong đó nhưng người ta cũng cần phải ghi rõ từng đơn vị điện tích âm và dương cho những nguyên tử nhất định gọi là **điện tích quy ước**. Để tính điện tích quy ước trên một nguyên tử nào đó, ta lấy số electron hoá trị của nó ở trạng thái nguyên tử tự do trung hoà (chính bằng số thứ tự nhóm trong bảng tuần hoàn) trừ đi số electron hoá trị quy cho nó ở trạng thái liên kết (gồm một nửa số electron liên kết và tất cả số electron hoá trị chưa chia, tức là chưa liên kết). Thí dụ:

$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:B}\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \end{array} \right]^{(-)}$	Đối với	F	B
	Số thứ tự nhóm là	7	3
	Số electron hoá trị quy cho	7	4
	Điện tích quy ước	0	-1

	Đối với	N	O (liên kết đơn)
$R-\ddot{N}-\ddot{O}:$	Số thứ tự nhóm là	5	6
$R-\ddot{N}-\ddot{O}:$	Số electron hoá trị quy cho	4	7
	Điện tích quy ước	+1	-1

Vậy, hai công thức trên được viết với điện tích quy ước như sau:



Ở các công thức có ghi điện tích quy ước, tổng đại số tất cả các điện tích quy ước phải bằng điện tích tổng cộng của ion hoặc phân tử. Thật vậy, đối với $[\text{BF}_4]^-$ ta có $4 \times 0 + (-1) = -1$; đối với nhóm nitro ở phân tử $\text{R}-\text{NO}_2$ ta có $+1 + (-1) - 0 = 0$ (nguyên tử O mang nối đôi có điện tích quy ước bằng 0).

Việc tính điện tích quy ước tuy là đơn giản nhưng tốt hơn ta nên ghi nhớ cấu tạo của những nguyên tử thường gặp cùng với điện tích quy ước của chúng như đã tổng kết ở bảng II.1.

Bảng II.1. Điện tích quy ước ở các cấu tạo thường gặp

SỐ THỨ TỰ NHÓM	ĐIỆN TÍCH QUY ƯỚC		
	-1	0	+1
3	$\begin{array}{c} \\ -\text{B}^- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -\text{B} \\ \end{array}$	
4	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{C}^- \\ \end{array} \quad =\text{C}^-: \quad =\text{C}^-:$	$\begin{array}{c} \\ -\text{C} \\ \end{array} \quad =\text{C}- \quad =\text{C}-$	$\begin{array}{c} + \\ -\text{C}^+ \\ \end{array} \quad =\text{C}^+ \quad =\text{C}^+$
5	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{N}^- \\ \end{array} \quad =\text{N}^-:$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{N} \\ \end{array} \quad =\text{N}- \quad =\text{N}:$	$\begin{array}{c} + \\ -\text{N}^+ \\ \end{array} \quad =\text{N}^+ \quad =\text{N}^+$
6	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{O}^- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{O} \\ \end{array} \quad =\text{O}$	$\begin{array}{c} + \\ -\text{O}^+ \\ \end{array} \quad =\text{O}^+$
7	$:\ddot{\text{X}}^-: \quad (\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$	$-\ddot{\text{X}}:$	$-\ddot{\text{X}}^+$

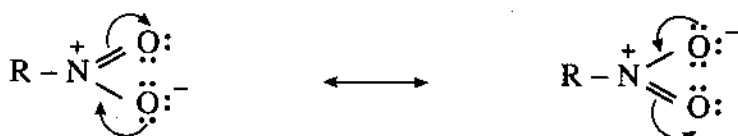
3. Công thức cộng hưởng

Công thức Liuyt xem các electron như là cố định tại những vị trí nhất định (định vị), vì thế cùng một hợp chất có thể biểu diễn bởi các công thức khác nhau. Thí dụ, đối với hợp chất nitro $R-NO_2$ có hai công thức Liuyt như sau:



Ở mỗi công thức này đều có một liên kết đơn N-O và một liên kết đôi N=O. Không một công thức nào trong chúng phù hợp với thực tế là độ dài hai liên kết giữa N và O đều bằng nhau (≈ 125 pm). Trong khi đó độ dài liên kết đơn N-O là ≈ 135 pm, còn liên kết đôi là ≈ 115 pm.

Hai công thức trên chỉ khác nhau về vị trí của các electron hoá trị nên chúng không phải là đồng nhất mà là tương đương. Nếu ta dịch chuyển các đôi electron theo chiều mũi tên cong thì từ công thức này sẽ thu được công thức kia:



Thuyết cộng hưởng cho rằng :

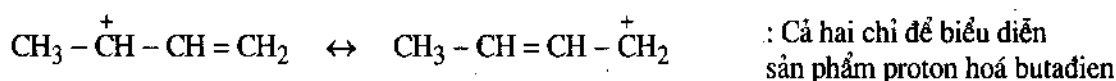
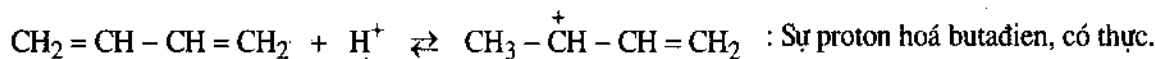
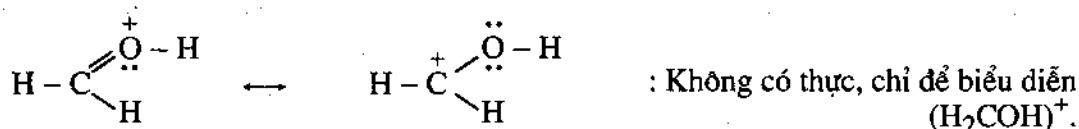
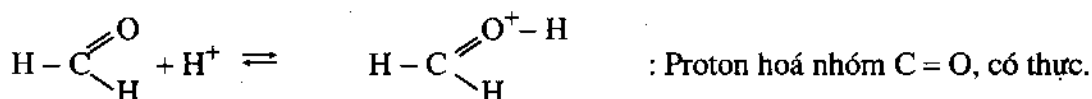
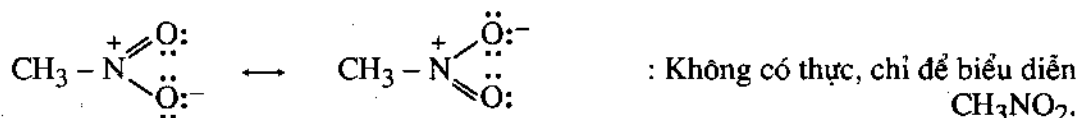
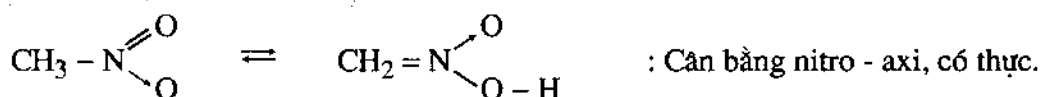
1 - Bất cứ phân tử hoặc ion nào cũng có thể được biểu diễn bởi hai hoặc nhiều công thức Liuyt khác nhau chỉ ở vị trí của các electron, gọi là công thức cộng hưởng hay công thức giới hạn.

2 - Không một công thức nào trong chúng biểu diễn đúng được phân tử. Không một công thức cộng hưởng nào phù hợp hoàn toàn với tính chất vật lí hoặc tính chất hoá học của chất.

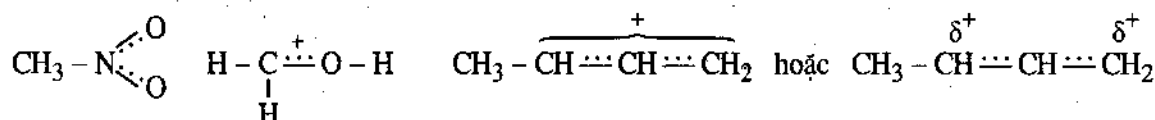
3 - Phân tử hoặc ion thực sẽ được biểu diễn tốt hơn bằng sự "lai hoá" giữa các công thức cộng hưởng.

Như vậy, công thức cộng hưởng không phải là công thức của phân tử hoặc ion thực, chúng chỉ tồn tại trong lí thuyết, chúng chỉ là những công thức giả thiết, còn công thức thực của phân tử là sự lai hoá giữa các công thức cộng hưởng. Mũi tên hai chiều ($\longleftrightarrow$) giữa các công thức cộng hưởng chỉ để nói lên chúng là các công thức giả thiết, không phải là công thức thật, vì thế không nên nhầm lẫn nó với hai mũi tên ngược chiều ($\rightleftharpoons$) dùng để chỉ một cân bằng có thực.

Các tiểu phân trong cân bằng khác nhau về vị trí của các nguyên tử trong phân tử và đó là các tiểu phân có thực, còn các công thức cộng hưởng thì khác nhau chỉ ở vị trí các electron và là những công thức giả thiết. *Thí dụ:*



Trong những trường hợp tương tự như trên, để biểu diễn đúng được công thức phù hợp thực tế mà không phải viết nhiều công thức giới hạn, người ta viết như sau:

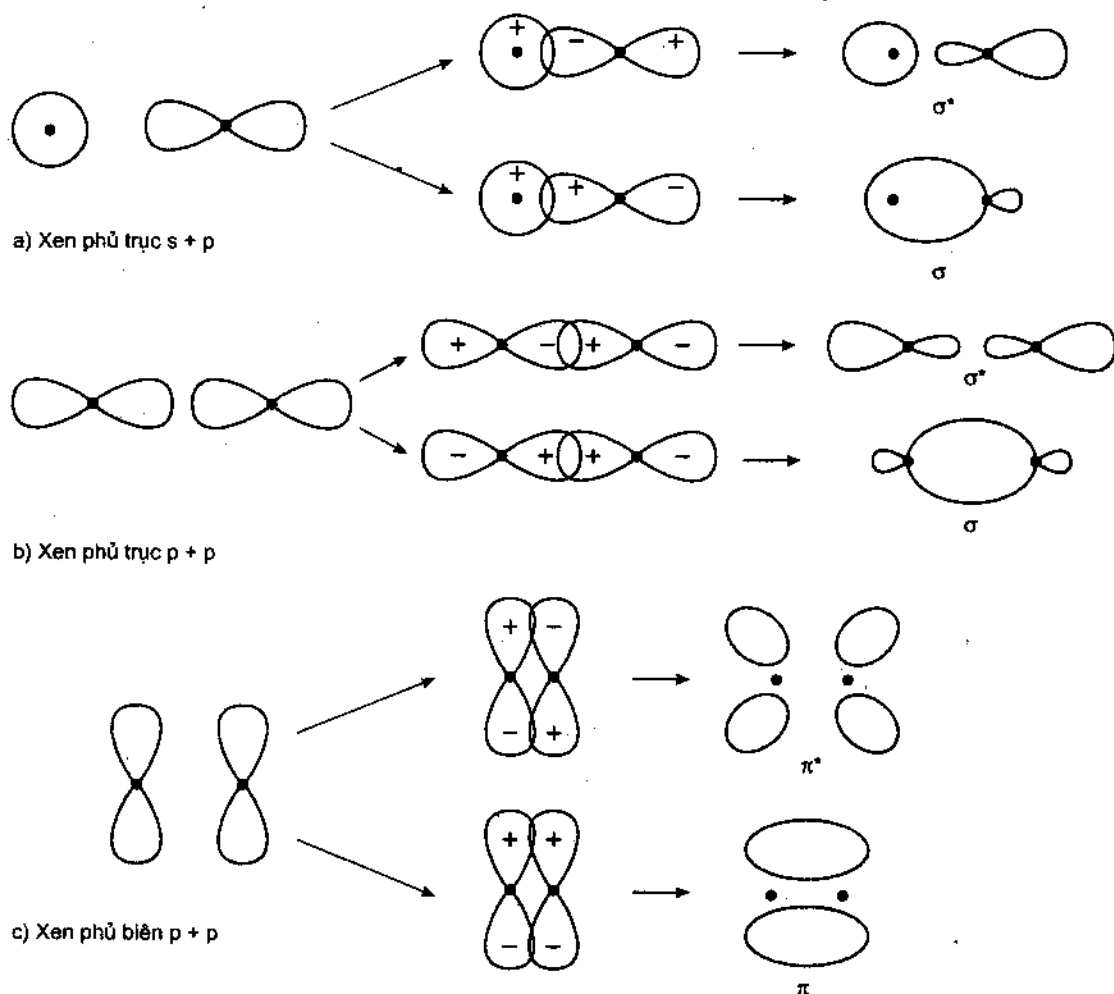


Ở các công thức trên, dấu gạch liền (—) chỉ các liên kết có mặt ở tất cả các công thức giới hạn, còn dấu gạch đứt đoạn (...) chỉ các liên kết xuất hiện ở một hoặc nhiều công thức nhưng không phải ở tất cả các công thức giới hạn. Kí hiệu δ^+ (hoặc δ^-) ở nguyên tử nào, thì có nghĩa nguyên tử đó mang một phần chứ không phải toàn bộ một điện tích dương (hoặc âm). Những liên kết được ghi bằng một gạch liền và một gạch đứt (...) không phải là những liên kết đôi, cũng không phải là liên kết đơn mà là trung gian giữa chúng.

II - LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ THEO CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

1. Sự xen phủ obitan. Liên kết σ và liên kết π

Theo quan điểm của Cơ học lượng tử, điểm mấu chốt trong sự hình thành liên kết cộng hoá trị là sự xen phủ các obitan của hai nguyên tử tham gia liên kết, làm tăng cường mật độ electron (xác suất tìm thấy electron) ở giữa hai hạt nhân, dẫn đến sự hút nhau giữa hai nguyên tử. Người ta phân biệt hai loại xen phủ: Xen phủ cùng dấu (cùng pha) hay là *xen phủ dương*, làm tăng mật độ electron giữa hai hạt nhân dẫn đến tạo thành *obitan phân tử liên kết* (MO) và xen phủ trái dấu (ngược pha) hay là *xen phủ âm*, làm giảm mật độ electron giữa hai hạt nhân, tạo thành *obitan phân tử phản liên kết* (MO^* , có ghi dấu *). Hình II.1 mô tả sự xen phủ có obitan p tham gia.



Hình II.1. a) và b) Sự xen phủ trục dẫn đến hình thành obitan σ liên kết và σ^*

c) Sự xen phủ biên dẫn đến hình thành obitan π liên kết và π^*

Ở hình II.1 a và b, sự xen phủ cực đại nằm trên trục nối hai hạt nhân liên kết (trục liên kết) nên được gọi là **xen phủ trục**. Ở hình II.1c, sự xen phủ nằm ở hai bên trục nối hai hạt nhân liên kết nên được gọi là **xen phủ bên**.

Các obitan phân tử (liên kết và phản liên kết) ở hình II.1a và b nhận trục liên kết làm trục đối xứng (chúng có đối xứng trục) được gọi là **obitan σ** . Obitan σ mà mật độ electron được tăng cường ở giữa hai hạt nhân được gọi là obitan σ liên kết và tạo thành liên kết σ .

Liên kết σ được tạo thành do sự xen phủ trục nên là liên kết bền vững. Hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử liên kết với nhau chỉ bằng liên kết σ thì có thể quay tự do quanh trục liên kết mà không phá vỡ liên kết. Sự quay đó dẫn tới hình thành vô số cấu dạng khác nhau (chương I, mục §4.IV.1). Ngược với obitan σ liên kết, obitan σ phản liên kết (kí hiệu σ^*) không tạo ra liên kết gì giữa hai nguyên tử.

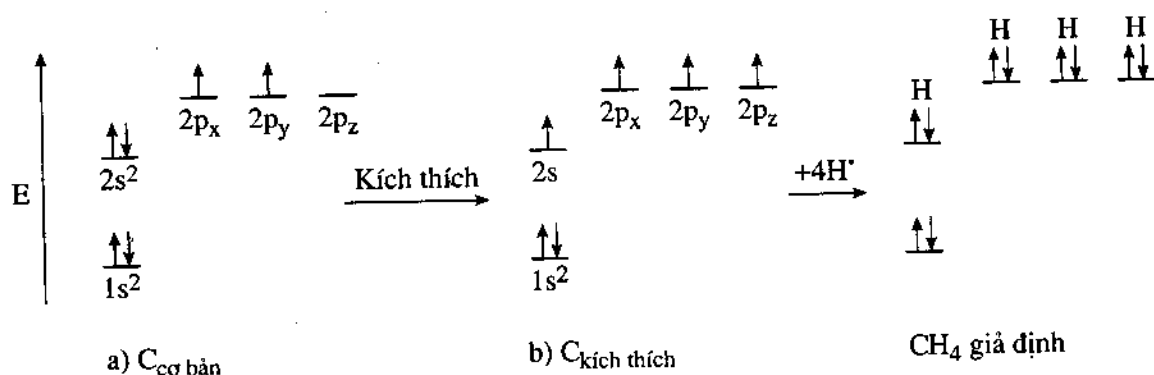
Các obitan phân tử ở hình II.1c nhận mặt phẳng chứa trục liên kết làm mặt phẳng đối xứng, chúng được gọi là **obitan π** . Obitan π mà mật độ electron được tăng cường ở vùng giữa hai hạt nhân ở hai phía của trục liên kết gọi là obitan π liên kết (kí hiệu là π^{lk} , hoặc là π) và tạo thành liên kết π .

Liên kết π được tạo thành do sự xen phủ bên, kém hữu hiệu hơn sự xen phủ trục, nên kém bền hơn liên kết σ , nó dễ bị đứt ra trong phản ứng hoá học. Hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử liên kết với nhau bằng liên kết π thì không quay được tự do quanh trục nối hai hạt nhân liên kết vì sự quay đó sẽ làm mất sự xen phủ bên, làm phá vỡ liên kết π . Chính vì vậy, hai nguyên tử liên kết đôi với nhau (một liên kết σ và một liên kết π) tạo ra một bộ phận cứng nhắc của phân tử. Chính đó là một trong những nguyên nhân làm xuất hiện đồng phân hình học ở các hợp chất có liên kết đôi (xem chương I, mục §4.II).

2. Sự lai hoá obitan

a) Khái niệm lai hoá obitan

Như trên đã thấy sự xen phủ các obitan của các nguyên tử khác nhau có thể dẫn tới tạo thành liên kết giữa chúng. Mỗi liên kết được đảm bảo bởi sự ghép đôi của hai electron độc thân có spin trái dấu. Có nhiều trường hợp, ở trạng thái cơ bản nguyên tử không có đủ số electron độc thân cần cho sự tạo thành phân tử với cấu trúc không gian nhất định, vì vậy người ta cho rằng chúng phải chuyển sang *trạng thái kích thích* với nhiều electron độc thân hơn trạng thái cơ bản. Thí dụ, cấu hình electron của nguyên tử C ở trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích được trình bày ở hình II.2a,b.



Hình II.2. a) C ở trạng thái cơ bản; b) C ở trạng thái kích thích
c) phân tử CH₄ giả thiết (không đúng với thực tế)

Nếu nguyên tử C kích thích dùng ngay 4 obitan với 4 electron độc thân của mình xen phủ với 4 obitan s của 4 nguyên tử H thì sẽ tạo ra một phân tử CH₄ giả định như ở hình II.2c. Ở phân tử giả định này có 1 liên kết C-H tạo thành từ electron ở obitan 2s của C, trong khi đó 3 liên kết C-H kia lại tạo thành từ 3 electron ở obitan 2p. Rõ ràng liên kết C-H ở mức năng lượng thấp hơn phải khác biệt so với 3 liên kết còn lại. Nhưng thực tế lại cho thấy rằng 4 liên kết C-H ở metan là hoàn toàn giống nhau. Đối với nhiều nguyên tố khác cũng gặp những mâu thuẫn tương tự.

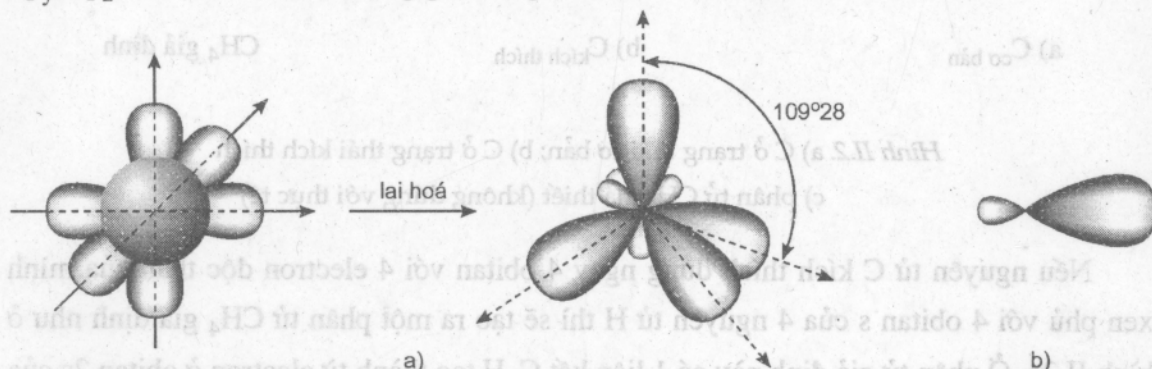
Để khắc phục những mâu thuẫn đó, năm 1931, L. Pauling đã đề ra khái niệm lai hoá các obitan trong một nguyên tử. Theo quan niệm đó, các obitan khác nhau trong một nguyên tử có thể tổ hợp với nhau để tạo ra các obitan mới, giống nhau, thích hợp cho sự tạo thành liên kết. Đó là sự lai hoá obitan. Số obitan mới tạo ra bằng số obitan tham gia tổ hợp. Mỗi obitan mới đó đều mang một phần đặc tính của từng obitan tạo ra nó vì thế được gọi là obitan lai hoá. Cần nhớ rằng sự lai hoá khác sự xen phủ ở chỗ nó xảy ra giữa các obitan khác nhau trong cùng một nguyên tử, còn sự xen phủ xảy ra giữa các obitan của các nguyên tử khác nhau.

Các obitan lai hoá ở một nguyên tử tuy hướng về các phương khác nhau nhưng có hình dạng như nhau, cùng ở một mức năng lượng như nhau, do đó khi xen phủ với các obitan giống nhau của các nguyên tử khác thì sẽ tạo ra các liên kết tương đương nhau.

b) Lai hoá sp^3

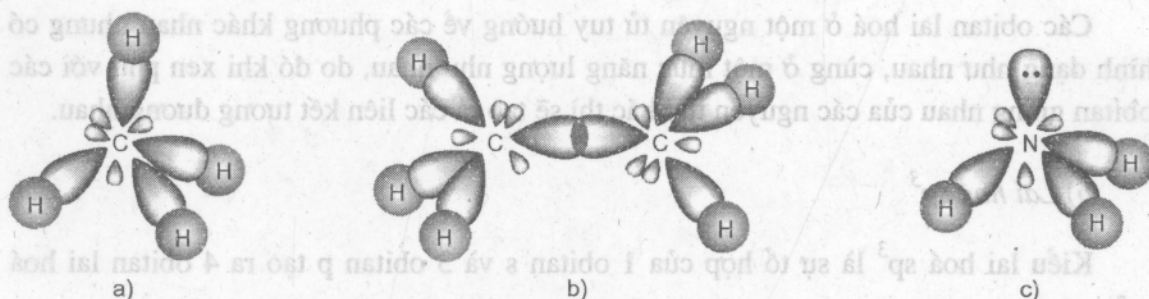
Kiểu lai hoá sp^3 là sự tổ hợp của 1 obitan s và 3 obitan p tạo ra 4 obitan lai hoá sp^3 giống nhau về hình dạng, kích thước, năng lượng và hướng về bốn đỉnh của một tứ diện đều mà tâm là hạt nhân nguyên tử. Vì thế kiểu lai hoá này còn được gọi là lai hoá tứ diện (hình II.3a). Khác với obitan s có dạng hình cầu và obitan p có dạng hình quả tạ

đôi (số 8 nổi) (xem hình II.3a), obitan lai hoá có dạng quả tạ đôi lệch về một phía (hình II.3b). Sự dồn mật độ electron về một phía làm cho khả năng xen phủ của obitan lai hoá lớn hơn của obitan chưa lai hoá. Tính toán cho thấy, nếu coi khả năng xen phủ của obitan s là 1 thì khả năng xen phủ của obitan p là 1,73 còn của obitan lai hoá sp^3 là 2,0. Trục của các obitan lai hoá sp^3 không vuông góc với nhau như trục của các obitan $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ mà tạo với nhau những góc bằng $109^\circ 28'$ (làm tròn thành $109,5^\circ$).



Hình II.3. a) Lai hoá tứ diện (sp^3); b) Một obitan sp^3

Lai hoá sp^3 gặp ở nguyên tử C no, chẳng hạn ở metan (hình II.4a), etan (hình II.4b)... Ở phân tử metan, 4 obitan sp^3 của C giống nhau về hình dạng, kích thước và ở cùng một mức năng lượng, lại xen phủ với 4 obitan s của 4 nguyên tử H, vì thế 4 liên kết C-H cũng hoàn toàn tương đương nhau. Ở phân tử etan, mỗi nguyên tử C sử dụng 1 obitan sp^3 để tạo liên kết C-C, còn 3 obitan sp^3 thì xen phủ với 3 obitan s của 3 nguyên tử H để tạo ra các liên kết C-H. Các góc hoá trị $\widehat{HCH}$ và $\widehat{HCC}$ ở metan và etan đều bằng $109,5^\circ$. Nguyên tử N ở amoniac (hình II.4c) hoặc ở nhóm amino ($-NH_2$), nguyên tử O trong ancol, ete cũng ở trạng thái lai hoá sp^3 .

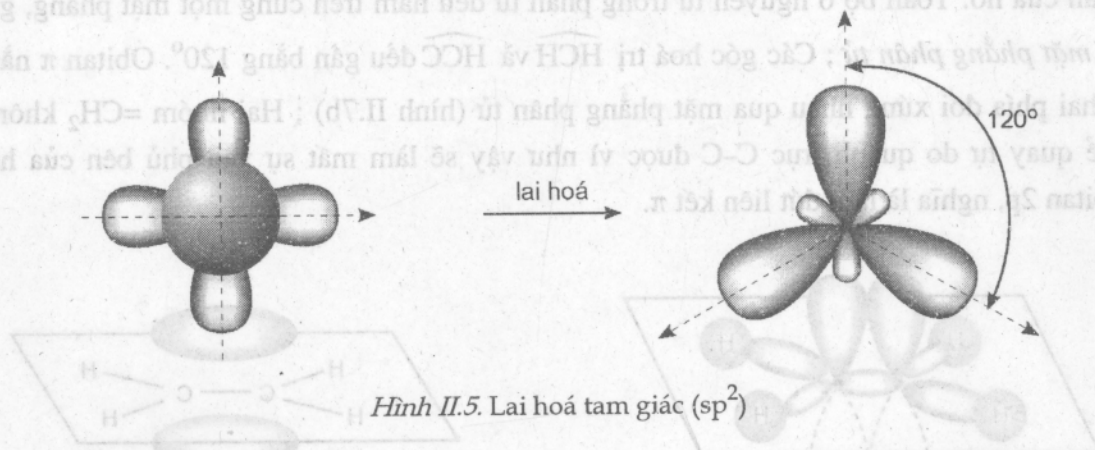


Hình II.4. Sự hình thành các liên kết σ ;

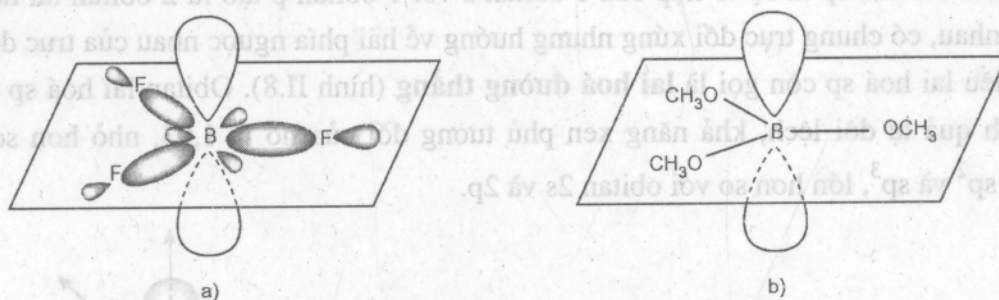
a) ở metan; b) ở etan; c) ở amoniac

c) Lai hoá sp^2

Kiểu lai hoá sp^2 là sự tổ hợp của 1 obitan s và 2 obitan p tạo ra 3 obitan lai hoá sp^2 giống nhau và hướng về 3 đỉnh của tam giác đều mà tâm là hạt nhân nguyên tử. Vì vậy, kiểu lai hoá sp^2 còn được gọi là **lai hoá tam giác** (hình II.5). Obitan sp^2 cũng có hình quả tạ đôi lệch, khả năng xen phủ tương đối của nó là 1,99, hơi nhỏ hơn của obitan sp^3 .



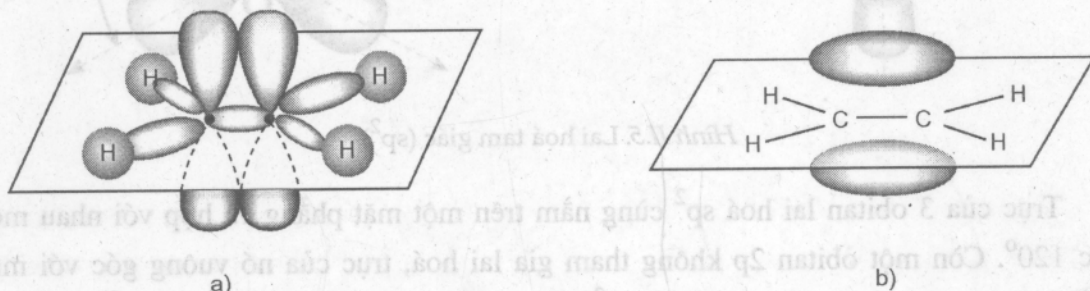
Trục của 3 obitan lai hoá sp^2 cùng nằm trên một mặt phẳng và hợp với nhau một góc 120° . Còn một obitan 2p không tham gia lai hoá, trục của nó vuông góc với mặt phẳng chứa trục của 3 obitan lai hoá sp^2 . Thí dụ đơn giản nhất về lai hoá sp^2 là trường hợp của nguyên tử B trong các hợp chất BF_3 , $(RO)_3B$, ... Ở các hợp chất này, 3 obitan sp^2 với 3 electron độc thân của B tạo liên kết σ với 3 nguyên tử khác, còn một obitan 2p của nó không có electron nào, nên được gọi là obitan trống và người ta có thể vẽ hoặc không vẽ nó trên hình (hình II.6).



Hình II.6. a) Phân tử BF_3 ; b) Phân tử $(CH_3O)_3B$

Thí dụ quen thuộc về lai hoá sp^2 là phân tử etilen, C_2H_4 (hình II.7). Trong phân tử etilen, 2 nguyên tử C đều ở trạng thái lai hoá sp^2 . Mỗi nguyên tử C dùng 2 obitan sp^2 để tạo liên kết với 2 nguyên tử H và 1 obitan sp^2 để tạo liên kết σ với nguyên tử C kia. Ở mỗi nguyên tử C còn 1 obitan 2p không lai hoá chứa 1 electron độc thân, trục của

chúng song song nhau, chúng xen phủ bên với nhau tạo thành liên kết π (hình II.7a). Electron ở obitan π gọi là **electron π** . Theo thuyết MO, sự tổ hợp 2 obitan p đã hình thành ra obitan π (liên kết, hình II.7b) và obitan π^* (phản liên kết). Như vậy, liên kết giữa 2 C ở etilen được đảm bảo bởi 1 liên kết σ và một liên kết π , do đó gọi là **liên kết đôi**. Từ việc xem xét sự lai hoá của C trong etilen, chúng ta thấy được cấu trúc không gian của nó: Toàn bộ 6 nguyên tử trong phân tử đều nằm trên cùng một mặt phẳng, gọi là **mặt phẳng phân tử**; Các góc hoá trị $\widehat{HCH}$ và $\widehat{HCC}$ đều gần bằng 120° . Obitan π nằm ở hai phía đối xứng nhau qua mặt phẳng phân tử (hình II.7b); Hai nhóm $=CH_2$ không thể quay tự do quanh trục C-C được vì như vậy sẽ làm mất sự xen phủ bên của hai obitan 2p, nghĩa là làm đứt liên kết π .

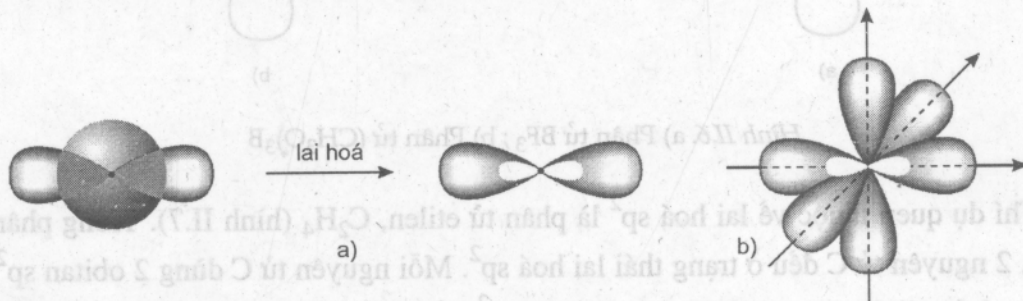


Hình II.7. a) Sự hình thành liên kết đơn và đôi ở etilen

b) Obitan π liên kết ở etilen

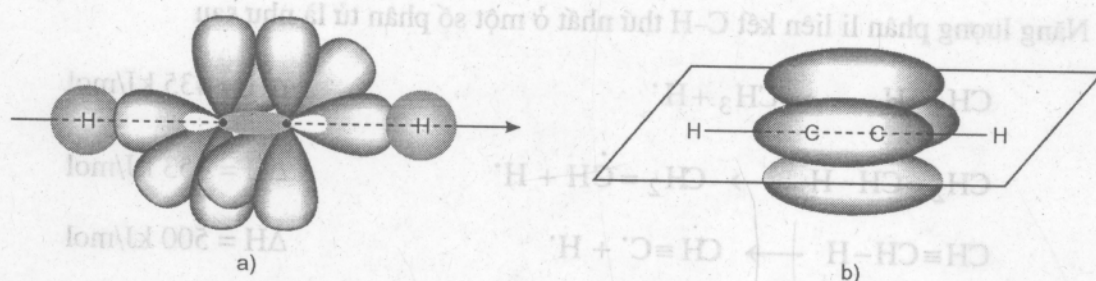
c) Lai hoá sp

Kiểu lai hoá sp là sự tổ hợp của 1 obitan s với 1 obitan p tạo ra 2 obitan lai hoá sp giống nhau, có chung trục đối xứng nhưng hướng về hai phía ngược nhau của trục đó. Vì vậy, kiểu lai hoá sp còn gọi là **lai hoá đường thẳng** (hình II.8). Obitan lai hoá sp cũng có hình quả tạ đôi lệch, khả năng xen phủ tương đối của nó là 1,93, nhỏ hơn so với obitan sp^2 và sp^3 , lớn hơn so với obitan 2s và 2p.



Hình II.8. a) Lai hoá đường thẳng (sp); b) Các obitan ở nguyên tử C lai hoá sp (C_{sp})

Trong Hoá học Hữu cơ, lai hoá sp thường gặp ở các hợp chất có liên kết ba hoặc liên kết đôi liên. *Thí dụ* : ở phân tử axetilen $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, mỗi nguyên tử C_{sp} dùng 1 obitan lai hoá tạo liên kết với 1 nguyên tử H, và 1 obitan lai hoá khác tạo liên kết σ với nguyên tử C_{sp} kia. Ở mỗi nguyên tử C còn 2 obitan 2p không lai hoá (obitan p thuần khiết) mà trục của chúng vuông góc với nhau và vuông góc với trục liên kết. Hai obitan 2p có trục song song nhau (ở hai nguyên tử C) lại xen phủ với nhau từng đôi một tạo thành 2 liên kết π . Như thế, liên kết giữa hai nguyên tử C ở axetilen được đảm bảo bởi 1 liên kết σ và 2 liên kết π , đó là **liên kết ba** (hình II.9a). Ở liên kết ba, mật độ electron π phân bố đều ở cả 4 phía của trục liên kết, chúng hợp với nhau thành dạng gần giống như hình trụ (hình II.9b).



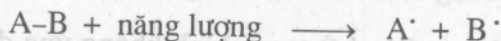
Hình II.9. a) Sự hình thành phân tử $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$;
b) Liên kết π ở phân tử $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

III - TÍNH CHẤT CỦA LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ

1. Năng lượng của liên kết cộng hoá trị

Một trong những tính chất quan trọng của liên kết cộng hoá trị là độ bền của liên kết. Độ bền của liên kết được đánh giá bằng **năng lượng liên kết**. Liên kết càng bền thì năng lượng liên kết càng lớn và ngược lại.

Hãy xét phản ứng sau :

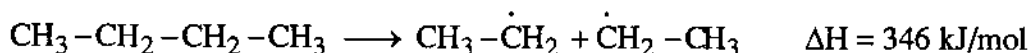
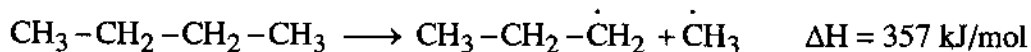


Trong phản ứng này, năng lượng dùng để phân cắt liên kết $\text{A}-\text{B}$ khiến các electron liên kết được chia đồng đều cho A và B. Đó là sự **phân cắt đồng li**. Người ta gọi **năng lượng cần thiết để phân cắt đồng li một mol liên kết là năng lượng phân li liên kết**.

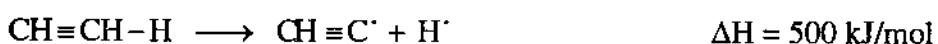
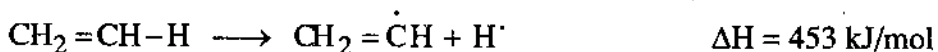
Năng lượng phân li liên kết được xác định dựa vào entanpi của các phản ứng hoặc dựa vào phương pháp phổ dao động...Năng lượng phân li liên kết phụ thuộc trước hết

vào bản chất hai nguyên tử tham gia liên kết và vào độ bội liên kết giữa chúng (đơn, đôi, ba). Chẳng hạn, năng lượng phân li liên kết C-H nhỏ hơn liên kết O-H ; Năng lượng phân li liên kết đơn nhỏ hơn liên kết đôi; năng lượng phân li liên kết đôi nhỏ hơn liên kết ba. Ngoài ra năng lượng phân li liên kết còn phụ thuộc cấu trúc hai phần phân tử có chung liên kết bị phân cắt.

Thí dụ: Năng lượng phân li liên kết C-C ở butan như sau



Năng lượng phân li liên kết C-H thứ nhất ở một số phân tử là như sau



Năng lượng phân li liên kết C-H thứ hai khác với liên kết thứ nhất, thứ ba khác với thứ hai... vì thế người ta thường lấy một giá trị trung bình cho cả phân tử, thí dụ đối với nhóm metan:



Năng lượng phân li trung bình của liên kết C-H ở metan là $1659 : 4 \approx 415 \text{ kJ/mol}$.

Năng lượng phân li trung bình của liên kết C-H ở ankan là 410 kJ/mol .

Để sử dụng rộng rãi hơn, người ta còn tính giá trị *năng lượng phân li liên kết trung bình* cho từng loại liên kết ở các hợp chất khác nhau và gọi là *năng lượng liên kết trung bình* hoặc đôi khi đơn giản chỉ là *năng lượng liên kết*. Trong bảng II.2 cho các giá trị năng lượng phân li liên kết trung bình đối với những liên kết thường gặp.

Tất nhiên giá trị năng lượng liên kết trung bình không ứng đúng với một hợp chất, thậm chí một liên kết cụ thể nào cả, tuy vậy nó có thể dùng được trong nhiều mục đích, chẳng hạn như để so sánh độ bền của liên kết, để so sánh độ bền nhiệt động của các tiểu phân khác nhau, hoặc tính gần đúng hiệu ứng nhiệt của phản ứng... Khi đòi hỏi sự chính xác cao, ta thường sử dụng những giá trị hiệu đính thêm cho mỗi liên kết ở các cấu tạo khác nhau.

Bảng II.2. Năng lượng phân li liên kết trung bình, kJ/mol

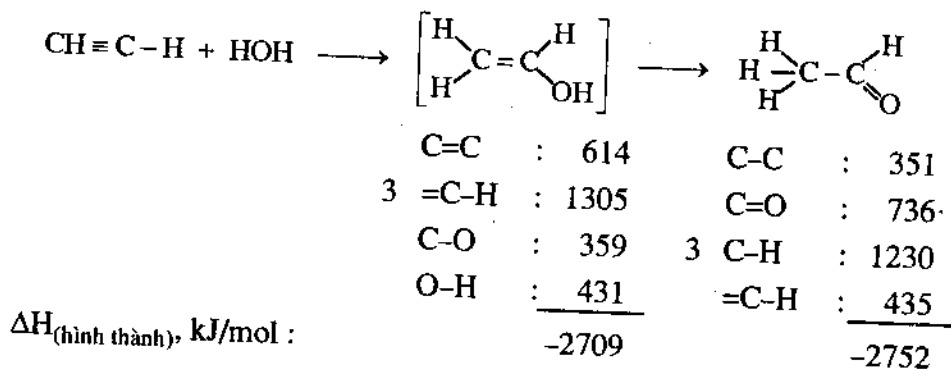
Liên kết	Năng lượng	Liên kết	Năng lượng	Liên kết	Năng lượng
$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	410	Cl-H	425	C-F	425
$\begin{array}{c} =C-H \\ \end{array}$	435	Br-H	362	C-Cl	325
$\equiv C-H$	502	I-H	295	C-Br	270
$\begin{array}{c} =C-H \text{ (thơm)} \\ \end{array}$	456	C-C	351	C-I	240
-O-H	431	C-O	359	C=C	614
N-H	385	C-N	316	C=O	736
S-H	367	C-S	235	C=N	627
Si-H	319	C-Si	334	C≡C	811
F-H	564	Si-O	370	C≡N	899

Thí dụ 1: Dựa vào các số liệu đã cho trong bảng II.2, hãy cho biết liên kết đơn C-C hay liên kết đôi C=C bền hơn? Liên kết nào có khả năng phản ứng cao hơn, vì sao?

Giải: Về tổng thể thì liên kết đôi bền hơn liên kết đơn vì năng lượng của nó lớn hơn ($E_{C=C} = 614 > E_{C-C} = 351$ kJ/mol). Một cách gần đúng, ta có thể coi năng lượng của liên kết đôi là tổng của năng lượng liên kết σ (E_{σ}) và năng lượng liên kết π (E_{π}), tức là $E_{C=C} = E_{\sigma} + E_{\pi}$. Nếu lấy $E_{\sigma} = E_{C-C} = 351$ kJ/mol thì $E_{\pi} = 614 - 351 = 263$ kJ/mol. Liên kết π có năng lượng nhỏ hơn, yếu hơn liên kết σ nên dễ bị phá vỡ trong các phản ứng hoá học. Vì thế, liên kết đôi có khả năng phản ứng cao hơn.

Thí dụ 2: Vì sao khi cộng nước vào axetilen, người ta không thu được etenol mà thu được axetanđehit ?

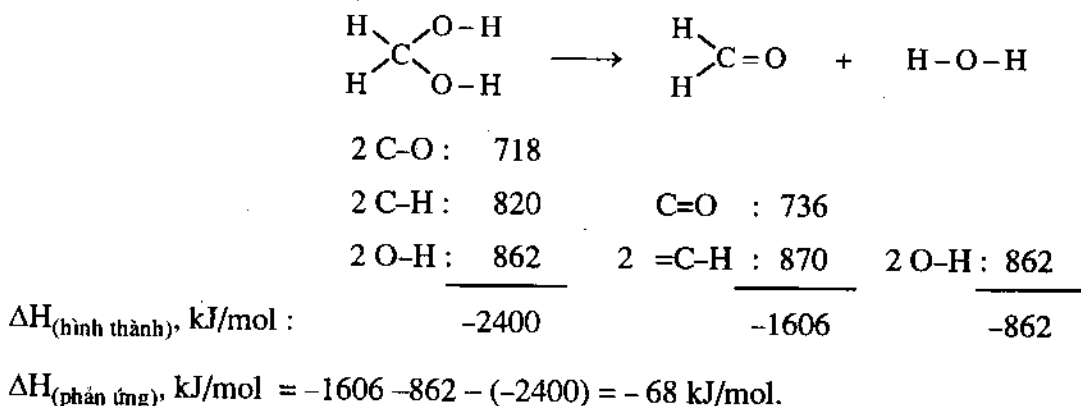
Giải: Biết năng lượng phân li liên kết và năng lượng tạo thành liên kết từ nguyên tử có trị số bằng nhau nhưng ngược dấu nên ta có thể tính được $\Delta H_{\text{(hình thành)}}$ phân tử từ nguyên tử (một cách gần đúng).



Axetandehit bền hơn etenol vì năng lượng hình thành của nó âm hơn etenol khoảng 43 kJ/mol.

Thí dụ 3: Trong dung dịch nước, metanal tồn tại hầu như dưới dạng metadiol. Vì sao không thể tách được metadiol ra khỏi dung dịch ?

Giải: Tính entanpi của phản ứng :



Nếu cô lập metadiol ra khỏi dung dịch, nó chuyển ngay thành metanal và nước vì phản ứng đó được lợi về mặt năng lượng (toả nhiệt) khoảng 68 kJ/mol. Do có năng lượng hình thành âm hơn, lại tạo nhiều liên kết hiđro bền với nước nên metadiol là dạng chủ yếu tồn tại trong dung dịch.

2. Độ dài liên kết

Độ dài liên kết là khoảng cách cân bằng giữa hai hạt nhân của những nguyên tử liên kết với nhau. Độ dài liên kết được xác định bằng các phương pháp thực nghiệm như phương pháp nhiễu xạ tia X, phương pháp phổ vi sóng,...

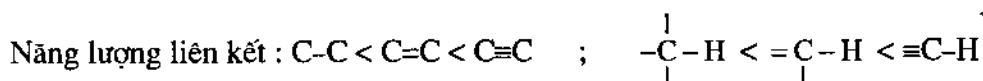
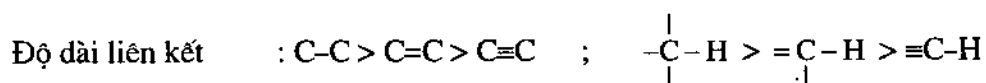
Độ dài liên kết phụ thuộc chủ yếu vào bản chất của liên kết, tức là phụ thuộc bản chất của hai nguyên tử tham gia liên kết, trạng thái lai hoá và kiểu liên kết (đơn, đôi, ba) giữa chúng. Ngoài ra nó còn biến đổi chút ít tùy thuộc vào phần còn lại của phân tử. Vì thế, trong những trường hợp không cần sự chính xác cao, người ta thường dùng độ dài liên kết trung bình, tức là giá trị trung bình độ dài của một liên kết nhất định ở nhiều hợp chất khác nhau.

Bảng II.3 liệt kê độ dài liên kết trung bình của các liên kết thường gặp trong Hoá hữu cơ. Trước kia độ dài liên kết thường được tính bằng Å, ngày nay sử dụng hệ đo lường quốc tế SI tính theo nm (nanomet) hoặc pm (picomet): $1 \text{ Å} = 10^{-1} \text{ nm} = 10^2 \text{ pm}$ (tính theo pm thuận lợi vì ít phải dùng đến số thập phân sau dấu phẩy).

Bảng II.3. Độ dài trung bình của một số liên kết thường gặp

Liên kết	Độ dài trung bình			Liên kết	Độ dài trung bình		
	Å	nm	pm		Å	nm	pm
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	1,09	0,109	109	C-N	1,47	0,147	147
$\begin{array}{c} =\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	1,08	0,108	108	C-O	1,43	0,143	143
$\equiv\text{C}-\text{H}$	1,06	0,106	106	C-F	1,38	0,138	138
O-H	0,97	0,097	97	C-Cl	1,76	0,176	176
N-H	1,04	0,104	104	C-Br	1,93	0,193	193
P-H	1,43	0,143	143	C-I	2,14	0,214	214
S-H	1,34	0,134	134	C=O	1,23	0,123	123
Si-H	1,46	0,146	146	C=N	1,30	0,130	130
$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	1,54	0,154	154	C=C (thơm)	1,39	0,139	139
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{C}= \\ \quad \end{array}$	1,51	0,151	151	C=C	1,34	0,134	134
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{C}\equiv \\ \end{array}$	1,46	0,146	146	N=N	1,25	0,125	125
$=\text{C}-\text{C}=$	1,42	0,142	142	$\text{C}\equiv\text{C}$	1,20	0,120	120
$\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$	1,37	0,137	137	$\text{C}\equiv\text{N}$	1,16	0,116	116

Giữa độ dài liên kết và năng lượng liên kết có mối liên hệ chặt chẽ: *độ dài liên kết càng nhỏ thì năng lượng liên kết càng lớn*. Chẳng hạn, các số liệu ở bảng II.3 và II.2 cho thấy:



Như vậy, khi hai nguyên tử liên kết với nhau, độ dài liên kết càng nhỏ thì liên kết giữa chúng càng bền vững.

3. Bán kính cộng hoá trị

Phần đóng góp của mỗi nguyên tử vào độ dài liên kết cộng hoá trị giữa chúng gọi là **bán kính cộng hoá trị**. Nếu xác định được độ dài liên kết là d , thì bán kính cộng hoá trị r được tính theo các biểu thức sau:

$$d_{AA} = 2r_A \quad (1)$$

$$d_{AB} = r_A + r_B \quad (2)$$

Bảng II.4 sau đây cho biết bán kính cộng hoá trị trung bình của một số nguyên tử ở các trạng thái liên kết khác nhau.

Bảng II.4. Bán kính cộng hoá trị trung bình của một số nguyên tử thường gặp

Nguyên tử (liên kết)	Bán kính cộng hoá trị			Nguyên tử (liên kết)	Bán kính cộng hoá trị		
	Å	nm	pm		Å	nm	pm
Csp ³ (đơn)	0,77	0,077	77	H (đơn)	0,37	0,037	37
Csp ² (đôi)	0,67	0,067	67	F (đơn)	0,64	0,064	64
Csp (ba)	0,60	0,060	60	Cl (đơn)	0,99	0,099	99
Nsp ³ (đơn)	0,70	0,070	70	Br (đơn)	1,14	0,114	114
Nsp ² (đôi)	0,60	0,060	60	I (đơn)	1,13	0,113	113
Nsp (ba)	0,55	0,055	55	Si (đơn)	1,17	0,117	117
Osp ³ (đơn)	0,66	0,066	66	S (đơn)	1,04	0,104	104
Osp ² (đôi)	0,55	0,055	55	P (đơn)	1,10	0,110	110

Qua bảng II.4 ta thấy bán kính cộng hoá trị thay đổi theo trạng thái lai hoá của nguyên tử và độ bội của liên kết mà nó tham gia. Thí dụ:

Nguyên tử (liên kết):	Csp ³ (đơn)	Csp ² (đôi)	Csp (ba)	Nsp ³ (đơn)	Nsp ² (đôi)	Nsp (ba)
Tỉ lệ obitan s (%) :	25	33	50	25	33	50
Bán kính (pm) :	77	67	60	70	60	55

Sở dĩ như vậy một mặt là do obitan s nhỏ gọn hơn obitan p (trong cùng một lớp) nên nguyên tử ở trạng thái lai hoá nào có tỉ lệ obitan s cao hơn sẽ có bán kính cộng hoá trị nhỏ hơn. Mặt khác, sự tập trung mật độ electron (σ và π) giữa hai nguyên tử liên kết đôi hoặc ba với nhau đã làm giảm lực đẩy giữa hai hạt nhân, khiến chúng lại gần nhau hơn. Vì vậy mà liên kết ba ngắn hơn liên kết đôi, liên kết đôi ngắn hơn liên kết đơn (xem bảng II.3).

Từ các giá trị bán kính cộng hoá trị trong bảng II.4, có thể ước lượng gần đúng giá trị của những độ dài liên kết không ghi trong bảng II.3. Thí dụ;

Liên kết	:	$\begin{array}{c} \\ =C-C- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ =C-N- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -C-N= \\ \end{array}$
Độ dài (tính), pm	:	$67 + 77 = 144$	$67 + 70 = 137$	$77 + 60 = 137$
Độ dài (đo), pm	:	151	143	-

Cần chú ý rằng, các giá trị cho ở bảng II.4 được tính từ độ dài liên kết trung bình nên chúng là bán kính cộng hoá trị trung bình, chúng có thể sai khác so với bán kính nguyên tử, nhất là trường hợp các nguyên tử có độ âm điện lớn. Chẳng hạn, bán kính nguyên tử của C là 77 pm (xác định từ kim cương), bán kính cộng hoá trị của C ở các hidrocarbon no cũng đúng bằng 77 pm. Bán kính nguyên tử của F là 71 pm (xác định từ F ở thể rắn) còn bán kính cộng hoá trị trung bình của F trong các hợp chất chỉ là 64 pm. (Bán kính nguyên tử chính là bán kính cộng hoá trị hoặc bán kính kim loại của đơn chất).

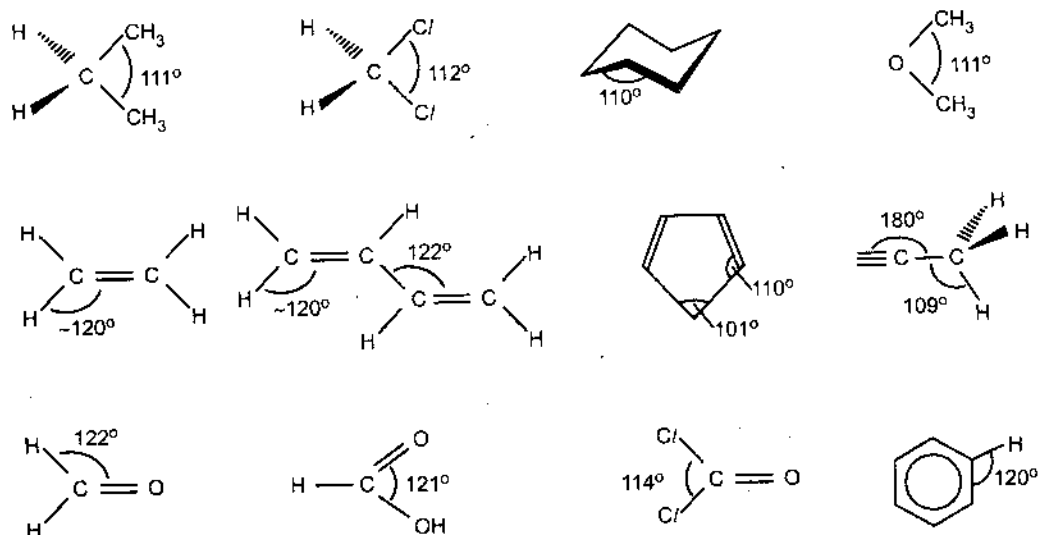
4. Góc liên kết

Góc giữa hai liên kết cộng hoá trị ở cùng một nguyên tử gọi là **góc liên kết** hoặc **góc hoá trị**. Trên cơ sở quan niệm của Liuyt về liên kết cộng hoá trị, Thuyết “Sự đẩy của các cặp electron hoá trị” (VSEPR) đã giải thích thoả đáng sự khác nhau về độ lớn của các góc liên kết. Sau này, Thuyết “Lai hoá obitan” cũng đã thành công trong việc giải thích góc liên kết. Cả hai thuyết trên đều dựa vào nguyên tắc là các cặp electron hoá trị (liên kết hoặc chưa liên kết) có xu hướng đẩy nhau ra xa.

Như đã biết, trục của các obitan lai hoá sp^3 , sp^2 , sp lập thành các góc tương ứng là $109,5^\circ$, 120° , 180° . Tuy nhiên, các góc liên kết đúng bằng các góc lai hoá chỉ gặp ở một số rất ít phân tử cân đối hoàn toàn (như CH_4 , BF_3 , C_2H_2 , ...). Ở đại bộ phận các phân tử khác, góc liên kết thường sai khác vài độ so với góc lai hoá. Điều đó là hiển nhiên bởi vì ở các phân tử này các nguyên tử tham gia liên kết rất khác nhau, mật độ electron ở các obitan liên kết hoặc chưa liên kết cũng khác nhau. Hình II.10 chỉ ra góc liên kết ở một số hợp chất đơn giản.

Trong những trường hợp thông thường, dựa vào góc liên kết có thể suy ra trạng thái lai hoá. Chẳng hạn, ở phân tử $(CH_3)_3N$, góc liên kết $\widehat{CNC}$ đo được là gần 110° , gần với lai hoá tứ diện ($109,5^\circ$) hơn là góc giữa các obitan $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ của N không lai hoá (90°). Như vậy, nguyên tử N ở trimetylamin ở trạng thái lai hoá sp^3 . Góc $\widehat{COC}$ ở $(CH_3)_2O$ là 111° cũng chứng tỏ nguyên tử O ở phân tử đó thuộc kiểu lai hoá sp^3 .

Ngoài những tính chất kể trên, những tính chất khác của liên kết cộng hoá trị như sự phân cực liên kết, sự liên hợp và sự phân cắt liên kết... sẽ lần lượt được trình bày ở các phần tiếp theo.



Hình 11.10. Góc liên kết ở một số hợp chất đơn giản

5. Sự phân cực và sự phân cực hoá liên kết cộng hoá trị

a) Momen lưỡng cực của liên kết và của phân tử

Khi hai nguyên tử có độ âm điện khác nhau liên kết với nhau, đôi electron dùng chung bị lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn làm cho nó mang một phần điện tích âm ($-q$), còn nguyên tử có độ âm điện nhỏ hơn thì mang một phần điện tích dương ($+q$). Liên kết đó gọi là *liên kết cộng hoá trị phân cực*. Hai điện tích $-q$ và $+q$ hợp thành một *lưỡng cực điện*, khoảng cách l giữa chúng gọi là *độ dài lưỡng cực*. Điểm đặt của điện tích $-q$ và $+q$ không phải là tâm của hai nguyên tử liên kết, mà là "trọng tâm" của điện tích âm và điện tích dương. Như vậy, ở liên kết cộng hoá trị phân cực cũng như ở phân tử phân cực, "trọng tâm" của điện tích âm và "trọng tâm" của điện tích dương không trùng nhau. Để chỉ một lưỡng cực, người ta dùng mũi tên có chiều từ cực dương đến cực âm, thí dụ:



Để đặc trưng cho độ lớn của một lưỡng cực, người ta dùng một đại lượng gọi là *momen lưỡng cực* μ , có giá trị bằng tích của điện tích q (theo đơn vị điện tích e , bằng $4,8 \cdot 10^{-10}$ đơn vị tĩnh điện) với độ dài l của lưỡng cực (tính bằng Å, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$):

$$\mu = q \cdot l$$

Đơn vị để đo momen lưỡng cực theo công thức trên gọi là Đobai, kí hiệu là D (lấy tên Nhà Vật lí - Hoá học Hà Lan, P. Debye, 1884 - 1966).

Để đặc trưng cho sự phân cực của liên kết, người ta dùng *momen lưỡng cực của liên kết* tính theo giá trị độ âm điện χ của Paolinh :

$$\mu_{A-B} = \chi_B - \chi_A \quad (\text{B âm điện hơn A})$$

Vậy, momen lưỡng cực của liên kết phụ thuộc vào sự chênh lệch về độ âm điện giữa hai nguyên tử liên kết. Từ giá trị momen lưỡng cực của liên kết, theo thuyết liên kết hoá trị (VB), người ta tính được mức độ ion của liên kết ra % bởi công thức sau:

$$\text{Độ ion (\%)} = 1,6\mu + 3,5\mu^2$$

Giá trị μ và độ ion của một số liên kết và nhóm liên kết thông thường được ghi ở bảng II.5. Các giá trị tính toán này tất nhiên có sai lệch so với giá trị thực nghiệm.

Bảng II.5. Momen lưỡng cực và độ ion của một số liên kết tính theo lí thuyết

Liên kết	$\mu (D)$	Độ ion (%)	Liên kết	$\mu (D)$	Độ ion (%)
C-H	0,35	6	-CONH ₂	3,40	-
O-H	1,24	25	C-N	0,49	9
N-H	0,84	16	C $\equiv$ N	3,44	-
F-H	1,78	39	C-F	1,43	30
Cl-H	0,96	18	C-Cl	0,61	11
Br-H	0,76	14	C-Br	0,41	7
I-H	0,46	8	C-I	0,11	1,8
C-O	0,89	17	C-S	0,03	0,5
C=O	2,25	-	-SO ₂ -	4,25	-

Biết momen lưỡng cực, dựa vào phép tổng hợp vector ta có thể tính được gần đúng momen lưỡng cực của phân tử đơn giản. Ngược lại, nếu bằng thực nghiệm xác định được momen lưỡng cực của phân tử, dựa vào quy tắc phân tích vector cũng sẽ xác định được momen lưỡng cực của liên kết. Bảng II.6 dẫn ra momen lưỡng cực của một số phân tử đơn giản xác định bằng thực nghiệm.

Momen lưỡng cực là mức đo độ phân cực và là một tính chất quan trọng của liên kết và của hợp chất, bởi vì tương tác lưỡng cực - lưỡng cực là một trong những yếu tố gây nên lực hút giữa các phân tử, từ đó chi phối cả tính chất vật lí và tính chất hoá học của hợp chất (xem mục §2.I.1).

Bảng II.6. Momen lưỡng cực (thực nghiệm) của một số phân tử đơn giản

Hợp chất	μ (D)	Hợp chất	μ (D)	Hợp chất	μ (D)
Me [*] -F	1,81	Me-NH ₂	1,29	C ₆ H ₅ F	1,35
Me-Cl	1,97	Me-SCN	3,34	C ₆ H ₅ Cl	1,75
Me-Br	1,79	CHF ₃	1,60	C ₆ H ₅ Br	1,70
Me-I	1,60	CHCl ₃	1,00	C ₆ H ₅ -I	1,70
Me-OH	1,70	CHBr ₃	1,00	C ₆ H ₅ NO ₂	4,00
Me-OMe	1,30	CHI ₃	0,80	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	2,50
Me-SH	1,26	MeCOF	2,96	<i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	1,72
Me-SMe	1,46	MeCOCl	2,71	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	0,00
Me-SeMe	1,32	MeCOBr	2,45	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ NO ₂	4,63
Me-NO ₂	3,40	MeCHO	2,68	<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ NO ₂	3,40
Me-CN	4,00	MeCOOMe	1,77	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ NO ₂	2,60

* Me = gốc methyl CH₃

b) Độ phân cực hoá của liên kết và của phân tử

Electron là tiểu phân tích điện có khối lượng rất nhỏ bé (hầu như không đáng kể so với hạt nhân), dù đã tham gia liên kết chúng vẫn có một mức độ linh động đáng kể. Vì thế, khi một liên kết (hoặc một phân tử) chịu tác dụng của điện trường ngoài (gây ra bởi một ion hoặc một lưỡng cực) thì sẽ xuất hiện một lưỡng cực cảm ứng cộng thêm vào lưỡng cực sẵn có nhằm làm giảm bớt tác dụng của điện trường ngoài. Người ta gọi đó là *sự phân cực hoá liên kết* (hoặc phân tử).

Để đặc trưng cho khả năng bị phân cực hoá, người ta dùng khái niệm *độ phân cực hoá*. Các nguyên tử (hoặc ion) nhỏ khó bị phân cực hoá hơn các nguyên tử (hoặc ion) lớn bởi vì các electron của nó bị hạt nhân giữ chặt hơn, do đó:

- Độ phân cực hoá của các nguyên tử (hoặc ion) trong cùng nhóm thì tăng từ trên xuống dưới bởi vì kích thước nguyên tử càng lớn thì lớp vỏ electron càng dễ bị biến dạng do tác động của điện trường ngoài.

- Độ phân cực hoá giảm từ trái sang phải trong một chu kì bởi vì điện tích hạt nhân tăng đã giữ chặt electron hơn.

- Nguyên tử trung hoà dễ bị phân cực hoá hơn cation nhưng kém bị phân cực hoá hơn anion tương ứng.

Thí dụ : Độ phân cực hoá của các liên kết C-X sẽ tăng theo thứ tự C-F < C-Cl < C-Br < C-I. Độ phân cực hoá của liên kết π lớn hơn của liên kết σ .

Sự phân cực hoá của các liên kết sẽ đóng góp phần mình vào sự phân cực hoá chung của phân tử. Độ phân cực hoá của phân tử (kí hiệu α) ảnh hưởng đến cả tính chất vật lí và tính chất hoá học của phân tử (xem mục §2.1.1). Độ phân cực hoá của phân tử liên quan đến một hiện tượng quen thuộc là sự khúc xạ ánh sáng của hợp chất mà đại lượng đặc trưng cho nó là chỉ số chiết suất n . Người ta đo chỉ số chiết suất bằng một dụng cụ đơn giản gọi là khúc xạ kế. Từ chỉ số chiết suất n có thể tính được độ phân cực hoá trung bình α của phân tử theo phương trình Lorentz-Lorenz :

$$\alpha = \frac{3M}{4\pi Nd} \times \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)}$$

M : khối lượng phân tử ; N : số Avôgadrô ; d : tỉ khối của chất ; n : chỉ số chiết suất.

Giá trị α đối với một số phân tử đơn giản được đưa ra ở bảng II.7, ở đó có đưa kèm giá trị momen lưỡng cực của phân tử để đối chiếu và phân biệt sự phân cực hoá với sự phân cực của phân tử .

Bảng II.7. Độ phân cực hoá trung bình của một số phân tử đơn giản

Phân tử	$\alpha/10^{-24} \text{ cm}^3$	$\mu (D)$	Phân tử	$\alpha/10^{-24} \text{ cm}^3$	$\mu (D)$
He	0,2	0,00	H ₂ O	1,48	1,84
H ₂	0,79	0,00	NH ₃	2,21	1,48
N ₂	1,76	0,00	CH ₄	2,60	0,00
CO	1,95	0,11	CH ₃ Cl	8,26	1,97
CO ₂	2,65	0,00	CH ₂ Cl ₂	6,48	1,58
HF	[0,51]	1,78	CHCl ₃	12,61	1,00
HCl	2,63	0,96	CCl ₄	10,1	0,00
HBr	3,61	0,76	CH ₃ OH	3,23	1,70
HI	5,45	0,46	C ₆ H ₆	10,36	0,0

Độ phân cực (tính ra μ , D) và độ phân cực hoá (tính ra $\alpha/10^{-24} \text{ cm}^3$) có thể biến đổi theo hướng ngược nhau. Chẳng hạn, trong dãy HX theo chiều tăng số thứ tự, độ phân cực giảm còn độ phân cực hoá lại tăng. Nhìn chung, phân tử càng lớn thì độ phân cực hoá càng lớn. Phân tử có nhiều electron π thì độ phân cực hoá cũng lớn. Giải thích được điều đó, chúng ta có thể vận dụng để từ các hợp chất đơn giản trong bảng II.7 suy luận cho các hợp chất phức tạp hơn. Chẳng hạn, có thể cho rằng độ phân cực hoá của các metyl halogenua CH₃X sẽ tăng theo trật tự $F < Cl < Br < I$. Điều đó giúp ta hiểu được những quy luật chi phối phản ứng hoá học của chúng.

§2. CÁC LIÊN KẾT YẾU

Ở nhiệt độ thường, đa số các chất hữu cơ ở thể lỏng hoặc rắn. Điều đó chứng tỏ có tồn tại những lực hút nào đó giữa các phân tử. Ở thể rắn, lực này giữ cho các phân tử ở nguyên trong sự sắp xếp trật tự của mạng tinh thể phân tử. Ở thể lỏng, lực này giữ cho các phân tử ở trạng thái chuyển động hỗn độn, nhưng không đến mức chuyển động hoàn toàn tự do. Ở thể khí, khoảng cách giữa các phân tử khá lớn đến mức lực hút giữa chúng trở nên không đáng kể và các phân tử chuyển động một cách tự do.

Lực tương tác giữa các phân tử tuy rất nhỏ so với lực liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử nhưng chúng cũng có những đặc điểm chung là ở một khoảng cách cân bằng nào đó thì lực hút sẽ chiếm ưu thế, nhỏ hơn khoảng cách đó thì lực đẩy sẽ phát huy tác dụng. Mặt khác, về bản chất (như sẽ thấy sau đây) thì *lực tương tác giữa các phân tử* cũng tương đồng một phần nào đó với lực liên kết hoá học. Vì vậy, người ta gọi chúng là các *liên kết yếu*. Liên kết yếu phổ biến nhất giữa các phân tử là liên kết Van de Van mà ta vẫn thường gọi là *lực hút Van de Van* (Van der Waals). Các liên kết yếu khác thường gặp là *liên kết hidro*, *liên kết cho nhận ở phức chuyển điện tích*,... Chính những liên kết yếu này giúp ta giải thích được những tính chất vật lí như nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, tính tan,... của các chất hữu cơ. Cũng chính nhờ những liên kết yếu này mà các phân tử tiếp cận với nhau để dẫn tới các phản ứng hoá học. Sau đây ta sẽ xem xét 2 trong số các liên kết đó.

I - LIÊN KẾT VAN DE VAN

1. Khái niệm về liên kết Van de Van

Như đã biết, liên kết ion được đảm bảo bởi lực hút tĩnh điện giữa các ion trái dấu. Lực tương tác đó tỉ lệ thuận với điện tích q và q' của 2 ion và tỉ lệ nghịch với bình phương khoảng cách giữa chúng :

$$F \sim \frac{q \cdot q'}{r^2} \quad (1)$$

Liên kết Van de Van (Johannes Van Der Waals, Nhà Vật lí Hà Lan, người giải thích bản chất Cơ học lượng tử của liên kết Van de Van) cũng có bản chất tĩnh điện nhưng là một loại liên kết yếu giữa các phân tử, nó được đảm bảo bởi lực hút giữa các lưỡng cực

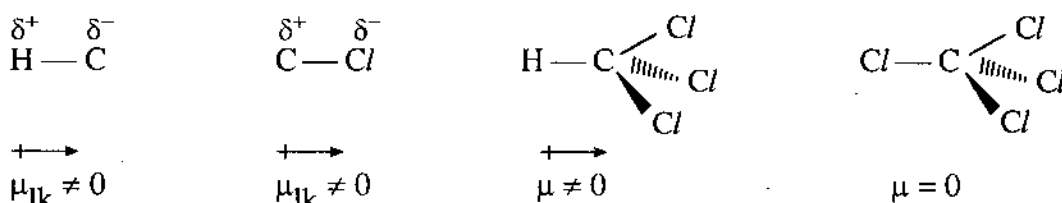
hoặc lưỡng cực cảm ứng (kí hiệu là p và p' tương ứng). Lực này giảm rất nhanh theo khoảng cách :

$$F \sim \frac{p \cdot p'}{r^n} \quad (n > 2) \quad (2)$$

Liên kết Van de Van thường được gọi là *lực hút Van de Van*. Lực liên kết Van de Van ở các hợp chất hữu cơ chủ yếu gồm 3 loại : Lực tương tác lưỡng cực – lưỡng cực, lực tương tác lưỡng cực – lưỡng cực cảm ứng và lực tương tác lưỡng cực cảm ứng – lưỡng cực cảm ứng.

a) Lực tương tác lưỡng cực – lưỡng cực

Phân tử hợp chất hữu cơ có cấu tạo từ nguyên tử của các nguyên tố có độ âm điện khác nhau, vì thế trong phân tử luôn có những liên kết phân cực làm cho phân tử trở thành một lưỡng cực (trừ trường hợp các liên kết phân cực tạo ra các momen lưỡng cực triệt tiêu lẫn nhau). Thí dụ:



Giá trị momen lưỡng cực của một số liên kết đã được liệt kê ở bảng II.5, của một số phân tử đơn giản được trình bày ở bảng II.6. Các lưỡng cực luôn có xu hướng sắp xếp sao cho các cực trái dấu lại gần nhau. Vì thế tương tác giữa chúng gọi là *tương tác định hướng*. Lực tương tác lưỡng cực – lưỡng cực được tính theo công thức (2) với $n=4$. Lực này tỉ lệ thuận với độ lớn của lưỡng cực p và p' , vì vậy các phân tử có các liên kết phân cực mạnh làm cho phân tử phân cực mạnh sẽ tương tác với nhau mạnh. Chẳng hạn, tương tác lưỡng cực – lưỡng cực ở dẫn xuất halogen lớn hơn, đồng thời khối lượng phân tử và độ phân cực hoá cũng lớn hơn ở hidrocarbon, làm cho nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy cũng cao hơn. Cis-dicloetilen phân cực nên sôi ở nhiệt độ cao hơn trans-dicloetilen:



b) Lực tương tác lưỡng cực – lưỡng cực cảm ứng

Dưới tác động của điện trường (của ion hoặc của một lưỡng cực), một liên kết không phân cực hoặc một phân tử không phân cực sẽ trở thành phân cực tạm thời, tức là

trong phân tử đã xuất hiện một *lượng cực cảm ứng* – nó đã bị phân cực hoá (xem mục I.5). Lượng cực cảm ứng này tương tác với lượng cực cố định bởi một lực phù hợp với công thức (2) với $n = 6$. Tương tác này còn được gọi là *tương tác cảm ứng*. Để biết được liên kết nào dễ bị phân cực hoá có thể xem ở mục §1.III.5.

c) Tương tác lượng cực cảm ứng – lượng cực cảm ứng

Đối với khí hiếm hoặc những chất mà phân tử không có liên kết nào phân cực như H_2 , N_2 , O_2 ,... và những phân tử không phân cực như CH_4 , CCl_4 ,... thì liên kết Van de Van giữa chúng được đảm bảo bởi tương tác lượng cực cảm ứng – lượng cực cảm ứng. Ta có thể hình dung tương tác này, chẳng hạn trong trường hợp khí hiếm, như sau : Về tổng thể thì nguyên tử khí hiếm không phân cực nhưng vì các electron luôn luôn chuyển động nên ở một thời điểm nhất định bất kì, trọng tâm điện tích âm và điện tích dương không trùng nhau, do đó sinh ra một lượng cực nhất thời. Lượng cực này tác động tới các electron của các nguyên tử bên cạnh làm xuất hiện một lượng cực cảm ứng. Lượng cực cảm ứng này lại làm xuất hiện một lượng cực cảm ứng khác. Cứ như vậy, mọi nguyên tử nhất thời đều có thể trở thành một lượng cực cảm ứng, tuy không phải là hằng định và không có chiều cố định vì luôn thay đổi, nhưng chúng vẫn tương tác với nhau. Lực tương tác giữa chúng tỉ lệ nghịch với r^6 (công thức (2) với $n = 6$). Tương tác lượng cực cảm ứng – lượng cực cảm ứng còn được gọi là *tương tác khuếch tán*, được Nhà Vật lý học người Đức là Fritz London nêu ra năm 1930, nên còn được gọi là *lực London*.

Lực khuếch tán tuy yếu nhưng có mặt ở bất kì tiểu phân nào dù là ion, lượng cực hay không phân cực. Lực khuếch tán sinh ra từ tương tác của các lượng cực cảm ứng nên nó phụ thuộc vào độ phân cực hoá (xem ở mục §1.III.5), đồng thời nó phụ thuộc vào số lượng electron trong phân tử. Số electron trong phân tử lại phụ thuộc vào số lượng nguyên tử trong phân tử, vì vậy phân tử càng lớn thì lực khuếch tán càng lớn. Chính lực khuếch tán đã đóng vai trò quyết định trong liên kết Van de Van giữa các phân tử không phân cực, và giúp giải thích vì sao khi khối lượng phân tử tăng thì nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi nói chung đều tăng.

Đối với các chất hữu cơ nguyên chất, tức là các phân tử đồng nhất thì bao giờ cũng có tương tác khuếch tán, còn tương tác định hướng và cảm ứng thì chỉ có khi trong phân tử có những liên kết phân cực làm cho phân tử trở thành phân cực.

Về mặt định lượng, nếu như năng lượng của liên kết cộng hoá trị vào cỡ hàng trăm kJ/mol thì năng lượng của liên kết Van de Van tối đa chỉ đến hàng chục. Cụ thể, năng lượng của mỗi hợp phân trong đó như sau :

Lưỡng cực – lưỡng cực

5÷25

Lưỡng cực – lưỡng cực cảm ứng

2÷10

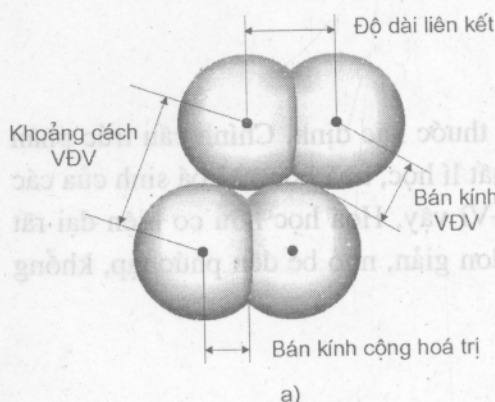
Lưỡng cực cảm ứng – lưỡng cực cảm ứng

0,05÷40

2. Bán kính Van de Van

Khi đo khoảng cách giữa hai hạt nhân nguyên tử clo (dùng clo ở trạng thái rắn) người ta thu được hai giá trị khác nhau như chỉ ra ở hình II.11a. Giá trị nhỏ hơn là khoảng cách giữa hai nguyên tử clo liên kết với nhau trong một phân tử. Đó là độ dài liên kết (như đã nói ở mục §2.III.2) mà một nửa giá trị đó là bán kính cộng hoá trị (mục §2.III.3). Giá trị lớn hơn là khoảng cách giữa hai nguyên tử clo không liên kết đó, là khoảng cách Van de Van, một nửa khoảng cách đó được gọi là bán kính Van de Van.

Vậy, bán kính Van de Van là một nửa khoảng cách ngắn nhất giữa hai hạt nhân đồng nhất không tham gia liên kết với nhau. Đối với một nguyên tử, bán kính Van de Van luôn lớn hơn bán kính cộng hoá trị nhưng nó cũng giảm dần trong một chu kì và tăng dần trong một nhóm như bán kính cộng hoá trị (hình II.11b).



	C	N	O	F
r_{NT}	77	75	73	71
$r_{VĐV}$	165	155	152	147

	Si	P	S	Cl
r_{NT}	117	110	104	99
$r_{VĐV}$ (pm)	190	190	185	180

b)

Hình II.11. a) Xác định bán kính cộng hoá trị và bán kính Van de Van đối với clo ở thể rắn

b) Bán kính nguyên tử (r_{NT}) và bán kính Van de Van ($r_{VĐV}$) của một vài nguyên tử, pm

Hai hạt nhân của hai nguyên tử liên kết với nhau không thể lại gần nhau hơn tổng bán kính cộng hoá trị của chúng, vì lúc đó lực đẩy giữa hai hạt nhân sẽ thắng lực liên kết. Hai hạt nhân của hai nguyên tử ở hai phân tử khác nhau sẽ không thể lại gần nhau hơn tổng bán kính Van de Van của chúng. Như vậy, bán kính Van de Van giúp ta hình dung được kích thước của phân tử, biết được khoảng cách không gian tối thiểu mà chúng chiếm giữ. Bảng II.8 dẫn ra bán kính Van de Van của một số nguyên tử thường gặp.

Bảng II.8. Bán kính Van de Van của một số nguyên tử

Nguyên tử	Bán kính Van de Van		Nguyên tử	Bán kính Van de Van		Nguyên tử	Bán kính Van de Van	
	Å	pm		Å	pm		Å	pm
-H	1,24	124	-N	1,55	155	-Se	1,90	190
-C	1,65	165	=N	1,55	155	-Te	2,06	206
=C ^(*)	1,77	177	≡N	1,60	160	-F	1,47	147
≡C	1,78	178	-P	1,80	180	-Cl	1,75	175
-O	1,52	152	-As	1,85	185	-Br	1,85	185
=O	1,50	150	-S	1,80	180	-I	1,98	198

(*) một nửa bề dày của nhân thơm.

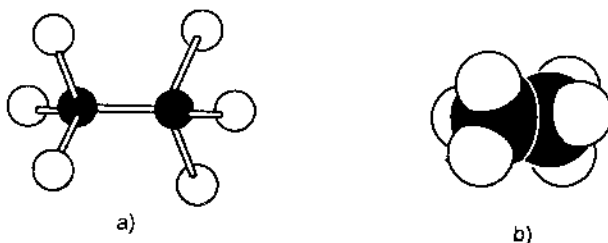
Nếu so sánh các giá trị trong bảng II.8 với bảng II.4 ta thấy có một điểm bất thường là sự biến đổi bán kính Van de Van của C, O, N ở các trạng thái lai hoá khác nhau không đồng điệu với sự biến đổi bán kính cộng hoá trị của chúng. Có lẽ nguyên nhân là do ở các liên kết π mật độ electron không tập trung vào vùng giữa hai hạt nhân liên kết như ở liên kết σ , mật khác còn phải kể đến vai trò của các cặp electron ở các obitan p không tham gia liên kết nữa.

3. Hình dạng của phân tử

Như trên đã thấy, phân tử có cấu trúc và kích thước xác định. Chính cấu trúc phân tử quy định hình dạng của chúng. Rất nhiều tính chất lí học, hoá học và hoá sinh của các chất phụ thuộc vào hình dạng phân tử của chúng. Vì vậy, Hoá học hữu cơ hiện đại rất chú ý đến việc xem xét hình dạng các phân tử từ đơn giản, nhỏ bé đến phức tạp, khổng lồ như phân tử AND, enzym,...

a) Mô hình phân tử

Để thấy được rõ ràng mọi chi tiết về hình dạng phân tử, người ta xây dựng mô hình phân tử. Thông dụng nhất là mô hình quả cầu - thanh nối (mô hình "rỗng") và mô hình khối "đặc", ngoài ra còn có mô hình mật độ electron,... Hãy xem thí dụ 2 mô hình phân tử etan ở hình II.12.

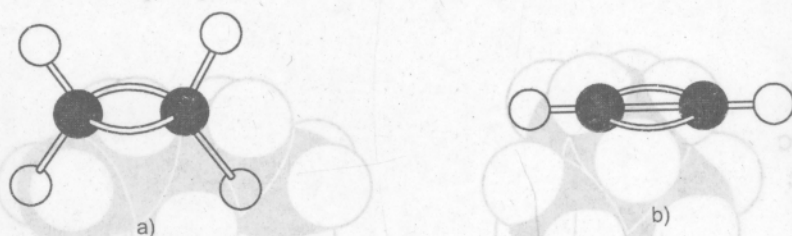


Hình II.12. Phân tử C_2H_6

a) Mô hình quả cầu - thanh nối ; b) Mô hình khối đặc

Mô hình quả cầu – thanh nối :

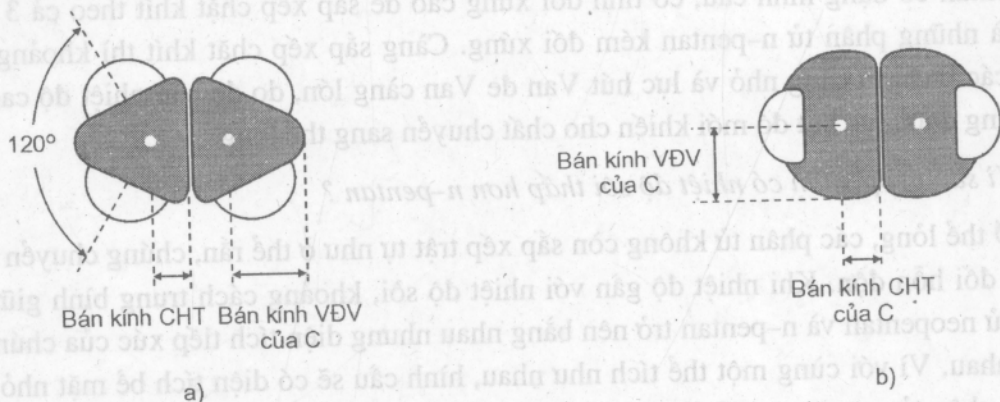
Ở mô hình này các nguyên tử được tượng trưng bằng những quả cầu hoặc những khối đa diện có màu thường *theo quy ước* sau: C đen, H trắng, O đỏ, N xanh,... Các liên kết cộng hoá trị được tượng trưng bằng những thanh nối với độ dài tỉ lệ với độ dài liên kết. Ở các quả cầu (hoặc khối đa diện) có khoan những lỗ định vị sao cho khi lắp ráp với các thanh nối thì góc giữa các thanh nối đúng bằng góc liên kết (góc hoá trị). Các liên kết bội thường được biểu diễn bởi các thanh nối hình cung (hình II.13). Mô hình này cho ta biết sự phân bố trong không gian của các nguyên tử trong phân tử, cho biết góc liên kết và độ dài liên kết, còn kích thước các quả cầu (hoặc khối đa diện) thì không bắt buộc phải tỉ lệ với kích thước các nguyên tử.



Hình II.13. Mô hình phân tử etilen (a) và axetilen (b)

Mô hình khối đặc :

Ở mô hình khối đặc, mỗi nguyên tử được tượng trưng bằng một quả cầu cắt vát. Bán kính của quả cầu tỉ lệ với bán kính Van de Van của nguyên tử. Khoảng cách từ tâm đến mặt cắt vát tỉ lệ với bán kính cộng hoá trị của nguyên tử. Các bán kính của quả cầu vuông góc với các mặt cắt vát lập với nhau những góc bằng góc liên kết (hình II.14). Màu sắc của các quả cầu cũng được quy ước như đối với ở mô hình quả cầu – thanh nối.



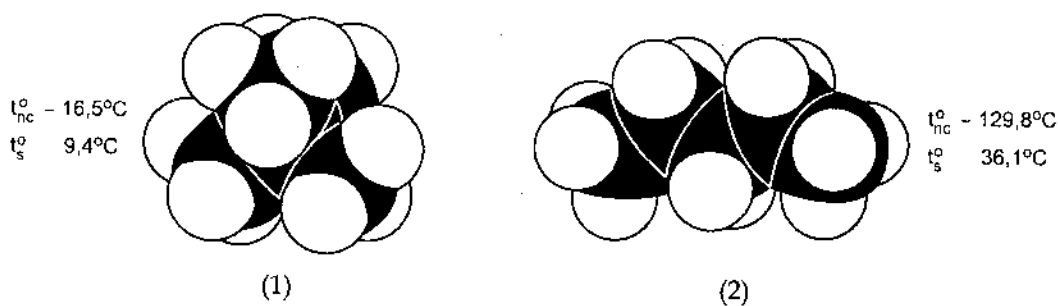
Hình II.14. Mặt cắt của mô hình phân tử khối đặc.

a) C_2H_4 ; b) C_2H_2

Nhìn vào mô hình phân tử kiểu khối đặc, ta không thấy được các liên kết (đơn, đôi, ba), độ dài cũng như góc liên kết. Tuy nhiên, mô hình khối đặc lại là mô hình gần đúng nhất so với hình dạng thực của phân tử. Có thể nói nó là bản sao, phiên bản của phân tử thực. Vì thế, ngày nay khi nghiên cứu tính chất của các chất, nhất là những tính chất hoá sinh, người ta rất hay dùng mô hình phân tử kiểu khối đặc. Một số mô hình khối đặc sẽ được thấy ở các mục sau.

b) Ảnh hưởng của hình dạng phân tử đến nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi

Chúng ta đã biết các chất có khối lượng phân tử càng lớn thì nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy càng cao. Vậy đối với các chất đồng phân thì nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của chúng có như nhau không ? Hãy xem trường hợp n-pentan và neopentan ở hình II.15a.)



Hình II.15. a) Mô hình phân tử neopentan $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ (1) và n-pentan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2)

Hình II.15a cho thấy phân tử neopentan có dạng gần với hình cầu, còn phân tử n-pentan thì gần với hình trống, hình trứng hay hình bánh dày.

Vì sao neopentan có nhiệt độ nóng chảy cao hơn n-pentan ?

Ở trạng thái tinh thể, các phân tử sắp xếp theo một trật tự xác định. Phân tử neopentan có dạng hình cầu, có tính đối xứng cao dễ sắp xếp chặt khít theo cả 3 chiều hơn là những phân tử n-pentan kém đối xứng. Càng sắp xếp chặt khít thì khoảng cách giữa các phân tử càng nhỏ và lực hút Van der Waals càng lớn, do đó cần nhiệt độ cao hơn để thắng được lực hút đó mới khiến cho chất chuyển sang thể lỏng.

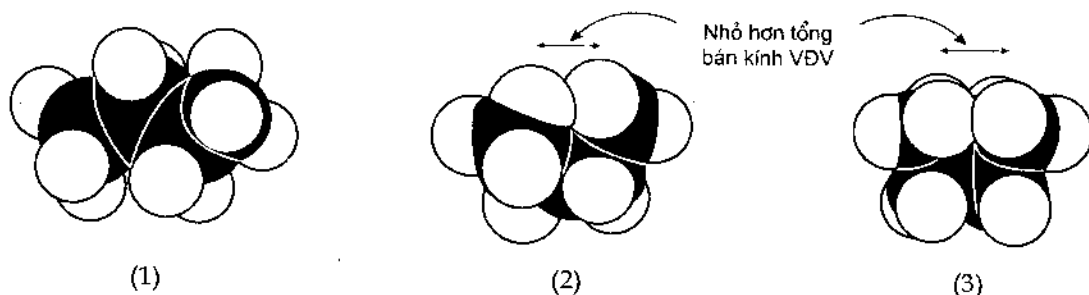
Vì sao neopentan có nhiệt độ sôi thấp hơn n-pentan ?

Ở thể lỏng, các phân tử không còn sắp xếp trật tự như ở thể rắn, chúng chuyển động tương đối hỗn độn. Khi nhiệt độ gần với nhiệt độ sôi, khoảng cách trung bình giữa các phân tử neopentan và n-pentan trở nên bằng nhau nhưng diện tích tiếp xúc của chúng thì khác nhau. Vì với cùng một thể tích như nhau, hình cầu sẽ có diện tích bề mặt nhỏ nhất do đó, phân tử neopentan có diện tích tiếp xúc với các phân tử khác nhỏ hơn, lực Van der Waals nhỏ hơn so với phân tử n-pentan. Vì thế, neopentan có nhiệt độ sôi thấp hơn so với n-pentan.

4. Sự đẩy Van de Van và hiệu ứng không gian

a) Sự đẩy Van de Van và cấu dạng của phân tử

Khi hai phân tử hoặc hai nhóm nguyên tử trong một phân tử lại gần nhau hơn khoảng cách Van de Van giữa chúng thì sẽ xuất hiện một lực đẩy chúng ra xa nhau. Đó là *sự đẩy Van de Van*. Chính sự đẩy Van de Van quyết định các cấu dạng bền của phân tử đồng thời cũng gây ra những ảnh hưởng đến tính chất lí – hoá học của chất mà người ta gọi là **hiệu ứng không gian**. Để xem xét sự đẩy Van de Van, cần sử dụng bán kính Van de Van (bảng II.5) hoặc tốt hơn là xây dựng mô hình phân tử kiểu khối đặc. Thí dụ, mô hình 3 cấu dạng của butan được trình bày ở hình II.15b.



Hình II.15b. Mô hình 3 cấu dạng của n-butan.

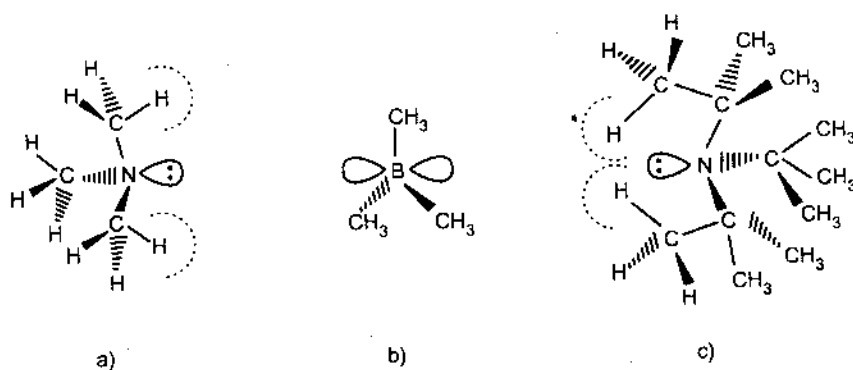
(1) anti ; (2) syn ; (3) che khuất hoàn toàn

Nhìn vào mô hình phân tử butan ta thấy: Ở cấu dạng *anti* không có cặp nguyên tử H nào xâm phạm vào khoảng bán kính Van de Van của nhau, tức là khoảng cách giữa chúng đều bằng hoặc lớn hơn tổng bán kính Van de Van của chúng ; Ở cấu dạng *syn* có một cặp nguyên tử H (mỗi nguyên tử H ở một nhóm CH_3) xâm phạm vào khoảng bán kính Van de Van của nhau, cụ thể là khoảng cách giữa chúng nhỏ hơn tổng hai bán kính Van de Van ; Ở cấu dạng che khuất hoàn toàn có tới hai cặp nguyên tử H (mỗi cặp ở một nhóm CH_3) “chen lấn, xô đẩy” nhau vì khoảng cách giữa chúng nhỏ hơn tổng hai bán kính Van de Van. Chính vì cấu dạng che khuất hoàn toàn kém bền nhất, cấu dạng *anti* bền nhất nên n-butan tồn tại chủ yếu ở cấu dạng *anti* (xem hình IV.15b).

Cũng chính do lực đẩy Van de Van mà các nhóm thế lớn dính vào vòng xiclohexan dạng ghế khi ở vào liên kết *equatorial* (e) thì bền hơn so với khi ở vào liên kết *axial* (a). (Khi ở liên kết axial nó bị sự đẩy Van de Van với hai nhóm thế (hoặc hai nguyên tử H) khác cũng ở vị trí axial như nó).

b) Hiệu ứng không gian loại I

Giả sử ta cho trimetyl bo (Me_3B) vào một hỗn hợp đẳng phân tử gồm trimetylamin $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ và tritert-butylamin $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$ thì sẽ thu được sản phẩm nào là chủ yếu. Hãy xem xét cấu trúc phân tử của chúng ở hình II.16.



Hình II.16. Cấu trúc phân tử trimetylamin (a),
trimetyl bo (b) và tritert-butylamin (c)
(đường vòng cung nét đứt vẽ theo bán kính Van de Van)

Như đã thấy ở mục §2.II.2, nguyên tử N trong phân tử trimetylamin ở trạng thái lai hoá sp^3 , có một obitan sp^3 chứa một cặp electron chưa liên kết. Còn nguyên tử B ở phân tử Me_3B thì ở trạng thái lai hoá sp^2 có một obitan 2p trống, thuộc loại *thiếu hụt electron* vì xung quanh nó mới có 6 electron. Nó luôn có xu hướng "lấy thêm" 2 electron nữa cho đúng *quy tắc bát tử*. Muốn vậy, nguyên tử B phải lại gần nguyên tử N của phân tử trimetylamin sao cho obitan trống của nó xen phủ với obitan chứa cặp electron chưa chia của N để hình thành liên kết $N \rightarrow B$ mà đôi electron dùng chung là do N cung cấp, vì thế liên kết đó được gọi là *liên kết cho – nhận*. Kết quả là hình thành phân tử mà điện tích âm được chuyển từ N tới B. Người ta gọi đó là *phức chuyển điện tích*. Ở phức này, nguyên tử N có điện tích hình thức là $1+$, nguyên tử B mang điện tích hình thức là $1-$.

Ở phân tử tritert-butylamin, do có tới 9 nhóm CH_3 xoè ra tứ phía (hình II.16c) án ngữ lối vào, tức che chắn lối tiếp cận của phân tử Me_3B với obitan chứa cặp electron chưa liên kết của nguyên tử N. Vì thế liên kết giữa hai nguyên tử B và N rất khó có thể hình thành và phức chuyển điện tích sẽ rất ít có xác suất tạo ra. Người ta nói nhóm *tert-butyl* đã gây ra **hiệu ứng không gian loại I**. Vậy, *hiệu ứng không gian loại I* là hiệu ứng của các nhóm thế có kích thước lớn làm cản trở sự tiếp cận của các trung tâm phản ứng ở phân tử các chất tham gia phản ứng.

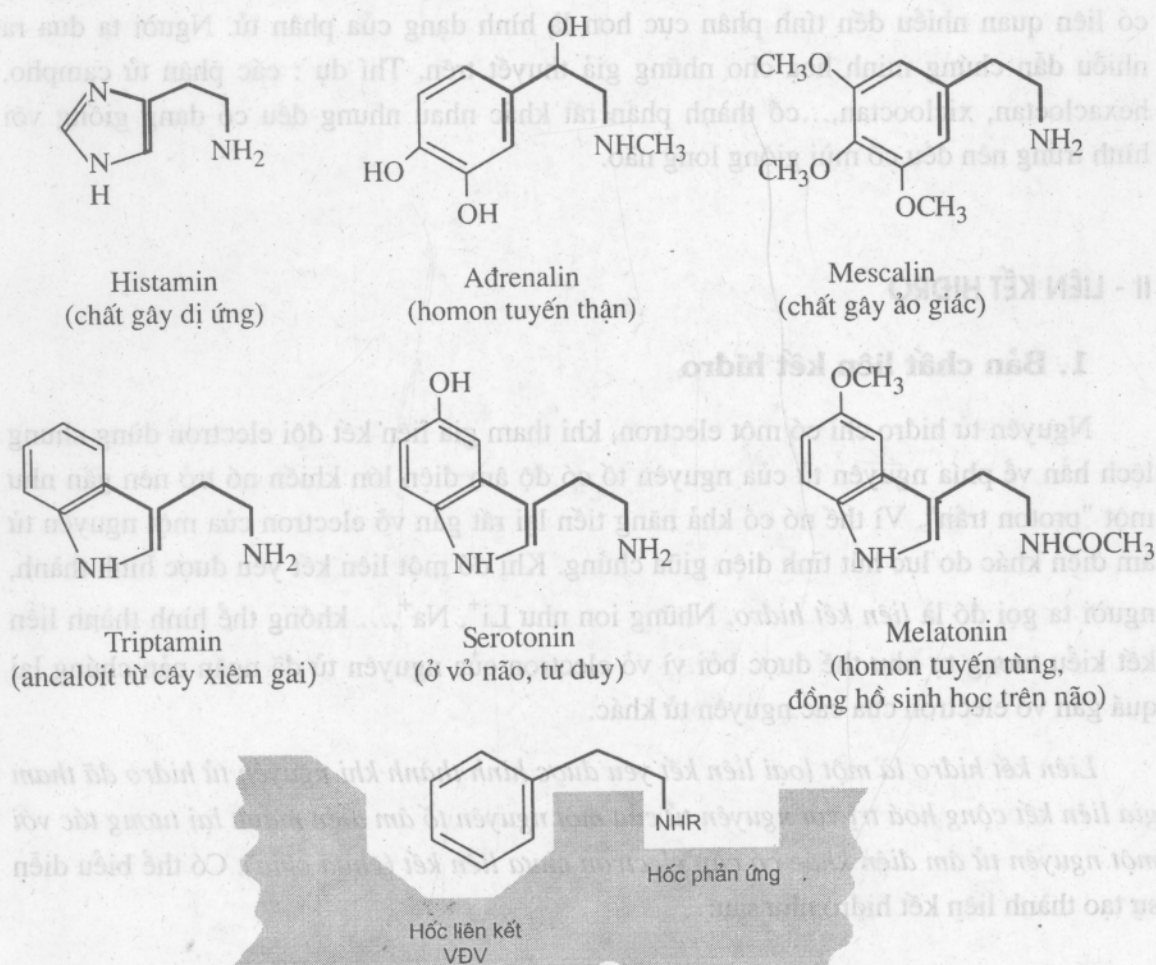
Nguyên nhân gây ra hiệu ứng không gian loại I là do lực đẩy Van de Van. Vì thế khi xem xét hiệu ứng không gian loại I, ngoài việc chú ý đến cấu trúc của phân tử thì điều quan trọng là phải chú ý đến bán kính Van de Van của những nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử ở gần trung tâm phản ứng.

c) Hình dạng phân tử và hốc tiếp nhận

Để có được tương tác hoá học, các trung tâm phản ứng phải tiếp xúc với nhau đủ để sắp xếp lại các liên kết hoá học. Muốn vậy, đầu tiên chúng phải *tiếp cận với nhau* sao

cho việc hình thành liên kết Van de Van là thuận lợi, đồng thời tránh được lực đẩy Van de Van giữa chúng. Nguyên tắc này hiện nay rất được quan tâm trong các ngành Hoá sinh, Hoá dược.

Chẳng hạn, trong thiết kế các hoạt chất làm dược liệu, người ta rất chú ý tới hình dạng của phân tử. Bởi vì rất nhiều công trình nghiên cứu đã cho thấy các phân tử hoạt chất khi vào trong cơ thể sẽ đến những **hốc tiếp nhận** (receptor site) mà ở đó nó phát huy tác dụng. Những hốc tiếp nhận này có ở các đại phân tử như enzym, AND, ... Quan hệ giữa phân tử hoạt chất với đại phân tử tiếp nhận giống như là chìa khoá và ổ khoá: Hình dạng của chìa khoá phải phù hợp với ổ khoá thì mới phát huy được tác dụng. Thí dụ ở hình II.17, các amin có cấu tạo rất khác nhau nhưng có chung một nhóm cấu trúc in đậm trên công thức phù hợp với một kiểu hốc tiếp nhận nào đó mà ở đây chúng tác động vào để thể hiện hoạt tính của mình.



Hình II.17. Một số amin có hoạt tính sinh học cao và sơ đồ hốc tiếp nhận chúng

Người ta cũng đã chứng minh được rằng nhiều quá trình hoá sinh trong cơ thể có liên quan tới các enzym hoạt động theo kiểu "chìa khoá" và "ổ khoá" như được trình bày ở sơ đồ trên.

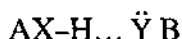
Ý tưởng ban đầu về các hốc tiếp nhận đã có từ giữa thế kỉ 20, trong thuyết "Hoá lập thể về mùi". Theo thuyết này thì hình dạng và tính phân cực của phân tử (chứ không phải thành phần phân tử) quyết định mùi sơ bộ của chất. Thuyết này cho thấy mối quan hệ giữa hình dạng phân tử và mùi. Có 7 mùi cơ bản tương ứng với 7 loại hốc tiếp nhận ở cơ quan khứu giác. Bảy hốc tiếp nhận này có hình dạng khác nhau như hình trứng, hình ống, hình phễu,... Phân tử có hình dạng và kích thước phù hợp với hốc tiếp nhận nào thì khi lọt vào hốc tiếp nhận đó sẽ tạo tương tác với đại phân tử tiếp nhận làm phát sinh các xung thần kinh truyền về não bộ. Bảy mùi cơ bản là mùi long não, mùi xạ hương, mùi hoa, mùi bạc hà, mùi ete, mùi hạt tiêu (mùi cay) và mùi thối. Hai mùi cơ bản cuối cùng có liên quan nhiều đến tính phân cực hơn là hình dạng của phân tử. Người ta đưa ra nhiều dẫn chứng minh hoạ cho những giả thuyết trên. Thí dụ : các phân tử campho, hexacloetan, xiclooctan,... có thành phần rất khác nhau nhưng đều có dạng giống với hình trứng nên đều có mùi giống long não.

II - LIÊN KẾT HIĐRO

1. Bản chất liên kết hiđro

Nguyên tử hiđro chỉ có một electron, khi tham gia liên kết đôi electron dùng chung lệch hẳn về phía nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện lớn khiến nó trở nên gần như một "proton trần". Vì thế nó có khả năng tiến lại rất gần vỏ electron của một nguyên tử âm điện khác do lực hút tĩnh điện giữa chúng. Khi đó một liên kết yếu được hình thành, người ta gọi đó là *liên kết hiđro*. Những ion như Li^+ , Na^+ ,... không thể hình thành liên kết kiểu tương tự như thế được bởi vì vỏ electron của nguyên tử đã ngăn cản chúng lại quá gần vỏ electron của các nguyên tử khác.

Liên kết hiđro là một loại liên kết yếu được hình thành khi nguyên tử hiđro đã tham gia liên kết cộng hoá trị với nguyên tử của một nguyên tố âm điện mạnh lại tương tác với một nguyên tử âm điện khác có cặp electron chưa liên kết (chưa chia). Có thể biểu diễn sự tạo thành liên kết hiđro như sau:



X, Y thường là F, O, N (ở Y có ít nhất 1 cặp electron chưa chia). A và B là phần còn lại của phân tử.

Liên kết hidro không phù hợp với hoá trị của hidro, vì vậy trong nhiều năm người ta cho rằng nó có bản chất tĩnh điện. Nhưng khi tính toán kĩ càng, người ta nhận thấy nó cũng có bản chất cơ lượng tử như các liên kết khác giữa các phân tử. Phân tích năng lượng cho thấy, liên kết hidro cũng có đặc trưng cộng hoá trị rõ ràng. Đó là liên kết 3 tâm (X, H, Y) được đảm bảo bởi hai cặp electron, một cặp electron ở liên kết X-H, một cặp electron chưa chia ở Y. Khoảng cách giữa hai nguyên tử X và Y trong liên kết hidro X-H...Y nhỏ hơn nhiều so với tổng bán kính Van der Waals của chúng, điều đó cho thấy hai cặp electron đó không phải là riêng rẽ, không đẩy nhau mà đã có tương tác trao đổi, chúng không định vị mà hợp thành obitan chung cho cả 3 nguyên tử liên kết. Tuy nhiên, nguyên tử H vẫn liên kết bất đối xứng với X và Y, một bên liên kết mạnh, một bên liên kết yếu mặc dù sự khác nhau là không lớn lắm và thay đổi tùy từng trường hợp cụ thể.

2. Độ bền của liên kết hidro

Độ bền của liên kết hidro phụ thuộc nhiều yếu tố. Liên kết sẽ mạnh nhất khi 3 nguyên tử X, H, Y nằm thẳng hàng. Độ âm điện của X và Y càng lớn thì liên kết hidro càng mạnh vì thế liên kết hidro yếu dần theo chiều $F > O > N > Cl, Br, S > P$. Ngoài ra liên kết hidro còn chịu ảnh hưởng bởi phần còn lại của phân tử. Năng lượng của liên kết hidro ở một số hệ đã được xác định như ghi trong bảng II.9.

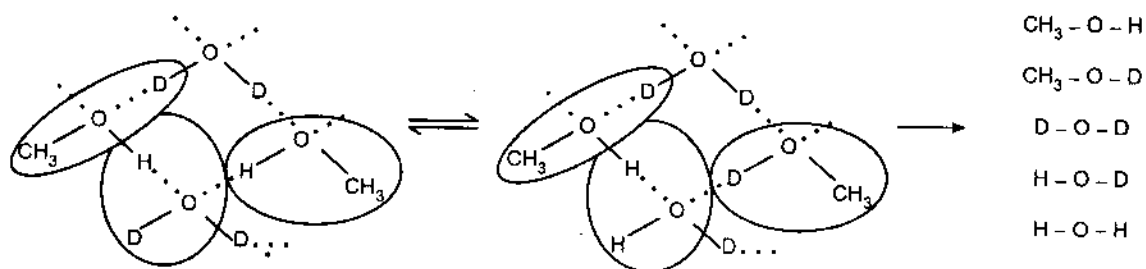
Bảng II.9. Năng lượng của liên kết hidro ở một số hệ, kJ/mol

Liên kết	Hệ(*)	Năng lượng	Liên kết	Hệ(*)	Năng lượng
O-H...O	Phenol-Dioxan (CCl ₄)	21,0	N-H...N	Anilin-Piridin (C ₆ H ₁₂)	14,0
O-H...O	Metanol (CCl ₄)	39,0	N-H...O=C	2-Piridon (CCl ₄)	18,0
O-H...O=C	Nước-axeton (CCl ₄)	10,5	N-H...O	N-metyl axetamit (CCl ₄)	15,0
O-H...O=C	Axit axetic (khí)	30,0	N-H...O	Anilin-THF (C ₆ H ₁₂)	12,0
O-H...F	Phenol-Floankan (CCl ₄)	9,0	N-H...S	NCNH-H...SBu ₂ (CCl ₄)	15,0
O-H...N	Metanol-DMFA (CCl ₄)	15,5	N-H...N	2-xianoetanol (CCl ₄)	0,6
O-H...N	Metanol-Piridin (CCl ₄)	38,0	O-H...I	2-iodophenol (CCl ₄)	3,0
O-H...N	Phenol-NEt ₃ (CCl ₄)	35,0	O-H...O	Axit 2-metoxibenzoic (CCl ₄)	14,0

(*) DMFA : Dimetyl fomamit ; C₆H₁₂ : Xiclohexan ; THF : Tetrahidrofuran

Các số liệu trong bảng II.9 cho thấy, năng lượng của liên kết hidro nhỏ hơn rất nhiều so với năng lượng của liên kết cộng hoá trị (bảng II.2) và lớn hơn không nhiều so với năng lượng của chuyển động nhiệt ở điều kiện thường (~ 3 kJ/mol). Chính vì vậy ở trạng thái lỏng, sự hình thành liên kết hidro là thuận nghịch, sự đứt liên kết hidro có thể

xảy ra ở cả hai phía của nguyên tử hydro (cả phía liên kết mạnh và cả phía liên kết yếu hơn). Bằng chứng là khi cho metanol vào "nước nặng" (D_2O) rồi chưng cất thì sẽ thu được metanol và "metanol nặng" (CH_3OD), "nước nặng" và cả "nước trung bình" (HOD) lẫn nước thường. Điều đó được giải thích như ở sơ đồ hình II.18.

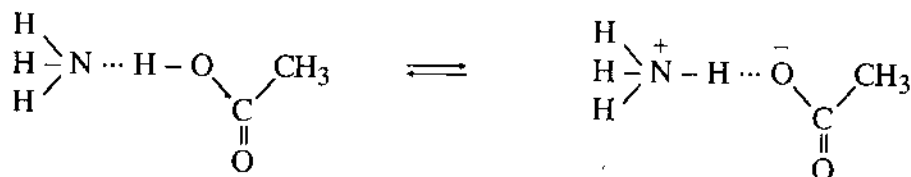


Hình II.18. Sơ đồ sự tạo thành và đứt liên kết hydro ở dung dịch metanol trong "nước nặng"

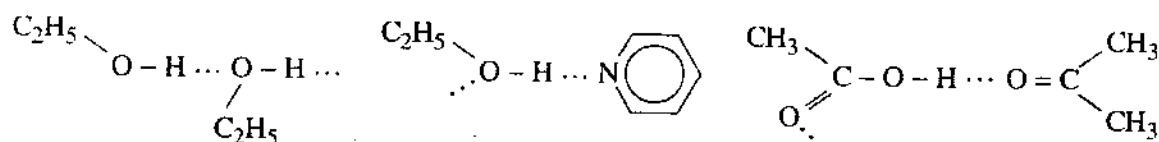
Tính chất đặc biệt trên của liên kết hydro không những giúp giải thích sự trao đổi proton trong dung dịch mà còn giúp giải thích nhiều quá trình hoá học và hoá sinh phức tạp khác.

3. Liên kết hydro liên phân tử và nội phân tử

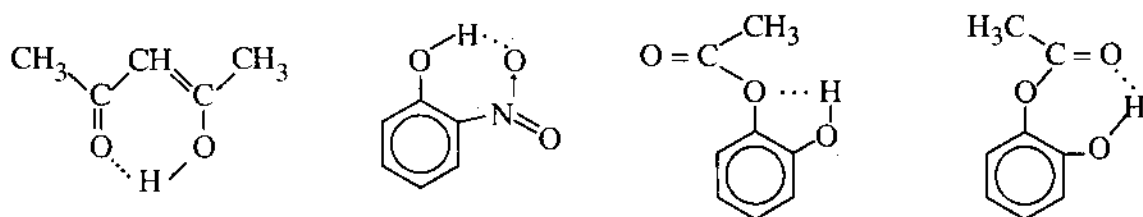
Trong sự tạo thành liên kết hydro, $AX-H \dots YB$, hợp phần $AX-H$ đưa nguyên tử hydro vào liên kết nên được gọi là *hợp phần cho* hoặc *chất cho*, hợp phần YB đưa cặp electron chưa chia ra để "tiếp nhận" nguyên tử H phân cực nên được gọi là *hợp phần nhận* hoặc *chất nhận*. Sự phân chia như vậy cho thấy có sự tương đồng với tương tác axit – bazơ, và thực ra sự tạo thành liên kết hydro thường là khởi đầu cho phản ứng axit – bazơ. Thí dụ, ở vế trái trong cân bằng sau CH_3COOH là chất cho, NH_3 là chất nhận, còn ở vế phải thì NH_4^+ là chất cho, CH_3COO^- là chất nhận :



Liên kết hydro mà hợp phần cho và hợp phần nhận ở hai phân tử (khác nhau hoặc giống nhau) gọi là **liên kết hydro liên phân tử**. Thí dụ:



Liên kết hidro mà hợp phần cho và hợp phần nhận đều ở cùng một phân tử gọi là liên kết hidro nội phân tử. Thí dụ:



Để tạo được liên kết hidro nội phân tử, hợp phần cho và hợp phần nhận phải ở hai vị trí sao cho H có thể tiếp cận với obitan chứa đôi electron chưa liên kết của Y, khi đó thường tạo ra vòng 5, 6 hoặc đôi khi 7 cạnh (xem thí dụ trên). Liên kết hidro nội phân tử thường bền hơn liên kết hidro liên phân tử. Vì vậy, nếu hai hợp phần cho và nhận trong một phân tử đã tạo thành liên kết hidro nội phân tử thì chúng không tham gia vào liên kết hidro liên phân tử nữa.

4. Ảnh hưởng của liên kết hidro đến tính chất vật lí

Phân tử khối M, momen lưỡng cực μ , nhiệt độ nóng chảy t_{nc} , nhiệt độ sôi t_s và độ tan trong nước s (tính bằng số gam trong 100 gam nước) của các chất đầu tiên (trừ etan) trong một số dãy đồng đẳng (có phân tử khối hơn kém nhau không nhiều lắm) được dẫn ra ở bảng II.10 dưới đây.

Bảng II.10. Tính chất vật lí của một vài hợp chất đơn giản

	CH ₃ -CH ₃	CH ₂ =O	CH ₃ -NH ₂	CH ₃ -OH	CH ₃ -F	CH ₃ -OCH ₃	CH ₃ -Cl
M, đvC	30	30	31	32	34	46	50,5
μ , D	0	2,33	1,31	1,70	1,81	1,30	1,97
t_{nc} , °C	-172	-92	-92	-98	-142	-138	-98
t_s , °C	-89	-19	-6,7	65	-78	-24	-24
s, g/100g	0,007	~ 40	rất tốt	vô hạn	0,25	7,6	0,4

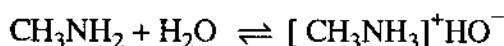
Ở mục §2.I chúng ta đã thấy rằng khi phân tử khối tăng, momen lưỡng cực càng lớn thì nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy càng cao. Trong bảng II.10, etan vừa có phân tử khối thấp nhất vừa không phân cực ($\mu = 0$) nên có t_{nc} và t_s nhỏ nhất. Thế nhưng đối với những hợp chất còn lại thì sự biến đổi t_{nc} và t_s lại không tuân theo quy luật đó. Chẳng

hạn, CH_3F , CH_3Cl vừa có phân tử khối lớn hơn vừa có momen lưỡng cực lớn hơn nhưng lại có t_{nc} và t_s thấp hơn CH_3NH_2 và CH_3OH ,...Nguyên nhân làm cho t_{nc} và t_s của CH_3NH_2 và CH_3OH cao hơn so với nhiều chất khác trong bảng là do ở trạng thái lỏng và cả trạng thái rắn chúng tạo được liên kết hidro liên phân tử:



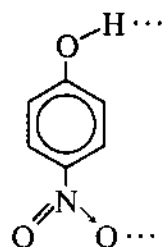
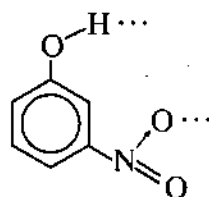
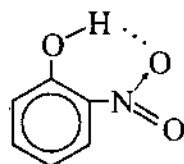
Các phân tử $\text{CH}_2=\text{O}$, CH_3-F , CH_3OCH_3 chỉ có một hợp phần nhận mà không có hợp phần cho, còn ở CH_3-Cl không có hợp phần cho cũng như hợp phần nhận nên ở trạng thái nguyên chất chúng không tạo được liên kết hidro. Ngoài ra, cần lưu ý rằng kích thước và hình dạng của các phân tử cũng là một trong những yếu tố ảnh hưởng đến t_{nc} và t_s . Như vậy, nếu phân tử khối, momen lưỡng cực, hình dạng phân tử không khác nhau nhiều thì chất nào tạo được liên kết hidro liên phân tử, chất đó có t_{nc} và t_s cao hơn so với chất không tạo được liên kết hidro liên phân tử.

Bảng II.10 còn cho thấy các chất tan tốt trong nước là $\text{CH}_2=\text{O}$, CH_3OH và CH_3NH_2 . Nguyên nhân là do các chất này tạo được liên kết hidro bền với nước : Chẳng hạn liên kết hidro của CH_3OH với nước đã được biểu diễn ở hình II.18 ; $\text{CH}_2=\text{O}$ và CH_3NH_2 khi tan trong nước có phản ứng với nước:



Cả chất đầu lẫn sản phẩm của phản ứng đều tạo được liên kết hidro bền với nước. Hơn nữa, các chất CH_3OH , CH_3NH_2 , $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ vừa có thể đóng vai trò chất cho, vừa có thể đóng vai trò chất nhận khi tạo liên kết hidro với nước. Như vậy, những chất tạo liên kết hidro bền với nhau thì tan tốt vào nhau.

Liên kết hidro nội phân tử ảnh hưởng đến t_{nc} , t_s và độ tan không giống như liên kết hidro liên phân tử. Trong những chất đồng phân hoặc những chất có cấu tạo tương tự nhau, chất nào tạo liên kết hidro nội phân tử thì có t_{nc} , t_s thấp hơn, độ tan trong dung môi phân cực thấp hơn, độ tan trong dung môi không phân cực cao hơn so với chất tạo liên kết hidro liên phân tử. Thí dụ:



Liên kết hidro	:	Nội phân tử	Liên phân tử	Liên phân tử
$t_{nc}, ^\circ C$	:	45,7	97	115
$t_s, ^\circ C$	:	214,5	194 (70 mmHg)	279 (phân huỷ)
Tan trong 100g H ₂ O	:	0,21 g	1,35 g	1,60 g
Tan trong benzen	:	lạnh	nóng	nóng

§3. SỰ CHUYỂN DỊCH MẬT ĐỘ ELECTRON Ở PHÂN TỬ HỢP CHẤT HỮU CƠ

Electron là tiểu phân linh động nhất trong phân tử, dù chưa tham gia liên kết hoặc đã tham gia liên kết nó đều có thể bị dịch chuyển bởi ảnh hưởng tương hỗ của các nguyên tử trong phân tử.

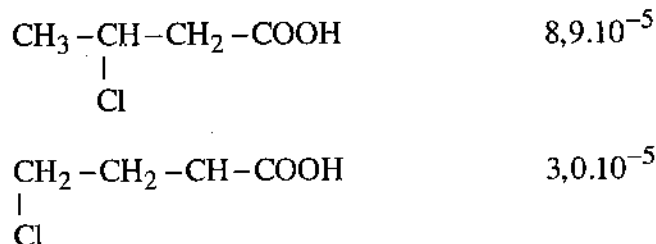
Thuyết Dịch chuyển electron xuất hiện từ năm 1920, trước thời kì phát triển của Thuyết Obitan phân tử (khoảng 1950). Đơn giản và dễ hiểu, nó đã giúp giải thích đa số các dữ kiện thực nghiệm có liên quan đến cấu trúc, tính chất và khả năng phản ứng của các hợp chất hữu cơ, vì vậy nó đã được áp dụng rộng rãi cho đến nay. Sự dịch chuyển mật độ electron được phân thành *hiệu ứng cảm ứng*, *hiệu ứng trường*, *hiệu ứng liên hợp* và *hiệu ứng siêu liên hợp*, được gọi chung là *hiệu ứng electron*.

I - HIỆU ỨNG CẢM ỨNG

1. Bản chất và đặc điểm

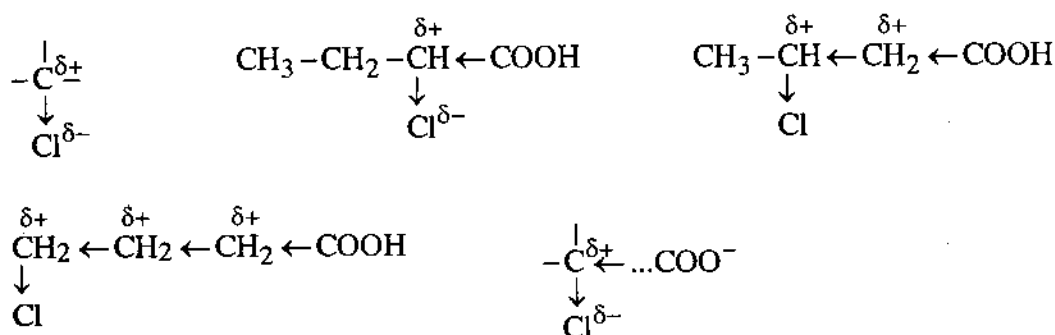
Hãy xét thí dụ về ảnh hưởng của nguyên tử clo đến lực axit trong dãy sau:

Axit :	$K_a (25^\circ C)$
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	$1,54.10^{-5}$
CH ₃ -CH ₂ -CH(Cl)-COOH	$1,39.10^{-3}$



Nguyên tử clo làm tăng lực axit của axit butanoic, khi nguyên tử clo càng ở gần nhóm cacboxyl (COOH) lực axit càng tăng. Vì sao vậy ?

Ở mục §1.III.5 đã cho thấy liên kết giữa hai nguyên tử có độ âm điện khác nhau là liên kết cộng hoá trị phân cực, mật độ electron bị lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn, nguyên tử có độ âm điện kém hơn do bị thiếu hụt electron nên sẽ mang một phần điện tích dương (δ^+). Sự phân cực ở liên kết C-Cl không chỉ cố định ở liên kết đó mà lan truyền theo mạch liên kết của phân tử làm xuất hiện các điện tích dương ở các nguyên tử khác cho đến tận nhóm cacboxyl. Tác dụng này làm tăng cường sự phân cực của liên kết O-H, làm ổn định nhóm cacboxylat ($-\text{COO}^-$) do đó làm tăng lực axit:



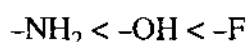
Sự dịch chuyển mật độ electron dọc theo mạch liên kết σ trong phân tử gây ra bởi sự chênh lệch về độ âm điện như trên được gọi là **hiệu ứng cảm ứng**, kí hiệu bằng chữ I (Inductive Effect) và được chỉ bằng mũi tên thẳng hướng về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn.

Trong thí dụ trên, khi nguyên tử Cl ở vị trí α so với nhóm $-\text{COOH}$ thì làm tăng K_a lên 90 lần, ở vị trí β thì làm tăng K_a lên gần 6 lần, còn ở vị trí γ chỉ làm tăng K_a lên gần 2 lần. Như vậy, *đặc điểm của hiệu ứng cảm ứng là giảm rất nhanh khi số liên kết σ mà nó phải truyền qua tăng lên.*

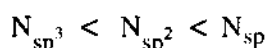
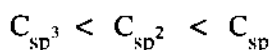
2. Phân loại

Trong thí dụ trên, nguyên tử Cl gây ra hiệu ứng cảm ứng bằng cách "hút" electron về phía mình, người ta nói rằng nó gây *hiệu ứng cảm ứng âm*, kí hiệu là $-I$. Những

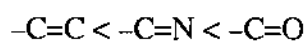
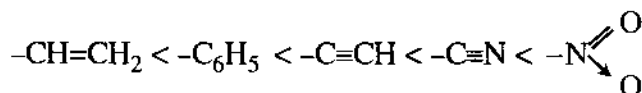
nguyên tử có độ âm điện lớn hơn C khi đính với C đều là những *nhóm hút electron* tức là nhóm gây hiệu ứng $-I$. Độ lớn của hiệu ứng cảm ứng âm tăng theo độ âm điện của nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử gây ra hiệu ứng đó:



Độ âm điện của nguyên tử ở các trạng thái lai hoá khác nhau tăng theo tỉ lệ electron s trong obitan lai hoá (xem mục §1. III.3) theo trật tự sau :



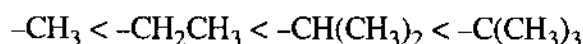
Vì thế, các nhóm không no đều là các nhóm hút electron theo hiệu ứng cảm ứng, tức là nhóm có hiệu ứng $-I$, và độ lớn của hiệu ứng $-I$ cũng tăng theo độ âm điện của các nhóm đó:



Nếu việc thay nguyên tử H thành nguyên tử Cl đã làm tăng lực axit của nhóm $-COOH$ thì việc thay H thành các nhóm ankyl lại làm giảm lực axit của nó. Thí dụ:

Axit	:	H-COOH	CH ₃ -COOH	CH ₃ -CH ₂ -COOH	(CH ₃) ₃ C-COOH
K _a (25°C):		1,72.10 ⁻⁴	1,76.10 ⁻⁵	1,34.10 ⁻⁵	9,4.10 ⁻⁶

Như vậy, các nhóm ankyl không "hút" electron như clo mà lại "đẩy" electron. Người ta nói rằng, chúng gây *hiệu ứng cảm ứng dương* (kí hiệu $+I$) và được chỉ bởi mũi tên thẳng, thí dụ CH₃→, C₂H₅→,... Độ mạnh của hiệu ứng $+I$ của các nhóm ankyl tăng theo mức độ phân nhánh của chúng:

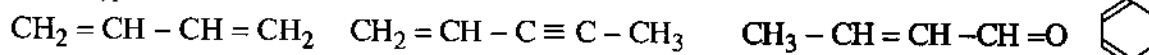


II - HIỆU ỨNG LIÊN HỢP VÀ SIÊU LIÊN HỢP

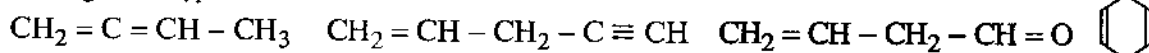
1. Sự liên hợp $\pi-\pi$

Khi các liên kết bội (đôi hoặc ba) ở cách nhau đúng một liên kết đơn thì tạo thành một hệ liên hợp, trong đó các electron π ở liên kết bội này xen phủ với các electron π ở liên kết bội khác. Vì vậy, người ta gọi đó là *sự liên hợp $\pi-\pi$* . Thí dụ:

Liên hợp :

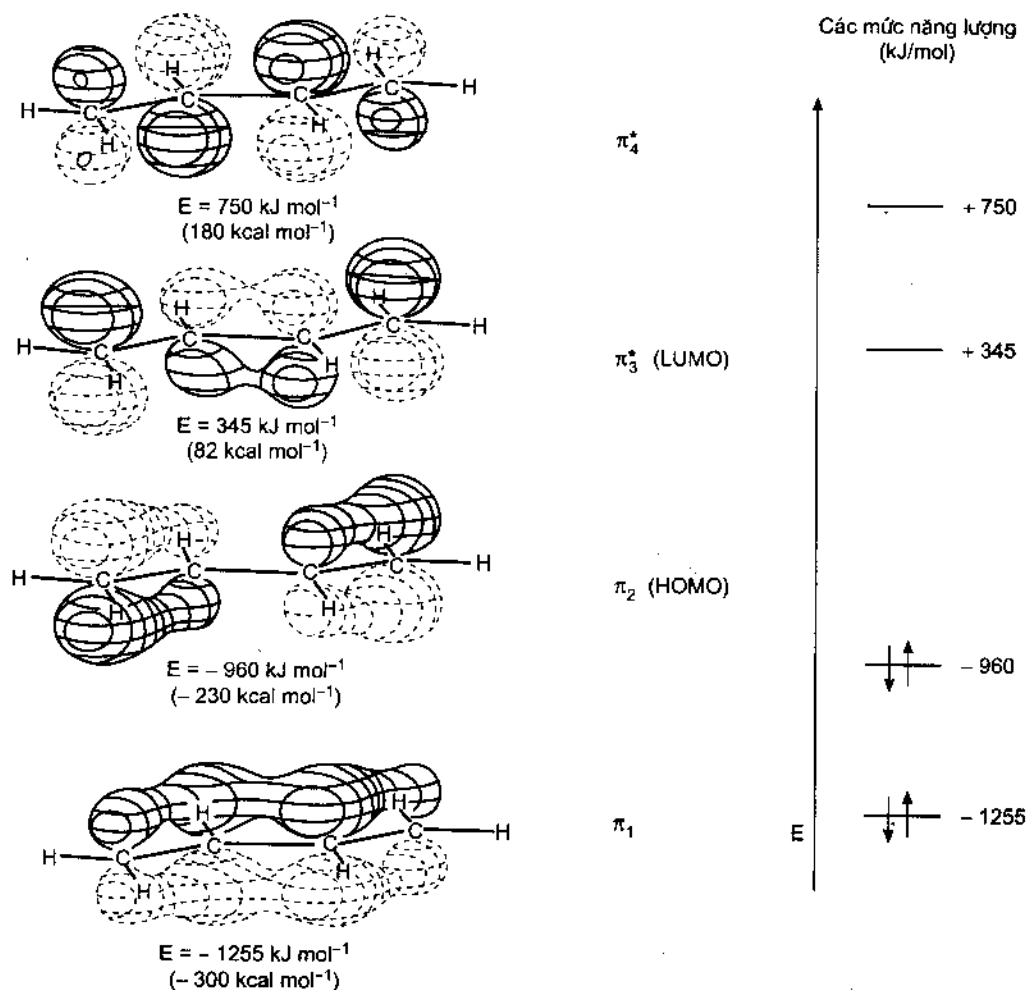


Không liên hợp :



Trong mục §1.II.2 đã xét sự tạo thành liên kết đơn, liên kết bội theo quan điểm của thuyết VB (thuyết Liên kết hoá trị). Để giải thích sự tạo thành liên kết ở các hệ liên hợp cũng như nhiều tính chất của hệ liên hợp thì thuyết MO (thuyết Obitan phân tử) tỏ ra thích hợp và hữu hiệu hơn. Ta hãy xét trường hợp đơn giản là butadien. Theo thuyết MO, bốn obitan 2p ở bốn nguyên tử C liên nhau có thể xen phủ với nhau. Sự tổ hợp 4 obitan 2p đó dẫn tới 2 obitan phân tử liên kết π_1 , π_2 và 2 obitan phân tử phản liên kết π_3^* , π_4^* .

Obitan π_2 là obitan bị chiếm cao nhất (HOMO), obitan π_3^* là obitan không bị chiếm thấp nhất (LUMO). Hình dạng và năng lượng của chúng được trình bày ở hình II.19.



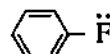
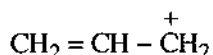
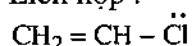
Hình II.19. Các obitan π ở buta-1,3-đien

Hình II.19 cho thấy ở trạng thái cơ bản, mật độ electron π không chỉ tập trung ở giữa hai nguyên tử C1-C2 và C3-C4 mà còn tập trung ở giữa hai nguyên tử C2-C3. Nói một cách khác, obitan phân tử bền nhất là obitan π_1 bao trùm cả 4 nguyên tử C, electron π được chuyển động tự do trong cả hệ đó, vì thế mà nó được gọi là hệ liên hợp π - π . Ở các phân tử mà các liên kết bội ở cách xa nhau từ hai liên kết đơn trở lên thì các obitan p không thể xen phủ với nhau được, không thể tạo ra obitan π chung cho cả phân tử nên không tạo thành hệ liên hợp được.

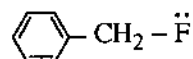
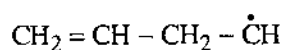
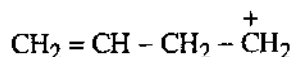
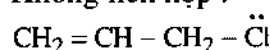
2. Sự liên hợp π -p

Khi một liên kết bội (đôi hoặc ba) ở cách một obitan p đúng một liên kết đơn thì tạo được hệ liên hợp π -p. Thí dụ:

Liên hợp :



Không liên hợp :



Trong các công thức ở hàng trên, mặc dù các cặp obitan p đã xen phủ bên với nhau tạo ra liên kết π , nhưng obitan π đó lại ở ngay sát obitan p của các nguyên tử Cl, F hoặc C bên cạnh, do đó chúng lại xen phủ tiếp với nhau. Ta gọi đó là *sự liên hợp π -p*. Thuyết MO không xem xét riêng rẽ từng liên kết như vậy mà coi các hệ liên hợp trên là những hệ gồm n tâm liên kết, mỗi tâm có một obitan p. Xét trường hợp $n = 3$, tổ hợp 3 obitan p dẫn tới 1 obitan liên kết π_1 , một obitan không liên kết π_2 và một obitan phản liên kết π_3^* mà hình dạng và mức năng lượng của chúng được thể hiện ở hình II.20.

Hình II.20 cho thấy sự tạo thành MO là giống nhau nhưng số electron ở các MO thì khác nhau đối với cation anlyl $\text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{+}{\text{CH}}_2$ (a), gốc tự do anlyl $\text{CH}_2 = \text{CH} - \dot{\text{C}}\text{H}_2$ (b) và anion anlyl $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2^-$ (c). Sở dĩ như vậy vì trong số 3 obitan p đóng góp vào hệ liên hợp, ở cation anlyl có một obitan p trống (không có electron), còn ở anion anlyl thì có một obitan nguyên tử chứa 2 electron p.

Như vậy, chuyển động trong trường lực ba hạt nhân của hệ liên hợp ở cation anlyl có 2 electron, ở gốc anlyl có 3 electron, còn ở anion anlyl thì có 4 electron (hình II.20).

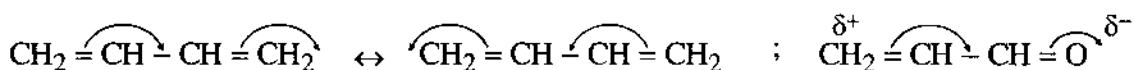
Hình dạng obitan	Loại obitan	a)	b)	c)
	π_3^* (Phản liên kết)			
	π_2 (Không liên kết)			
	π_1 (Liên kết)			

Hình II.20. Các obitan π ở cation $\text{CH}_2 = \text{CH} - \dot{\text{C}}\text{H}_2^+$, gốc $\text{CH}_2 = \text{CH} - \dot{\text{C}}\text{H}_2$, anion $\text{CH}_2 = \text{CH} - \bar{\text{C}}\text{H}_2^-$ và sự phân bố electron ở chúng

3. Hiệu ứng liên hợp

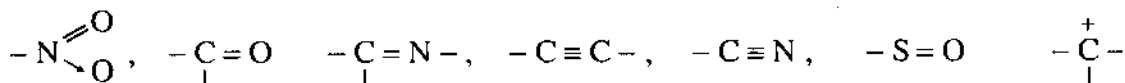
Như ở trên đã thấy, các electron π hoặc p khi tham gia liên hợp thì không còn khu trú riêng ở một vị trí nào, mà chuyển động trong toàn hệ liên hợp. Tuy nhiên, mật độ electron ở các vị trí khác nhau là không như nhau, mà khác nhau tùy theo bản chất của các nhóm nguyên tử tham gia liên hợp. Khi các nhóm nguyên tử liên hợp với nhau thì mật độ electron π hoặc p của chúng bị thay đổi, bị chuyển dịch. Người ta gọi đó là **hiệu ứng liên hợp**, kí hiệu là C (xuất phát từ Conjugation effect).

Thí dụ : Ở phân tử 1,3-butadien, hiệu ứng liên hợp đã làm cho mật độ electron π dịch chuyển từ liên kết đôi đến liên kết đơn C2-C3, hậu quả là liên kết đôi C1=C2 và C3=C4 trở nên dài hơn liên kết C=C ở hệ cô lập, còn liên kết đơn C2-C3 thì ngắn hơn một chút so với liên kết đơn bình thường. Ở phân tử propenal ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{O}$), nguyên tử O có độ âm điện lớn giữ chặt electron π hơn so với nguyên tử C nên kết quả của sự liên hợp ở đây là mật độ electron π dồn về phía nguyên tử O làm cho nó mang điện tích δ^- còn nguyên tử C₃ thì mang điện tích δ^+ . Hiệu ứng liên hợp ở hai thí dụ trên được minh họa dưới đây và được biểu diễn bằng *mũi tên cong* :



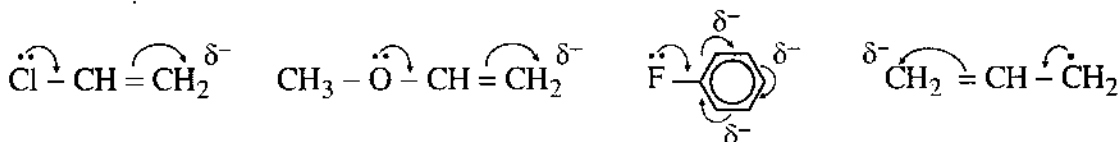
Khi tham gia liên hợp, nhóm nào "hút" electron π hoặc p về phía mình thì được coi là có *hiệu ứng liên hợp âm*, kí hiệu là $-C$. Các nhóm gây hiệu ứng $-C$ là các nhóm có liên kết bội với nguyên tử có độ âm điện lớn, hoặc các nhóm mang điện tích $1+$ với orbital p trống.

Thí dụ :

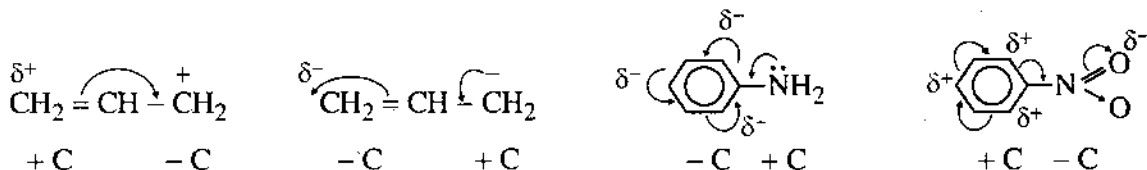


Những nhóm nguyên tử nào khi tham gia liên hợp mà "đẩy" electron tới nhóm khác thì được gọi là nhóm có *hiệu ứng liên hợp dương*, kí hiệu là $+C$. Các nhóm gây hiệu ứng $+C$ thường là các nguyên tử có 1 hoặc 1 cặp electron p chưa chia (tự do). Vì các electron này chưa tham gia liên kết nên rất *linh động*, dù nguyên tử mang chúng có độ âm điện lớn hay nhỏ thì bao giờ chúng cũng *dịch chuyển tới chỗ kém linh động hơn* (tức là tới chỗ có các electron π , hoặc chỗ có orbital trống).

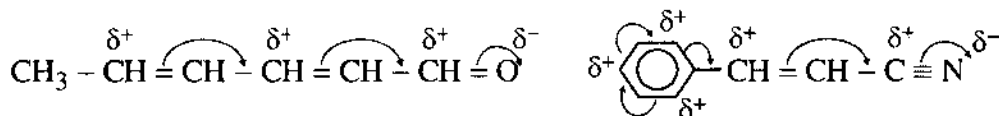
Thí dụ:



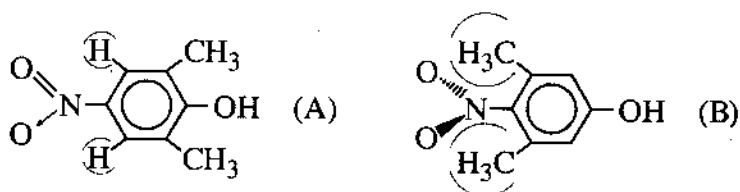
Một nhóm thể hiện hiệu ứng $-C$ hay $+C$ còn tùy thuộc vào tương quan với nhóm liên hợp với nó. Ở các thí dụ dưới đây nhóm $C=C$ và C_6H_5 khi thì thể hiện hiệu ứng $-C$, khi thì thể hiện hiệu ứng $+C$.



Ở các thí dụ trên chúng ta thấy rằng khác với hiệu ứng cảm ứng, *hiệu ứng liên hợp gây ra sự phân bố xen kẽ đều đặn các vị trí "giàu" và "nghèo" electron π* . Nhóm gây hiệu ứng $+C$ làm xuất hiện các vị trí "giàu" electron (kí hiệu δ^-) xen kẽ với các vị trí không giàu electron. Nhóm gây hiệu ứng $-C$ làm xuất hiện các vị trí "nghèo" electron (kí hiệu δ^+) xen kẽ với các vị trí không bị nghèo electron. Tác dụng này lan truyền trong toàn mạch liên hợp, khác với hiệu ứng cảm ứng, nó *không bị giảm khi kéo dài mạch liên hợp*, thí dụ:



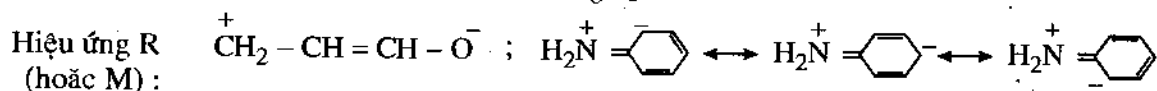
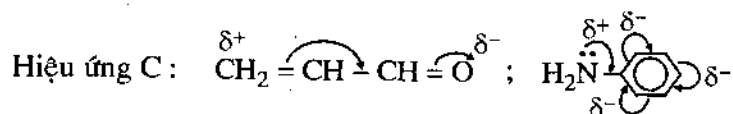
Hiệu ứng liên hợp chỉ phát huy tác dụng khi sự liên hợp (tức sự xen phủ bên) của các obitan π với π hoặc p được đảm bảo (xem mục 1, 2 ở trên). Muốn vậy, các nguyên tử tham gia vào hệ liên hợp phải cùng nằm trên một mặt phẳng (đồng phẳng) để đảm bảo cho trục của các obitan p tham gia liên hợp song song với nhau. Trong thí dụ sau đây, ở phân tử A nhóm $-\text{NO}_2$ nằm trên cùng mặt phẳng chứa vòng benzen nên phát huy được hiệu ứng liên hợp tới tận nhóm $-\text{OH}$; Còn ở hợp chất B, do hai nhóm $-\text{CH}_3$ đã chiếm giữ mất khoảng không gian khiến cho nhóm $-\text{NO}_2$ không thể nằm trên mặt phẳng cùng với vòng benzen được, sự liên hợp giữa chúng bị vi phạm, vì thế hiệu ứng liên hợp của nhóm $-\text{NO}_2$ không ảnh hưởng tới nhân benzen và nhóm $-\text{OH}$:



Kết quả là lực axit của A lớn hơn rất nhiều so với B. Người ta nói ở hợp chất B đã xảy ra *hiệu ứng không gian loại II*: hiệu ứng không gian làm vi phạm tính đồng phẳng của hệ liên hợp.

4. Hiệu ứng cộng hưởng, hiệu ứng mesomer và hiệu ứng liên hợp

Để giải thích sự dịch chuyển mật độ electron ở hệ liên hợp theo quan điểm của thuyết cộng hưởng, người ta dùng thuật ngữ **hiệu ứng cộng hưởng** (Resonance effect, *kí hiệu R*) hoặc **hiệu ứng mesomer** (Mesomeric effect, *kí hiệu M*) thay cho thuật ngữ hiệu ứng liên hợp và biểu diễn chúng bởi sự dịch chuyển cặp electron π hoặc p từ vị trí này sang vị trí khác (theo chiều mũi tên cong như khi biểu diễn hiệu ứng liên hợp). Khi đó sẽ tạo ra các cấu trúc giới hạn (mục §1. I.3). Thí dụ dưới đây so sánh cách biểu diễn hiệu ứng liên hợp (C) với cách biểu diễn hiệu ứng cộng hưởng hoặc mesomer:

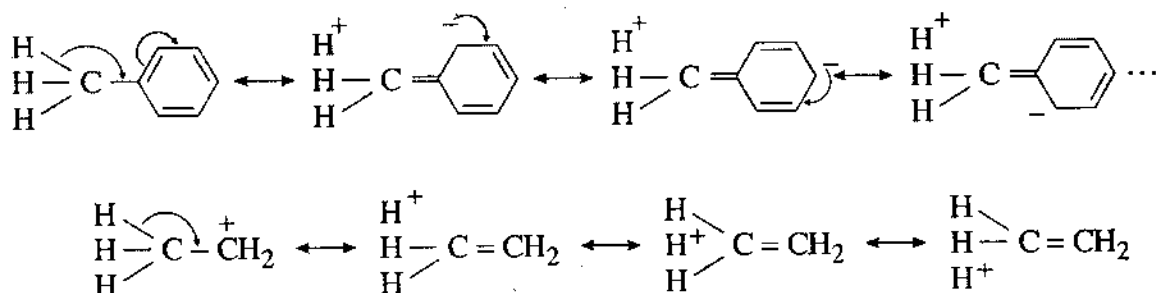


Tuy cách thức biểu diễn sự dịch chuyển mật độ electron có khác nhau, nhưng kết quả thì như nhau, tức là cùng chỉ ra được các vị trí nào giàu electron (δ^- hoặc dấu $-$), các vị trí nào nghèo electron (δ^+ hoặc dấu $+$) trong hệ liên hợp. Như vậy, hiệu ứng liên hợp,

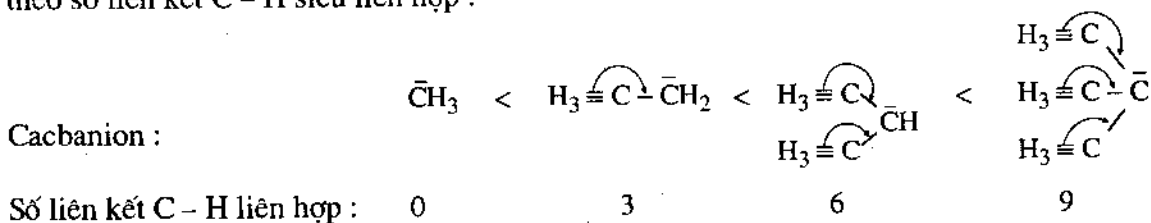
hiệu ứng cộng hưởng, hiệu ứng mesomer chỉ là tên gọi khác nhau của cùng một hiện tượng, vì thế có thể vận dụng các cách biểu diễn đó sao cho thích hợp với từng đối tượng cụ thể.

5. Hiệu ứng siêu liên hợp

Người ta nhận thấy rằng, nhóm $-\text{CH}_3$ và cả các nhóm ankyl khác không chỉ đơn thuần là nhóm đẩy electron theo hiệu ứng cảm ứng (+I) mà khi ở vị trí α so với một liên kết bội hoặc một obitan p nó cũng thể hiện *một chút tương tự* như hiệu ứng liên hợp của một liên kết bội. Người ta cho rằng, các liên kết C – H ở vị trí liên hợp với liên kết bội hoặc với nguyên tử chứa obitan p đã thể hiện *hiệu ứng siêu liên hợp*, kí hiệu là H (Hyperconjugation), biểu diễn bởi mũi tên cong. Nguyên nhân của hiệu ứng siêu liên hợp, theo thuyết Cộng hưởng, là do có sự liên hợp $\sigma - \pi$ hoặc $\sigma - p$ khi electron σ ở vị trí liên hợp với obitan π hoặc p. Sự liên hợp đó làm dịch chuyển electron σ vào hệ liên hợp.

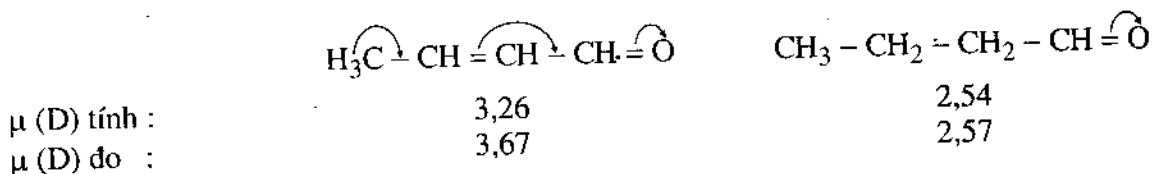


Nhờ hiệu ứng siêu liên hợp, người ta mới giải thích được vì sao các tiểu phân chứa nguyên tử C, bất kể mang điện tích dương (cacbocation), mang điện tích âm (cacbanion) hay mang electron độc thân (gốc cacbo tự do), đều trở nên bền vững hơn khi ở vị trí α so với nó có càng nhiều liên kết C – H. Chẳng hạn độ bền của cacbanion trong dãy sau tăng theo số liên kết C – H siêu liên hợp :

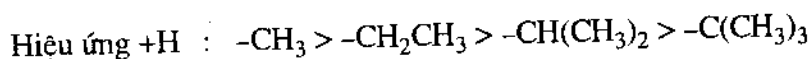
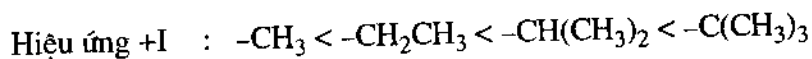


Nếu cho rằng nhóm CH_3 chỉ gây ra hiệu ứng cảm ứng dương (đẩy electron) thì khi có càng nhiều nhóm metyl độ bền của cacbanion sẽ càng giảm chứ không tăng như ở dãy trên. Ở thí dụ trên, mũi tên cong chỉ sự siêu liên hợp chứ không chỉ chiều dịch chuyển electron.

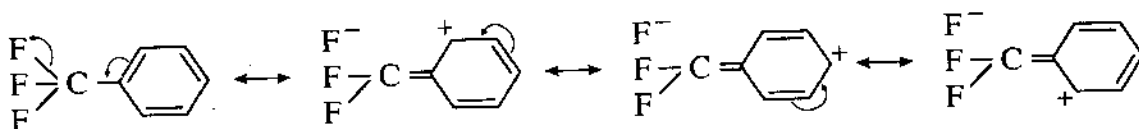
Chính hiệu ứng siêu liên hợp của nhóm $-\text{CH}_3$ đã làm tăng momen lưỡng cực của hệ liên hợp sau, so với tính toán theo quy tắc cộng vectơ :



Các nhóm ankyl thường gây hiệu ứng siêu liên hợp dương (kí hiệu +H) và độ lớn của hiệu ứng đó biến đổi theo trật tự ngược với trật tự về độ lớn hiệu ứng +I của chúng :



Ngược với liên kết C - H, các liên kết C - F khi ở vị trí liên hợp thì gây ra hiệu ứng siêu liên hợp âm (kí hiệu -H). Thí dụ nhóm $-\text{CF}_3$ làm cho mật độ electron ở các vị trí *o*, *p* của nhân benzen nghèo hơn so với ở vị trí meta :



§4. PHẢN ỨNG HỮU CƠ

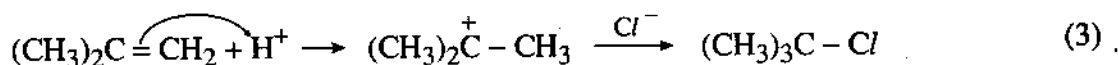
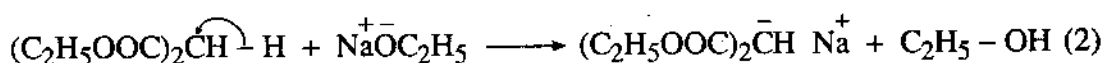
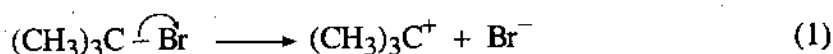
Ở mục §3 chúng ta đã xem xét hiệu ứng electron, tức là các hiệu ứng làm dịch chuyển mật độ electron, làm biến đổi liên kết trong phân tử hợp chất hữu cơ nhưng không phá vỡ phân tử, cũng không hình thành phân tử mới. Ở mục này chúng ta sẽ xem xét sự biến đổi các liên kết trong phân tử ở mức phá vỡ liên kết cũ, hình thành liên kết mới dưới tác dụng của các điều kiện và tác nhân phản ứng dẫn tới tạo thành phân tử mới. Đó là phản ứng hoá học của các hợp chất hữu cơ, nói gọn là *phản ứng hữu cơ*.

Sự phá vỡ và hình thành liên kết trong phân tử hữu cơ có thể xảy ra theo kiểu phân cực gọi là *phản ứng phân cực* (tức *phản ứng dị li*) hoặc theo kiểu không phân cực, như phản ứng với sự tham gia của gốc tự do hoặc *phản ứng lập vòng đồng bộ*, gọi chung là *phản ứng không phân cực* (tức *phản ứng đồng li*).

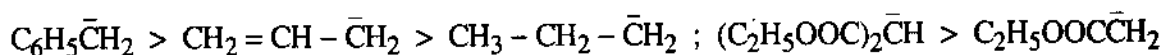
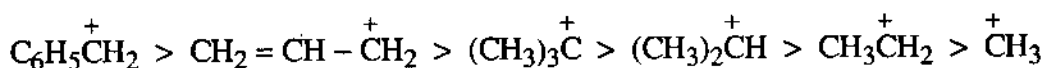
I - PHẢN ỨNG PHÂN CỰC (PHẢN ỨNG DỊ LI)

1. Cacbocation và cacbanion

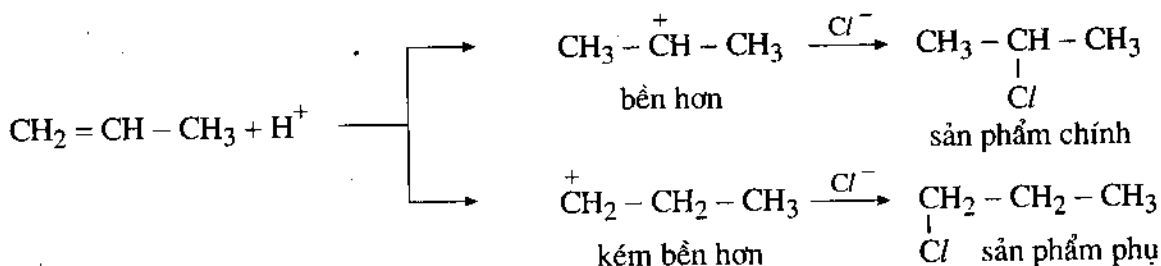
Dưới tác dụng của các điều kiện phản ứng nhất định, những liên kết phân cực trong phân tử có thể bị phân cắt không đồng đều : nguyên tử có độ âm điện lớn hơn chiếm cặp electron dùng chung và trở thành tiểu phân tích điện âm, còn nguyên tử với độ âm điện nhỏ hơn thì trở thành tiểu phân tích điện dương. Sự phân cắt liên kết không đồng đều như thế gọi là *sự phân cắt dị li*, và phản ứng được gọi là *phản ứng dị li* hay *phản ứng phân cực* :



Cation $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ có một nguyên tử C mang điện tích quy ước $1+$ vì thế nó được gọi là *cacbocation*, kí hiệu R^+ . Anion $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})_2\text{CH}^-$ có một nguyên tử C mang điện tích quy ước $1-$ nên nó được gọi là *cacbanion*, kí hiệu là R^- . Khác với các ion vô cơ, cacbocation và cacbanion là những tiểu phân *rất không bền*, chúng chỉ sinh ra tức thời trong quá trình phản ứng rồi bị biến đổi ngay thành các hợp chất bền hơn. Vì thế chúng thuộc loại các *tiểu phân trung gian* trong phản ứng hữu cơ. Độ bền của cacbocation và cacbanion phụ thuộc vào cấu trúc của chúng : những yếu tố, những hiệu ứng electron nào làm giải tỏa (giảm bớt) điện tích dương hoặc âm ở nguyên tử cacbon thì sẽ làm cho cacbocation và cacbanion bền hơn. Vì thế độ bền tương đối của chúng được sắp xếp chẳng hạn như sau :



Cacbocation cũng như cacbanion, nếu càng kém bền thì thời gian sống càng ngắn nên càng ít có xác suất chuyển hoá theo hướng tạo ra sản phẩm mong đợi, ngược lại, nếu càng bền thì càng có xác suất lớn để chuyển hoá theo hướng tạo ra sản phẩm mong đợi. Vì vậy, phản ứng hữu cơ sẽ ưu tiên xảy ra theo hướng tạo ra tiểu phân trung gian bền vững hơn. Thí dụ :

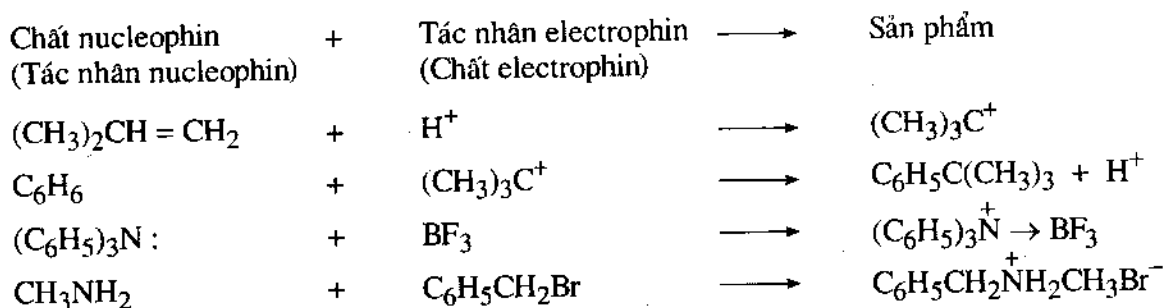


2. Tác phân electrophin và tác nhân nucleophin

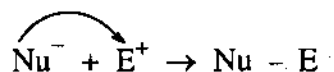
Trong phản ứng của một chất hữu cơ với một chất vô cơ, người ta gọi chất hữu cơ là *chất phản ứng*, còn chất vô cơ là *tác nhân phản ứng*. Trong phản ứng của hai chất hữu cơ với nhau thì thông thường người ta coi chất đơn giản hơn là tác nhân phản ứng, chất còn lại là chất phản ứng. Thí dụ, trong phản ứng (3) ở mục 1.1 vừa nêu, $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$ là chất phản ứng, HCl là tác nhân; cụ thể hơn ở giai đoạn thứ nhất của phản ứng đó tác nhân phản ứng là H^+ ; chất phản ứng là $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$; ở giai đoạn thứ hai tác nhân phản ứng là Cl^- còn chất phản ứng là $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$. Ở phản ứng (2) chất phản ứng là $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})_2\text{CH}_2$, tác nhân phản ứng $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ mà cụ thể hơn là $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$.

Các cation như cation kim loại, cacbocation, NO_2^+ ... luôn có khuynh hướng thu nhận electron để ổn định, chúng có *ái lực với electron*. Các phân tử có các nguyên tử mang điện tích quy ước dương lớn như SO_3 , hoặc có nguyên tử thiếu hụt electron so với quy tắc bát tử như BF_3 (xem mục §1.1.2) cũng có *ái lực lớn với electron*. Các cation và các phân tử đó được gọi là *chất electrophin* (ưa electron). Khi chất electrophin đóng vai trò tác nhân phản ứng thì nó được gọi là *tác nhân electrophin*.

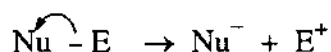
Các anion như halogenua, cacbanion, ... và những phân tử trung hoà có các electron π như anken, aren... hoặc có các cặp electron tự do như NH_3 , H_2O , RNH_2 , ... luôn có *ái lực cao với điện tích dương* nên được gọi là các *chất nucleophin* (ưa hạt nhân). Khi chất nucleophin đóng vai trò tác nhân phản ứng thì nó được gọi là *tác nhân nucleophin*. Thí dụ :



Chất electrophin và tác nhân electrophin thường được kí hiệu là E^+ , chất nucleophin và tác nhân nucleophin thường được kí hiệu là Nu^- . Chúng luôn có xu hướng kết hợp với nhau :



Trong những điều kiện nhất định, một phân tử hoặc một tiểu phân $Nu - E$ có thể bị phân cắt dị li tạo ra chất nucleophin và chất electrophin :

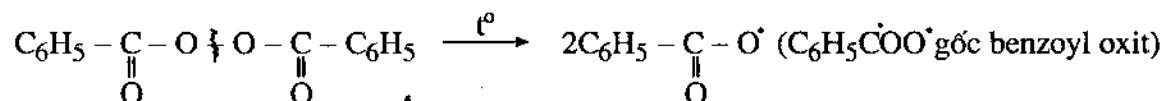
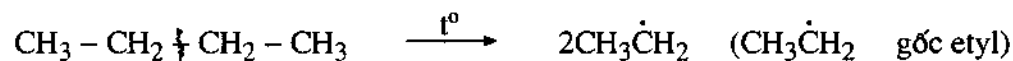
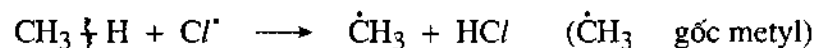


Cách kí hiệu như trên hoàn toàn có tính chất quy ước bởi vì không phải mọi chất nucleophin đều là anion, không phải mọi chất electrophin đều là cation, mặt khác cùng một chất trong phản ứng này là chất nucleophin nhưng trong phản ứng khác lại là chất electrophin.

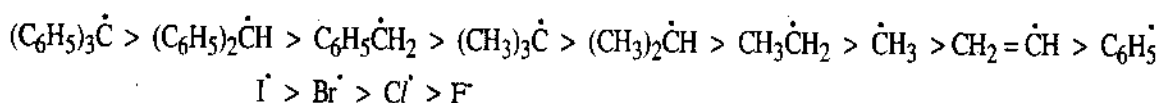
II - PHẢN ỨNG KHÔNG PHÂN CỰC (PHẢN ỨNG ĐỒNG LI)

1. Phản ứng với sự tham gia của gốc tự do

Liên kết trong phân tử hữu cơ có thể được phân cắt một cách đồng đều đối với hai nguyên tử tham gia liên kết : mỗi nguyên tử chiếm 1 electron từ cặp electron dùng chung và trở thành tiểu phân mang 1 electron độc thân. Sự phân cắt liên kết đồng đều như thế gọi là *sự phân cắt đồng li*. Tiểu phân mang electron độc thân được gọi là *gốc tự do* và thường được gọi đơn giản là gốc, kí hiệu là $R^\cdot$. Thí dụ :

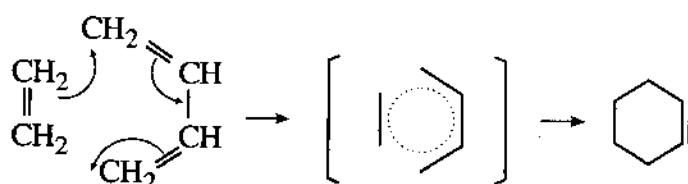


Gốc tự do là một loại *tiểu phân trung gian*, thường không bền và có thời gian sống ngắn. Chúng sẽ trở nên bền hơn (thời gian sống dài hơn) nếu electron độc thân được giải tỏa nhờ hiệu ứng liên hợp hoặc siêu liên hợp. Vì thế độ bền tương đối của một số gốc tự do được sắp xếp như sau :



2. Phản ứng đồng li không hình thành gốc tự do

Các phản ứng với sự tham gia của gốc tự do thuộc loại *phản ứng đồng li*. Ngoài ra còn có những phản ứng không có mặt gốc tự do (như phản ứng hidro hoá anken với xúc tác là Pt, phản ứng đóng vòng Đinxơ-Andơ, ...) nhưng có sự phân cắt đồng li các liên kết. Những phản ứng đó cũng thuộc loại phản ứng không phân cực nhưng không có sự tham gia của gốc tự do. Thí dụ, phản ứng cộng đóng vòng Đinxơ-Andơ xảy ra qua trạng thái chuyển tiếp vòng như sau :



Về hình thức, ở phản ứng trên 3 liên kết π bị phân cắt đồng li để tạo ra 2 liên kết σ và 1 liên kết π mới, ta nói đã xảy ra sự *đóng vòng đồng bộ*.

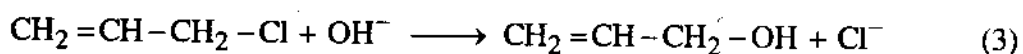
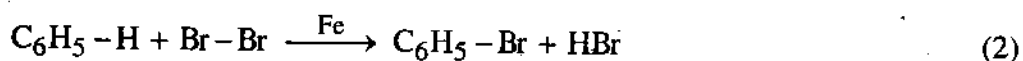
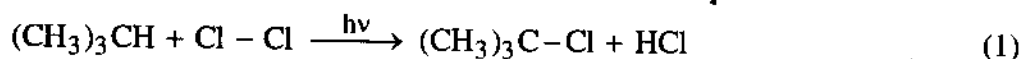
Phản ứng hidro hoá liên kết bội với xúc tác kim loại sẽ được xem xét kĩ ở chương V.

III - PHÂN LOẠI PHẢN ỨNG HỮU CƠ THEO SỰ BIẾN ĐỔI PHÂN TỬ CHẤT PHẢN ỨNG

Căn cứ vào *sự biến đổi phân tử hợp chất hữu cơ* trước và sau phản ứng, người ta phân phản ứng hữu cơ thành các loại sau :

1. Phản ứng thế

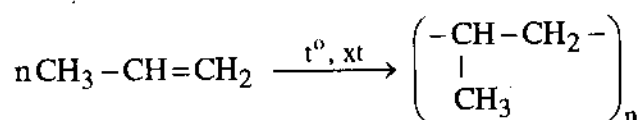
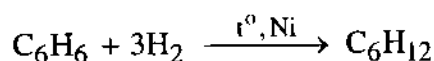
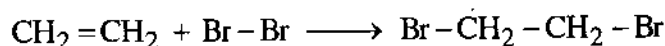
Phản ứng thế là phản ứng trong đó một nguyên tử hay một nhóm nguyên tử trong phân tử hữu cơ được thay thế bằng một nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác, thí dụ :



Phản ứng thế được kí hiệu bằng chữ S (viết tắt của Substitution). Ở phản ứng (1) tác nhân tấn công là gốc tự do nên được gọi là phản ứng thế theo cơ chế gốc (S_R). Ở phản ứng (2) tác nhân tấn công thuộc loại electrophin nên phản ứng được gọi là thế electrophin (S_E), ở phản ứng (3) tác nhân tấn công là chất nucleophin vì vậy phản ứng được gọi là thế nucleophin (S_N).

2. Phản ứng cộng

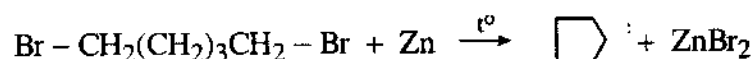
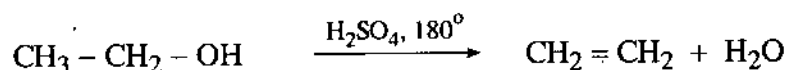
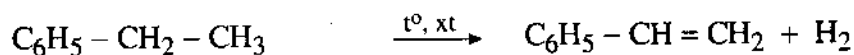
Phản ứng cộng là phản ứng trong đó hai hay nhiều phân tử kết hợp với nhau thành một phân tử mới, thí dụ :



Phản ứng cộng được kí hiệu bằng chữ A (viết tắt của Addition). Tùy theo bản chất của tác nhân tấn công ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng mà người ta gọi là phản ứng cộng gốc A_R , phản ứng cộng electrophin A_E , phản ứng cộng nucleophin A_{Nu} và phản ứng đồng bộ.

3. Phản ứng tách

Phản ứng tách là phản ứng trong đó hai nguyên tử hay nhóm nguyên tử bị tách ra khỏi phân tử hữu cơ mà không có nguyên tử hay nhóm nguyên tử nào thay thế vào, thí dụ :

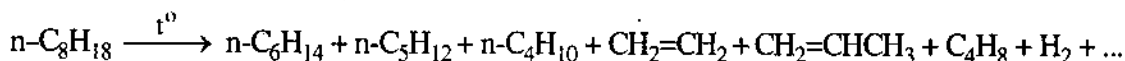


Phản ứng tách được kí hiệu bằng chữ E (viết tắt của Elimination : tách bỏ).

4. Phản ứng phân huỷ

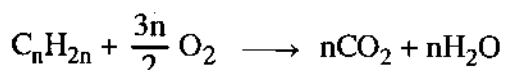
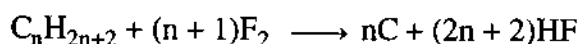
Ngoài các phản ứng thế, cộng, tách mà sau phản ứng bộ khung của phân tử vẫn còn giữ được ít nhiều dáng vẻ ban đầu, còn có những phản ứng mà mạch phân tử bị phá huỷ

đến mức không còn có thể nhận ra là sự thể hay sự tách. Đó là các *phản ứng phân huỷ*.
Thí dụ, phản ứng cracking làm gãy mạch cacbon dài thành các mạch cacbon ngắn hơn, chẳng hạn :



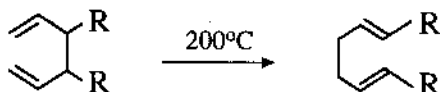
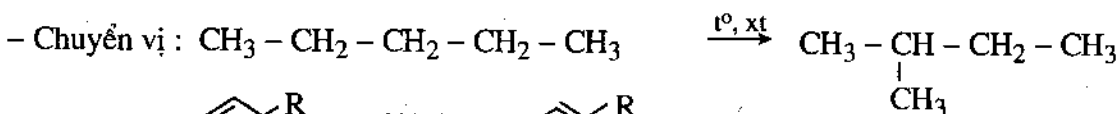
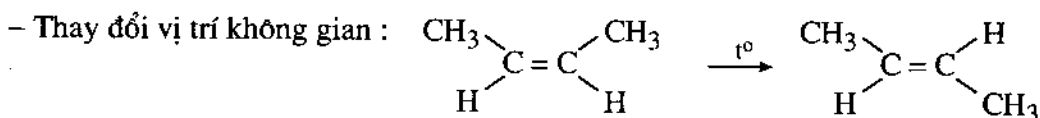
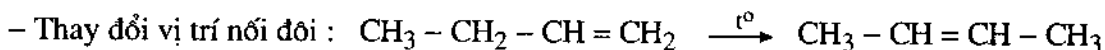
Nếu so sánh n-hexan với n-octan (chất đầu) thì về hình thức có thể coi là 1 nguyên tử H đã thế cho 1 gốc etyl. Nhưng nếu so sánh etilen với chất đầu thì có thể cho rằng đã xảy ra phản ứng tách 1 nguyên tử H và một gốc n-hexyl từ n-octan... vì thế người ta coi phản ứng này là phản ứng phân huỷ.

Những phản ứng phá huỷ mạch cacbon sau đây cũng khó có thể được coi là phản ứng thể hoặc tách theo các định nghĩa đã nêu ở trên :



5. Phản ứng đồng phân hoá

Phản ứng đồng phân hoá là phản ứng trong đó xảy ra sự thay đổi vị trí các liên kết, hoặc vị trí các nhóm nguyên tử trong phân tử mà không làm thay đổi công thức phân tử. Thí dụ :



IV - PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ TRONG HOÁ HỮU CƠ

1. Số oxi hoá, sự oxi hoá và sự khử

Trong Hoá Hữu cơ, những phản ứng có sự thay đổi số oxi hoá cũng được gọi là phản ứng oxi hoá – khử, cách tính số oxi hoá cho mỗi nguyên tử cũng tuân theo các quy tắc như đối với các hợp chất vô cơ. Tuy nhiên, vì tiêu điểm của sự chú ý tập trung vào phân tử chất hữu cơ (chứ không phải đồng đều cho cả tác nhân vô cơ) nên để xác định

đầu là sự oxi hoá, đầu là sự khử người ta thường xem xét sự thay đổi số oxi hoá ở phân tử hợp chất hữu cơ trước và sau phản ứng.

Bởi vì phản ứng hữu cơ thường có liên quan tới một vài nguyên tử C trong phân tử nên để xác định sự oxi hoá và sự khử, người ta làm như sau :

- Tính số oxi hoá của tất cả các nguyên tử cacbon bị biến đổi cấu tạo khi chuyển từ chất đầu sang sản phẩm phản ứng.

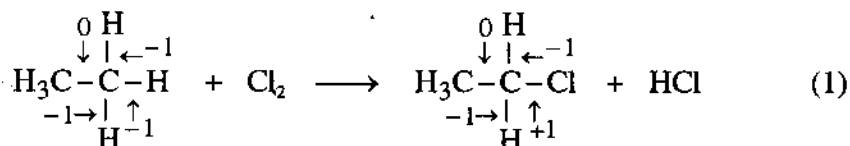
- Lấy tổng số oxi hoá của các nguyên tử C biến đổi ở phân tử sản phẩm ($\sum_{sp}^{ox}$) trừ đi tổng số oxi hoá của các nguyên tử C biến đổi ở phân tử chất đầu ($\sum_{cd}^{ox}$).

Nếu hiệu số $\sum_{sp}^{ox} - \sum_{cd}^{ox} > 0$ thì ta gọi đó là sự oxi hoá (hợp chất hữu cơ).

Nếu hiệu số $\sum_{sp}^{ox} - \sum_{cd}^{ox} < 0$ thì ta nói đó là sự khử (hợp chất hữu cơ).

Nếu hiệu số $\sum_{sp}^{ox} - \sum_{cd}^{ox} = 0$ thì phản ứng không phải là oxi hóa cũng không phải là khử.

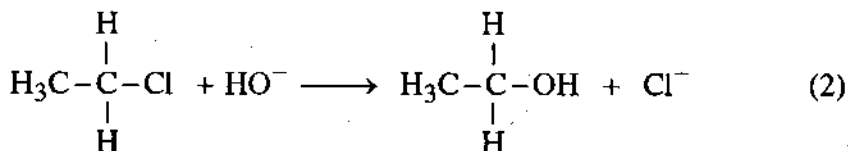
Thí dụ 1 :



$$\sum_{cd}^{ox} = 0 + (-3) = -3 \quad \sum_{sp}^{ox} = 0 + (-2) + 1 = -1$$

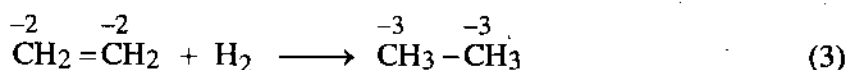
$$\sum_{sp}^{ox} - \sum_{cd}^{ox} = -1 - (-3) = +2 > 0 : \text{phản ứng (1) là phản ứng oxi hoá.}$$

Thí dụ 2 :



$$\sum_{sp}^{ox} - \sum_{cd}^{ox} = -1 - (-1) = 0 : (2) \text{ không phải là phản ứng oxi hoá - khử.}$$

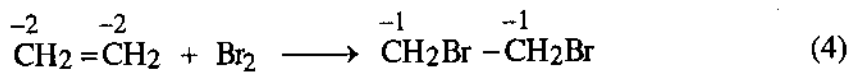
Thí dụ 3 :



$$\sum_{sp}^{ox} - \sum_{cd}^{ox} = -6 - (-4) = -2 < 0 : (3) \text{ là phản ứng khử.}$$

Phản ứng tách hidro từ $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ tạo thành $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ (3') là phản ứng ngược với phản ứng (3) nên hiệu số oxi hoá sẽ > 0 và được coi là sự oxi hoá.

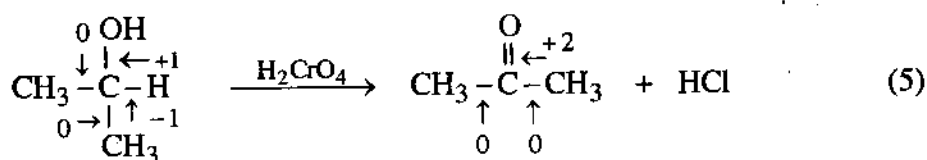
Thí dụ 4 :



$$\sum_{sp}^{ox} - \sum_{cd}^{ox} = -2 - (-4) = +2 > 0 : (4) \text{ là phản ứng oxi hoá.}$$

Phản ứng : $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{Br} + \text{Zn} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{ZnBr}_2$ (4') xét theo chất đầu và sản phẩm thì ngược với phản ứng (4), vì thế nó là sự khử.

Thí dụ 5 :



$$\sum_{sp}^{ox} - \sum_{cd}^{ox} = +2 - 0 = +2 > 0 : (5) \text{ là phản ứng oxi hoá.}$$

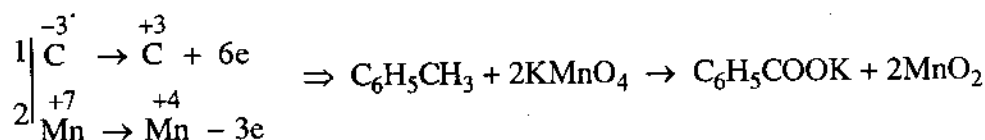
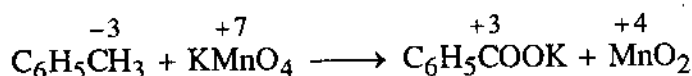
Từ các thí dụ trên cho thấy, các phản ứng thế, cộng, tách... có thể là hoặc không phải là phản ứng oxi hoá - khử. Tuy có những đặc điểm riêng, nhưng về hình thức vẫn có sự tương đồng giữa phản ứng oxi hoá - khử ở hợp chất hữu cơ và vô cơ. Cụ thể là : ở các quá trình oxi hoá hợp chất hữu cơ, hiệu số $\sum_{sp}^{ox} - \sum_{cd}^{ox} > 0$, nghĩa là số oxi hoá tăng ; còn ở các quá trình khử, hiệu số $\sum_{sp}^{ox} - \sum_{cd}^{ox} < 0$, nghĩa là số oxi hoá giảm.

2. Cân bằng phản ứng oxi hoá - khử trong Hoá Hữu cơ

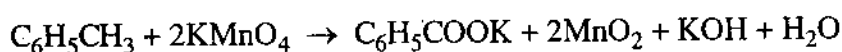
Đối với các phản ứng đơn giản như (1), (2), (3), (3'), (4), (4') chỉ cần nhận xét và cân bằng theo phương pháp bình thường. Đối với những phản ứng phức tạp hơn, như phản ứng (5) chẳng hạn, cần sử dụng phương pháp thăng bằng electron hoặc phương pháp thăng bằng ion - electron.

Thí dụ 1. Hãy viết phương trình phản ứng oxi hoá toluen bằng dung dịch KMnO_4 tạo thành kali benzoat và mangan đioxit.

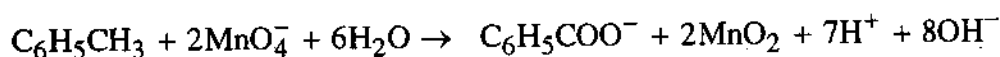
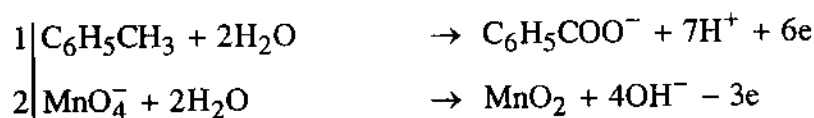
Phương pháp thăng bằng electron :



Tiếp theo phải cân bằng số nguyên tử K, O, H với chú ý rằng phản ứng xảy ra trong dung dịch nước, nên có thể chỉ dùng H₂O để điều chỉnh số nguyên tử O và H cho đạt cân bằng. Khi đó ta thu được phương trình sau :



Phương pháp ion electron :

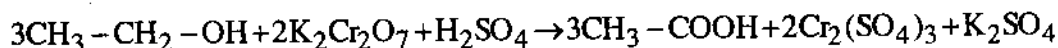
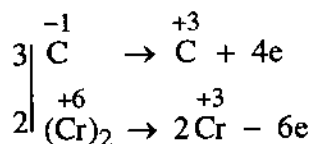
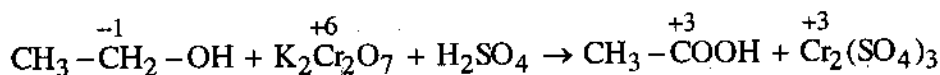


Tiếp theo cân đưa thêm 2K⁺ vào mỗi vế và chuyển 7H⁺ + 8OH⁻ thành 7H₂O + OH⁻ rồi giản ước 6H₂O ở cả hai vế ta thu được phương trình :



Thí dụ 2. Viết phương trình phản ứng oxi hoá etanol bằng dung dịch K₂Cr₂O₇ trong axit sunfuric đặc thành axit axetic và crom sunfat.

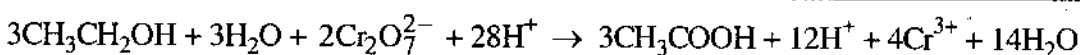
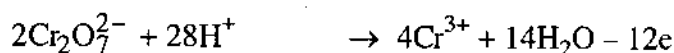
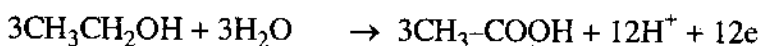
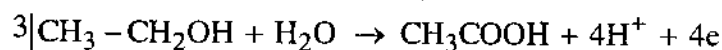
Phương pháp thăng bằng electron :



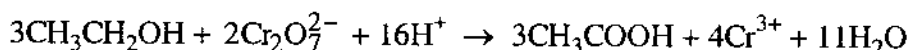
Tiếp theo phải tính nhằm để cân bằng số nguyên tử O, H, K và gốc SO₄ để thu được phương trình sau :



Phương pháp ion electron :



Giản ước H^+ và H_2O ở hai vế ta được phương trình ion thu gọn :



Tiếp theo cần đưa thêm 4K^+ và $(16:2)\text{SO}_4^{2-}$ vào 2 vế sẽ thu được phương trình :



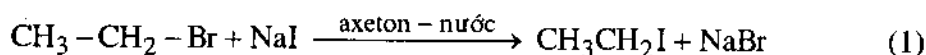
Qua hai ví dụ trên ta thấy rõ rằng đối với phản ứng xảy ra trong môi trường nước thì phương pháp thăng bằng ion electron tỏ ra hữu hiệu hơn.

V - KHÁI NIỆM VỀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

Con đường chi tiết mà hệ các chất đầu đi qua để tạo ra sản phẩm phản ứng được gọi là cơ chế phản ứng. Cơ chế phản ứng cho biết các giai đoạn cơ bản của phản ứng, cách thức phân cắt liên kết cũ và hình thành liên kết mới, quá trình thay đổi cấu trúc của chất đầu dẫn tới sản phẩm, ... Nắm được cơ chế phản ứng có thể giúp dự đoán được chiều hướng, cấu trúc của sản phẩm, mối liên quan giữa cấu trúc và khả năng phản ứng... từ đó có thể điều khiển phản ứng theo hướng mong muốn. Vì vậy nghiên cứu cơ chế phản ứng là một nhiệm vụ hết sức quan trọng của Hoá học Hữu cơ (xem chương I mục §1.II). Để hiểu sơ bộ về cơ chế phản ứng, những khái niệm và thuật ngữ liên quan hãy xét thí dụ về phản ứng một giai đoạn và phản ứng nhiều giai đoạn sau đây.

1. Phản ứng một giai đoạn

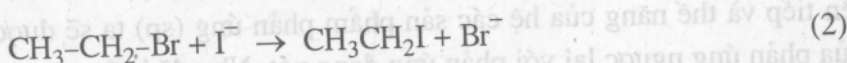
Xét phản ứng thế Br trong $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--Br}$ thành I :



Nghiên cứu động học cho thấy, tốc độ phản ứng (1) tỉ lệ với tích nồng độ ethyl bromua và nồng độ ion I^- :

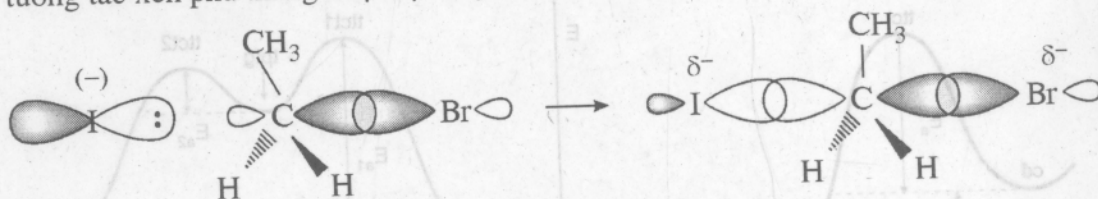
$$v = k[C_2H_5Br][I^-]$$

Người ta nói *bậc của phản ứng* (1) là hai, hay phản ứng (1) là *phản ứng bậc hai* (bậc phản ứng lấy bằng tổng số mũ của nồng độ các chất trong biểu thức tốc độ phản ứng). Bậc của phản ứng (1) là hai cho phép suy luận rằng ở *giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng*, ethyl bromua và ion iodua phải tương tác trực tiếp với nhau:



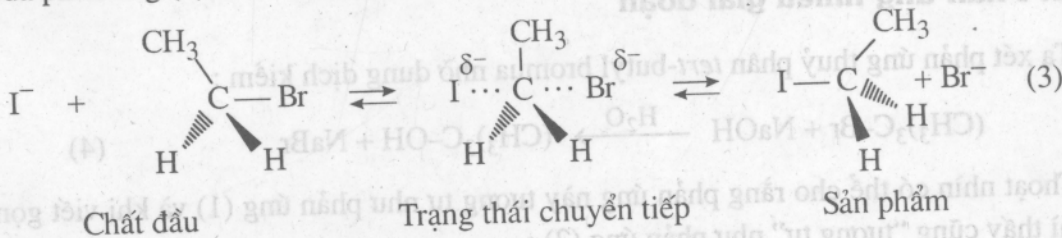
Số tiểu phân tương tác trực tiếp với nhau ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng được gọi là *phân tử số của phản ứng*. Phân tử số của phản ứng (2) là hai, nói cách khác (2) là *phản ứng lưỡng phân tử*.

Khi C_2H_5Br và I^- lại gần nhau với khoảng cách nhỏ hơn khoảng cách Van de Van (chương II mục §2.1) thì sẽ xuất hiện lực đẩy. Nhưng nếu obitan giàu electron của I^- tiếp xúc được với obitan nghèo electron của nguyên tử C liên kết với brom thì sẽ xảy ra tương tác xen phủ thẳng được lực đẩy Van de Van.



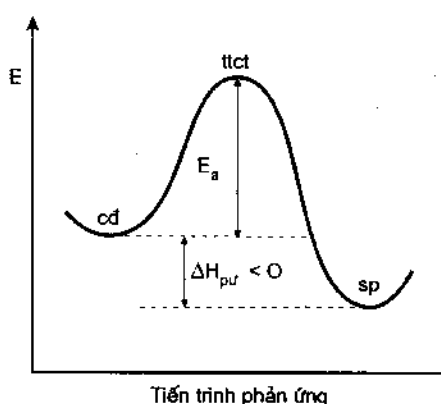
Trạng thái chuyển tiếp (phức hoạt động)

Sự xen phủ về phía I càng mạnh lên thì sự xen phủ ở phía Br càng yếu đi, nói một cách khác ở *trạng thái chuyển tiếp* liên kết mới C-I đang được hình thành còn liên kết cũ C - Br đang bị phá vỡ. Trạng thái chuyển tiếp còn được gọi là *phức hoạt động*, tuy vậy nó không phải là một tiểu phân hoá học bình thường vì nó không phù hợp với hoá trị thông thường và vì nó ứng với cực đại năng lượng nên cực kì không bền, luôn có khuynh hướng chuyển thành sản phẩm hoặc trở lại các chất tạo ra nó. Vì thế con đường chi tiết của phản ứng (2), tức cơ chế phản ứng (2) có thể được viết như sau:

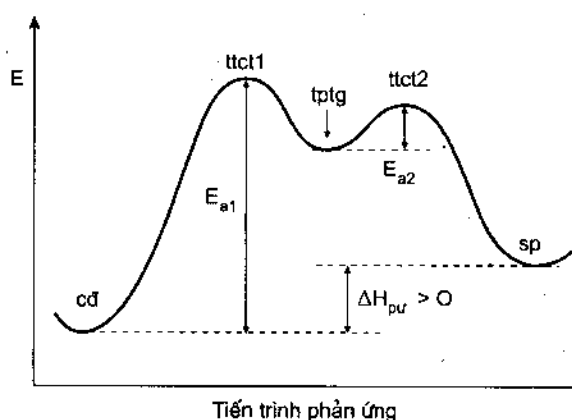


Cơ chế (3) được gọi là *cơ chế thế nucleophin lưỡng phân tử* viết tắt là S_N2 (chữ S kí hiệu cho phản ứng thế (Substitution), chữ N chỉ rằng tác nhân tấn công ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là nucleophin, số 2 chỉ phân tử số của phản ứng).

Về mặt năng lượng, tiến trình của phản ứng (2) theo cơ chế (3) được biểu diễn như ở hình II.21. Theo đó, hệ chất đầu muốn chuyển thành sản phẩm phải vượt qua một hàng rào năng lượng gọi là *năng lượng hoạt hoá*, kí hiệu là E_a . Độ lớn của E_a chính là bằng sự chênh lệch giữa thế năng (năng lượng hình thành) hệ chất đầu (cd) với thế năng (năng lượng hình thành) trạng thái chuyển tiếp (ttct). Nếu lấy hiệu số thế năng của trạng thái chuyển tiếp và thế năng của hệ các sản phẩm phản ứng (sp) ta sẽ được năng lượng hoạt hoá của phản ứng ngược lại với phản ứng đang xét. Như đã biết, *entanpi (hiệu ứng nhiệt) của phản ứng bằng hiệu giữa entanpi hình thành sản phẩm với entanpi hình thành các chất đầu*. Vì vậy, ở hình II.21, II.22 hiệu ứng nhiệt của phản ứng (ΔH_{pu}) chính là độ chênh lệch giữa thế năng của hệ chất đầu và hệ các sản phẩm của phản ứng. Nếu thế năng của hệ các sản phẩm thấp hơn hệ các chất đầu thì $\Delta H_{pu} < 0$, phản ứng là *toả nhiệt* (hình II.21), nếu thế năng của hệ các sản phẩm cao hơn hệ các chất đầu thì $\Delta H_{pu} > 0$, phản ứng sẽ là *thu nhiệt* (hình II.22).



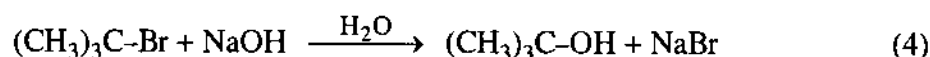
Hình II.21. Giản đồ năng lượng của phản ứng một giai đoạn.
cd : chất đầu ; sp : sản phẩm ;
ttct : trạng thái chuyển tiếp



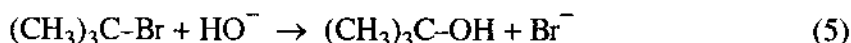
Hình II.22. Giản đồ năng lượng của phản ứng hai giai đoạn. Tiểu phân trung gian (tptg) tuy có thế năng cao nhưng vẫn ở cực tiểu còn ttct thì ở cực đại năng lượng

2. Phản ứng nhiều giai đoạn

Ta xét phản ứng thủy phân *tert*-butyl bromua nhờ dung dịch kiềm :



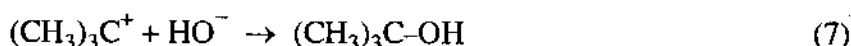
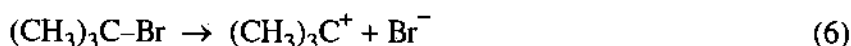
Thoạt nhìn có thể cho rằng phản ứng này tương tự như phản ứng (1) và khi viết gọn hơn thì thấy cũng “tương tự” như phản ứng (2) :



Thế nhưng khi nghiên cứu động học phản ứng, người ta thấy tốc độ phản ứng này không phụ thuộc vào nồng độ HO^- mà chỉ phụ thuộc nồng độ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$:

$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}]$$

Người ta nói bậc của phản ứng (5), cũng chính là phản ứng (4), là một. Để giải thích vì sao (5) lại là phản ứng bậc một, chỉ có thể cho rằng nó xảy ra qua hai giai đoạn :



(6) và (7) gọi là các *phản ứng cơ sở*. Phản ứng cơ sở (6) là *đơn phân tử* (phân tử số của nó bằng một). Phản ứng cơ sở (7) là *lưỡng phân tử* (phân tử số bằng hai). Phản ứng (1) xảy ra chậm vì từ một hợp chất bền vững là $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$ cần phải phá vỡ liên kết $\text{C}-\text{Br}$ để tạo thành một tiểu phân kém bền vững là $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$. Vì thế (1) là giai đoạn chậm và là *giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng*. Giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là đơn phân tử nên phản ứng tổng thể (5) hay (4) là bậc một. Phản ứng (7) xảy ra rất nhanh vì hai ion trái dấu hút nhau tạo thuận lợi cho sự xen phủ của obitan p chứa 1 cặp electron của HO^- với obitan p trống (không chứa electron) của C^+ để tạo ra liên kết $\text{C}-\text{O}$. Tốc độ của phản ứng (7) bị giới hạn bởi tốc độ của phản ứng (6), vì thế nó không ảnh hưởng gì đến bậc phản ứng. Nói một cách khác, ion HO^- tham gia ở giai đoạn không quyết định tốc độ phản ứng nên nó không có mặt ở biểu thức của tốc độ phản ứng. Như thế các phản ứng cơ sở (6) và (7) đã biểu diễn được cơ chế của phản ứng (4) hoặc (5). Đó là phản ứng *thế (S) nucleophin (N) đơn phân tử (1)*, viết tắt là $\text{S}_{\text{N}}1$.

Phản ứng (5) là phản ứng hai giai đoạn. Giai đoạn thứ nhất tạo ra tiểu phân trung gian (tptg) là cacbocation $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$. Giai đoạn thứ hai cacbocation kết hợp với anion hidroxyt tạo thành sản phẩm. Mỗi giai đoạn trên, tức là mỗi phản ứng cơ sở đều phải trải qua một trạng thái chuyển tiếp.

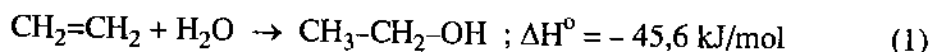
Giản đồ năng lượng của một phản ứng hai giai đoạn thu nhiệt được trình bày ở hình II.22. Để tạo ra tiểu phân trung gian, hệ chất đầu phải qua trạng thái chuyển tiếp thứ nhất (ttct-1). Năng lượng hoạt hoá của giai đoạn này là E_{a1} . Từ tiểu phân trung gian đến sản phẩm phải qua trạng thái chuyển tiếp thứ hai (ttct-2), năng lượng hoạt hoá E_{a2} . Ở đây chúng ta một lần nữa phân biệt được tiểu phân trung gian và trạng thái chuyển tiếp. Tiểu phân trung gian tuy có năng lượng cao, rất không bền nhưng ứng với cực tiểu trên đường cong thế năng, còn trạng thái chuyển tiếp thì ứng với cực đại.

3. Xúc tác trong phản ứng hữu cơ

a) Khái niệm về xúc tác

Chất có tác dụng làm thay đổi tốc độ phản ứng hoá học nhưng không bị biến đổi sau phản ứng được gọi là *chất xúc tác*. Chất làm tăng tốc độ phản ứng gọi là chất xúc tác dương, chất làm giảm tốc độ phản ứng gọi là chất xúc tác âm. Đa số các phản ứng hữu cơ xảy ra rất chậm, người ta thường dùng xúc tác dương để tăng tốc độ phản ứng, vì vậy để cho gọn, sau đây ta dùng từ xúc tác và hiểu đó là xúc tác dương.

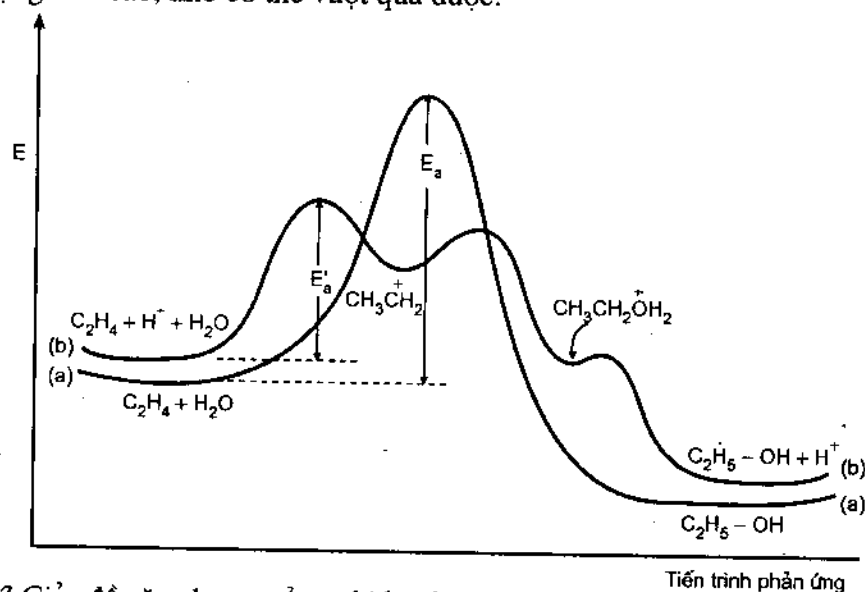
Nói “xúc tác không bị biến đổi sau phản ứng” không có nghĩa là nó không tham dự vào quá trình phản ứng hoá học. Thực ra, xúc tác đã tham gia vào các phản ứng cơ sở làm cho phản ứng hoá học diễn ra theo một con đường chi tiết thuận lợi hơn so với không có xúc tác và đó chính là thực chất của *sự xúc tác*. Hãy xét phản ứng cộng nước vào etilen :



$\Delta H^\circ < 0$, phản ứng toả nhiệt, tức là thuận lợi về mặt năng lượng. Thế nhưng nếu không có xúc tác thì tốc độ phản ứng nhỏ đến mức phản ứng coi như không xảy ra. Sở dĩ như vậy vì năng lượng hoạt hoá của phản ứng rất lớn, mà theo phương trình *Areniuyt*, năng lượng hoạt hoá E_a càng lớn thì hằng số tốc độ phản ứng càng nhỏ :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (A : \text{hằng số}, R : \text{hằng số khí}, T : \text{nhiệt độ tuyệt đối})$$

Giản đồ năng lượng của phản ứng (1) không xúc tác, đường cong a trên hình II.23 cho thấy để “đến” được sản phẩm ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), hệ chất đầu cần phải qua một “đỉnh đèo năng lượng” rất cao, khó có thể vượt qua được.



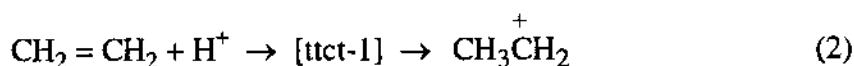
Hình II.23. Giản đồ năng lượng của sự hydrat hoá etilen

a) không có xúc tác ; b) có xúc tác H^+

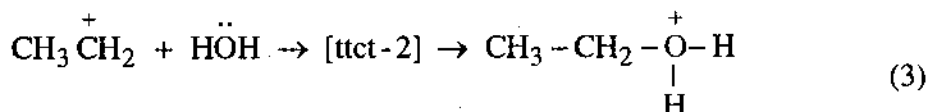
Khi thêm axit vào hỗn hợp $C_2H_4 + H_2O$ người ta thấy tốc độ phản ứng tăng lên tỉ lệ thuận với nồng độ ion H^+ :

$$v = k[C_2H_4][H^+]$$

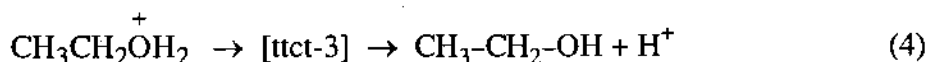
Mặt khác, hằng số tốc độ k biến đổi tương ứng với hàm số axit H_0 , chứng tỏ có sự xúc tác đặc trưng của H^+ . Biểu thức tốc độ phản ứng như trên chứng tỏ H^+ đã tham gia vào giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng :



Phản ứng cơ sở (2) này cần một năng lượng hoạt hoá E_a' nhỏ hơn nhiều so với E_a , vì thế tốc độ phản ứng tăng lên mạnh. Tiếp theo, sản phẩm trung gian, cacbocation $CH_3CH_2^+$, tương tác với H_2O qua một trạng thái chuyển tiếp thứ hai với năng lượng hoạt hoá nhỏ hơn để tạo ra sản phẩm trung gian thứ hai là $CH_3CH_2OH_2^+$:



Sản phẩm trung gian $CH_3CH_2OH_2^+$ phải trải qua trạng thái chuyển tiếp thứ ba cũng với năng lượng hoạt hoá nhỏ để tạo ra sản phẩm phản ứng C_2H_5OH và giải phóng xúc tác H^+ :



Như vậy, xúc tác H^+ đã tạo ra một con đường khác cho phản ứng hydrat hoá etilen. Đó là con đường qua 3 phản ứng cơ sở (2), (3), (4) ; 2 sản phẩm trung gian và 3 trạng thái chuyển tiếp với năng lượng hoạt hoá đều nhỏ hơn nhiều so với năng lượng hoạt hoá của phản ứng hydrat hoá không xúc tác. Nhờ vậy đã làm tăng tốc độ phản ứng.

Khi xem xét cơ chế phản ứng có xúc tác, nhất thiết phải giải thích rõ được vai trò của xúc tác, tức là nói rõ nó tham gia vào phản ứng cơ sở nào, tạo ra sản phẩm trung gian có cấu trúc như thế nào, được giải phóng ra sau phản ứng như thế nào... Trong thực tế, có những trường hợp xúc tác bị biến đổi hay bị tiêu tốn sau quá trình phản ứng. Nguyên nhân là do các phản ứng phụ khác chứ không phải do phản ứng mà nó đóng vai trò xúc tác.

Nếu chất xúc tác và các chất phản ứng tạo thành một pha duy nhất thì người ta nói đó là **xúc tác đồng thể** ; nếu chất xúc tác và chất phản ứng ở những pha khác nhau thì đó

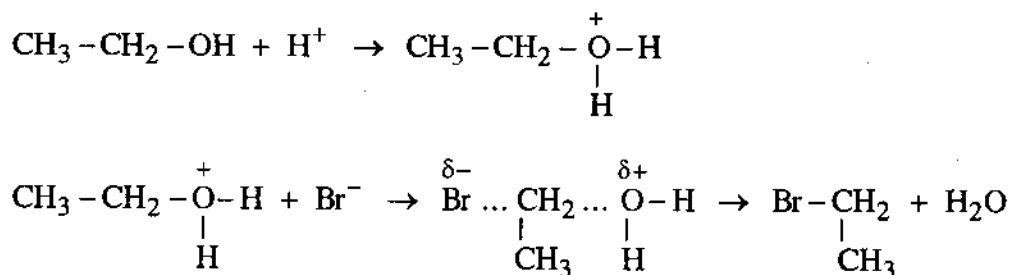
là *xúc tác dị thể*. Thí dụ : phản ứng este hoá với xúc tác axit, chẳng hạn axit axetic, phản ứng etanol với xúc tác H_2SO_4 , tất cả đều tan ở pha lỏng nên đó là sự xúc tác đồng thể ; phản ứng hidro hoá anken xúc tác kim loại, chẳng hạn như etilen tác dụng với hidro xúc tác Ni, thì chất phản ứng ở pha khí còn xúc tác ở pha rắn – đó là sự xúc tác dị thể.

b) Xúc tác đồng thể

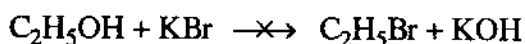
Xúc tác đồng thể hay gặp là axit, bazơ và phức chất của kim loại chuyển tiếp.

Khi xúc tác bằng axit, chất phản ứng tác dụng như một bazơ với proton và chuyển thành “axit liên hợp” có khả năng phản ứng cao hơn. Thí dụ : Ở phản ứng (2) (mục a) etilen được proton hoá thành cacbocation CH_3CH_2^+ là một tiểu phân trung gian có lực electrophin rất lớn nên dễ dàng tương tác với cặp electron tự do của H_2O tạo ra sản phẩm trung gian $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+$ (phản ứng (3) mục a).

Ở phản ứng giữa etanol và HBr , vai trò xúc tác của H^+ không phải là tăng lực electrophin mà chủ yếu là làm yếu liên kết $\text{C}-\text{OH}$ tạo điều kiện cho nhóm OH tách ra dưới dạng H_2O (vì nhóm OH rất khó tách khỏi $\text{C}-\text{OH}$ dưới dạng HO^-). Quá trình xúc tác xảy ra như sau :

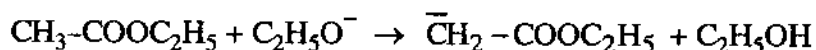


Nếu không có xúc tác H^+ thì phản ứng sau hầu như không xảy ra :

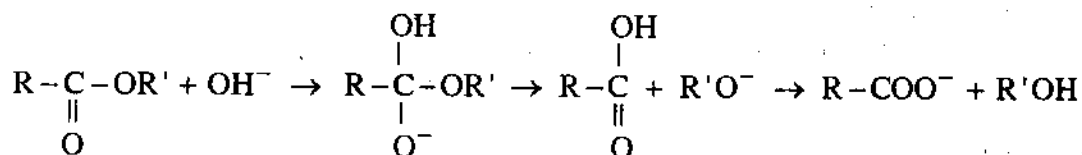


Khi xúc tác bằng bazơ, chất phản ứng đóng vai trò một axit, nó nhường proton cho bazơ xúc tác hoặc cộng hợp với bazơ xúc tác tạo thành sản phẩm trung gian có khả năng phản ứng cao hơn. Thí dụ :

Ở phản ứng Claisen, xúc tác $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ đã lấy proton ở vị trí α so với nhóm cacbonyl để tạo ra cacbanion $\text{CH}_2^--\text{COOC}_2\text{H}_5$ với lực nucleophin lớn nên có khả năng phản ứng rất cao :



Còn ở phản ứng thủy phân este bởi kiềm thì xúc tác OH^- đã cộng vào nhóm cacbonyl làm yếu liên kết $\text{C}-\text{OR}'$ tạo điều kiện tách ion ancolat khỏi este :



Phức chất của các kim loại chuyển tiếp ngày càng có ý nghĩa lớn lao với vai trò xúc tác và chất phản ứng trong tổng hợp hữu cơ trong phòng thí nghiệm cũng như ở quy mô công nghiệp hoá chất. Sở dĩ các phức kim loại chuyển tiếp có khả năng xúc tác là bởi các lí do sau :

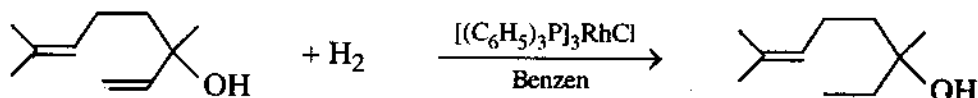
- Nguyên tử kim loại chuyển tiếp có ái lực với các electron- π nên dễ tạo thành các phức π -ơ kim mà ở các phức đó phối tử này có thể dễ dàng thay thế phối tử kia.

- Hai phối tử cùng phối trí với một nguyên tử kim loại thường có thể ở vào các vị trí dễ phản ứng với nhau.

- Nguyên tử kim loại có thể thay đổi số oxi hoá bằng cách cho hoặc lấy electron từ phối tử, nhờ đó mà hoạt hoá phối tử.

- Đối với một số oxi hoá nào đó, nguyên tử kim loại chuyển tiếp sẽ ở một trạng thái lai hoá và có một số phối trí "ưa thích". Khi phối trí chưa bão hoà, nguyên tử kim loại sẽ hoạt động và phản ứng với các phối tử bổ sung.

Phức kim loại chuyển tiếp ngày càng được sử dụng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ. Thí dụ, nhờ sử dụng xúc tác $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$ người ta có thể hydro hoá anken trong hệ đồng thể ở nhiệt độ thường, áp suất thường và với tính chọn lọc cao (trong khi đó sự hydro hoá dị thể thường kém chọn lọc). Chẳng hạn, có thể hydro hoá chỉ nối đôi ít bị cản trở không gian hơn nhờ phức chất kim loại :



Trong phản ứng này, cả 2 nguyên tử H và olefin đều đi vào cấu phối trí của Rh vì thế chúng dễ dàng cộng hợp vào nhau (xem chương V).

c) Xúc tác dị thể

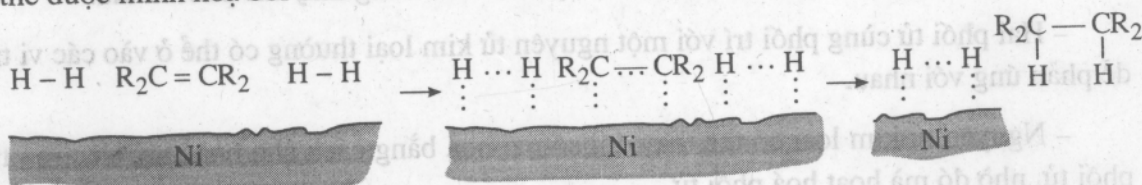
Xúc tác dị thể thường gặp là những chất rắn. Vì ở khác pha với các chất phản ứng, xúc tác dị thể dễ dàng được tách ra khỏi hỗn hợp sản phẩm và các chất đầu còn dư để xử lí rồi tái sử dụng. Vì thế công nghiệp tổng hợp hữu cơ sử dụng rất rộng rãi xúc tác dị thể.

đặc biệt là các xúc tác ở pha rắn kết tinh, thí dụ : kim loại, muối, oxit và phức chất của kim loại.

Hoạt tính của xúc tác dị thể không những phụ thuộc vào bản chất hoá học của xúc tác mà còn phụ thuộc rất mạnh vào diện tích bề mặt của xúc tác, mật độ các trung tâm hoạt động và kích thước của các “lỗ trống” gọi là kích thước mao quản của xúc tác.

Đối với các loại xúc tác dị thể khác nhau, cơ chế chi tiết của quá trình xúc tác rất khác nhau, nhưng đại thể gồm những nét chung sau : Các chất phản ứng bị hấp phụ trên bề mặt xúc tác, thoát đầu là do lực hút Van der Waals, tiếp theo là sự hình thành các liên kết mạnh hơn với các tâm hoạt động (đó là sự hấp phụ hoá học).

Sự hấp phụ hoá học làm yếu một số liên kết ở các chất tham gia phản ứng tạo điều kiện cho chúng hình thành các liên kết mới với nhau. Sau đó các sản phẩm được giải phóng khỏi bề mặt xúc tác. Thí dụ, sự hidro hoá anken với xúc tác kim loại (Ni, Pt...) có thể được minh hoạ bởi sơ đồ sau :



Ở các xúc tác dị thể có các tâm axit thì xảy ra các phản ứng tạo cacbocation, ở các xúc tác là phức chất cơ kim thì sau khi tạo liên kết phối trí, có thể có những sự chuyển dịch hidrua, những phản ứng của các phối tử trong cầu phối trí...

Tuy cơ chế của nhiều quá trình xúc tác dị thể còn chưa được biết rõ, nhưng bản chất của sự xúc tác dị thể cũng như đồng thể không có gì khác là tạo ra các phức chất hoạt động, các trạng thái chuyển tiếp với năng lượng hoạt hoá thấp, do đó mà tăng được tốc độ của phản ứng mong đợi.

d) Xúc tác enzym

Trong cơ thể sống, thí dụ cơ thể người, nhiệt độ chỉ khoảng 37°C , áp suất thường, pH gần bằng 7 vậy mà luôn xảy ra những phản ứng hoá học mà ở ngoài cơ thể trong cùng điều kiện không thể xảy ra được. Sở dĩ như vậy là vì trong cơ thể sống có các enzym xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng lên $10^{10} \div 10^{12}$ lần so với phản ứng không được xúc tác. Có thể nói enzym là những protein có khả năng xúc tác đặc hiệu cho các phản ứng hoá học. Đó là những chất xúc tác sinh học.

Đến nay, người ta đã biết và phân loại được khoảng 3500 enzym. Nghiên cứu về enzym không chỉ giúp hiểu biết các quá trình hoá sinh xảy ra trong các cơ thể sống mà còn mang lại nhiều ứng dụng thực tế quan trọng như xác định cấu trúc phân tử protein, định lượng các chất có nguồn gốc sinh học, chế biến thực phẩm, sản xuất dược phẩm...

Sơ đồ tác dụng xúc tác của enzym đại thể là như sau : Đầu tiên *trung tâm hoạt động* E của enzym tương tác với chất phản ứng gọi là *cơ chất* (Substrate, viết tắt là S) tạo thành *phức chất enzym cơ chất* (ES). Các loại liên kết chủ yếu được tạo thành giữa E và S trong phức ES là : tương tác tĩnh điện, liên kết hiđro và liên kết Van de Van (xem mục §2.1). Chúng đều là các tương tác yếu, vì vậy các phức chất trung gian này là những chất kém bền. Tiếp theo đó, cơ chất và trung tâm hoạt động chịu những sự chuyển hoá xa hơn rồi giải phóng sản phẩm P và enzym tự do :



Sự khác biệt chủ yếu giữa enzym với các xúc tác khác là ở *tính đặc hiệu cao* của nó. Mỗi enzym chỉ có khả năng xúc tác cho sự chuyển hoá của một hay một số chất nhất định theo một kiểu phản ứng nhất định. Thí dụ : Ureaza chỉ xúc tác cho phản ứng thuỷ phân một chất duy nhất là ure ; Lipaza chỉ xúc tác cho phản ứng thuỷ phân este của glixerin với axit béo mà không có tác dụng gì với protein và polisaccarit ; Mantaza xúc tác cho sự thuỷ phân chỉ của liên kết α -glicozit, còn emulsin xúc tác cho sự thuỷ phân chỉ của liên kết β -glicozit... Sở dĩ có tính đặc hiệu cao như vậy là vì cơ chất cần phải có kích thước, hình dạng và ái lực phù hợp với các hốc tiếp nhận (xem mục §2.1.4) của enzym mới tiếp cận và tương tác được với trung tâm hoạt động của nó.

VI - CHIỀU VÀ HƯỚNG CỦA PHẢN ỨNG HỮU CƠ

1. Chiều diễn biến của phản ứng hữu cơ

Tiêu chuẩn để xét chiều diễn biến của một phản ứng hoá học ở nhiệt độ và áp suất đã cho là biến thiên năng lượng tự do (năng lượng Gíp) ΔG tính theo biểu thức :

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

Ở đây, ΔH là entanpi của phản ứng ; ΔS : biến thiên entropi ; T : nhiệt độ tuyệt đối.

Đại lượng ΔH thể hiện chủ yếu xu hướng tương tác của các nguyên tử các phân tử hướng tới những phân tử mới có năng lượng (thế năng) thấp hơn. ΔH được gọi là hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Như ở mục §1.III.1 đã thấy có thể tính được ΔH bằng cách lấy tổng entanpi hình thành các sản phẩm trừ đi tổng entanpi hình thành các chất đầu :

$$\Delta H_{(pu)} = \sum \Delta H_{(sp)} - \sum \Delta H_{(cd)}$$

hoặc bằng cách lấy tổng đại số năng lượng cần để phá huỷ đồng li tất cả các liên kết (năng lượng nguyên tử hoá) ở các chất đầu và năng lượng hình thành tất cả các liên kết ở các sản phẩm (sử dụng bảng năng lượng liên kết II.2, khi phân li liên kết lấy dấu cộng,

khi tạo thành liên kết thì lấy dấu trừ). Nếu $\Delta H < 0$ phản ứng là toả nhiệt, $\Delta H > 0$: phản ứng là thu nhiệt (xem mục §3.IV, hình II.21, II.22).

Đại lượng ΔS (biến thiên entropi) thể hiện cho một quy luật khác của tự nhiên là mọi vật luôn có xu hướng tiến tới phân bố hỗn loạn. *Entropi (S) chính là thước đo mức độ hỗn loạn của một hệ* : khi chuyển từ hệ trật tự sang hệ kém trật tự (hỗn loạn) hơn thì $\Delta S > 0$. Như vậy, những phản ứng làm tăng thể tích thì có $\Delta S > 0$; những phản ứng tách, phản ứng phân huỷ có $\Delta S > 0$, còn phản ứng cộng hợp thì ngược lại, có $\Delta S < 0$; đối với cùng một chất $\Delta S_{\text{rắn}} < \Delta S_{\text{lỏng}} < \Delta S_{\text{khí}}$.

Biến thiên entropi, ΔS , của phản ứng cũng được tính giống như biến thiên entanpi, bằng cách lấy tổng entropi của các sản phẩm trừ đi tổng entropi của các chất đầu :

$$\Delta S_{\text{(pt)}} = \sum S_{\text{(sp)}} - \sum S_{\text{(cd)}}$$

Entropi của từng chất phản ứng đều biến thiên theo nhiệt độ, nhưng biến thiên entropi của cả phản ứng hoá học thì ít thay đổi theo nhiệt độ vì nó được bù trừ theo biểu thức trên. Bảng II.11 dẫn ra giá trị entropi chuẩn (S°) và entanpi hình thành chuẩn ($\Delta H_{\text{ht}}^\circ$) ở 298K (25°C). Cần chú ý phân biệt $\Delta H_{\text{ht}}^\circ$ (entanpi hình thành chất từ đơn chất) với entanpi hình thành chất từ nguyên tử được kí hiệu là ΔH_{ht} :

Bảng II.11. Entanpi hình thành và entropi chuẩn của một số chất ở 25°C

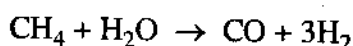
Chất	$\Delta H_{\text{ht}}^\circ$, kJ/mol	S° , J/K.mol	Chất	$\Delta H_{\text{ht}}^\circ$, kJ/mol	S° , J/K.mol
C _(than chì)	0	5,6	CO ₂	- 393	214
C _(khí)	716	158	CH ₄	- 75	186
H ₂	0	130,5	C ₂ H ₆	- 84	228
H	218	114,5	n-C ₃ H ₈	- 104	270
O ₂	0	204	n-C ₄ H ₁₀	- 125	310
O	249	161	C ₂ H ₄	12,5	229
N ₂	0	191	C ₂ H ₂	54,2	229
N	473	153	CH ₃ -O-CH ₃	-	266
H ₂ O (lỏng)	- 286	70	C ₆ H ₆	83	269
H ₂ O (khí)	- 242	189	C ₆ H ₅ -CH ₃	-	320
CO	- 110	197	HCH=O	-	219

Chiều diễn biến của phản ứng phụ thuộc vào dấu của ΔG . Nếu $\Delta G < 0$ thì phản ứng có thể tự xảy ra đến cùng mà không cần cung cấp năng lượng cho nó. Nếu $\Delta G > 0$ thì phản ứng xảy ra theo chiều ngược lại (phản ứng thuận không thể xảy ra trong điều kiện đó). Còn nếu $\Delta G = 0$ thì phản ứng ở vào trạng thái cân bằng.

Bởi vì ΔH và ΔS đều có mặt trong biểu thức của ΔG nên chúng đều ảnh hưởng đến chiều của phản ứng.

Ở nhiệt độ thấp, giá trị T nhỏ nên đại lượng $T\Delta S$ ít có ý nghĩa, vì thế chiều của phản ứng được quyết định bởi dấu và giá trị của ΔH . Chẳng hạn, ở nhiệt độ thường đối với đa số phản ứng, giá trị $T\Delta S$ nhỏ hơn rất nhiều so với giá trị ΔH , vì vậy những phản ứng toả nhiệt thì xảy ra tự phát còn các phản ứng thu nhiệt thì không tự xảy ra được.

Ở nhiệt độ cao, giá trị $-T\Delta S$ trở nên có ý nghĩa. Đối với phản ứng mà $\Delta S > 0$ thì khi tăng nhiệt độ $-T\Delta S$ càng âm nên ΔG càng nhỏ, xác suất xảy ra phản ứng càng lớn. Ngược lại, đối với phản ứng mà $\Delta S < 0$ thì xác suất xảy ra phản ứng lại giảm khi nhiệt độ tăng. Ở nhiệt độ rất cao, giá trị của $T\Delta S$ lớn hơn giá trị của ΔH nên dấu và giá trị của ΔG được quyết định bởi đại lượng $-T\Delta S$. Vì thế dù phản ứng là thu nhiệt ($\Delta H > 0$) nhưng chỉ cần $\Delta S > 0$ thì ở nhiệt độ đủ cao, ΔG cũng âm nên phản ứng xảy ra được. Thí dụ : liệu phản ứng sau có xảy ra được hay không ?



Chưa cần tính toán gì, cũng có thể trả lời ngay rằng metan không phản ứng với nước ở điều kiện thường. Bây giờ ta hãy vận dụng tiêu chuẩn biến thiên năng lượng Gíp để xét phản ứng đó. Trước hết, ta tính ΔG° của phản ứng đó ở 298K dựa vào các giá trị cho ở bảng II.11 :

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{pr}}^\circ &= \Delta H_{\text{CO}}^\circ + 3\Delta H_{\text{H}_2}^\circ - (\Delta H_{\text{CH}_4}^\circ + \Delta H_{\text{H}_2\text{O k}}^\circ) \\ &= -110 + 3 \times 0 - (-75 - 242) = 207 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{pr}}^\circ &= S_{\text{CO}}^\circ + 3S_{\text{H}_2}^\circ - (S_{\text{CH}_4}^\circ + S_{\text{H}_2\text{O k}}^\circ) \\ &= 0,197 + 3 \times 0,1305 - (0,186 + 0,189) = 0,2135 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{pr}}^\circ = 207 - 298 \times 0,2135 = 143,4 \text{ kJ}$$

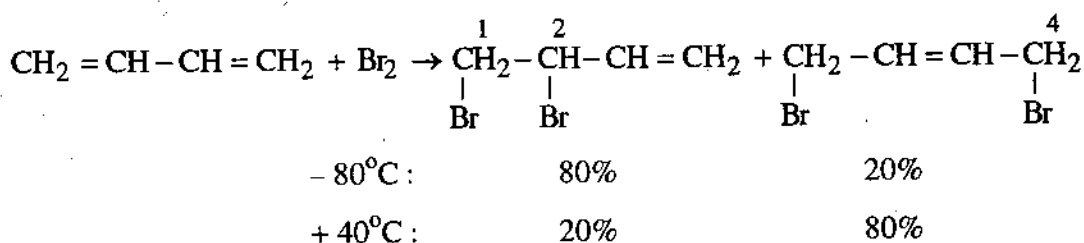
Cả ΔH° lẫn ΔG° đều dương chứng tỏ ở điều kiện đã cho phản ứng trên không xảy ra được mà phản ứng ngược lại mới có khả năng xảy ra. Ta nhận thấy ΔS° của phản ứng là dương vậy có thể tăng nhiệt độ để làm cho giá trị $-T\Delta S$ tăng đến mức làm cho $\Delta G < 0$. Ta có thể tính được ngay rằng để $\Delta G < 0$ thì $T > 969,5\text{K}$. Trong công nghiệp người ta thực hiện phản ứng của metan với nước ở 1200°C để điều chế hỗn hợp CO và H_2 . Bỏ qua sự thay đổi của ΔH và S theo nhiệt độ, ta thấy ΔG của phản ứng ở 1200°C (1498K) là âm :

$$\Delta G_{1498}^\circ = 207 - 1498 \times 0,2135 = -112,8 \text{ kJ}$$

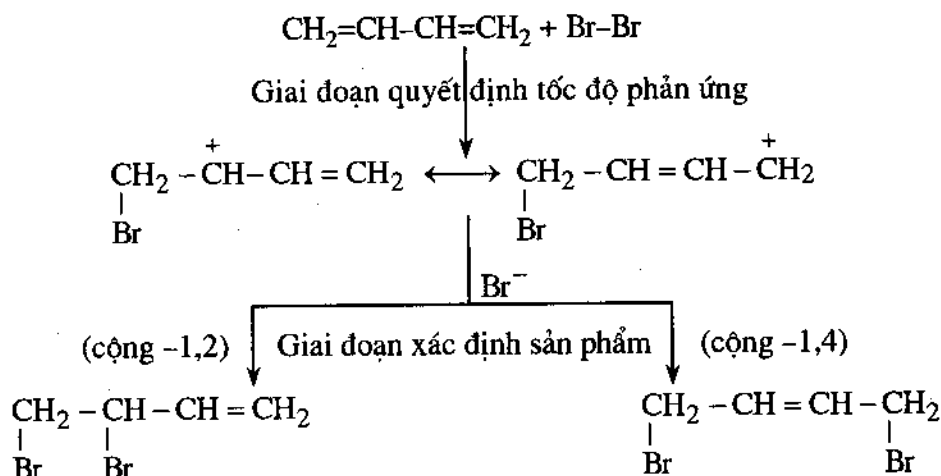
2. Hướng của phản ứng

Một đặc điểm của phản ứng hữu cơ là trong cùng một điều kiện thường tạo ra nhiều sản phẩm khác nhau (thường là đồng phân của nhau). Người ta nói phản ứng xảy ra theo nhiều hướng khác nhau. Một câu hỏi được thường xuyên đặt ra là “dựa vào đâu để biết được hướng ưu tiên của phản ứng ?” tức là biết được đâu là sản phẩm chính, đâu là sản phẩm phụ. Để giải quyết vấn đề đó cần biết cơ chế phản ứng và sự biến đổi năng lượng trong quá trình phản ứng.

Để làm thí dụ, hãy xét phản ứng cộng brom vào 1,3-butadien. Khi còn là học sinh trung học, chắc nhiều bạn đã đặt câu hỏi “vì sao ở nhiệt độ thấp brom ưu tiên cộng vào vị trí 1,2, còn ở nhiệt độ cao thì ưu tiên cộng vào vị trí 1,4 ?”

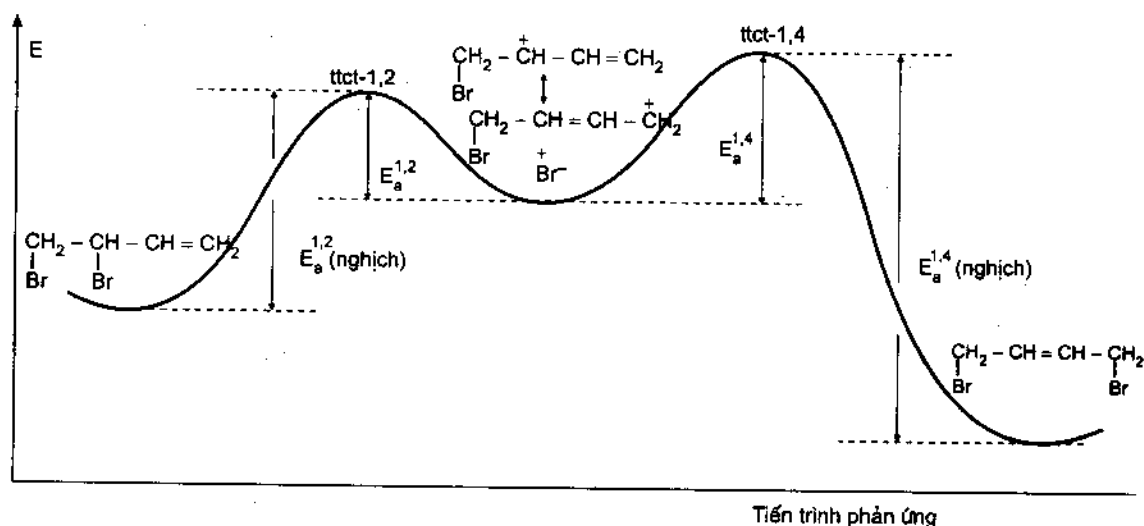


Phản ứng xảy ra qua hai giai đoạn như sau :



Giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là chung nhau cho hai hướng nên ta hãy xét giai đoạn tiếp theo : giai đoạn xác định sản phẩm. Hình II.24 là giản đồ năng lượng của giai đoạn xác định sản phẩm.

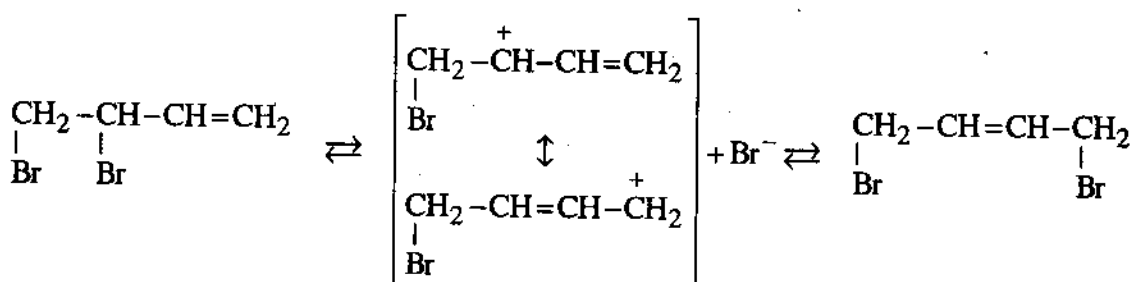
Cực tiểu ở giữa đường cong là ứng với hệ gồm cacbocation trung gian và anion bromua. Hai cực tiểu bên trái và bên phải ứng với sản phẩm cộng -1,2 và -1,4. Sản phẩm cộng -1,4 có nối đôi giữa mạch cân đối hơn, được siêu liên hợp bởi nhiều liên kết C - H hơn (mục §3.II.5) nên bền hơn sản phẩm cộng -1,2 (trên giản đồ năng lượng nó ở thấp hơn).



Hình II.24. Giảm đồ năng lượng giai đoạn xác định sản phẩm cộng 1,2 và 1,4.

Vì $E_a^{1,2} < E_a^{1,4}$ nên tốc độ phản ứng cộng -1,2 lớn hơn tốc độ phản ứng cộng -1,4. Ở nhiệt độ thấp, năng lượng cung cấp cho hệ nhỏ, chẳng hạn lớn hơn $E_a^{1,2}$ nhưng nhỏ hơn $E_a^{1,4}$. Khi đó hệ nhanh chóng vượt qua hàng rào năng lượng $E_a^{1,2}$ để tạo thành sản phẩm cộng -1,2 (80%), chỉ có một số nhỏ vượt qua được hàng rào năng lượng $E_a^{1,4}$ thành sản phẩm cộng -1,4 (20%). Hướng của phản ứng trong trường hợp này được quyết định bởi năng lượng hoạt hoá, tức bởi tốc độ phản ứng: hướng nào có năng lượng hoạt hoá thấp hơn thì có tốc độ lớn hơn do đó sẽ là hướng ưu tiên hơn. Người ta gọi đó là **sự không chế động học**.

Khi tăng nhiệt độ, tức là cung cấp thêm năng lượng cho hệ, chẳng hạn đạt đến năng lượng nhỉnh hơn $E_a^{1,2}$ (nghịch) nhưng nhỏ hơn nhiều so với $E_a^{1,4}$ (nghịch) thì phản ứng cộng -1,2 trở thành thuận nghịch còn phản ứng cộng 1,4 thì hầu như chỉ xảy ra theo chiều thuận bởi vì sản phẩm cộng -1,4 bền hơn, nên khó bị tách Br^- hơn (năng lượng hoạt hoá $E_a^{1,4}$ (nghịch) lớn hơn nhiều so với $E_a^{1,2}$ (nghịch)). Điều đó dẫn đến cân bằng kép sau:



Nguyên lí II của Nhiệt động học đã chỉ ra rằng cân bằng sẽ chuyển về phía hệ bền hơn. Vì thế, trong trường hợp trên sản phẩm cộng -1,4 chiếm ưu thế hơn sản phẩm cộng -1,2. Lúc này, hướng của phản ứng không chịu sự chi phối của tốc độ phản ứng mà được quyết định bởi độ bền nhiệt động của sản phẩm phản ứng. Vì thế người ta nói phản ứng xảy ra trong điều kiện *khống chế nhiệt động học* hay phản ứng bị khống chế nhiệt động học.

Qua thí dụ trên ta thấy rằng hướng của phản ứng có thể chịu sự khống chế động học hoặc sự khống chế nhiệt động học. Việc vận dụng sự khống chế động học và khống chế nhiệt động học để giải thích hướng của các phản ứng sẽ được trình bày khi nói đến các phản ứng cụ thể ở các chương tiếp sau.

Câu hỏi ôn tập

1. Phân biệt sự xen phủ và sự lai hoá các obitan. Nêu các kiểu xen phủ và các kiểu lai hoá thường gặp trong Hoá Hữu cơ.
2. Hãy trình bày vắn tắt các khái niệm : năng lượng liên kết, độ dài liên kết, bán kính cộng hoá trị và chỉ ra mối liên quan giữa chúng.
3. Sự phân cực và sự phân cực hoá liên kết cộng hoá trị khác nhau như thế nào, chúng phụ thuộc vào cấu tạo ra sao ? Giải thích.
4. Nêu bản chất của liên kết Van der Waals và các yếu tố chi phối độ lớn của lực hút Van der Waals. Bán kính Van der Waals khác bán kính cộng hoá trị thế nào ?
5. Hãy cho biết các yếu tố xác định hình dạng của phân tử. Hình dạng phân tử ảnh hưởng đến tính chất vật lí, hoá học như thế nào ?
6. Trình bày bản chất, đặc điểm của liên kết hiđro và nêu ảnh hưởng của liên kết hiđro đến tính chất vật lí và hoá học.
7. So sánh hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng liên hợp (bản chất, đặc điểm, phân loại, chiều chuyển dịch mật độ electron...).
8. Tiểu phân trung gian và trạng thái chuyển tiếp khác và giống nhau thế nào ? Cho thí dụ minh hoạ.
9. Hãy trình bày tóm tắt về hai loại xúc tác thường dùng trong tổng hợp hữu cơ và cách thức mà chúng làm thay đổi tốc độ phản ứng.
10. Phân biệt chiều và hướng của phản ứng hoá học. Các yếu tố động học và nhiệt động học chi phối chiều và hướng của phản ứng như thế nào ?

Chương III

MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHỔ THƯỜNG DÙNG TRONG HOÁ HỮU CƠ

Đặc trưng của Hoá học Hữu cơ ngày nay là việc ứng dụng rộng rãi các phương pháp phổ trong nghiên cứu cấu trúc, cơ chế phản ứng và tính chất của các hợp chất hữu cơ. Chẳng hạn trong việc xác định cấu trúc phân tử, các phương pháp phổ hầu như đã hoàn toàn thay thế các phương pháp hoá học. Chính vì vậy, những kiến thức về các phương pháp phổ đã trở nên thiết yếu đối với mọi sinh viên khi học tập môn Hoá Hữu cơ và đã trở thành những chương quan trọng trong các Giáo trình Hoá học Hữu cơ. Chương này giới thiệu sơ lược cơ sở lí thuyết của bốn phương pháp phổ thông dụng trong Hoá Hữu cơ là : Phổ tử ngoại - khả kiến ; Phổ hồng ngoại, Phổ cộng hưởng từ hạt nhân và Phổ khối lượng. Đồng thời cung cấp các đặc trưng phổ của các loại hợp chất hữu cơ chủ yếu và các thí dụ vận dụng lí thuyết vào việc phân tích phổ.

§1. PHƯƠNG PHÁP PHỔ TỬ NGOẠI - KHẢ KIẾN

I - BỨC XẠ VÀ SỰ HẤP THỤ BỨC XẠ

1. Bức xạ điện từ

Bức xạ điện từ được đặc trưng bởi *bước sóng* λ (quãng đường mà nó đi được sau mỗi dao động đầy đủ), hoặc *tần số* ν (số dao động trong một giây). Chúng liên hệ với nhau bởi biểu thức sau :

$$\nu \cdot \lambda = c \quad (1)$$

c là tốc độ ánh sáng (trong chân không $c = 2,99 \cdot 10^{10}$ cm/s)

Để tránh phải dùng những số rất lớn chỉ tần số, người ta sử dụng **số sóng** $\tilde{\nu}$ (là số dao động trên 1 cm) :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2)$$

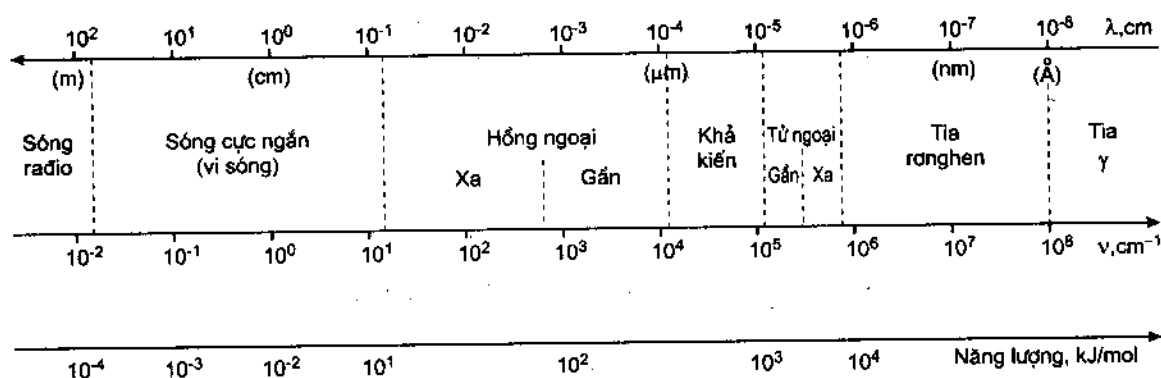
Năng lượng ϵ của lượng tử với tần số ν được tính như sau :

$$\epsilon = h\nu = hc\tilde{\nu} = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

h là hằng số Planck (M. Planck), $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s.

Biểu thức (3) cho thấy **năng lượng của bức xạ tỉ lệ thuận với tần số và số sóng, tỉ lệ nghịch với bước sóng**.

Bức xạ điện từ bao gồm các sóng điện từ có bước sóng biến đổi trong khoảng rất rộng : từ cỡ mét ở sóng radio, đến cỡ Å (10^{-8} cm) ở tia rơnghen hoặc nhỏ hơn nữa. Toàn bộ dải sóng đó được chia thành các vùng phổ khác nhau (hình III.1). Mắt người chỉ cảm nhận được một vùng phổ điện từ rất hẹp, đó là vùng khả kiến (nhìn thấy) bao gồm các bức xạ có bước sóng 396 ÷ 760 nm (thường lấy tròn là 400 ÷ 800 nm).

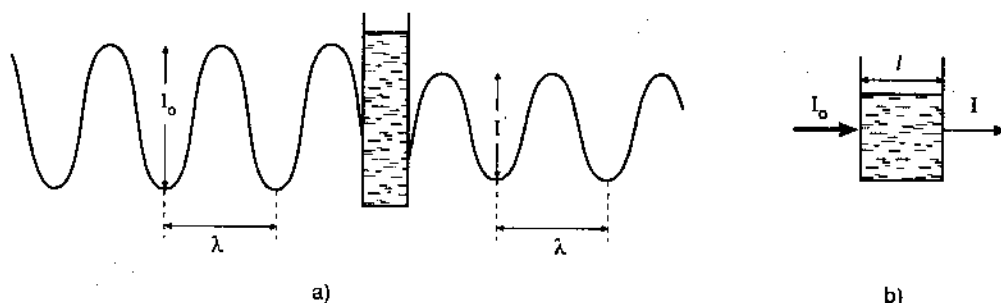


Hình III.1. Bức xạ điện từ, bước sóng, số sóng và năng lượng tương ứng

2. Định luật hấp thụ bức xạ

Theo thuyết sóng, cường độ của bức xạ tỉ lệ với biên độ sóng. Khi bức xạ truyền qua môi trường không trong suốt (đối với nó) thì nó bị hấp thụ một phần, biên độ sóng bị giảm đi, ta nói cường độ của bức xạ giảm. Theo thuyết hạt, cường độ bức xạ được xác định bởi số hạt photon. Chùm tia bức xạ mạnh (cường độ lớn) thì ứng với dòng photon dày đặc. Khi bức xạ đi qua chất hấp thụ thì một số hạt photon bị giữ lại, mật độ dòng

photon bị giảm đi, tia bức xạ đi qua sẽ có cường độ nhỏ đi. Sự hấp thụ làm giảm cường độ của bức xạ nhưng không làm giảm tần số của nó (hình III.2a).



Hình III.2. a) Hấp thụ làm giảm biên độ sóng nhưng không làm thay đổi bước sóng
b) Tia tới I_0 , lớp chất hấp thụ với bề dày l , tia tới I .

Khi một chùm tia đơn sắc, song song, có cường độ I_0 , chiếu thẳng góc lên bề dày l của một môi trường hấp thụ, thì sau khi đi qua lớp chất hấp thụ này cường độ của nó giảm còn I (hình III.2b). Thực nghiệm cho thấy rằng sự liên hệ giữa I_0 và I được biểu diễn bởi phương trình sau :

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad (4)$$

Đại lượng $\lg \frac{I_0}{I}$ được gọi là *độ hấp thụ*, kí hiệu là A ($A = \lg \frac{I_0}{I}$) ; hoặc còn gọi là *mật độ quang*, kí hiệu là $\mathcal{D}$ ($\mathcal{D} = A = \lg \frac{I_0}{I}$).

l : là chiều dày của lớp chất hấp thụ, tính bằng cm.

C : là nồng độ chất hấp thụ, tính ra mol/l

ϵ : hệ số hấp thụ mol, đặc trưng cho cường độ hấp thụ của chất hấp thụ.

Phương trình (4) chính là biểu thức toán học của *định luật hấp thụ bức xạ* mang tên Lambe-Bia, nó cho thấy độ hấp thụ A (tức mật độ quang $\mathcal{D}$) tỉ lệ thuận với chiều dày, nồng độ và hệ số hấp thụ mol của chất hấp thụ.

Từ phương trình (4) ta thấy rằng ϵ có giá trị bằng mật độ quang của dung dịch khi nồng độ chất hấp thụ bằng đơn vị ($C = 1 \text{ mol/l}$) và bề dày của lớp chất hấp thụ cũng bằng đơn vị ($l = 1 \text{ cm}$). Như thế ϵ có thứ nguyên là l/mol.cm ($1000 \text{ cm}^2/\text{mol}$). Nhưng theo thói quen, người ta thường ghi các trị số của ϵ mà không ghi thứ nguyên của nó. Khác với mật độ quang $\mathcal{D}$, hệ số hấp thụ mol ϵ không phụ thuộc vào nồng độ và bề dày của lớp chất hấp thụ mà *chỉ phụ thuộc vào bản chất chất hấp thụ và bước sóng của bức xạ bị hấp thụ*. Do đó ϵ đặc trưng cho *cường độ hấp thụ bức xạ* của chất được khảo sát. Khi ϵ lớn ta nói chất hấp thụ mạnh (cường độ hấp thụ lớn), ngược lại khi ϵ nhỏ – chất

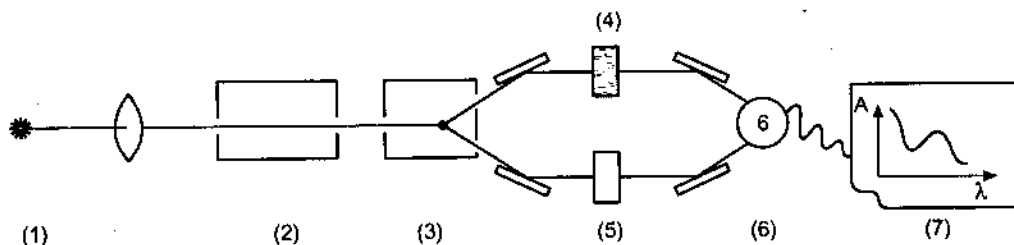
hấp thụ yếu (cường độ hấp thụ nhỏ). Trong nhiều trường hợp ϵ có giá trị vào cỡ $10^2 - 10^6$, vì vậy để tiện biểu diễn người ta dùng $\lg \epsilon$ thay cho ϵ .

Cường độ hấp thụ của một chất thay đổi theo bước sóng của bức xạ chiếu vào nó. Đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ hấp thụ theo giá trị của bước sóng (hoặc tần số, hoặc số sóng) gọi là *phổ hấp thụ*. Phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến thường được nói gọn là phổ tử ngoại - khả kiến và viết tắt là phổ UV-Vis (Ultra Violet - Visible).

II - GHI VÀ BIỂU DIỄN PHỔ TỬ NGOẠI - KHẢ KIẾN

1. Ghi phổ tử ngoại - khả kiến (UV - Vis)

Sơ đồ nguyên lí của một máy ghi phổ UV - Vis được trình bày ở hình III.3. Những bộ phận chủ yếu của máy phổ UV - Vis là : (1) - Nguồn phát bức xạ (tử ngoại : đèn D_2 , khả kiến : đèn W/ I_2) ; (2) - Bộ tạo đơn sắc có nhiệm vụ tách riêng từng dải sóng hẹp (đơn sắc) ; (3) - Bộ phận chia chùm sáng sẽ hướng chùm tia đơn sắc đi tới cuvet đựng dung dịch mẫu (4) và cuvet đựng dung môi (5) ; (6) - Bộ phận phân tích (detector) sẽ so sánh cường độ chùm sáng đi qua dung dịch (I) và đi qua dung môi (I_0). Ở đó tín hiệu quang được chuyển thành tín hiệu điện. Sau khi khuếch đại thì được chuyển đến máy tính để ghi lại đường cong sự phụ thuộc của $\lg \frac{I_0}{I}$ vào λ (7).



Hình III.3. Sơ đồ nguyên lí máy phổ tử ngoại - khả kiến

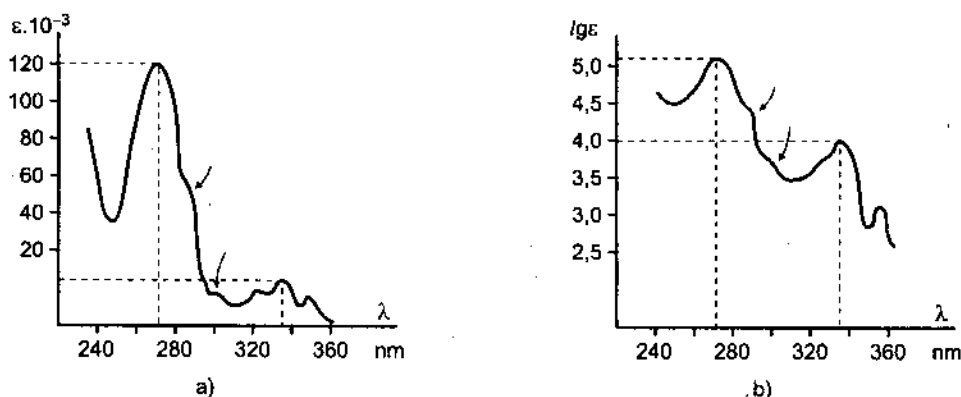
Thông thường mẫu được đo ở dạng dung dịch. Chỉ cần vài ml dung dịch với nồng độ thích hợp là đủ. Độ nhạy của phép đo rất cao. Đối với nhiều chất chỉ cần các dung dịch nồng độ $\leq 10^{-4}$ mol/l.

Khi nối ghép máy phổ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis) với máy sắc ký lỏng (LC) người ta được một hệ thống gọi là LC - UV (sắc ký lỏng - tử ngoại). Hệ thống LC - UV rất hữu hiệu trong việc phân tích nhanh các hỗn hợp chứa nhiều cấu tử với hàm lượng nhỏ khó phân tích bằng các phương pháp khác.

2. Biểu diễn phổ tử ngoại - khả kiến

Máy phổ UV - Vis ghi cho ta phổ UV - Vis dưới dạng sự phụ thuộc của độ hấp thụ A (tức là $\lg \frac{I_0}{I}$) vào bước sóng λ tức là đường cong $A = f(\lambda)$. Vì A phụ thuộc vào nồng

độ và chiều dày của lớp chất hấp thụ (biểu thức (4)) nên để đặc trưng cho một chất người ta dùng giá trị ϵ (hoặc $\lg \epsilon$) và biểu diễn phổ dưới dạng sự phụ thuộc của ϵ hoặc $\lg \epsilon$ vào λ : đường cong $\epsilon = f(\lambda)$ hoặc $\lg \epsilon = f(\lambda)$. Nếu biểu diễn phổ dưới dạng $A = f(\lambda)$ thì cần phải ghi rõ nồng độ, còn nếu biểu diễn phổ dưới dạng $\epsilon = f(\lambda)$ hoặc $\lg \epsilon = f(\lambda)$ thì không cần ghi nồng độ vì nó đã được quy chuẩn. Thay cho λ người ta có thể dùng số sóng ($\tilde{\nu}$ tính ra cm^{-1}). Khi biểu diễn phổ UV - Vis bằng các cách khác nhau thì dạng đường cong thu được trông có khác nhau (hình III.4) nhưng những đặc trưng cơ bản của phổ thì không thay đổi.



Hình III.4. Phổ tử ngoại (UV) của azulen a) dạng $\epsilon = f(\lambda)$ b) dạng $\lg \epsilon = f(\lambda)$

Ở phổ của azulen (hình III.4) ta thấy có hai vùng hấp thụ mạnh gọi là hai *vân hấp thụ* : Vân thứ nhất có một cực đại (gọi là *đỉnh phổ*) ở 270 nm ; Vân thứ hai có tới ba đỉnh phổ lần lượt ở 325, 335 và 350 nm, trong đó đỉnh ở 335 nm là hấp thụ mạnh hơn hai đỉnh kia. Ở vân phổ thứ nhất còn thấy có những chỗ nhô ra nhưng không tạo thành cực đại rõ rệt, chúng được gọi là các *vai phổ* (chỗ có dấu mũi tên trên hình III.4).

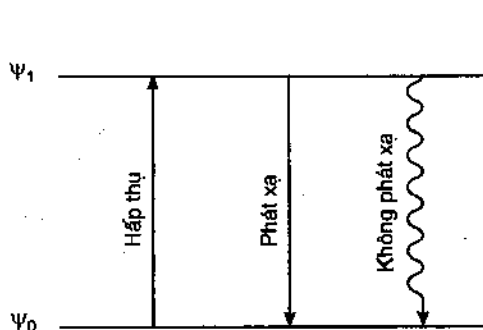
Để mô tả một vân phổ cần phải nêu ba đặc trưng của nó là : *Vị trí vân phổ* ghi bằng giá trị λ ở đỉnh phổ cao nhất gọi là $\lambda_{\max}$; *Cường độ vân phổ* ghi bằng giá trị ϵ hoặc $\lg \epsilon$ tại giá trị $\lambda_{\max}$; *Hình dáng vân phổ* ghi rõ vân gọn, đối xứng hay không, có một hay nhiều đỉnh phổ, vai phổ... Thí dụ, phổ của azulen ở hình III.4a được mô tả như sau : Phổ gồm 2 vân hấp thụ, vân thứ nhất có $\lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 12000$, viết gọn là 270/12000, có các vai phổ ở 280 và 300 nm, vân thứ hai có $\lambda_{\max} = 335 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 10000$, viết gọn là 335/10000, vân này có thêm các đỉnh phụ ở 325 và 350 nm.

Khi không cần dẫn ra toàn phổ UV - Vis, người ta chỉ ghi giá trị bước sóng và giá trị ϵ (hoặc $\lg \epsilon$) của điểm cực đại của vân phổ (đỉnh phổ), thí dụ 270/12000 (hoặc 270/5,1) ; 335/10000 (hoặc 335/4,0).

III - CHUYỂN MỨC ELECTRON Ở CÁC PHÂN TỬ HỮU CƠ

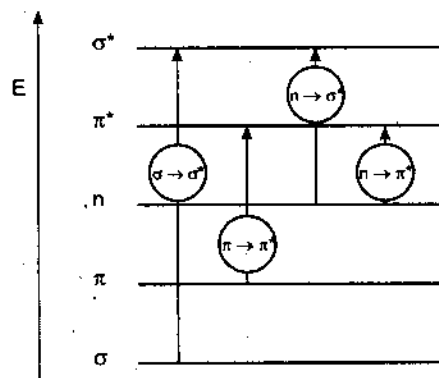
1. Các kiểu chuyển mức thường gặp

Nếu phân tử ở trạng thái electron cơ bản ψ_0 gặp bức xạ tần số ν thích hợp (tử ngoại hoặc khả kiến), nó có thể hấp thụ bức xạ và chuyển lên trạng thái electron kích thích ψ_1 . Từ trạng thái kích thích, nhờ phát xạ ngẫu nhiên hoặc cưỡng bức hay bằng cách truyền năng lượng cho chuyển động nhiệt... (không phát xạ), phân tử sẽ trở về trạng thái electron cơ bản (hình III.5). Các obitan có liên quan tới chuyển mức electron thường là obitan bị chiếm cao nhất (HOMO) và obitan không bị chiếm thấp nhất (LUMO). Ở phân tử các hợp chất hữu cơ thường có các obitan liên kết σ , π , obitan không liên kết n (cặp electron chưa chia). Khi hấp thụ bức xạ, một electron có thể chuyển lên các obitan trống phản liên kết σ^* hoặc π^* . Các chuyển mức tương ứng được kí hiệu là $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$... (hình III.6). Như vậy nguyên nhân làm phát sinh phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến là sự chuyển electron từ mức năng lượng thấp lên mức cao hơn. Chính vì vậy, phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến còn được gọi là *phổ hấp thụ electron* hoặc gọn hơn là *phổ electron*.



Hình III.5. Sự chuyển trạng thái electron

$$\Delta E = E(\psi_1) - E(\psi_0) = h\nu$$



Hình III.6. Năng lượng tương đối của các chuyển mức electron thường gặp

Hình III.6 cho thấy : Chuyển mức $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ứng với ΔE lớn nhất nên thể hiện ở vùng tử ngoại xa ($\lambda < 200 \text{ nm}$) ; Chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ ứng với ΔE nhỏ hơn cả nên thường thể hiện ở vùng tử ngoại gần ($200 - 400 \text{ nm}$) ; Các chuyển mức $n \rightarrow \sigma^*$ và $\pi \rightarrow \pi^*$ nếu ở hệ cô lập thì thường thể hiện ở ranh giới giữa vùng tử ngoại xa và tử ngoại gần, nhưng nếu ở các hệ liên hợp thì thường chuyển sang vùng tử ngoại gần hoặc vùng khả kiến ($400 - 800 \text{ nm}$).

2. Các thuật ngữ thường dùng

Để mô tả phổ UV-Vis người ta dùng các thuật ngữ như *vân hấp thụ* (có tài liệu gọi là dải hoặc băng hấp thụ), *đỉnh phổ*, *vai phổ*, $\lambda_{\max}$ và $\epsilon_{\max}$ như đã trình bày ở mục II.2).

Để mô tả những thay đổi của các vân phổ do ảnh hưởng của các yếu tố cấu trúc hoặc môi trường, người ta thường sử dụng các thuật ngữ sau :

Hiệu ứng thâm màu hay chuyển dịch đỏ, là sự chuyển dịch cực đại hấp thụ về phía bước sóng dài hơn (làm tăng $\lambda_{\max}$).

Hiệu ứng nhạt màu hay chuyển dịch xanh, là sự chuyển dịch cực đại hấp thụ về phía bước sóng ngắn hơn (làm giảm $\lambda_{\max}$).

Hiệu ứng đậm màu, là hiệu ứng làm tăng cường độ hấp thụ (tăng ϵ).

Hiệu ứng nhạt màu, là hiệu ứng làm giảm cường độ hấp thụ (giảm ϵ).

Nhóm mang màu, dùng để chỉ nhóm nguyên tử có chứa electron lãnh trách nhiệm hấp thụ bức xạ trong trường hợp đang xét. Thí dụ : Metan hấp thụ cực đại ở 125 nm là do chuyển mức electron σ ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) ở liên kết C - H. Trong trường hợp này, người ta gọi nhóm C - H là nhóm mang màu ; Benzen có ba vân hấp thụ ở 184, 204 và 254 nm đều do sự chuyển mức của các electron π ($\pi \rightarrow \pi^*$). Trong trường hợp này, ta có nhóm mang màu kiểu benzen.

Nhóm trợ màu, là những nhóm nguyên tử khi gắn với nhóm mang màu thì làm chuyển dịch cực đại hấp thụ về phía bước sóng dài hơn (chuyển dịch đỏ). Nhóm trợ màu thường gây ảnh hưởng đến nhóm mang màu bằng hiệu ứng liên hợp. Thí dụ, khi đưa thêm nhóm OH vào vòng benzen đã làm cho hai vân hấp thụ ở vùng tử ngoại gần thể hiện ở 211 và 270 nm (so với benzen là 204 và 254 nm).

IV - HẤP THỤ CỦA CÁC NHÓM MANG MÀU KHÔNG LIÊN HỢP

1. Các nhóm mang màu no

Các nhóm mang màu no như C - H, C - C, $-\ddot{O}-$, $-\overset{\cdot\cdot}{N}<$, $-\ddot{S}-$, - halogen chỉ chứa các liên kết σ . Để kích thích liên kết σ cần một năng lượng lớn (hình III.6). Vì thế chuyển mức $\sigma \rightarrow \sigma^*$ thường thể hiện ở vùng tử ngoại xa (bảng III.1). Khi có các dị tố như O, S, N thì xuất hiện thêm chuyển mức $n \rightarrow \sigma^*$. Chuyển mức $n \rightarrow \sigma^*$ thể hiện ở bước sóng dài hơn so với chuyển mức $\sigma \rightarrow \sigma^*$, nhưng cũng thường nằm ở vùng ranh giới giữa tử ngoại xa và tử ngoại gần. Hấp thụ tử ngoại của một số hợp chất no được trình bày ở bảng III.1.

Bảng III.1. Hấp thụ tử ngoại của một số hợp chất no, $\lambda_{\max}$, nm (ϵ)

Hợp chất	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \sigma^*$	Hợp chất	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \sigma^*$
CH ₄	125 (mạnh)	—	CH ₃ OH	150 (mạnh)	183 (200)
C ₂ H ₆	135 (mạnh)	—	CH ₃ NH ₂	173 (mạnh)	213 (800)
Octan	165 (mạnh)	—	NH ₃	152 (mạnh)	192 (5700)
Xiclopropan	189 (mạnh)	—	H ₂ O	150 (mạnh)	167 (1500)
CH ₃ Cl	156 - 161 (m)	173 (200)	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅		188 (2000)
CH ₃ I	150 - 210 (m)	258 (380)	CH ₃ -S-CH ₃		228 (620)

2. Các nhóm mang màu không no, không liên hợp

Chuyển mức $\pi - \pi^*$ đòi hỏi một năng lượng nhỏ hơn chuyển mức $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (hình III.6). Vì vậy, chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ thể hiện ở vùng gianh giới giữa tử ngoại xa và tử ngoại gần. Đối với các nhóm không no chứa dị tố như C = O, C = S, C = N, -N = N-, -N = O, -NO₂ thì ngoài chuyển mức $\pi - \pi^*$ có cường độ mạnh ($\epsilon > 10^3$) còn có chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ với cường độ yếu ($\epsilon < 10^2$). Chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ thường thể hiện ở vùng tử ngoại gần (bảng III.2). Ở một số loại hợp chất, chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ có thể đạt tới vùng khả kiến, nhưng vì cường độ yếu nên hợp chất thường chỉ có màu rất nhạt. Hấp thụ của các cromophor không no không liên hợp được liệt kê ở bảng III.2.

Bảng III.2. Hấp thụ của các nhóm không no không liên hợp, $\lambda_{\max}$ (nm)/ ϵ

Nhóm mang màu	Thí dụ	$\pi \rightarrow \pi^*$	Nhóm mang màu	Ví dụ	$n \rightarrow \pi^*$
> C = C <	CH ₂ = CH ₂	165/16000	- N = N -	(E)CH ₃ - N = N - CH ₃	343/25
	(E) - CH ₃ CH = CHCH ₃	174/24000	- N = O	(CH ₃) ₃ - NO	655/20
- C = C -	HC = CH	173/6000	> C = S	CH ₃ - CS - CH ₃	460/yếu
	C ₂ H ₅ C = CH	172/2500	> C = O	CH ₃ - CH = O	293/12
> C = O	CH ₃ - CO - CH ₃	187/950	> C = O	CH ₃ - CO - CH ₃	273/14
> C = N	CH ₃ CH = N - OH	190/8000	> C = N	CH ₃ CH = N - OH	279/15
- NO ₂	CH ₃ - NO ₂	210/10000	- NO ₂	CH ₃ - NO ₂	278/10

Bảng III.2 cho thấy, cùng một nhóm mang màu nhưng gắn với các nhóm thế khác nhau sẽ dẫn đến sự hấp thụ khác nhau. Chẳng hạn, các nhóm ankyl thường gây ra sự chuyển dịch đỏ do hiệu ứng siêu liên hợp của chúng. Vì thế, các hợp chất chứa một nối đôi C = C với nhiều nhóm ankyl thường hấp thụ cực đại từ 180 - 190 nm. Thí dụ, hấp

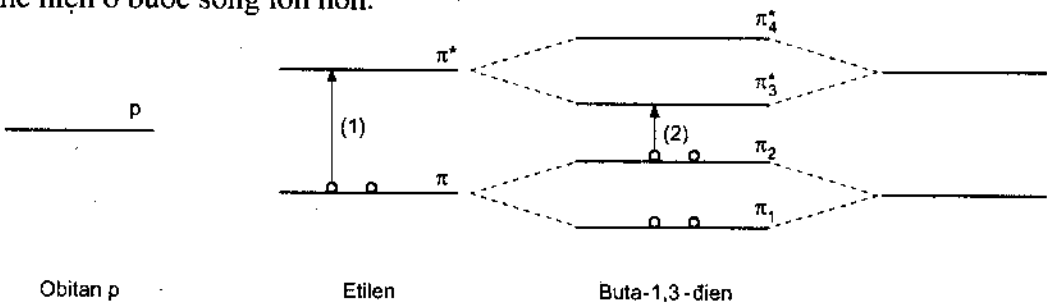
thụ cực đại của Δ^1 -cholesten ở 180 (lgε 4,02), của Δ^2 -cholesten ở 180 (lgε 3,82), của Δ^4 -cholesten ở 193 (lgε 4,00).

Đồng phân E thường có λ_{max} và ϵ_{max} lớn hơn đồng phân Z tương ứng.

V - HẤP THỤ CỦA CÁC NHÓM MANG MÀU LIÊN HỢP

1. Dien và polien liên hợp

Khi hai nhóm mang màu đơn giản liên hợp với nhau sẽ tạo ra một nhóm mang màu mới hấp thụ ở bước sóng lớn hơn so với mỗi nhóm mang màu riêng biệt. Hãy lấy buta-1,3-dien làm thí dụ. Các mức năng lượng của các obitan π ở buta-1,3-dien và etilen được biểu diễn trên hình III.7. Rõ ràng rằng chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ (từ HOMO lên LUMO) ở buta-1,3-dien (chuyển mức 2) ứng với năng lượng nhỏ hơn ở etilen (chuyển mức 1) do đó thể hiện ở bước sóng lớn hơn.



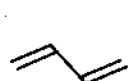
Hình III.7. Chuyển mức electron (HOMO $\rightarrow$ LUMO) ở etilen và buta-1,3-dien

Khi càng có nhiều electron π tham gia liên hợp thì khoảng cách giữa các mức năng lượng càng giảm, vì thế sự hấp thụ càng dịch chuyển về phía sóng dài. Thí dụ : buta-1,3-dien hấp thụ ở 217 nm ; hexa-1,3,5-trien hấp thụ ở 258 nm. Ở dãy polien $R(CH=CH)_nR$ khi n tăng thì cả λ_{max} và ϵ_{max} đều tăng (bảng III.3).

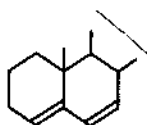
Bảng III.3. Vân hấp thụ ở bước sóng lớn nhất của một số polien liên hợp

n	$CH_3(CH=CH)_nCH_3$		$C_6H_5(CH=CH)_nC_6H_5$	
	λ_{max}, nm	ϵ_{max}	λ_{max}, nm	ϵ_{max}
2	227	24000	334	48000
3	275	30000	358	75000
4	310	76500	384	86000
5	342	122000	403	94000
6	380	146000	420	113000
7	401	—	435	135000
8	411	—	—	—

Hấp thụ của các dien và polien còn phụ thuộc vào cấu trúc không gian của chúng. Thường thì các cấu dạng s-trans có $\lambda_{\max}$ nhỏ hơn nhưng lại có $\epsilon_{\max}$ lớn hơn cấu dạng s-cis, thí dụ :



217/21000



235/19000



239/3400



256/8000

Các nhóm thế đính với C mang nối đôi cũng làm tăng giá trị $\lambda_{\max}$. Chẳng hạn, mỗi nhóm ankyl thường làm tăng 5 nm, nhóm RO- làm tăng 6 nm, nhóm RS- làm tăng tới 30 nm...

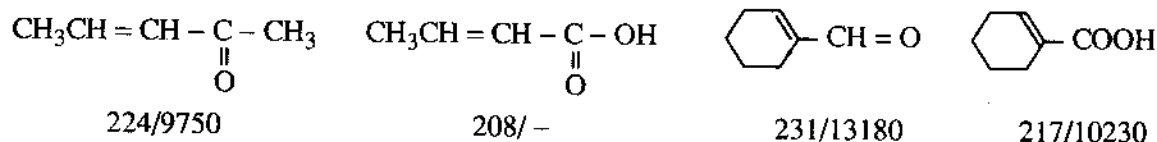
2. Hợp chất cacbonyl liên hợp

Khi nhóm cacbonyl liên hợp với nối đôi thì sẽ tạo thành nhóm mang màu cacbonyl- α,β -không no : $C=C-C=O$. Nhóm này hấp thụ ở bước sóng lớn hơn và cường độ mạnh hơn so với mỗi nhóm $C=C$ và $C=O$ đứng riêng rẽ. Chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ của hợp chất cacbonyl α,β -không no thể hiện bởi một vân hấp thụ yếu ở khoảng 300 – 350 nm với $\epsilon \sim 100$. Vân $\pi \rightarrow \pi^*$ thể hiện ở bước sóng ngắn hơn nhưng với cường độ rất lớn $\epsilon \sim 10^5$. Vì vậy, vân này được khảo sát khá kĩ và được sử dụng nhiều trong nghiên cứu cấu trúc. Khi tăng thêm số nối đôi liên hợp, hoặc thêm các nhóm thế vào các nguyên tử C mang nối đôi, giá trị $\lambda_{\max}$ đều tăng lên (bảng III.4).

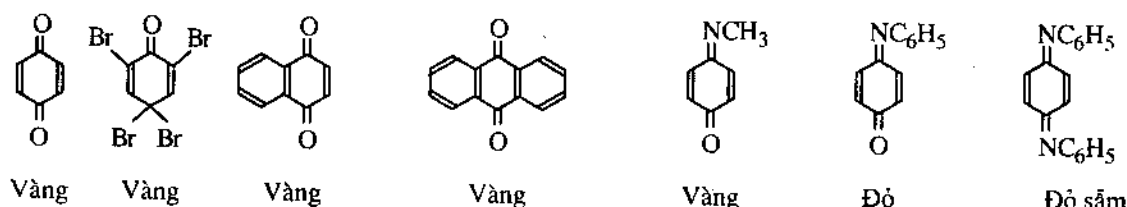
Bảng III.4. Vân hấp thụ $\pi \rightarrow \pi^*$ dài nhất ở dãy $C_6H_5(CH=CH)_n-CO-R$ trong metanol

n	R=H		R=C ₆ H ₅	
	$\lambda_{\max}, nm$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}, nm$	$\epsilon_{\max}$
0	244	12000	254	20000
1	285	25000	305	25000
2	323	43000	342	39000
3	355	54000	373	46000
4	382	51000	400	60000

Các axit α,β -không no, và este của chúng ($R-CH=CH-COOR'$) hấp thụ ở bước sóng ngắn hơn nhiều so với các andehit hoặc xeton α, β -không no tương ứng, chẳng hạn :



Ở các hợp chất loại quinon (*o*-quinon và *p*-quinon) thường có hai vân hấp thụ : vân mạnh ở bước sóng ngắn hơn ứng với chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$, vân yếu ở bước sóng dài tới vùng khả kiến. Vì vậy, các hợp chất chứa nhóm mang màu quinon đều có màu rõ rệt. Thí dụ :

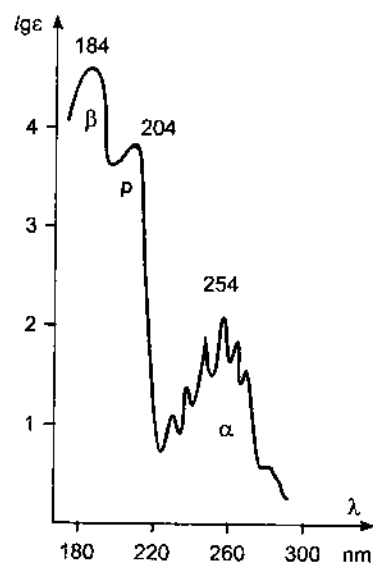


VI - HẤP THỤ CỦA CÁC NHÓM MANG MÀU KIỂU NHÂN THƠM

1. Benzen và dẫn xuất của benzen

Khác hẳn với hexa-1,3,5-trien (hấp thụ cực đại ở 258 nm, $\epsilon = 20000$), benzen tạo ra nhóm mang màu kiểu nhân thơm với 3 vân hấp thụ. Vân α (còn gọi là vân B) : $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}/\epsilon = 204$; vân p (còn gọi là vân K) : $204 \text{ nm}/\epsilon = 7400$ và vân β ở $184 \text{ nm}/\epsilon = 60000$. Cả ba vân đều do các chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ tạo thành. Vân α gồm nhiều đỉnh phổ gần nhau, người ta nói nó có cấu tạo *tinh tế* (hình III.8).

Các nhóm ankyl gây ảnh hưởng ít tới sự hấp thụ của benzen. Nhóm metyl gây hiệu ứng thẩm màu (chuyển dịch đỏ) khoảng 7 nm, các nhóm etyl, isopropyl, *tert*-butyl gây chuyển dịch ít hơn thế. Điều đó cho thấy rõ vai trò của hiệu ứng siêu liên hợp của các liên kết C - H.



Hình III.8. Phổ UV của benzen (trong heptan)

Các nhóm thế có cặp electron chưa chia hoặc có chứa liên kết π khi gắn vào nhân benzen đã mở rộng sự liên hợp, do đó làm thay đổi sự hấp thụ của nhân benzen. Sự liên hợp càng mạnh thì vân hấp thụ K (204 nm) càng chuyển về phía sóng dài và chuyển

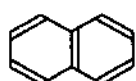
nhỏ hơn so với vân B nên có khi che lấp mất vân B. Phổ UV của các dẫn xuất đơn giản của benzen thường có dạng giống như của benzen (hình III.8) nhưng giá trị $\lambda_{\max}$ thì dịch chuyển về phía sóng dài hơn. Vân hấp thụ mạnh nhất, vân β , nằm ở vùng tử ngoại xa là vùng khó ghi được, vì vậy ở bảng III.5 dưới đây chỉ nêu ra các vân hấp thụ ở vùng tử ngoại gần.

Bảng III.5. Hấp thụ của các dẫn xuất thế một lần của benzen ($R-C_6H_5$)

R	$\lambda_{\max} / \epsilon$ (trong metanol hoặc nước)	R	$\lambda_{\max} / \epsilon$ (trong metanol hoặc nước)
-H	204/7400 ; 254 (204)	-COOH	230/11600 ; 273/970
-Me	207/7000 ; 261/225	-COO ⁻	224/8700 ; 268/560
-Cl	210/7400 ; 264/190	-NHAc	238/10500
-Br	210/7900 ; 261/192	-COMe	246/9800 ; 278/1100
-I	207/7000 ; 257/700	-CH=O	250/11400
-OH	211/6200 ; 270/1450	-C ₆ H ₅	252/18300
-OMe	217/6400 ; 269/1480	-NO ₂	269/7800
-O ⁻	235/9400 ; 287/2600	-CH=CHC ₆ H ₅	296/29000 (trans)
-NH ₂	230/8600 ; 280/1430	-CH=CHCOOH	273/21000 (trans)
-NH ₃ ⁺	203/7500 ; 254/160	-CH=CH ₂	248/14000 ; 282/750
-SO ₂ NH ₂	218/9700 ; 265/740	-OC ₆ H ₅	255/11000 ; 272/2000
-CN	224/13000 ; 271/1000	-C≡CH	236/12500 ; 278/650

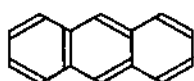
2. Các aren đa vòng ngưng kết

Naphtalen, antraxen, naphtaxen, pentaxen... đều hấp thụ ở bước sóng dài hơn so với benzen. Khi số vòng thơm ngưng kết tăng thì bước sóng hấp thụ cực đại tăng lên khá mạnh : naphtalen và antraxen là những chất không màu, naphtaxen có màu vàng còn pentaxen có màu xanh. Các vân hấp thụ chính của một vài aren ngưng kết kiểu thẳng được nêu ra dưới đây :



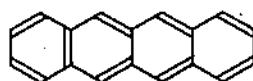
naphtalen

220/95000
276/5600
311/250



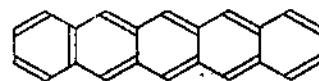
antraxen

253/210000
356/8000
380/7900



naphtaxen

270/100000
480/11200
(Màu vàng)



pentaxen

580/12600
-
(Màu xanh)

Phổ electron của các aren ngưng kết kiểu không thẳng như phenantren, cryzen biến đổi phức tạp hơn phổ của các aren ngưng kết kiểu thẳng. Nhiều hợp chất với các vòng thơm ngưng kết kiểu không thẳng được cho là có tính chất gây ung thư. Người ta phát hiện những lượng rất nhỏ của chúng bằng quang phổ electron nhờ những vân hấp thụ rất mạnh và cấu trúc tinh tế riêng biệt của chúng.

3. Hợp chất dị vòng thơm

Số lượng các hợp chất dị vòng thơm đã biết là rất lớn và rất đa dạng, do đó phổ electron của chúng cũng rất phong phú không dễ trình bày trong khuôn khổ cuốn sách này.

Phổ của các hợp chất dị vòng đơn giản như furan, thiophen, pirol, piridin, có những nét tương tự với phổ của benzen :



200/10000

250/1



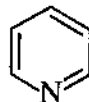
-

235/4500



210/15000

350/300



195/6000

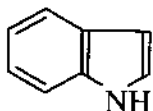
251/1770



204/7400

254/204

Phổ electron của indol, quinolin, *iso*quinolin cũng có thể so sánh với phổ của naphthalen.



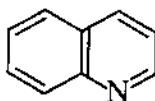
216/34670

(266/5750)

276/5750

287/4790

(trong etanol)



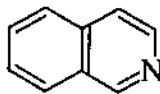
225/40700

277/5010

295/5050

313/5130

(trong etanol)



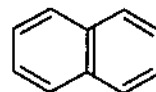
218/79000

266/3900

305/2000

318/3000

(trong CHCl₃)



220/95000

275/5600

283/3200

311/320

(trong etanol)

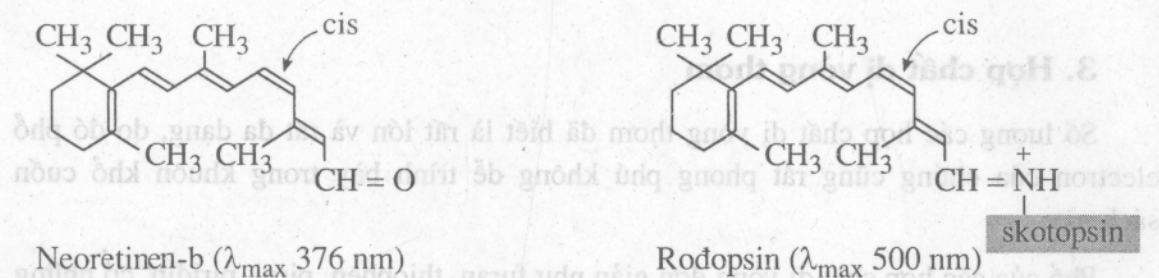
VII - HOÁ HỌC HỮU CƠ VÀ MÀU SẮC

1. Hoá học của thị giác

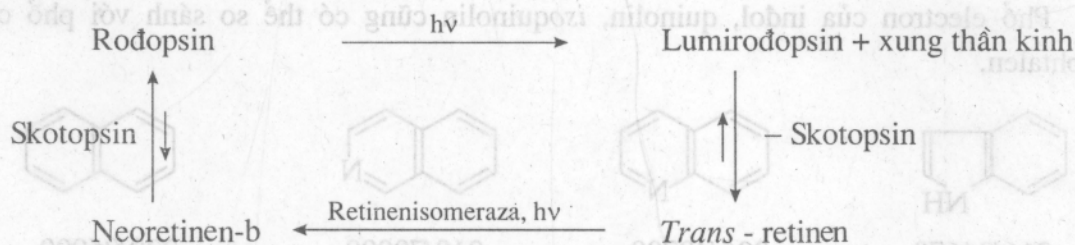
Mắt là một cơ quan cảm giác hết sức đặc biệt. Mặc dù vùng cảm nhận của nó chỉ trong phạm vi hẹp của bức xạ điện từ (400 ÷ 800 nm) nhưng độ nhạy của nó thì lại rất tuyệt vời, chẳng hạn ngay trong bóng tối mắt vẫn phân biệt được các vật thể. Thị giác là

một quá trình rất phức tạp, trong đó có sự tham gia của các hợp chất hữu cơ với những phản ứng quang hoá mà ngày nay đang dần được sáng tỏ.

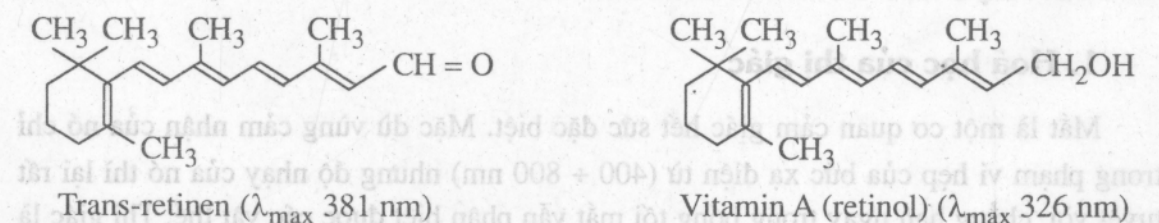
Ở các tế bào hình que trong võng mạc mắt có một chất màu đỏ gọi là rodopsin. Đó là sản phẩm tổ hợp của andehit không no *neoretinen-b* với protein skotopsin :



Điểm mấu chốt của quá trình thị giác là phản ứng quang đồng phân hoá nối đôi *cis* của *neoretinen-b* ở rodopsin tạo thành lumirodopsin, trong đó các nối đôi đều ở cấu hình *trans*. Chính phản ứng này tạo ra những xung thần kinh liên quan tới thị giác. Lumirodopsin là chất không bền, nó tự phân huỷ thành skotopsin và *trans*-retinen. Dưới tác dụng của enzym retinenisomeraza và ánh sáng, *trans*-retinen bị đồng phân hoá thành *neoretinen-b*. Chất này lại kết hợp với skotopsin trả lại rodopsin. Chu trình đó được biểu diễn như sau :



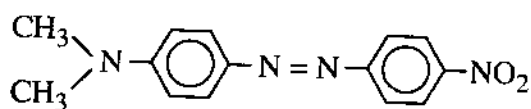
Ở tế bào hình nón cũng có quá trình tương tự như trên nhưng với sự tham gia của isodopsin, chất tổ hợp của *neoretinen* với một protein khác. Vitamin A đóng vai trò quan trọng trong hoá học của quá trình thị giác vì nó là nguồn cung cấp retinen. Vitamin A là ancol tương ứng của retinen, nó chứa các nối đôi đều ở cấu hình *trans*. Nhờ tác dụng của NAD^+ và enzym ancoldehidrogenaza, vitamin A bị oxi hoá thành retinen. Vì thế, nếu thiếu vitamin A trong khẩu phần sẽ ảnh hưởng đến thị giác.



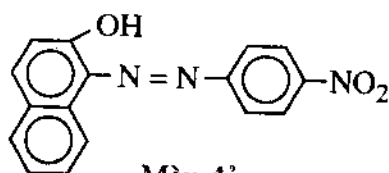
2. Phẩm màu hữu cơ

Một chất nếu chỉ hấp thụ bức xạ ở vùng tử ngoại thì là chất không màu. Nếu chất hấp thụ ở vùng khả kiến thì nó có màu. Như trên đã thấy, khi trong phân tử có hệ liên hợp càng rộng thì $\lambda_{\max}$ càng chuyển về phía sóng dài (tức về phía vùng khả kiến). Vì thế, để tạo ra các chất màu làm đẹp cho cuộc sống, cần phải tổng hợp ra các hợp chất có hệ liên hợp rộng và có những yếu tố làm tăng cường sự liên hợp đó.

Các chất màu azo là loại phẩm màu tổng hợp được ứng dụng để nhuộm vải sợi sớm nhất. Phân tử loại hợp chất này gồm có nhóm mang màu azo ($-N=N-$) liên hợp với các nhân thơm, một đầu có chứa nhóm đẩy electron, đầu kia chứa nhóm hút electron, thí dụ :

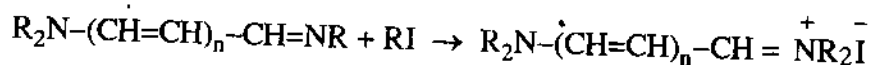


Màu đỏ



Màu đỏ

Để tăng cường sự đẩy và hút electron, người ta còn tạo cho phân tử các nhóm mang điện tích âm hoặc dương, thí dụ phẩm màu loại azometin có chứa nhóm mang màu "kiểu cation"



Khi thay các nhóm R_2N ở hai đầu thành các nhân dị vòng, người ta gọi là phẩm xianin. Phẩm xianin chứa nhân quinolin hoặc benzothiazol được ứng dụng rộng rãi trong kĩ nghệ nhiếp ảnh. Khi đưa những phẩm loại này vào huyền phù của phim, chúng không những làm tăng độ nhạy của phim mà còn hấp thụ ánh sáng với bước sóng xác định để tạo màu vàng và đỏ cho phim (tùy thuộc vào số nhóm $-CH=CH-$ trong mạch). Khi tăng số nhóm $-CH=CH-$ lên ≥ 5 , loại phẩm này sẽ hấp thụ chọn lọc tia hồng ngoại vì thế tạo ra khả năng chụp ảnh trong bóng tối (chụp ảnh hồng ngoại).

Các chỉ thị màu mà chúng ta dùng trong phân tích cũng thường là các phẩm màu hữu cơ. Thí dụ, phenolphthalein, một chỉ thị axit - bazơ quen thuộc, là một axit yếu. Khi $pH = 1 \div 8$ nó ở dạng trung hoà, các nhân benzen bị ngăn cách bởi nguyên tử C_{sp^3} , không liên hợp với nhau làm cho sự hấp thụ xảy ra ở vùng tử ngoại nên không có màu. Trong môi trường kiềm, $pH = 8 \div 12$, do tác dụng của ion hidroxyl, phenolphthalein chuyển thành dạng anion, có nhóm mang màu loại quinon liên hợp với cả 2 nhân benzen, vì thế hấp thụ chuyển về vùng khả kiến và hợp chất có màu đỏ :

$$C_{12}H_{14}O_4 : M = 222$$

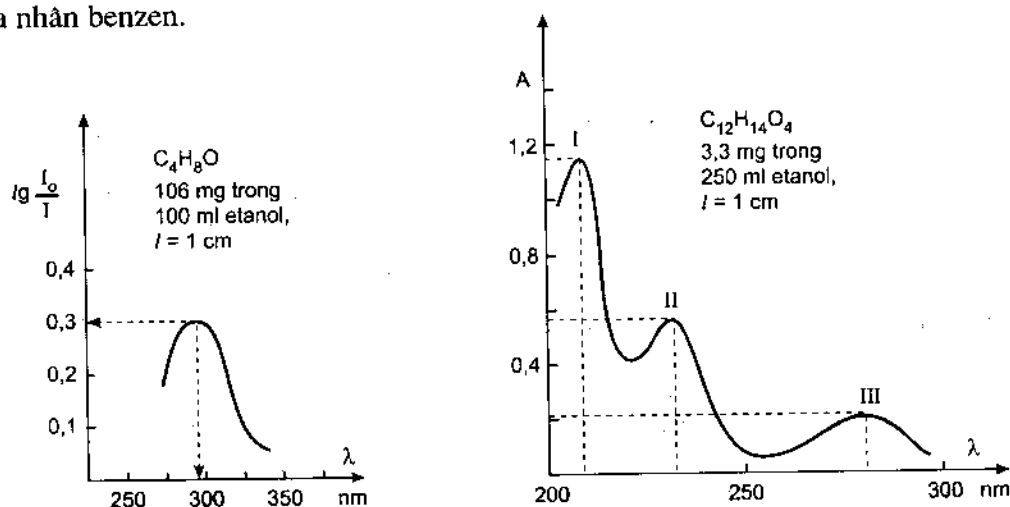
$$C = 3,3 : (222 \cdot 250) = 5,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\epsilon_{\text{max}}^I = 1,15 : 5,9 \cdot 10^{-5} = 14490$$

$$\epsilon_{\text{max}}^{II} = 0,48 : 5,9 \cdot 10^{-5} = 8135$$

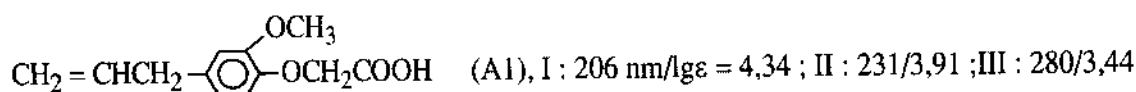
$$\epsilon_{\text{max}}^{III} = 0,215 : 5,9 \cdot 10^{-5} = 3560$$

Vân I : 205/14490 ; vân II : 230/8135 ; vân III : 280/3560 đều thuộc kiểu chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$. Dạng của toàn phổ giống với phổ của benzen (hình III.9). Suy ra phân tử có chứa nhân benzen.



Hình III.9. Phổ UV-Vis của C_4H_8O (a) và $C_{12}H_{14}O_4$ (b)

2. Khi nitro hóa axit eugenoxiacetic (A1) người ta thu được một chất có chứa 2 nhóm NO_2 (A2). Các vân hấp thụ trên phổ UV-Vis của A1 như sau :



(A1), I : 206 nm/lge = 4,34 ; II : 231/3,91 ; III : 280/3,44. Ở A2 cũng có ba vân hấp thụ tương ứng là : 210/3,80 ; 235/3,85 và 344/3,50. Hãy cho biết liệu có nhóm $-NO_2$ nào thế vào nhân thơm hay không ?

Cả ba vân hấp thụ đều chuyển dịch mạnh về phía sóng dài (chuyển dịch đỏ), vân thứ III chuyển dịch mạnh nhất, tới gần vùng khả kiến. Như vậy, phải có một nhóm nitro thế vào nhân benzen. Cùng với các nhóm đẩy electron có sẵn ở nhân benzen, nhóm nitro hút electron đã làm cho λ_{max} tăng mạnh. Nếu 2 nhóm $-NO_2$ chỉ cộng vào nhánh anlyl hoặc thế ở nhánh, thì sẽ không liên hợp với nhân thơm, không làm cho λ_{max} tăng mạnh như vậy.

§2. PHƯƠNG PHÁP PHỔ HỒNG NGOẠI

I - GHI VÀ BIỂU DIỄN PHỔ HỒNG NGOẠI

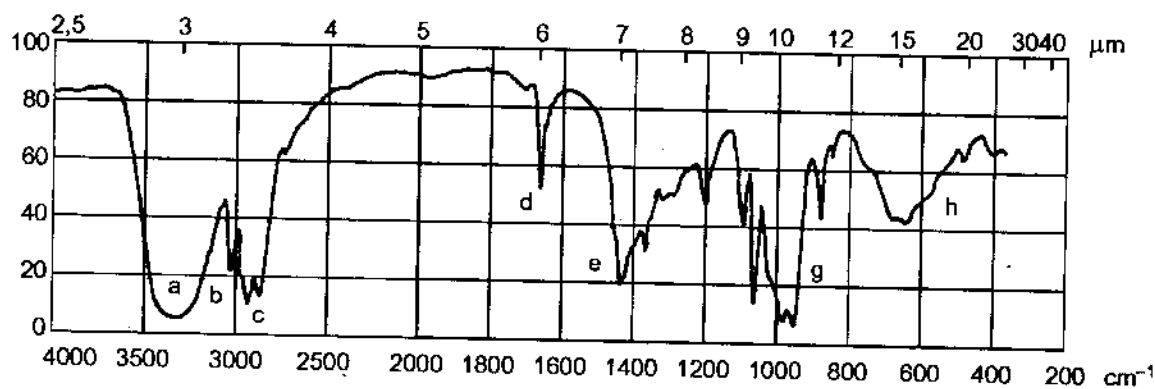
1. Ghi phổ hồng ngoại

Đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ hấp thụ bức xạ hồng ngoại của một chất vào số sóng hoặc bước sóng chính là phổ hấp thụ hồng ngoại, thường gọi đơn giản là phổ hồng ngoại, viết tắt theo tiếng Anh là phổ IR (Infrared Radiation). Sơ đồ máy ghi phổ hồng ngoại cũng tương tự như sơ đồ máy ghi phổ tử ngoại – khả kiến ở hình III.3. Nhưng điểm khác biệt cơ bản ở đây là dùng nguồn phát bức xạ hồng ngoại và các vật liệu không hấp thụ hồng ngoại ở những chỗ cần cho tia hồng ngoại đi qua. Các vật liệu đó làm từ các tinh thể muối như NaCl, KBr, AgCl, CaF₂...

Máy phổ hồng ngoại có thể đo được các mẫu ở thể khí, lỏng, rắn nhưng thông thường nhất là mẫu được chuẩn bị ở dạng rắn và dạng lỏng. Chất rắn thường được nghiền nhỏ với KBr rồi ép thành viên mỏng (viên nén). Chất lỏng được đo ở dạng màng lỏng hoặc pha trong dung môi như CHCl₃, CCl₄... Lượng mẫu chỉ cần từ 5 ÷ 10 mg là đủ.

2. Biểu diễn phổ hồng ngoại

Ở phổ hồng ngoại, trục nằm ngang biểu diễn bước sóng (tính ra μm) hoặc số sóng (tính ra cm^{-1}), trục thẳng đứng biểu diễn cường độ hấp thụ. Ở hình III.10, trục nằm ngang phía trên biểu diễn bước sóng, trục nằm ngang phía dưới biểu diễn số sóng (bước sóng và số sóng liên hệ với nhau bởi biểu thức $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, λ tính ra cm) còn trục thẳng đứng thì biểu diễn phần trăm truyền qua.



Hình III.10. Phổ hấp thụ hồng ngoại của but-2-en-1-ol

% truyền qua là tỉ số phần trăm của cường độ bức xạ sau khi truyền qua lớp chất hấp thụ (I) so với cường độ bức xạ trước lúc đi qua lớp chất hấp thụ (I_0) :

$$\% \text{ truyền qua} = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$

Đối với một bức xạ đã cho, chất được gọi là hấp thụ mạnh (cường độ hấp thụ lớn) khi % truyền qua có giá trị nhỏ.

Cũng có loại máy phổ hồng ngoại ghi phổ dưới dạng sự phụ thuộc của độ hấp thụ (A, biểu thức (4)) vào số sóng. Khi đó, giống như đối với phổ UV-Vis, với một bức xạ đã cho, chất được gọi là hấp thụ mạnh khi độ hấp thụ có giá trị lớn.

Sự hấp thụ hồng ngoại của một chất thường tập trung vào những vùng hẹp tạo ra các vân hấp thụ, thí dụ : trên hình III.10 có rất nhiều vân hấp thụ như vân a, b, c, d, e, g, h...

Cũng giống như đối với vân phổ UV-Vis, vân phổ hồng ngoại có ba đặc trưng cần được mô tả là :

Vị trí của vân phổ được chỉ bởi bước sóng hoặc số sóng của đỉnh phổ (mũi cực đại của vân phổ). Ngày nay, người ta thường dùng số sóng (tính ra cm^{-1}), vì số sóng và tần số tỉ lệ thuận với nhau, nên theo thói quen người ta vẫn gọi chung là tần số. Thí dụ : vân a có đỉnh phổ ở $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$, vân b có đỉnh phổ ở $\sim 3050 \text{ cm}^{-1}$, vân c có hai đỉnh phổ ở ~ 2900 và $\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$.

Cường độ của vân phổ : ở vùng hồng ngoại, định luật hấp thụ (biểu thức (4)) không được tuân thủ nghiêm ngặt như ở vùng tử ngoại – khả kiến, giá trị độ hấp thụ thường khó lặp lại với các máy phổ khác nhau. Vì vậy, rất ít khi người ta tính được chuẩn giá giá trị ϵ (hệ số hấp thụ mol) để đặc trưng cho cường độ vân phổ. Cường độ vân phổ hồng ngoại thường được đánh giá theo diện tích của vân phổ : vân phổ càng rộng và càng cao thì có cường độ càng lớn. Đối với những vân phổ có chiều rộng gần như nhau thì vân nào cao hơn vân đó mạnh hơn. Với mục đích phân tích cấu trúc người ta chỉ đánh giá cường độ vân phổ một cách tương đối theo ba mức độ : mạnh (m), trung bình (tb) và yếu (y), vì thế những vân phổ có độ truyền qua (% truyền qua) nhỏ (độ hấp thụ lớn) là những vân mạnh và ngược lại. Thí dụ, ở hình III.10, vân a, c, e, g là những vân mạnh, vân b là trung bình, vân d là vân yếu.

Hình dáng vân phổ : Để mô tả vân phổ hồng ngoại, người ta cần chỉ rõ đó là vân phổ rộng (tù) hay hẹp (mảnh), chỉ có một đỉnh hay có nhiều đỉnh phổ, hoặc *vai phổ* giống như đối với vân phổ UV-Vis. Thí dụ : vân a là vân rộng ; vân b, d là những vân mảnh (hẹp) ; vân c có hai đỉnh phổ ở 2900 và 2850 cm^{-1} ; vân g có hai đỉnh phổ ở $950, 990 \text{ cm}^{-1}$ và một vai phổ ở 1010 cm^{-1} ; vân h là một vân tù.

Ba đặc trưng của vân hấp thụ hồng ngoại thường được ghi vắn tắt, thí dụ, vân a : 3300 cm^{-1} , m, rộng ; vân b : 3050 cm^{-1} , tb, mảnh ; vân c : 2900 cm^{-1} , m, có một đỉnh phụ ở 2850 cm^{-1} ; vân h : 660 cm^{-1} , m, tù.

II - NGUYÊN NHÂN PHÁT SINH PHỔ HẤP THỤ HỒNG NGOẠI

1. Dao động của phân tử hai nguyên tử

Các nguyên tử trong phân tử luôn ở trạng thái dao động không ngừng. Kết quả tính toán theo mô hình cơ học (hình III.11a) cho thấy : tần số dao động, ν_{dd} , của hai nguyên tử liên kết với nhau phụ thuộc vào lực liên kết giữa chúng và vào khối lượng của chúng theo biểu thức:

$$\nu_{dd} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5)$$

Ở đây k là *hằng số lực hoá trị* (thường gọi là hằng số lực) đặc trưng do bản chất mỗi liên kết giữa hai nguyên tử. Liên kết càng bền vững (năng lượng liên kết càng lớn) thì k càng lớn, chẳng hạn :

$$k_{C\equiv C} > k_{C=C} > k_{C-C}$$

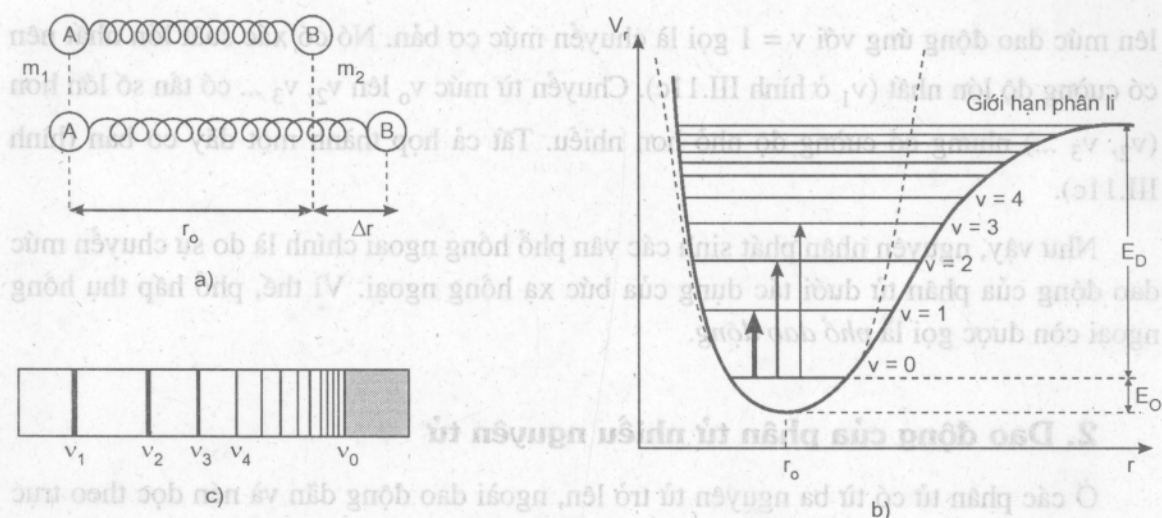
μ là khối lượng rút gọn, bằng tích khối lượng hai nguyên tử liên kết chia cho tổng khối lượng của chúng :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (6)$$

Biểu thức (6) cho thấy : khối lượng rút gọn μ càng lớn khi khối lượng các nguyên tử tham gia liên kết càng lớn.

Như vậy, nói một cách gần đúng, tần số dao động tỉ lệ thuận với độ bền của liên kết và tỉ lệ nghịch với khối lượng rút gọn tức cũng tỉ lệ nghịch với khối lượng của các nguyên tử tham gia liên kết.

Ở mỗi trạng thái dao động, khoảng cách r giữa hai nguyên tử thay đổi xung quanh giá trị cân bằng r_0 từ một giá trị cực đại $r_{\max}$ đến một giá trị cực tiểu $r_{\min}$. Nếu khi hai nguyên tử lại gần nhau ($r < r_0$) hoặc ra xa nhau ($r > r_0$) mà thế năng của hệ đều tăng như nhau thì dao động gọi là *điều hoà*. Đường cong thế năng của *dao động điều hoà* là một parabol có trục đối xứng là đường thẳng đi qua điểm r_0 ứng với cực tiểu của thế năng (đường nét đứt trên hình III.11b).



Hình III.11. a) Mô hình cơ học phân tử hai nguyên tử (2 quả cầu gắn kết bởi 1 lò xo)
b) Đường cong thế năng và những mức năng lượng dao động không điều hoà (đường nét liền) và đường cong thế năng của dao động điều hoà (đường nét đứt).
c) Cấu tạo dãy cơ bản ở phổ dao động của phân tử hai nguyên tử
 E_D : năng lượng phân li liên kết.

Theo cơ học lượng tử, đối với dao động điều hoà, năng lượng toàn phần E_{dd} chỉ có thể nhận một dãy giá trị gián đoạn phù hợp với biểu thức (3).

$$E_{dd} = h\nu_{dd} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (7)$$

ν_{dd} là tần số riêng của dao động (xem biểu thức (5))
 v là số lượng tử dao động, $v = 0, 1, 2, 3, \dots$; h là hằng số Planck.

Biến thiên năng lượng khi chuyển từ một trạng thái dao động lên trạng thái dao động khác ngay trên nó phải tuân theo biểu thức (8).

$$\Delta E_{dd} = E_{v+1} - E_v = h\nu_{dd} \quad (8)$$

Vì $\Delta E = h\nu$, suy ra $\nu = \nu_{dd}$. Như vậy, để chuyển từ trạng thái dao động ứng với v lên trạng thái dao động ứng với $v + 1$ phân tử sẽ hấp thụ bức xạ có tần số ν đúng bằng tần số dao động riêng, ν_{dd} , của nó.

Trong thực tế, dao động của phân tử không phải là dao động điều hoà. Khi hai hạt nhân lại gần nhau, lực tương tác giữa chúng tăng nhanh hơn so với khi chúng rời xa nhau. Do đó, đường biểu diễn thế năng theo khoảng cách r sẽ không đối xứng mà có dạng giống đường cong tính theo phương pháp Hetlơ-London đối với phân tử hidro (đường nét liền trên hình III.11b). Sự chuyển từ mức dao động thấp nhất (ứng với $v = 0$)

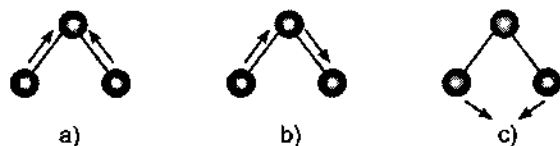
lên mức dao động ứng với $v = 1$ gọi là chuyển mức cơ bản. Nó có xác suất lớn nhất nên có cường độ lớn nhất (v_1 ở hình III.11c). Chuyển từ mức v_0 lên $v_2, v_3 \dots$ có tần số lớn hơn ($v_2, v_3 \dots$) nhưng có cường độ nhỏ hơn nhiều. Tất cả hợp thành một dãy cơ bản (hình III.11c).

Như vậy, nguyên nhân phát sinh các vân phổ hồng ngoại chính là do sự chuyển mức dao động của phân tử dưới tác dụng của bức xạ hồng ngoại. Vì thế, phổ hấp thụ hồng ngoại còn được gọi là *phổ dao động*.

2. Dao động của phân tử nhiều nguyên tử

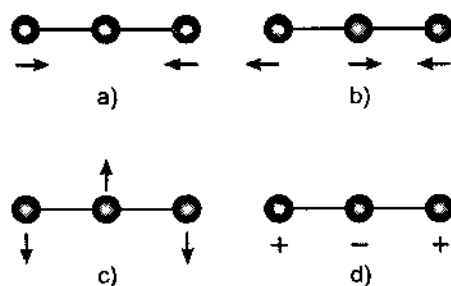
Ở các phân tử có từ ba nguyên tử trở lên, ngoài dao động giãn và nén dọc theo trục liên kết như ở phân tử hai nguyên tử còn có một loại dao động làm thay đổi góc giữa các liên kết. Dao động giãn và nén dọc theo trục liên kết được gọi là *dao động hoá trị* và kí hiệu bằng chữ v . Dao động làm thay đổi góc giữa các liên kết được gọi là *dao động biến dạng* và kí hiệu bằng chữ $\delta, \gamma, \rho \dots$. Việc làm thay đổi góc giữa các liên kết thường dễ hơn làm thay đổi độ dài liên kết (tức giãn và nén liên kết). Vì thế, năng lượng của dao động biến dạng (và do đó tần số của nó) thường nhỏ hơn năng lượng của dao động hoá trị. Các dao động hoá trị và dao động biến dạng được gọi là dao động cơ bản.

Trong trường hợp chung, nếu phân tử có N nguyên tử, nó sẽ có $3N - 6$ dao động cơ bản. Thí dụ, số dao động cơ bản ở phân tử H_2O là $3 \cdot 3 - 6 = 3$. Hình III.12 mô tả ba kiểu dao động đó. Trong trường hợp phân tử thẳng hàng thì số dao động cơ bản sẽ là $3N - 5$, chẳng hạn ở $O=C=O$ sẽ có $3 \cdot 3 - 5 = 4$ dao động cơ bản, trong đó hai dao động biến dạng có năng lượng như nhau, nên có tần số như nhau và được gọi là dao động suy biến. Hình III.13 mô tả các dao động cơ bản ở phân tử CO_2 .



Hình III.12.

- a) Dao động hoá trị đối xứng, v_{OH}^{dx}
 b) Dao động hoá trị không đối xứng, v_{OH}^{kdx}
 c) Dao động biến dạng kiểu hai lưỡi kéo, δ_{HOH}

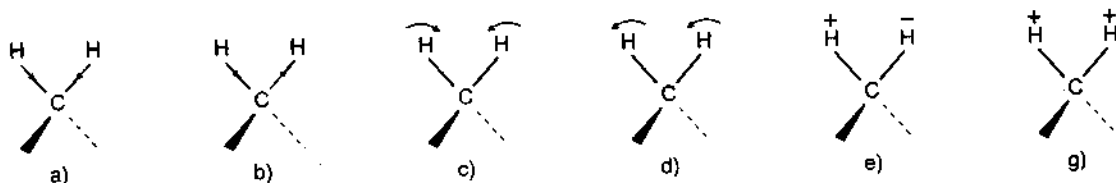


Hình III.13.

- a) Dao động hoá trị đối xứng, $v_{C=O}^{dx}$
 b) Dao động hoá trị không đối xứng, $v_{C=O}^{kdx}$; |
 c, d) Dao động biến dạng δ_{OCO} (suy biến) ; (+) lên trên, (-) xuống dưới mặt phẳng trang sách

Ở phổ hồng ngoại của hơi nước có ba vân hấp thụ. Vân ν_{OH}^{dx} thể hiện ở 3652 cm^{-1} , vân ν_{OH}^{kdx} ở 3756 cm^{-1} và vân δ_{HOH} thể hiện ở 1596 cm^{-1} . Trên phổ hồng ngoại của khí cacbonic, người ta chỉ thấy có hai vân hấp thụ : vân $\nu_{C=O}^{kdx}$ ở 2349 cm^{-1} và vân δ_{OCO} (suy biến) ở 667 cm^{-1} . Còn vân $\nu_{C=O}^{dx}$ thấy trên phổ Raman ở 1345 cm^{-1} .

Đối với các phân tử phức tạp nhiều nguyên tử, số dao động cơ bản tăng lên rất nhanh. Các dao động trong phân tử lại tương tác với nhau làm biến đổi lẫn nhau nên chúng không còn tương ứng với tần số của những dao động cơ bản nữa. Vì thế, thay cho việc phân tích tỉ mỉ tất cả các dao động cơ bản, người ta đưa vào quan niệm “*dao động nhóm*”. Quan niệm này xem dao động của các liên kết riêng rẽ, hoặc của các nhóm chức như độc lập đối với các dao động khác trong toàn phân tử (tức là dao động được coi như định vị). Trên hình III.14 mô tả các kiểu dao động định vị của nhóm metylen ($>CH_2$) mà không xét gì đến tương tác của nó với phần còn lại của phân tử. Ở hình III.14, kiểu dao động a và b là dao động hoá trị, các kiểu khác là dao động biến dạng. Các nhóm nguyên tử khác như $-NH_2$, $>CCl_2$... cũng có các kiểu dao động tương tự như vậy.



Hình III.14. Các kiểu dao động định vị trong nhóm metylen :

- | | |
|---|---|
| a) Dao động hoá trị đối xứng (ν_{CH}^{dx}), | b) Dao động hoá trị không đối xứng (ν_{CH}^{kdx}) |
| c) Dao động kiểu hai lưỡi kéo (δ_{CH_2}) | d) Dao động kiểu con lắc (ρ_{CH_2}) |
| e) Dao động xoắn (τ_{CH_2}) | g) Dao động quay (ω_{CH_2}) |

3. Tần số đặc trưng nhóm

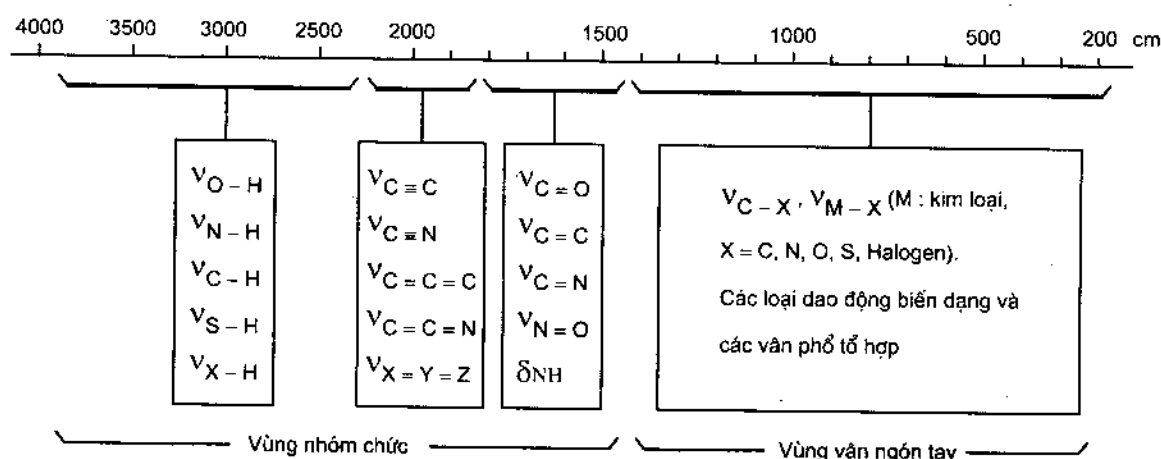
Theo quan niệm dao động nhóm, những nhóm nguyên tử giống nhau trong các phân tử có cấu tạo khác nhau sẽ có những dao động định vị thể hiện ở những khoảng tần số giống nhau. Những tần số ứng với các dao động nhóm rất có ích trong việc nhận ra các nhóm nguyên tử trong phân tử, vì vậy được gọi là *tần số đặc trưng nhóm*. Bảng III.6 dẫn ra tần số đặc trưng nhóm của một số nhóm nguyên tử, ở đó cường độ vân phổ được viết tắt như sau : m (mạnh), tb (trung bình), y (yếu), bd (biến đổi). Ở các bảng tiếp sau sẽ nói chi tiết hơn về hấp thụ của các nhóm nguyên tử ở các loại hợp chất khác nhau.

Để tránh phải dùng những con số lớn chỉ tần số, trong phương pháp phổ IR người ta dùng số sóng (cm^{-1}), nhưng theo thói quen vẫn gọi là “tần số”.

Bảng III.6. Tần số dao động hoá trị của các nhóm nguyên tử thường gặp, cm^{-1}

Nhóm	$\bar{\nu}$	Nhóm	$\bar{\nu}$	Nhóm	$\bar{\nu}$	Nhóm	$\bar{\nu}$
O-H	3650 – 3200, bd	C≡C	~ 2200, y	C=O	1850 – 1650, m	C-C	< 1400, bd (biến đổi)
N-H	3500 – 2900, tb	C≡N	~ 2200, y	C=C	~ 1650, tb – y	C-N	
C-H	3300 – 2700, bd	C=C=C	~ 1950	C=N	~ 1650, bd	C-O	
S-H	~ 2550, tb-y	N=C=O	~ 2250	N=N	~ 1550, bd	C-M	800 – 300
P-H	~ 2400, tb	X=Y=Z	~ 2100	N=O	1450 – 1650, bd	M-Hal	600 – 200
Hal-H	2100 – 4000, bd			C=S	1450 – 1550, bd		

Ở bảng III.6 mới ghi chỉ tần số dao động hoá trị của các nhóm, dao động biến dạng của chúng thể hiện ở vùng tần số thấp hơn so với dao động hoá trị. Hình III.15 cho thấy sự phân bố tương đối các vân hấp thụ ứng với dao động hoá trị và các dao động biến dạng của một số nhóm nguyên tử trong vùng phổ hồng ngoại thường được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc phân tử ($200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).



Hình III.15. Sơ đồ phân bố các vân hấp thụ của các nhóm nguyên tử thường gặp

Vùng phổ từ 1500 đến 4000 cm^{-1} chứa các vân hấp thụ của hầu hết các nhóm chức như OH, NH, C=O, C=C, C=N ... nên được gọi là *vùng nhóm chức*. Vùng phổ dưới 1500 cm^{-1} phức tạp hơn và thường dùng để nhận dạng toàn phân tử hơn là xác định các nhóm chức của nó. Vì thế, vùng này được gọi là *vùng “vân ngón tay”*.

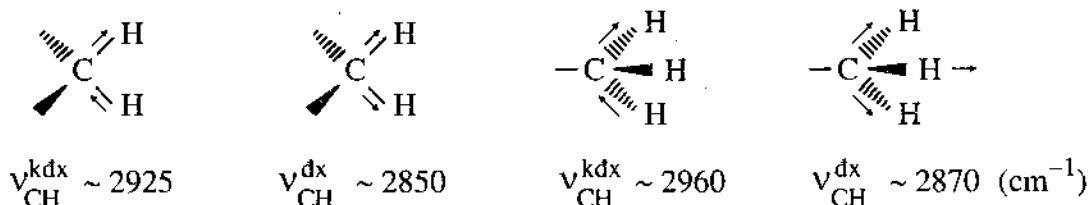
III - TẦN SỐ HẤP THỤ CỦA CÁC LIÊN KẾT ĐƠN VỚI HIĐRO

Ở mục này sẽ trình bày chi tiết tần số hấp thụ của các liên kết đơn với hidro, tức các liên kết X - H trong đó X là C, O, N... Để thuận tiện cho độc giả khi sử dụng, các số liệu được đưa ra dưới dạng bảng kèm theo những ghi chú cần thiết. Các tần số ghi trong các bảng dưới đây đều tính ra cm^{-1} , còn cường độ thì viết tắt như sau : m (mạnh), tb (trung bình), y (yếu) và bd (biến đổi).

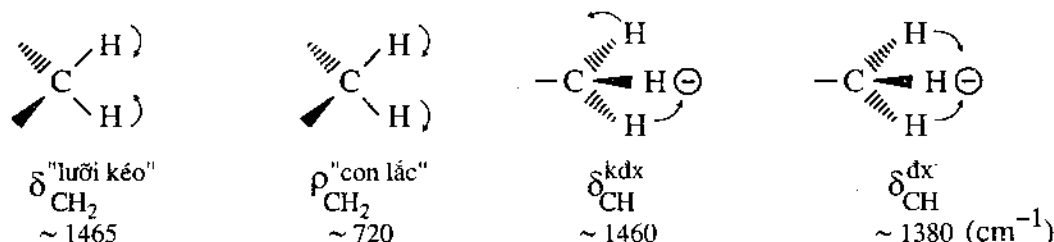
1. Nhóm CH no

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
$\left. \begin{array}{l} -\text{CH}_3 \\ >\text{CH}_2 \end{array} \right\}$	2960 - 2850 (m)	ν_{CH}	Thường hai hoặc ba vân (xem hình III.16, III.17, III.18)
-CH	2890 - 2880 (y)	ν_{CH}	
$\left. \begin{array}{l} \text{CH vòng 3 cạnh} \\ -\text{CH}_2 - \text{Halogen} \end{array} \right\}$	~ 3050 (y)	ν_{CH}	Trùng với vùng CH anken
-CO-CH ₃	3100 - 2900 (y)	ν_{CH}	Thường rất yếu
-CHO'	2900 - 2700 (y)	ν_{CH}	Thường 2 vân, một ở $\sim 2720 \text{ cm}^{-1}$ (h.II.19)
-OCH ₃	2850 - 2810 (tb)	ν_{CH}	Aryl ete ở tần số cao
-O-CH ₂ -O-	2790 - 2700 (tb)	ν_{CH}	Ankyl ete ở tần số thấp
$\left. \begin{array}{l} \text{N-CH}_3 \\ \text{N-CH}_2 \end{array} \right\}$	2820 - 2780 (tb)	ν_{CH}	
$\left. \begin{array}{l} -\text{CH}_3 \\ >\text{CH}_2 \end{array} \right\}$	1470 - 1430 (tb)	δ_{CH}	Dao động biến dạng (h.III.16, III.17, III.18)
-CH ₃	1390 - 1370 (tb)	δ_{CH_3}	Dao động biến dạng đối xứng (h.III.16)
$>\text{C}(\text{CH}_3)_2$	~ 1380 (tb)		
-C(CH ₃) ₃	1395 - 1385 (tb)		
	1365 (m)		
-O-CO-CH ₃	1385 - 1365 (m)		
-CO-CH ₃	1360 - 1355 (m)	δ_{CH_3}	Cường độ mạnh thống trị vùng phổ này
$>\text{CH}_2$	~ 720 (y)	ρ_{CH_2}	Dao động kiểu con lắc (h.III.18)

Dao động hoá trị ở nhóm CH₂ và CH₃ có thể là đối xứng hoặc không đối xứng :



Dao động biến dạng của các nhóm CH_2 , CH_3 có nhiều kiểu : biến dạng phẳng, biến dạng không phẳng, biến dạng kiểu con lắc, kiểu quạt, kiểu xoắn... đáng chú ý hơn cả là các tần số sau :



Nhóm C - H không tham gia liên kết hidro, vì thế vị trí vân hấp thụ của nó rất ít chịu ảnh hưởng của trạng thái mẫu đo và bản chất hoá học của môi trường đo. Mặc dù những nét chi tiết trong sự hấp thụ của nhóm CH đã được liệt kê trong bảng, nhưng giá trị dự đoán của chúng thường nhỏ. Trường hợp không thấy có vân hấp thụ ν_{CH} no thì chắc chắn là trong hợp chất nghiên cứu không có những nhóm $\geq CH$, $>CH_2$, $-CH_3$.

Liên kết C - C hấp thụ ở vùng vân ngón tay, thường yếu và tần số thay đổi do ảnh hưởng của tương tác dao động nên không có giá trị thực tế.

2. Nhóm C - H không no và C - H thơm

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
$-C\equiv C-H$	$\sim 3300 \text{ (m)}$	$\nu_{\equiv CH}$	(h.III.17)
$>C=CH_2$	$3095 - 3075 \text{ (tb)}$	$\nu_{=CH_2}$	Đôi khi bị che phủ bởi vân ν_{CH} no (h.III.16)
$>C=CH-$	$3040 - 3010 \text{ (tb)}$	$\nu_{=CH}$	(h.III.16)
Aryl-H	$3040 - 3010 \text{ (y)}$	$\nu_{CH \text{ thơm}}$	Thường hay bị che phủ (h.III.17, 20, 21)
<i>trans</i> -RCH=CHR	$970 - 960 \text{ (m)}$	γ_{CH}	Dao động biến dạng không phẳng. Khi liên hợp với C = O ở 990 cm^{-1}
<i>cis</i> -RHC=CHR	$730 - 675 \text{ (tb)}$	γ_{CH}	(h.III.16)
R-HC=CH ₂	$995 - 985 \text{ (m)}$ và $940 - 900 \text{ (m)}$	γ_{CH}	(h.III.16)
R ₂ C=CHR	$840 - 790 \text{ (tb)}$	γ_{CH}	
Aryl-H	$900 - 700 \text{ (bđ)}$	γ_{CH}	Dao động biến dạng không phẳng (h.III.17)

Nhóm CH không no và CH thơm có thể được phân biệt với CH no bởi vì chúng thường hấp thụ ở tần số trên 3000 cm^{-1} , còn CH no – dưới 3000 cm^{-1} . Tuy nhiên, do cường độ nhỏ hơn nên hay bị che phủ bởi vân CH no, hoặc các vân NH, OH có cường độ lớn hơn rất nhiều.

3. Nhóm OH ancol và phenol

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
–OH tự do	3650 – 3590 (bđ)	ν_{OH}	Thường nhọn
–OH liên kết hidro	3600 – 3200 (m)	ν_{OH}	Thường tù. Liên kết hidro càng mạnh, tần số càng giảm (h.III.18)
–OH liên kết hidro nội phân tử	3200 – 2500 (bđ)	ν_{OH}	ν_{OH} của axit cũng ở vùng này (h.III.21)
H ₂ O trong dung dịch	3710	ν_{OH}	
	3600 – 3100 (y)	ν_{OH}	
H ₂ O kết tinh (mẫu rắn)	1640 – 1615 (y)	δ_{OH}	
H ₂ O ẩm	3500 – 3450	ν_{OH}	Vết nước trong KBr gây một vân rộng ở 3450 cm^{-1}
–O–H	1410 – 1260 (m)	δ_{OH}	Tăng khi có liên kết hidro (h.III.18)
–C–OH	1150 – 1040 (m)	$\nu_{\text{C–O}}$	

Dao động hoá trị của nhóm NH đôi khi cũng ở lẫn trong vùng của nhóm OH liên kết hidro. Nhưng do khuynh hướng tạo liên kết hidro yếu nên vân hấp thụ của NH thường nhọn. Hơn nữa vân NH thường yếu hơn và ngay cả trong dung dịch loãng cũng không thể hiện ở tần số cao gần 3600 cm^{-1} như OH. Ở vùng $3600 – 3200\text{ cm}^{-1}$ có thể thấy vân hóa âm yếu của vân $\nu_{\text{C=O}}$ mạnh.

Vân OH liên kết hidro của ancol, phenol và axit có thể bao trùm cả vùng hấp thụ của vân ν_{CH} vượt qua các vân này tới tận 2500 cm^{-1} .

4. Nhóm NH của amin, imin, ion amoni và amit

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
–NH ₂ (amin bậc một)	~ 3490 (tb) ~ 3400	$\nu_{\text{NH}}^{\text{kdx}}$ $\nu_{\text{NH}}^{\text{dx}}$	Ở amin bậc một thường có hai vân hấp thụ (h.III.20)
> NH	3450 – 3300	ν_{NH}	Ở amin thơm cao hơn ở amin béo
–NH ₂ , NH (liên kết hidro) ;	3300 – 3000	ν_{NH}	Khi có liên kết hidro liên phân tử, vân hấp thụ mạnh và phức tạp.
=NH	3500 – 3300 (tb)	ν_{NH}	Ở pirol và indol vân hấp thụ thường nhọn.

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
$-\text{NH}_3^+$ (aminoaxit)	3130 – 3030 (tb)	ν_{NH^+}	Đo ở thể rắn
$-\text{NH}_3^+$ (muối của amin)	~ 3000 (tb)		Có thể có vài vân rộng ở 2500 - 2000
$>\text{NH}_2^+$ $>\text{NH}^+$ và $\equiv\text{NH}^+$	2700 – 2250 (tb)	ν_{NH^+}	Đo ở thể rắn. Thường rộng do có vân họa âm.
$-\text{CONH}_2$	~ 3500 (tb) và ~ 3400 (tb)	ν_{NH}	Nếu đo ở thể rắn, hoặc có liên kết hidro thì giảm đi ~ 150 cm^{-1} , thường có vài vân ở 3200 – 3050 cm^{-1}
$-\text{CO}-\text{NH}-$	3460 – 3400 (tb) 3100 – 3070 (y)		Thường có hai vân riêng, ở lactam chỉ có một vân. Ở thể rắn sẽ giảm xuống. Thấy ở thể rắn
$-\text{NH}_2$	1650 – 1560 (tb)	δ_{NH}	Biến dạng kiểu hai lưỡi kéo (h.III.20)
$>\text{NH}$	1580 – 1490 (tb)	δ_{NH}	Thường rất yếu
$-\text{NH}_3^+$	1600(m) ; 1500(m)	δ_{NH^+}	
$>\text{NH}_2^+$	1600	δ_{NH^+}	

Khi có liên kết hidro, tần số ν_{NH} amit giảm ít hơn so với ở nhóm OH. Cường độ của vân ν_{NH} amit cũng thấp hơn so với ν_{OH} . Các vân dao động biến dạng NH amit thường yếu nên ít có giá trị sử dụng. Amit bậc một và cả amit bậc hai khi đo ở dạng rắn thường cho từ 2 đến 4 vân ở vùng từ 3300 – 3100 cm^{-1} . Ngoài những vân do dao động hoá trị đối xứng và không đối xứng, các vân còn lại có thể được sinh ra do cộng hưởng Fermi hay tổ hợp dao động.

5. Các nhóm X – H khác

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
$-\text{SH}$	2600 – 2550 (y)	ν_{SH}	Yếu hơn ν_{OH} và ít bị ảnh hưởng của liên kết hidro.
$-\text{PH}$	2440 – 2350 (tb)	ν_{PH}	Nhọn.
$\text{O}=\text{P}-\text{OH}$	2700 – 2560 (tb)	ν_{OH}	Liên kết hidro.
$\text{R}-\text{D}$	Bằng tần số của RH tương ứng chia cho 1,37		Rất có ích khi quy kết các vân RH

IV - TẦN SỐ HẤP THỤ CỦA CÁC NHÓM LIÊN KẾT BA VÀ LIÊN KẾT ĐÔI LIÊN

Các nhóm liên kết ba và liên kết đôi liên hấp thụ ở vùng $2400 - 1900 \text{ cm}^{-1}$.

1. Các nhóm liên kết ba

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
$-\text{C}\equiv\text{CH}$	2140 – 2100 (y) ~ 3300 (tb)	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ $\nu_{\text{C}\equiv\text{H}}$	(h.III.17) (h.III.17)
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2260 – 2150 (bđ)	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	Rất yếu, nhất là khi gần đối xứng
$-\text{C}\equiv\text{N}$	2260 – 2200 (bđ)	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	
$\text{R}-\text{N}^+\equiv\text{N}$	~ 2260	$\nu_{\text{N}_2^+}$	Muối diazoni
$\text{R}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$	2175 – 2140 (m)	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	Aryl thioxianat ở tần số cao, còn ankyl thioxianat ở đầu thấp của tần số

Nhóm $-\text{C}\equiv\text{C}$ và $-\text{C}\equiv\text{N}$ khi liên hợp với nối đôi $\text{C}=\text{C}$ hoặc nối ba $\text{C}\equiv\text{C}$ thì tần số giảm đi nhưng cường độ tăng lên, còn khi liên hợp với nhóm $>\text{C}=\text{O}$ thì tần số ít bị ảnh hưởng. Các nhóm $>\text{C}=\text{C}<$ và $-\text{C}\equiv\text{C}-$ đối xứng hoặc gần đối xứng thường không hoạt động trong phổ hồng ngoại, tần số của chúng được xác định từ phổ khuếch tán tổ hợp.

2. Các nối đôi liên

Nhóm	Tần số	Ghi chú
$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ Cacbon dioxit	2349 (m)	Có thể xuất hiện ở nhiều phổ do chất lượng đo
$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (isoxianat)	2275 – 2250 (m)	Cường độ rất mạnh ; vị trí không bị ảnh hưởng bởi liên hợp.
$-\text{N}_3$ (azit)	2160 – 2120 (m)	
$-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ (Cacbodiimit)	2155 – 2130 (m)	Cường độ rất mạnh
$>\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (Xeten)	~ 2150 (m)	
$-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ (Isothioxianat)	2140 – 1990 (m)	Vân rộng và rất mạnh
$\text{R}_2\text{C}=\text{N}^+=\text{N}^-$ (Điazoankan)	~ 2100 (m)	
$>\text{C}=\text{C}=\text{N}-$ (Xetenimin)	~ 2000 (m)	
$\text{C}=\text{C}=\text{C}$ (Anlen)	~ 1950 (tb)	Nhóm anlen đầu mạch hoặc liên hợp với nhóm hút electron thường có 2 vân.

Các số liệu nêu trong bảng trên được rút ra từ một số tương đối ít hợp chất đại diện cho các loại kể trên.

Các nhóm $X=Y=Z$ thường hấp thụ mạnh và cũng là hệ có tương tác mạnh giữa các liên kết tương tự nhau ở gần nhau làm cho tần số dao động đối xứng và dao động không đối xứng phân cách nhau xa hơn.

V - TẦN SỐ HẤP THỤ CỦA NHÓM CACBONYL

Vân hấp thụ của nhóm cacbonyl luôn có cường độ mạnh và là một vân đặc trưng rất có ích trong nghiên cứu cấu trúc. Ở bảng dưới đây sẽ liệt kê các loại hợp chất cacbonyl theo thứ tự giảm dần $\nu_{C=O}$ của chúng. Chú ý rằng vân hấp thụ của nhóm cacbonyl ($\nu_{C=O}$) luôn là vân mạnh.

1. Anhidrit axit, clorua axit và este

Nhóm	Tần số	Ghi chú
Anhidrit axit		
-CO-O-CO- No	1850 – 1800 (m)	Hai vân thường cách nhau $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$.
	1790 – 1740 (m)	Vân thứ nhất mạnh hơn ở anhidrit không vòng, vân thứ hai mạnh hơn ở anhidrit vòng
Thơm và α, β -không no	1830 – 1780 (m)	
	1770 – 1710 (m)	
Vòng 5 cạnh no	1870 – 1820 (m)	
	1800 – 1750 (m)	
Tất cả các loại	1300 – 1050 (m)	Một hoặc 2 vân do dao động hoá trị của nhóm C-O-
Clorua axit -COCl		
No	1815 – 1790 (m)	
Thơm và α, β -không no	1790 – 1750 (m)	Florua axit cao hơn, còn bromua và iotua axit thấp hơn.
Peoxiaxyl -CO-O-O-CO-		
No	1820 – 1810 (m)	
	1800 – 1780 (m)	
Thơm và α, β -không no	1805 – 1780 (m)	
	1785 – 1755 (m)	

Nhóm	Tần số	Ghi chú
Este và lacton -CO-O-		
No	1750 – 1735 (m)	
Thơm và α , β -không no	1730 – 1715 (m)	
Aryl và vinyl este (R-CO-O-C=C)	1800 – 1750 (m)	$\nu_{C=C}$ cũng tăng
>CCl-CO-O-	1770 – 1745 (m)	
-CO-CO-O-	1755 – 1740 (m)	
Lacton ≥ 6 cạnh	tương tự este tương ứng	
Lacton 5 cạnh	1780 – 1760 (m)	
Lacton 4 cạnh	~ 1820 (m)	
Lacton β , γ -không no 5 cạnh	~ 1800 (m)	
β -Xeto este ở dạng enol liên kết hidro	~ 1650 (m)	Vân $\nu_{C=C}$ thường ở ~ 1630 (m)
Tất cả các loại	$\sim 1300 - 1050$	Thường mạnh, đó là vân ν_{C-O}

2. Andehit và xeton

Hợp chất	Tần số	Ghi chú
Andehit		
-CHO		ν_{CH} andehit 2700 – 2900. Các tần số ghi trong phần này đo trong dung dịch nên sẽ trừ đi 10 – 20 cm^{-1} nếu đo ở thể lỏng hoặc rắn, sẽ cộng thêm 20 cm nếu đo ở thể hơi.
No	1740 – 1720 (m)	Khi có liên kết hidro nội phân tử sẽ giảm xuống
Thơm	1715 – 1695 (m)	1655 – 1625 cm^{-1}
α , β - không no	1705 – 1680 (m)	(h.III.19)
α , β - ; γ , δ - không no	1680 – 1660 (m)	
β - Xeto andehit ở dạng enol	1670 – 1645 (m)	Liên kết hidro nội phân tử dạng vòng
Xeton		
>C=O		Trừ đi 10 – 20 cm^{-1} nếu đo ở thể lỏng hoặc rắn. Cộng thêm 20 cm^{-1} nếu đo ở thể hơi.
No	1725 – 1705 (m)	
Thơm	1700 – 1680 (m)	
α , β -không no	1685 – 1665 (m)	

Hợp chất	Tần số	Ghi chú
$\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ - không no và diaryl	1670 – 1660 (m)	
Xiclopropyl	1705 – 1685 (m)	
Xeton vòng ≥ 6 cạnh		Tương tự như xeton mạch hở tương ứng
Xeton vòng 5 cạnh	1750 – 1740 (m)	
Xeton vòng 4 cạnh	~ 1780 (m)	
α -Halogen xeton	1745 – 1725 (m)	
α, α' -Dihalogen xeton	1765 – 1745 (m)	
1,2-Dixeton s-trans	1730 – 1710 (m)	$\nu_{C=O}$ không đối xứng
1,2-Dixeton vòng 6 cạnh	1760 và 1730 (m)	
1,2-Dixeton vòng 5 cạnh	1775 và 1760 (m)	
<i>o</i> -Amino hoặc <i>o</i> -Hidroxi aryl xeton	1655 – 1635 (m)	Thấp do liên kết hidro nội phân tử
Quinon	1690 – 1640 (m)	$\nu_{C=C}$ thường ở $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$
Tropon	1650 (m)	Có thể xuống đến 1600 cm^{-1} do liên kết hidro như trong tropolon

3. Axit cacboxylic và amit

Nhóm	Tần số	Ghi chú
Axit cacboxylic -COOH	3300 – 2500 (m)	Vân ν_{OH} liên kết hidro là một vân rộng thể hiện ở 3300 – 2500 cm^{-1} , thường có cực đại ở vùng $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ và xen lẫn vào vùng ν_{C-H} (h.III.21)
No	1725 – 1700 (m)	$\nu_{C=O}$ tự do ở $\sim 1780\text{ cm}^{-1}$ nhưng ít khi quan sát thấy. Đôi khi xuất hiện 2 vân : vân monome (tự do) và dime (liên kết -H).
α, β -không no	1715 – 1690 (m)	Trong dung dịch loãng, dung môi trơ
Thơm	1700 – 1680 (m)	
α -Halogen	1740 – 1720 (m)	
Ion cacboxylat -CO ₂	1610 – 1550 (m)	Dao động hoá trị không đối xứng
	1420 – 1300 (m)	Dao động hoá trị đối xứng α -Aminoaxit

Nhóm	Tần số	Ghi chú
hấp thụ ở tần số cao hơn		
Amit		
-CO-N<		ν_{NH} và δ_{NH} (xem mục III.4)
<i>Bậc một</i> -CO-NH ₂		
Trong dung dịch	~1690 (m)	Vân amit I (ν_{CO})
ở thể rắn	~ 1650 (m)	
Trong dung dịch	~ 1600	Vân amit II (δ_{NH})
ở thể rắn	~ 1640 (m)	Vân amit I thường mạnh hơn vân amit II (ở thể rắn vân I và II có thể che phủ nhau)
<i>Bậc hai</i> -CONH-		
Trong dung dịch	1700 – 1670 (m)	Vân amit I
ở thể rắn	1680 – 1630 (m)	
Trong dung dịch	1550 – 1510	Vân amit II chỉ có ở amit mạch hở
ở thể rắn	1570 – 1515	
<i>Bậc ba</i> -CON<	1670 – 1630 (m)	Vì không có liên kết hydro nên giống nhau ở dung dịch và thể rắn
<i>Không no</i>		
R-CO-N-C=C và C=C-CO-N		Nối đôi C=C làm tăng ν_{CO} lên 15 cm ⁻¹ so với khi không có nối đôi
<i>Lactam</i>		
Vòng ≥ 6 cạnh	~ 1670 (m)	
Vòng 5 cạnh	~ 1700 (m)	
Vòng 4 cạnh	~ 1745 (m)	

4. Một số dẫn xuất khác của axit

Nhóm	Tần số	Ghi chú
Hidrazit		
-CO-NH-NH ₂	1675 – 1695 (m)	Đo ở thể rắn (số liệu do chúng tôi thu được bằng thực nghiệm)
-CO-NH-N=C	1685 – 1710 (m)	
Imit -CO-N-CO-		
Vòng 6 cạnh	1710 và ~1700 (m)	Nếu có nhóm α , β -không no thì tăng

Nhóm	Tần số	Ghi chú
Vòng 5 cạnh	1770 và ~1700 (m)	thêm 15 cm ⁻¹
Ure N-CO-N		
RNH-CO-NHR	~ 1660 (m)	
Vòng 6 cạnh	~ 1640 (m)	
Vòng 5 cạnh	~ 1720 (m)	
Uretan		
R-O-CO-N	1740 – 1690 (m)	Khi không có hoặc có một nhóm thế ở N thì xuất hiện vân amit II
Thioaxit và thioeste		
RCOSH	~ 1720 (m)	α , β -không no và aryl thì giảm đi 25 cm ⁻¹
RCOS-ankyl	~ 1690 (m)	
RCOS-aryl	~ 1710 (m)	

Cường độ hấp thụ. Nhóm cacboxyl ở axit hấp thụ mạnh hơn so với este, ở este mạnh hơn so với xeton và andehit. Amit hấp thụ gần với xeton nhưng cường độ thay đổi nhiều hơn.

Vị trí vân ν_{CO} . Ảnh hưởng của cấu tạo đến vị trí vân ν_{CO} có thể tóm tắt như sau :

- Nhóm X trong hệ RCO-X càng âm điện thì tần số càng tăng.
- Nhóm α, β -không no hạ thấp tần số từ 15 – 40 cm⁻¹, trừ trường hợp amit lại tăng tần số thêm 15 cm⁻¹.
- Sự liên hợp xa hơn vị trí α , β chỉ gây hiệu ứng yếu.
- Những vòng có sức căng làm tăng đáng kể tần số đủ để phân biệt giữa các vòng 4 cạnh, 5 cạnh và ≥ 6 cạnh thuộc loại xeton, lacton, lactam (vòng ≥ 6 cạnh hấp thụ ở tần số giống như hợp chất mạch hở tương tự).
- Liên kết hiđro ở nhóm cacbonyl làm giảm tần số 40 – 60 cm⁻¹. Tần số ν_{CO} khi đo ở thể rắn thường thấp hơn ở trong dung dịch loãng.
- Thường có cộng tính khi một vài yếu tố cùng ảnh hưởng đến ν_{CO} .

VI - TẦN SỐ HẤP THỤ CỦA CÁC LIÊN KẾT ĐÔI C=C, C=N, N=N VÀ N=O

1. Anken

Nhóm	Tần số	Ghi chú
$>C=C<$		(ν_{CH} và δ_{CH} xem mục III.2)
Không liên hợp	1680 – 1620 (bd)	Thường tb hoặc yếu và rất yếu khi anken gần đối xứng (h.III.16, III.21)
Liên hợp với nhân thơm	~ 1625 (tb)	Mạnh hơn so với không liên hợp
Đien và trien	1650 (m) và 1600 (m)	Vân 1600 thường mạnh hơn và có thể xen lẫn với vân 1650 cm^{-1}
Liên hợp với nhóm cacbonyl	1640 – 1590 (m)	Thường yếu hơn so với vân ν_{CO}
Enol dạng este, ete và enamin	1690 – 1650	Khi liên hợp với CO tần số giảm

Các nhóm thế đẩy electron làm tăng tần số hấp thụ còn các nhóm hút electron làm giảm tần số hấp thụ. Khi anken hoàn toàn đối xứng thì $\nu_{C=C}$ không hoạt động trên phổ hồng ngoại mà hoạt động trên phổ Raman.

trans-Anken hấp thụ kém hơn *cis*-anken, nhưng dấu hiệu để phân biệt chúng là ở tần số γ_{CH} (mục III.2).

Ảnh hưởng của kích thước vòng đến $\nu_{C=C}$ cũng giống như đến $\nu_{C=O}$. Khi kích cỡ vòng giảm, tần số hấp thụ của nối đôi hướng ra ngoài vòng (exo, ngoại vòng) tăng, còn tần số của nối đôi ở trong vòng (nội vòng) thì giảm. Khi sức căng vòng tăng thì ν_{CH} tăng chút ít.

2. Hợp chất thơm

Nhóm	Tần số	Ghi chú
Nhân thơm (dao động khung)	~ 1600 (tb) ~ 1580 (tb) ~ 1500 (tb)	ν_{CH} thơm xem mục III.2 Cường độ tăng khi liên hợp Có cường độ lớn hơn hai vân kia
<i>Dao động biến dạng không phẳng của các nguyên tử H ở benzen thế (γ_{CH} thơm)</i>		
5H kề liền	770 – 730 (m) và 720 – 680 (m)	Một nhóm thế (hình III.20)
4H kề liền	770 – 735 (m)	Hai nhóm thế ở vị trí <i>ortho</i>
3H kề liền	810 – 750 (m)	3 nhóm thế ở vị trí 1, 2, 3
2H kề liền	860 – 800 (m)	2 nhóm thế ở vị trí <i>para</i>
H cô lập	860 – 800 (y)	2 nhóm thế ở vị trí <i>meta</i> ... (thường không đủ mạnh để xét đoán)

Hấp thụ của các hợp chất thơm thể hiện ở năm vùng : vùng 1600 – 1450 cm^{-1} có thể có hai hoặc ba vân do dao động hoá trị của các liên kết cacbon-cacbon trong nhân gây nên (dao động khung). Những vân này là đặc trưng cho các nhân thơm loại 6 cạnh như nhân benzen, nhân piridin. Vùng tiếp theo từ 1225 – 950 cm^{-1} hầu như không có giá trị xét đoán. Vùng dưới 900 cm^{-1} có các vân dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của các liên kết CH thơm (γ_{CH}). Vùng này có thể giúp xét đoán về số lượng và vị trí các nhóm thế. Tuy nhiên, vì những vân γ_{CH} thơm không phải là những vân duy nhất, thậm chí cũng không phải là những vân mạnh nhất trong vùng này, cho nên việc xét đoán theo bảng II.15 cần phải hết sức thận trọng. Vùng thể hiện thứ tư của các hợp chất thơm là vùng 2000 – 1600 cm^{-1} . Ở vùng này thường xuất hiện vân hóa âm và vân tổ hợp của hợp chất thơm. Đó là các vân rất yếu nên cũng ít được sử dụng. Vùng 2950 – 3100 cm^{-1} có các vân ν_{CH} thơm đã đề cập ở mục III.2.

3. Các nhóm $>\text{C}=\text{N}$, $-\text{N}=\text{N}-$ và $-\text{N}=\text{O}$

Nhóm	Tần số	Ghi chú
$>\text{C}=\text{N}-$	1690 – 1640 (bđ)	Khó quy kết vì cường độ thay đổi rất nhiều và trùng với vùng $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$. Oxim thường hấp thụ rất yếu
α, β -không no	1660 – 1630 (bđ)	
Ở hệ vòng liên hợp	1660 – 1480 (bđ)	
$-\text{N}=\text{N}-$	~ 1575 (bđ)	Rất yếu hoặc không hoạt động
$\begin{array}{c} + \\ -\text{N}=\text{N}- \\ \\ \text{O}- \end{array}$	~ 1570	
$\text{C}-\text{NO}_2$ (nitro)	~ 1560 (m) và ~ 1350	$\nu_{\text{N}=\text{O}}$ k.d.x. Khi liên hợp giảm $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{N}=\text{O}}$ đối xứng. Khi liên hợp giảm $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$
$-\text{O}-\text{NO}_2$ (nitrat)	1650 – 1600 (m) và 1270 – 1250 (m)	
$\text{N}-\text{NO}_2$ (nitramin)	1630 – 1550 (m) 1300 – 1250 (m)	
$\text{C}-\text{N}=\text{O}$	1600 – 1500 (m)	
$-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	1500 – 1430 (m)	
$-\text{N}^+ - \text{O}^-$ thơm	1300 – 1200 (m)	Vân rất mạnh
$-\text{N}^+ - \text{O}^-$ béo	970 – 950 (m)	
NO_3^-	1410 – 1340 860 – 800	

VII - HẤP THU TRONG VÙNG VÂN NGÓN TAY

1. Hợp chất chứa lưu huỳnh (có đưa thêm cả vùng nhóm chức)

Nhóm	Tần số	Ghi chú
-S-H	2600 – 2550 (y)	ν_{SH} yếu hơn ν_{OH} và ít bị ảnh hưởng của liên kết hydro
>C=S	1200 – 1050 (m)	
-CS-NH-	~ 3400	ν_{NH} , khi ở thể rắn ~ 3150 cm^{-1}
(thioamit)	1550 – 1460 (m)	δ_{NH} (vân amit II)
	1300 – 1100 (m)	$\nu_{C=S}$ (vân amit I)
>S=O	1060 – 1040 (m)	
>SO ₂	1370 – 1310 (m)	
	1180 – 1120 (m)	
-SO ₂ -O	1420 – 1330 (m)	
	1200 – 1145 (m)	

2. Hợp chất chứa photpho

Nhóm	Tần số	Ghi chú
P-H	2440 – 2350 (m)	Nhọn
P-Ph	1440 (m)	Nhọn
P-O-ankyl	1050 – 1030 (m)	
P-O-aryl	1240 – 1190 (m)	
P=O	1300 – 1250 (m)	
P-O-P	970 – 910	Rộng
O=P-OH	2700 – 2560	ν_{OH} liên kết hidro
	1240 – 1180 (m)	$\nu_{P=O}$

3. Ete và dẫn xuất halogen

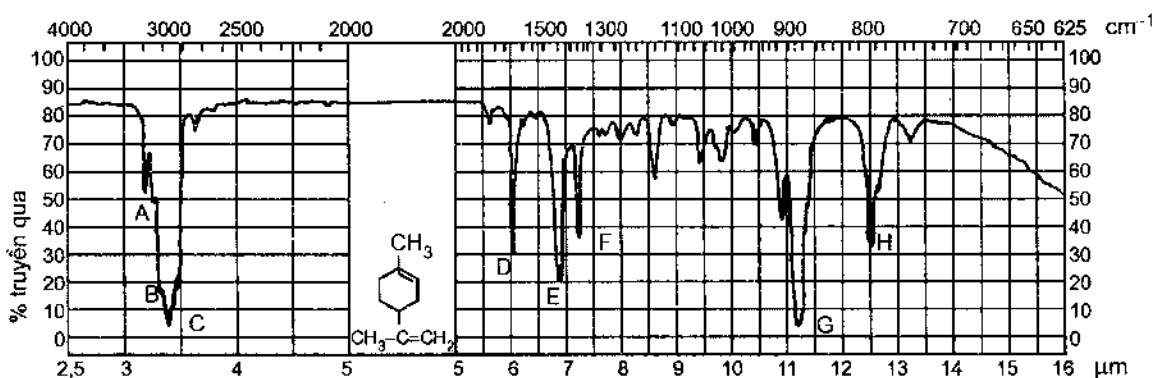
Nhóm	Tần số ν_{C-O}	Nhóm	Tần số $\nu_{C-Halogen}$
-C-O-C-	1150 – 1070 (m)	C-F	1400 – 1000 (m)
=C-O-C-	1275 – 1200 (m)	C-Cl	800 – 600 (m)
	1075 – 1020 (m)		
$\begin{array}{c} >C-C< \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$	~1250, ~ 900 và ~800	C-Br	750 – 500 (m)
		C-I	~ 500 (m)

VIII - PHÂN TÍCH PHỔ HỒNG NGOẠI

Việc phân tích phổ hồng ngoại là nhằm chỉ rõ nguồn gốc các vân hấp thụ cơ bản trên phổ, từ đó cho biết các nhóm nguyên tử trong phân tử (đặc biệt là các nhóm chức) và rút ra những kết luận về cấu trúc của phân tử.

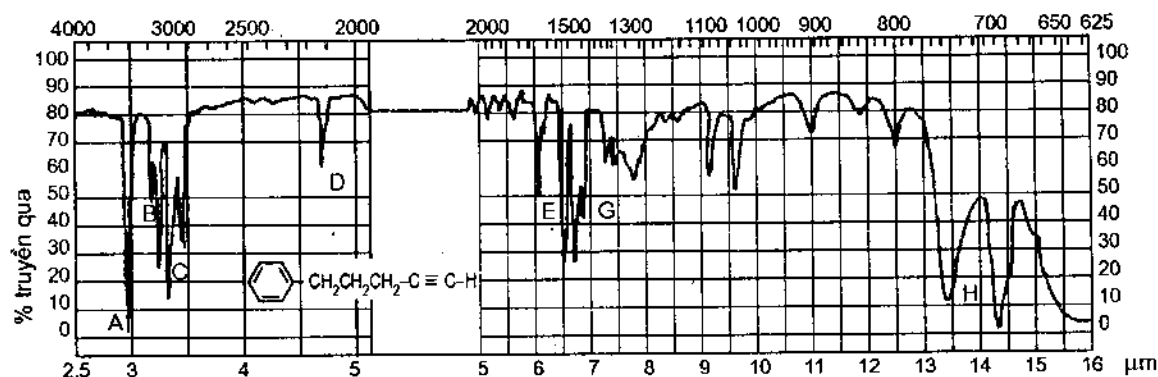
Đối với mỗi vân phổ cần xác định ba đặc trưng là : tần số, cường độ và hình dạng (xem mục I.2) rồi căn cứ vào bảng III.6, hình III.15 và các bảng ở các mục III ÷ VII để quy kết nguồn gốc của chúng. Sau đây là một số thí dụ đơn giản.

1. Hãy chỉ rõ nguồn gốc (quy kết) các vân hấp thụ ghi bởi các chữ cái trên các phổ sau.



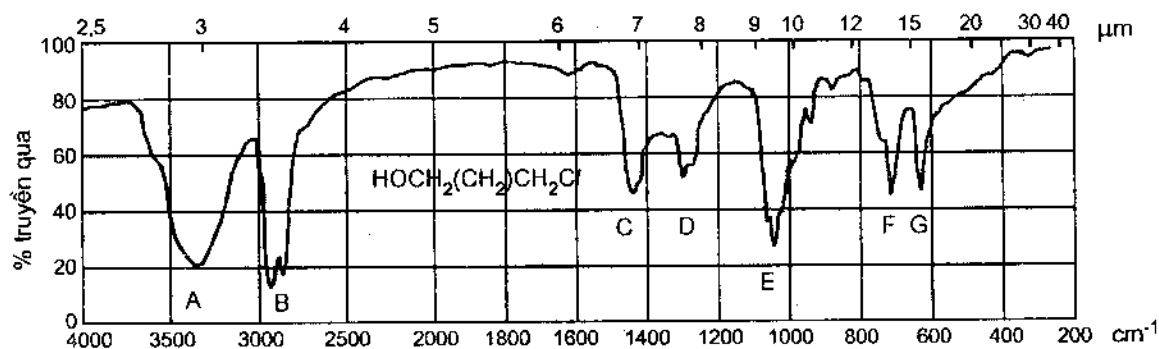
Hình III.16. Phổ IR của limonen đo ở thể lỏng nguyên chất

A	3100 cm^{-1} , y	ν_{CH} của nhóm CH_2 anken đầu mạch
B	3020 cm^{-1} , y	ν_{CH} anken giữa mạch (mục III.2)
C	$\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$, m	ν_{CH} no (mục III.1)
D	1645 cm^{-1} , tb	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ không phân biệt giữa hai nối đôi (mục VI.1)
E	1460 cm^{-1} , m	δ_{CH} (CH_2 , CH_3) (mục III.1)
F	1380 cm^{-1} , tb	δ_{CH_3} (dao động biến dạng đối xứng của CH_3)
G	$\sim 890 \text{ cm}^{-1}$, m	$\gamma_{=\text{CH}_2}$ (anken đầu mạch) (mục III.2)
H	$\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, tb	$\gamma_{=\text{CH}}$ (anken giữa mạch) (mục III.2)



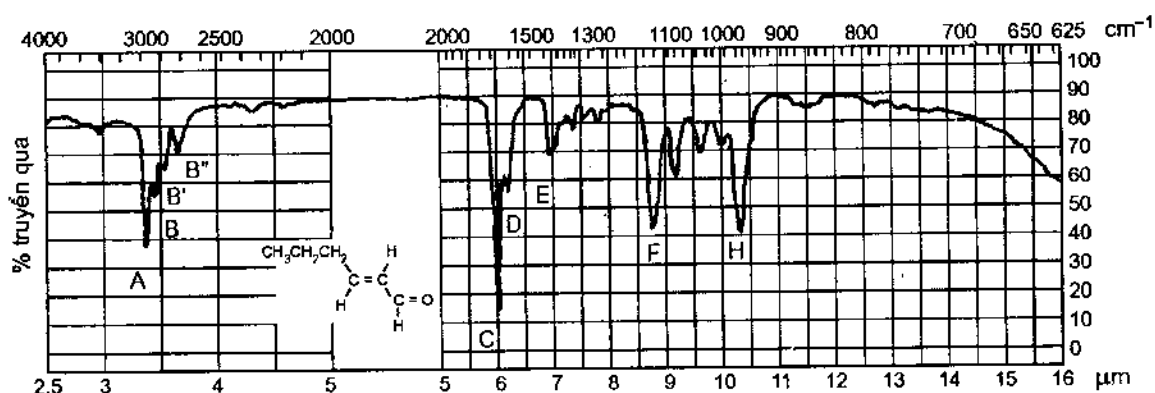
Hình III.17. Phổ IR của $C_6H_5CH_2CH_2CH_2C\equiv CH$ (do ở dạng nguyên chất)

A	3330 cm^{-1} , m	ν_{CH} (ankin) (mục III.2)
B	$\sim 3050\text{ cm}^{-1}$, tb	ν_{CH} thơm (mục III.2)
C	$\sim 2960\text{ cm}^{-1}$ và 2860 cm^{-1} , m	ν_{CH} no (kđx và đx) (mục III.1)
D	$\sim 2130\text{ cm}^{-1}$, tb	$\nu_{C\equiv C}$ đầu mạch (mục IV.1)
E	~ 1610 và 1500 cm^{-1} , m	$\nu_{C=C}$ thơm (mục VI.1)
G	$\sim 1450\text{ cm}^{-1}$, m	δ_{CH_2} (mục III.1)
H	~ 750 (m) và 700 , m	γ_{CH} thơm (benzen thế một lần, mục VI.2)



Hình III.18. Phổ IR của 6-clohexanol (màng lỏng)

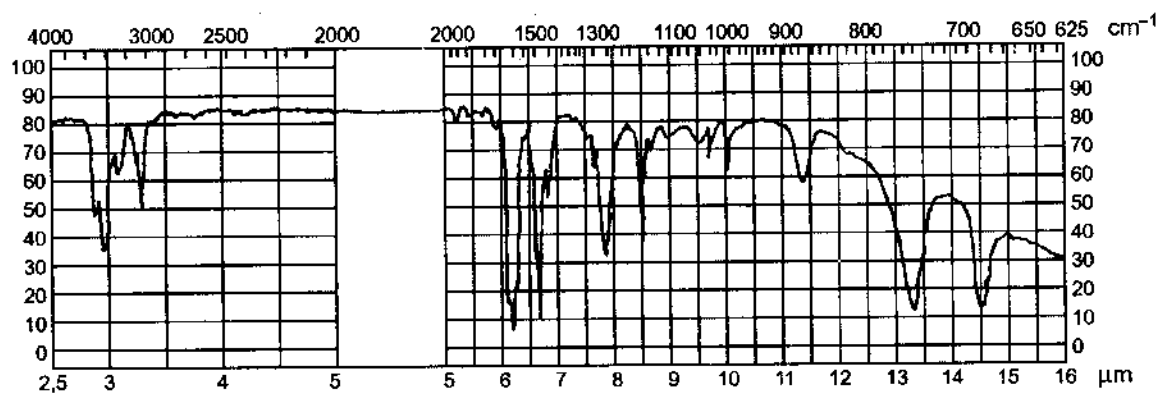
A	3330 cm^{-1} , m, tù	ν_{OH} liên kết hidro (mục III.3)
B	$2950, 2850\text{ cm}^{-1}$, m	ν_{CH} no, nhóm CH_2 (mục III.1)
C	1450 cm^{-1} , tb	δ_{CH} (dao động kiểu 2 lưới kéo, mục III.1)
D	1300 cm^{-1} , tb	δ_{OH} (dao động biến dạng, mục III.3)
E	1050 cm^{-1} , m	ν_{C-O} (mục III.3)
F	750 cm^{-1} , tb	ρ_{CH_2} (dao động kiểu con lắc, mục III.1)
G	650 cm^{-1} , tb	ν_{C-Cl} (mục VII.3)



Hình III.19. Phổ IR của trans-hex-2-en-1-al (màng lỏng)

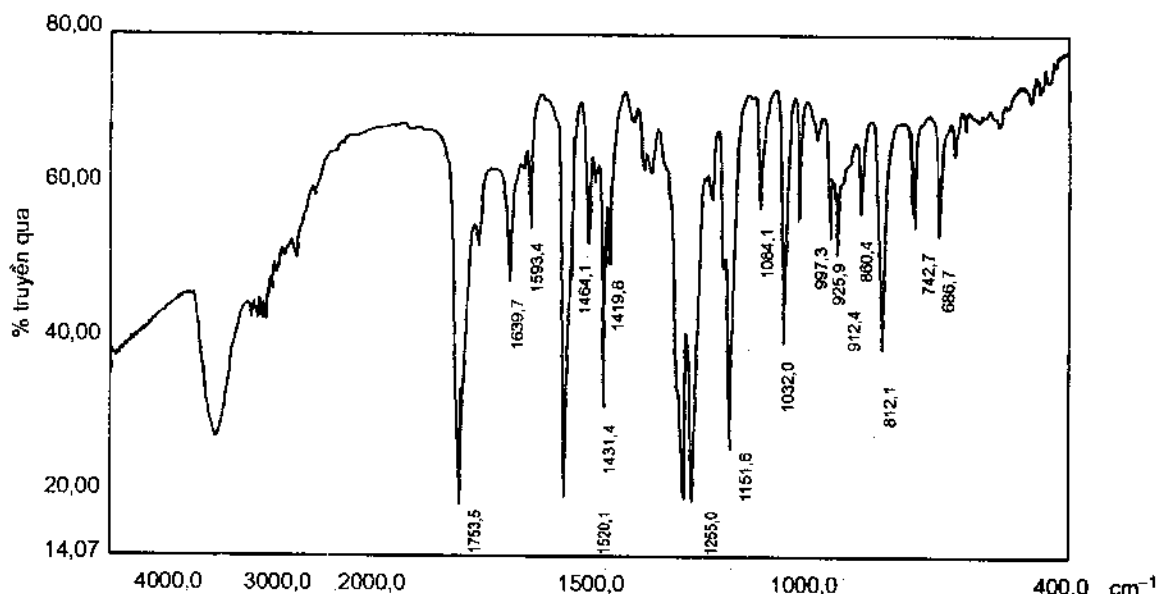
A	$\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$, tb	ν_{CH} (mục III.2)
B, B'	$\sim 2900, 2800 \text{ cm}^{-1}$, tb	ν_{CH} no (mục III.1)
B''	$\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, y	ν_{CH} nhóm $\text{CH}=\text{O}$ (mục III.1)
C	$\sim 1670 \text{ cm}^{-1}$, m	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ anđehit, liên hợp (mục V.2)
D	$\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$, y	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ liên hợp (mục VI.1)
E	$\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$, y	δ_{CH} no (mục III.1)
F, G	$\sim 1150, 1050 \text{ cm}^{-1}$, tb-y	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$ không đặc trưng (mục III.1)
H	~ 990 , tb	$\gamma_{\text{C}-\text{H}}$ anken (mục III.2)

2. Hãy dự đoán các nhóm chức trong phân tử các hợp chất mà phổ IR của chúng cho dưới đây.



Hình III.20. Phổ IR của $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (màng lỏng)

- 3450 cm^{-1} , tb, hẹp : ν_{NH} không đối xứng ; 3350 cm^{-1} , tb, hẹp : ν_{NH} đối xứng (mục III.4)
 1620 cm^{-1} , m : δ_{NH_2} (mục III.4). Suy ra nhóm $-\text{NH}_2$.
- $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$, y : ν_{CH} thơm (mục III.2) ; vai phổ ở 1600 cm^{-1} và 1520 cm^{-1} , m : $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ benzen (mục VI.1) ; 750 cm^{-1} , m và 680 cm^{-1} , m : γ_{CH} thơm (mục VI.2). Suy ra nhóm $-\text{C}_6\text{H}_5$.



Hình III.21. Phổ IR của axit eugenoxaxetic (trong KBr)

- Vùng từ 3500 ÷ 2500 cm⁻¹ hấp thụ rất mạnh chứng tỏ có nhóm -O-H liên kết hidro mạnh (mục III.3)
- Các vân hẹp trên 3000 cm⁻¹ chứng tỏ có nhóm CH anken hoặc (và) aren (mục III.2)
- Các vân hẹp ở 3000 ÷ 2800 cm⁻¹ chứng tỏ có nhóm CH no (mục III.1)
- 1753,5 cm⁻¹, m : chứng tỏ có nhóm cacbonyl ($\nu_{C=O}$, mục V.3, ở đây là nhóm COOH)
- 1639,7 cm⁻¹, tb : chứng tỏ có nhóm C=C anken (mục VI.1)
- 1593, 1520 cm⁻¹, m : chứng tỏ có nhân benzen (mục VI.1)
- 1255, 1234, 1151 cm⁻¹, m : chứng tỏ có liên kết C-O (mục VII.3).

§3. PHƯƠNG PHÁP PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN

I. SPIN HẠT NHÂN VÀ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN

1. Spin hạt nhân

Hạt nhân nguyên tử gồm các proton và các neutron. Số lượng tử spin của proton cũng như của neutron đều bằng 1/2. Tùy thuộc vào việc các spin của những hạt nucleon đó có cặp đôi hay không mà hạt nhân của nguyên tử có thể được đặc trưng bởi một số lượng tử spin hạt nhân I bằng không hoặc khác không. Nếu spin của tất cả các nucleon đều cặp đôi thì số lượng tử spin hạt nhân bằng không ($I = 0$). Nếu ở hạt nhân có một spin không cặp đôi thì $I = \frac{1}{2}$, nếu có nhiều spin không cặp đôi thì $I \geq 1$.

Có một số quy tắc kinh nghiệm để phỏng đoán số lượng tử spin hạt nhân (còn gọi là spin hạt nhân) như sau :

a) $I = 0$ đối với các hạt nhân chứa số proton chẵn và số neutron cũng chẵn, thí dụ các hạt nhân ^{16}O , ^{12}C , ^{32}S , ...

b) $I =$ số nguyên (1, 2, 3...) đối với các hạt nhân chứa số proton lẻ và số neutron cũng lẻ, thí dụ ^{14}N , ^{10}B , $^2\text{H}(\text{D})$...

c) $I =$ nửa số nguyên ($1/2$, $3/2$, $5/2$...) đối với các hạt nhân có số proton chẵn, số neutron lẻ hoặc ngược lại, thí dụ ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{31}P , ^{11}B ...

Những hạt nhân “không có spin” ($I = 0$) thì không gây ra momen từ ($\mu = 0$) tức là không có từ tính. Người ta nói hạt nhân đó không hoạt động từ và không có cộng hưởng từ hạt nhân. Những hạt nhân có $I \neq 0$ gây ra một momen từ $\mu \neq 0$. Hạt nhân loại đó hoạt động từ và có cộng hưởng từ hạt nhân.

Khi đặt hạt nhân có $I \neq 0$ (tức $\mu \neq 0$) vào trong một từ trường B_0 thì vectơ momen từ hạt nhân được định hướng trong trường B_0 theo số lượng tử momen góc của spin hạt nhân m_I . Số lượng tử momen góc của spin hạt nhân sẽ nhận một trong $(2I + 1)$ giá trị, đó là một trong các số $I, I - 1, \dots, -I + 1, -I$. Thí dụ, khi $I = \frac{1}{2}$ thì m_I có hai giá trị là $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$, khi $I = 1$ thì m_I có 3 giá trị là 1, 0 và -1. Điều đó có nghĩa là vectơ momen từ hạt nhân trong trường B_0 sẽ có các cách định hướng như mô tả trong hình III.22a, b. Sự định hướng này tương ứng với việc tạo thành các mức năng lượng hạt nhân, như mô tả ở hình II.22c, d.

Các hàm sóng hạt nhân ứng với $m_I = +1/2$ và $m_I = -1/2$ được kí hiệu tương ứng là $|\alpha\rangle$ và $|\beta\rangle$, vì vậy các hạt nhân ở các mức năng lượng tương ứng được gọi là các hạt nhân α và β với số lượng là N_1 và N_2 .

Hiệu số giữa hai mức năng lượng hạt nhân được tính bởi biểu thức :

$$\Delta E = \frac{\gamma h B_0}{2\pi} \quad (9)$$

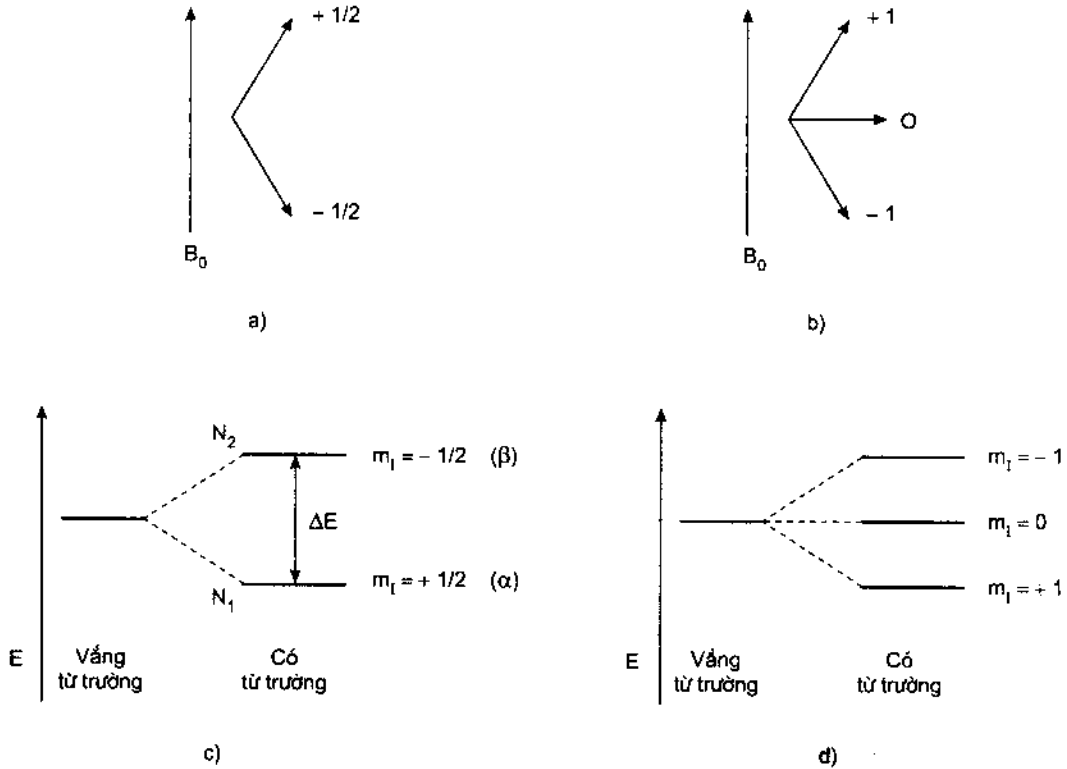
γ : tỉ số từ hồi chuyển, đặc trưng cho mỗi loại hạt nhân ;

B_0 : cường độ từ trường ; h : hằng số Plank.

Biểu thức (9) cho thấy ΔE phụ thuộc vào bản thân hạt nhân và vào cường độ của từ trường áp đặt cho hạt nhân. Vì $\Delta E = h\nu$ suy ra :

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (10)$$

Kết quả tính toán cho thấy, nếu cường độ từ trường B_0 vào khoảng 1,4 đến 14T (T : Tesla) thì hiệu số năng lượng ΔE tương ứng với bức xạ có tần số từ 60 đến 600 MHz ,tức trong vùng tần số của sóng radio.



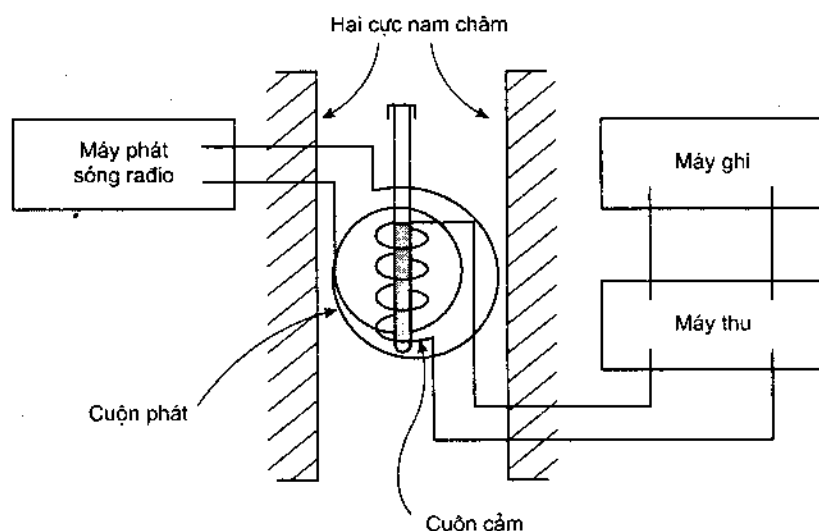
Hình III.22. Sự định hướng của momen từ hạt nhân và sự tách tương ứng mức năng lượng hạt nhân (a và c : $I = \frac{1}{2}$, b và d : $I = 1$).

2. Điều kiện cộng hưởng

Giả sử hạt nhân có spin bằng $1/2$ (thí dụ ^1H , ^{13}C , ^{19}F ...) được đặt trong một từ trường B_0 thì các hạt nhân đó sẽ có hai cách định hướng (hình III.22a), tức là sẽ phân bố ở hai mức năng lượng (hình III.22c) với hiệu số năng lượng tính bởi công thức (9). Bây giờ nếu ta chiếu vào mẫu sóng vô tuyến có tần số xác định bởi công thức (10) thì các hạt nhân ở mức năng lượng thấp sẽ hấp thụ năng lượng của sóng vô tuyến để chuyển lên mức cao. Người ta nói lúc đó đã xảy ra cộng hưởng từ hạt nhân (Nuclear Magnetic Resonance, viết tắt là NMR). Quá trình các hạt nhân ở mức năng lượng cao giải phóng phân năng lượng hấp thụ được để trở về mức năng lượng thấp gọi là quá trình hồi phục (xem hình III.22a và c).

3. Máy ghi phổ cộng hưởng từ hạt nhân

Sơ đồ nguyên lí của máy phổ cộng hưởng từ hạt nhân được mô tả ở hình III.23. Ống chứa dung dịch chất nghiên cứu được đặt giữa từ trường của một nam châm mạnh. Một máy phát cung cấp sóng radio. Một máy thu sóng radio “theo dõi” sự hấp thụ năng lượng thông qua cuộn cảm bao quanh mẫu. Tín hiệu cộng hưởng được khuếch đại, rồi truyền qua máy tính để ghi lại, phân tích và vẽ phổ.



Hình III.23. Sơ đồ nguyên lí của máy phổ NMR

Dung môi dùng trong NMR cần không được chứa những hạt nhân cho tín hiệu che lấp tín hiệu chính. Thí dụ, đối với cộng hưởng từ proton thường sử dụng các dung môi như CCl_4 , CDCl_3 , CD_2Cl_2 , CD_3OD , CD_3COCD_3 (d_6 -axeton), D_2O ... Việc lựa chọn dung môi phải dựa vào tính tan của chất nghiên cứu. Ống thủy tinh đựng mẫu có đường kính 5 mm chứa khoảng 0,5 – 1 ml dung dịch hoặc chất lỏng nguyên chất và một lượng nhỏ chất chuẩn được đặt thẳng đứng sao cho từ trường đi ngang qua nó. Để tăng tính đồng nhất của từ trường, ống đựng mẫu được quay quanh trục thẳng đứng với tốc độ khoảng 30 vòng/s bởi một tuabin khí. Nhiệt độ của mẫu có thể được điều chỉnh (khi cần thiết) bằng các luồng khí nóng hoặc lạnh.

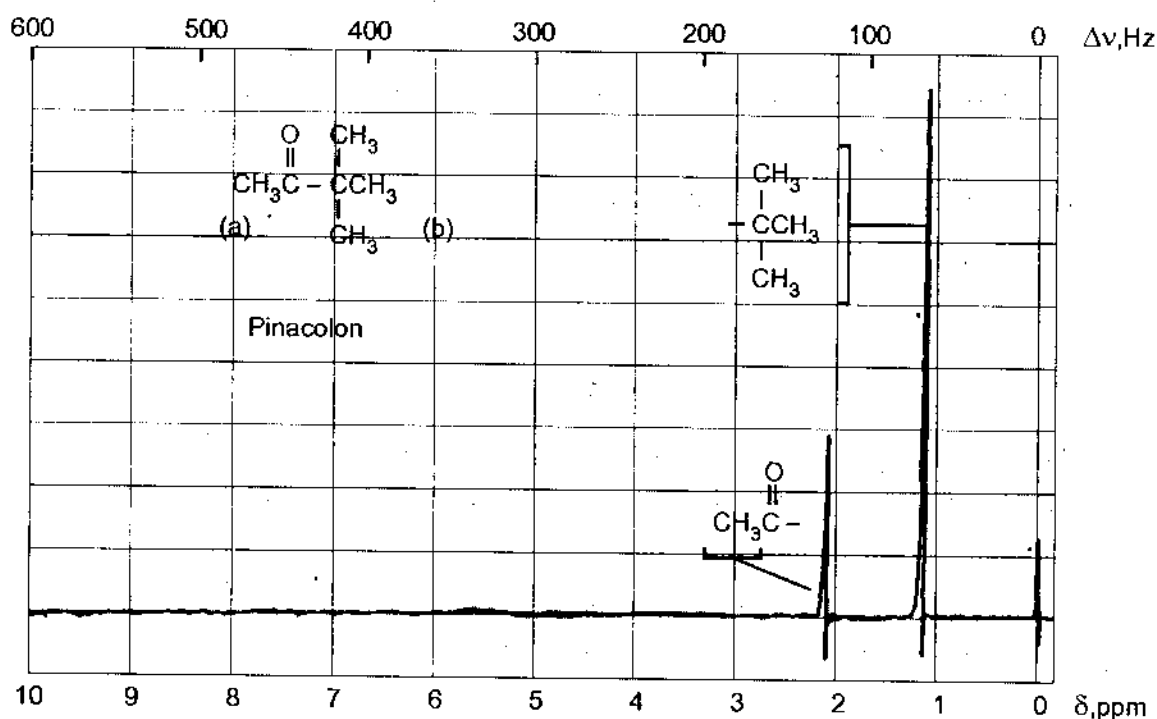
Cộng hưởng từ hạt nhân được phát hiện bởi Pecxen, Bloc (Mĩ) và Roling (Anh) vào năm 1946, ứng dụng vào Hoá hữu cơ từ năm 1953. Từ đó đến nay ngày càng được phát triển và hoàn thiện. Nó là một công cụ đắc lực cho các nhà hoá học trong việc xác định cấu trúc phân tử. Nó không thay thế hẳn được cho phương pháp phổ hồng ngoại và phổ electron, nhưng nó cung cấp lượng thông tin nhiều hơn và chi tiết hơn. Nhờ áp dụng nam châm siêu dẫn, máy tính điện tử, kĩ thuật NMR xung và kĩ thuật NMR hai chiều, phương pháp NMR vừa trải qua một cuộc cách mạng và đạt được những thành tựu mà kĩ thuật cộng hưởng từ hạt nhân truyền thống trước đây không làm được.

II - ĐỘ CHUYỂN DỊCH HOÁ HỌC

1. Định nghĩa

Để làm thí dụ, ta hãy xét sự cộng hưởng từ proton (^1H NMR) của pinacolon $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ với chất chuẩn là $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (Tetrametylsilan = TMS) (hình III.24). Ba proton của nhóm methyl xeton là tương đương nhau nhưng khác với 9 proton của nhóm *tert*-butyl (đồng thời cũng khác với 12 proton của TMS). Trên hình III.24 ta thấy theo chiều tăng của cường độ từ trường (trái sang phải), các proton nhóm methyl xeton (H_a) cho tín hiệu cộng hưởng trước, tiếp theo đến các proton của nhóm *tert*-butyl (H_b) và cuối cùng là các proton của chất chuẩn (H_{TMS}). Như thế, các nhóm proton đó cộng hưởng ở các trường mạnh yếu khác nhau. Nếu dùng tần số để đặc trưng cho cường độ từ trường thì các proton H_a , H_b và H_{TMS} lần lượt cộng hưởng ở các tần số ν_a , ν_b và ν_{TMS} tương ứng.

Các đại lượng ν_a , ν_b và ν_{TMS} và do đó hiệu số $\Delta\nu$ giữa chúng không những phụ thuộc vào cấu tạo hoá học mà còn phụ thuộc vào tần số làm việc của máy (ν_0), do đó không dùng để đặc trưng cho các loại proton được. Thế nhưng tỉ số $\Delta\nu/\nu_0$ lại không phụ thuộc vào máy phổ mà chỉ phụ thuộc vào “cấu tạo hoá học của các proton”. Ở hình III.24, trục nằm ngang phía trên biểu diễn giá trị $\Delta\nu$ (độ dịch chuyển tần số so với ν_{TMS}) đối với máy phổ làm việc ở tần số 60 MHz.



Hình III.24. Phổ NMR của pinacolon với chất chuẩn là TMS.

Độ chuyển dịch hoá học (kí hiệu là δ) được tính theo biểu thức sau :

$$\delta = \frac{\nu_{\text{TMS}} - \nu_x}{\nu_o} \cdot 10^6 = \frac{\Delta\nu}{\nu_o} \cdot 10^6 \text{ (ppm)} \quad (11)$$

Ở đây ν_{TMS} là tần số cộng hưởng của các proton ở TMS.

ν_x : là tần số cộng hưởng của proton ở cấu tạo đang xét ; ν_o : tần số làm việc của máy phổ ; ppm (part per million) : phần triệu.

Ta hãy tính độ chuyển dịch hoá học của các proton trên hình III.24.

Đối với các proton nhóm methyl xeton (H_a) :

$$\delta_{H_a} = \frac{\nu_{\text{TMS}} - \nu_a}{\nu_o} \cdot 10^6 = \frac{126}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 2,1 \text{ ppm}$$

Đối với các proton ở nhóm *tert*-butyl (H_b) :

$$\delta_{H_b} = \frac{\nu_{\text{TMS}} - \nu_b}{\nu_o} \cdot 10^6 = \frac{60}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1 \text{ ppm}$$

Còn đối với các proton của chất chuẩn TMS :

$$\delta_{\text{TMS}} = \frac{\nu_{\text{TMS}} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_o} \cdot 10^6 = 0 \text{ ppm}$$

Ở hình III.24 độ chuyển dịch hoá học được biểu diễn trên trục nằm ngang phía dưới, còn cường độ từ trường thì tăng theo chiều từ trái sang phải.

Theo cách định nghĩa như trên, proton nào cộng hưởng ở trường yếu hơn sẽ có độ chuyển dịch hoá học lớn hơn (hình III.24). Ngoài thang δ về độ chuyển dịch hóa học được dùng phổ biến hiện nay, có trường hợp người ta còn dùng thang τ cho độ chuyển dịch hóa học :

$$\tau = 10 - \delta \text{ (ppm)}$$

Như thế ở thang δ , độ chuyển dịch hóa học của TMS bằng 0 còn ở thang τ thì lại bằng 10. Thang τ về độ chuyển dịch hóa học ngày nay rất ít được sử dụng. Trong cuốn sách này chúng tôi chỉ sử dụng thang δ .

Trên đây đã xét độ chuyển dịch hóa học của proton. Đối với các hạt nhân khác độ chuyển dịch hóa học được định nghĩa một cách tổng quát như sau :

$$\delta = \frac{\nu_{\text{chuẩn}} - \nu_x}{\nu_o} \cdot 10^6 \text{ (ppm)} \quad (12)$$

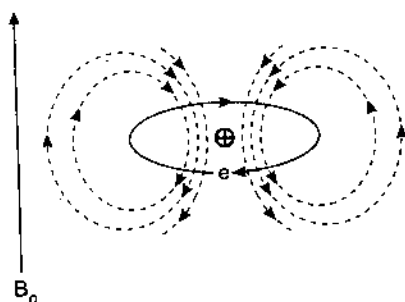
$\nu_{\text{chuẩn}}$ và ν_x là tần số cộng hưởng của hạt nhân dùng làm chuẩn và của hạt nhân nghiên cứu. Tùy theo loại hạt nhân mà người ta chọn các chất chuẩn khác nhau. Đối với cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C (viết tắt là ^{13}C NMR), người ta chọn ^{13}C trong TMS làm chuẩn. Trong cộng hưởng từ hạt nhân ^{19}F (^{19}F NMR), người ta dùng chất chuẩn là CCl_3F , ... Để cho gọn, trong cuốn sách này độ chuyển dịch hóa học sẽ được viết tắt là cdhh.

2. Các yếu tố nội phân tử ảnh hưởng đến độ chuyển dịch hóa học

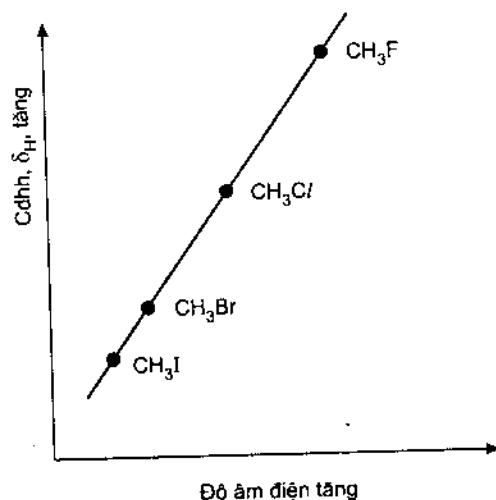
Hai yếu tố nội phân tử ảnh hưởng lớn đến độ chuyển dịch hóa học (cdhh) là ảnh hưởng của các electron bao quanh hạt nhân (sự chắn tại chỗ) và ảnh hưởng của các electron ở các nguyên tử bên cạnh (sự chắn từ xa).

a) Sự chắn tại chỗ

Trước hết, ta xét trường hợp proton. Trong phân tử, proton ít nhiều đều được bao quanh bởi electron. Dưới tác dụng của từ trường B_0 , electron sẽ chuyển động thành một dòng điện vòng quanh proton (hình III.25a). Dòng điện vòng này làm phát sinh một từ trường cảm ứng mà đường sức (đường cảm ứng từ) của nó được vẽ bằng các nét đứt ở hình III.25a. Ở vùng gần hạt nhân, từ trường cảm ứng này ngược chiều với từ trường B_0 , nó chống lại từ trường sinh ra nó và làm cho từ trường hiệu dụng H_{hd} quanh proton giảm đi so với B_0 ($B_{\text{hd}} < B_0$). Như thế, electron đã “che chắn” cho proton. Người ta gọi đó là sự chắn màn electron tại chỗ hay nói gọn là **sự chắn tại chỗ**. Vì sự chắn tại chỗ làm giảm cường độ từ trường tác động tới hạt nhân, do đó nếu hạt nhân được chắn màn nhiều thì để cho nó đi vào cộng hưởng cần phải tăng cường độ từ trường. Nói một cách khác, hạt nhân được chắn màn càng nhiều thì tín hiệu của nó càng dịch chuyển về phía trường mạnh.

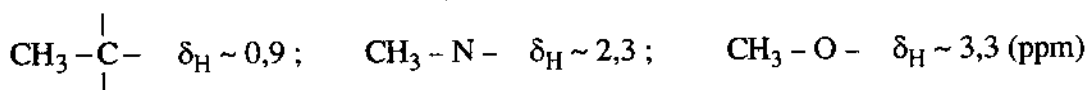


Hình III.25a. Từ trường cảm ứng của dòng điện vòng



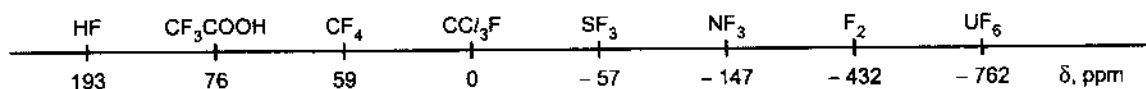
Hình III.25b. Ảnh hưởng độ âm điện của halogen đến cdhh của proton nhóm methyl

Sự chắn tại chỗ phụ thuộc trước hết vào mật độ electron xung quanh hạt nhân đang xét, do đó nó liên quan trực tiếp đến độ âm điện của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử đính với hạt nhân đó. Điều này được chứng minh khi xét ảnh hưởng của các nguyên tử halogen đến độ chuyển dịch hóa học của các proton nhóm methyl ở các methyl halogenua như trình bày ở hình III.25b. Sự tăng độ âm điện theo trật tự từ I, Br, Cl đến F làm giảm sự chắn màn electron đối với các proton nhóm methyl, làm cho tín hiệu của chúng chuyển về phía trường yếu (độ chuyển dịch hóa học tăng, hình III.25b). Tuy những thí dụ về sự phụ thuộc tuyến tính giữa độ chuyển dịch hóa học và độ âm điện như ở hình III.25b là rất hiếm nhưng nó cho ta một ý niệm rõ ràng về sự liên quan giữa độ âm điện với độ chuyển dịch hóa học, nói một cách khác, giữa hiệu ứng cảm ứng với độ chuyển dịch hóa học. Các nhóm hút electron mạnh sẽ làm giảm sự chắn màn electron và do đó làm tăng độ chuyển dịch hóa học, chẳng hạn :



Silic có độ âm điện nhỏ hơn cacbon. Vì vậy, các proton trong TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, được chắn màn nhiều hơn và tín hiệu cộng hưởng của chúng dịch chuyển về phía trường mạnh hơn so với các proton của đa số các hợp chất hữu cơ khác. Chính vì thế mà người ta chọn TMS làm chất chuẩn để xác định độ chuyển dịch hóa học trong ^1H NMR với dụng ý để cho độ chuyển dịch hóa học của proton trong các hợp chất hữu cơ thông thường đều là những số dương ($\delta > 0$).

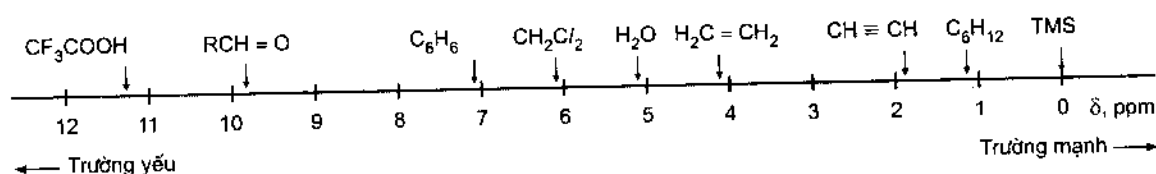
Sự chắn màn electron không những phụ thuộc vào mật độ electron mà còn phụ thuộc vào hình dạng và kích thước của các đám mây electron. Cho nên trong khi độ chuyển dịch hóa học của proton thường biến đổi từ 0 đến 12 ppm thì độ chuyển dịch hóa học của ^{13}C lại biến đổi tới 240 ppm, còn độ chuyển dịch hóa học của ^{19}F thì trải ra trong một khoảng rộng hơn nữa (hình III.26).



Hình III.26. Độ chuyển dịch hoá học của ^{19}F (so với CCl_3F)

b) Sự chắn từ xa

Sự chắn màn gây ra bởi các electron bao quanh proton (sự chắn tại chỗ) như đã xét ở trên là một yếu tố đóng góp vào độ chuyển dịch hóa học nhưng không phải là chính yếu và duy nhất. Ta hãy xem độ chuyển dịch hóa học của proton ở một số hợp chất trên hình III.27.



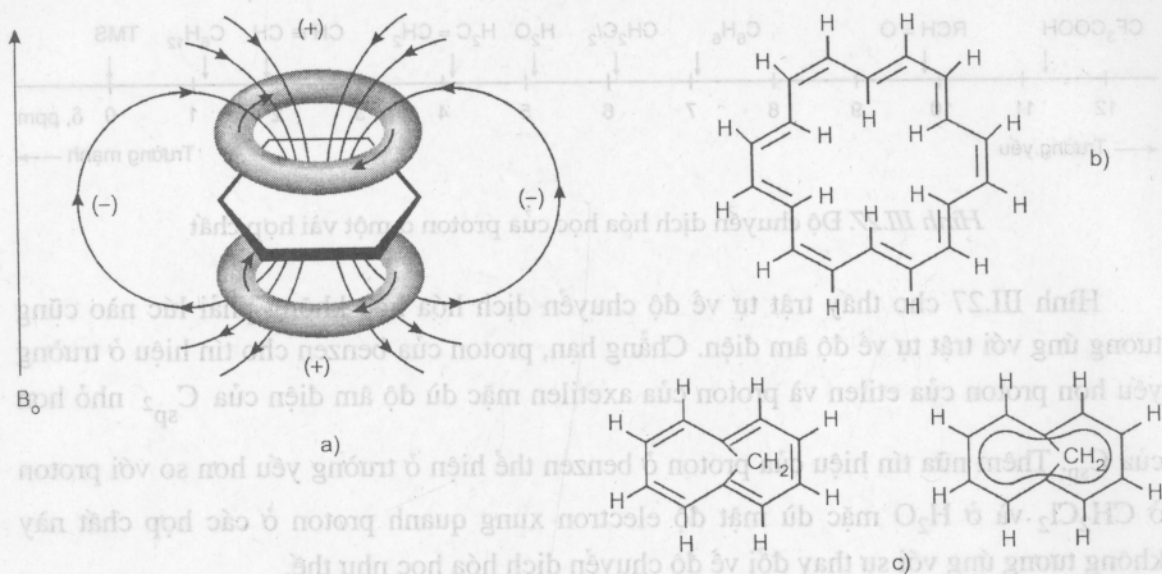
Hình III.27. Độ chuyển dịch hóa học của proton ở một vài hợp chất

Hình III.27 cho thấy trật tự về độ chuyển dịch hóa học không phải lúc nào cũng tương ứng với trật tự về độ âm điện. Chẳng hạn, proton của benzen cho tín hiệu ở trường yếu hơn proton của etilen và proton của axetilen mặc dù độ âm điện của C_{sp^2} nhỏ hơn của C_{sp} . Thêm nữa tín hiệu của proton ở benzen thể hiện ở trường yếu hơn so với proton ở CH_2Cl_2 và ở H_2O mặc dù mật độ electron xung quanh proton ở các hợp chất này không tương ứng với sự thay đổi về độ chuyển dịch hóa học như thế.

Những nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử ở bên cạnh proton, đặc biệt là những nhóm không no, nhóm vòng thơm, hoặc các nguyên tử có chứa cặp electron không liên kết có thể là nguồn gốc của những dòng điện vòng mạnh hơn và tạo ra xung quanh proton các từ trường có hiệu suất lớn hơn từ trường của các electron hoá trị của chính proton đó. Chính vì thế những nhóm nguyên tử bên cạnh proton cũng có tác dụng “che chắn” đối với proton. Đó là sự **chắn từ xa**. Sự chắn từ xa còn được gọi là **sự chắn bất đẳng hướng** bởi vì ở hướng này thì bị chắn còn ở hướng kia thì lại bị phản chắn.

Ta hãy xét sự chắn bất đẳng hướng của vòng benzen. Dưới tác dụng của trường B_0 , hệ 6 electron π liên hợp kín của nhân benzen tạo thành một dòng điện vòng mà từ trường của nó (từ trường cảm ứng) được biểu diễn bởi các đường sức như trong hình III.28a. Ở khu vực giữa nhân benzen, kể cả phía trên và phía dưới, trường cảm ứng ngược chiều với trường B_0 , nó làm giảm B_0 . Khu vực đó được chắn và được kí hiệu bằng dấu (+). Ở khu vực ngoài vòng benzen (chủ yếu nằm ở mặt phẳng chứa nhân benzen), trường cảm ứng cùng chiều với trường B_0 , nó làm tăng B_0 . Người ta nói khu vực đó được phản chắn và kí hiệu bởi dấu (-). Như thế, 6 proton của benzen nằm ở khu vực phản chắn. Nói một cách khác, dòng điện vòng ở nhân benzen không gây tác dụng chắn đối với 6 proton mà có tác dụng phản chắn đối với chúng. Do đó tín hiệu cộng hưởng của các proton ở benzen phải chuyển về phía trường yếu.

Thực tế các proton của benzen cho tín hiệu cộng hưởng ở $\delta = 7,27$ (viết đầy đủ là : 7,27 ppm theo thang δ), nghĩa là chuyển dịch nhiều về trường yếu so với các proton ở olefin. Người ta nhận thấy sự chắn bất đẳng hướng mạnh như vậy chỉ có ở các hợp chất thơm. Điều đó không có gì ngạc nhiên bởi vì ở các hợp chất thơm đều có vòng phẳng với $4n+2$ electron π liên hợp kín.



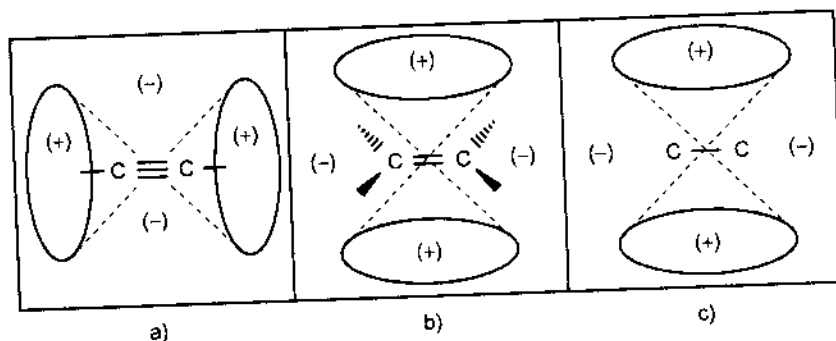
Hình III.28. a) Sự chắn bất đẳng hướng gây ra bởi dòng điện vòng ở nhân benzen

b) [18]-annulen, c) 1,6-metano xiclodecapentaen

Có những trường hợp rất thú vị về sự chắn bất đẳng hướng của dòng điện vòng ở các hợp chất thơm. Thí dụ [18]-annulen (hình III.28b) cho hai chùm tín hiệu : chùm tín hiệu ở trường yếu ($\delta = 8,9$) ứng với 12H ở phía ngoài vòng, chùm tín hiệu ở trường mạnh ($\delta = -1,8$) ứng với 6H ở phía trong vòng. Cần nói thêm là 6 proton phía trong vòng được chắn mạnh đến mức làm cho chúng cộng hưởng ở trường mạnh hơn so với TMS (tín hiệu của chúng ở phía phải so với TMS). Một thí dụ khác, trên phổ ^1H NMR của 1,6-metano xiclodecapentaen (hình III.28c) có hai nhóm tín hiệu : nhóm thứ nhất có tâm ở $\delta = 7,2$ có cường độ ứng với 8H, nhóm thứ hai ở $\delta = 0,5$ có cường độ ứng với 2H. Như thế ở [18]-annulen và 1,6-metano xiclodecapentaen, khi có từ trường ngoài, các electron π tạo thành dòng điện vòng và gây ra sự chắn bất đẳng hướng giống như ở benzen. Như vậy, chúng đều là các hợp chất thơm. Dựa vào những kết quả nêu trên, người ta đã sử dụng cộng hưởng từ hạt nhân như một phương pháp thực nghiệm thuận lợi và hiệu nghiệm để xác định xem một hợp chất có phải là thơm hay không.

Không chỉ vòng thơm mới gây ra sự chắn xa bất đẳng hướng. Các liên kết bội như $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, ... các cặp electron không tham gia liên kết và cả liên kết đơn cũng đều gây ra sự chắn xa bất đẳng hướng. Sự chắn bất đẳng hướng của liên kết ba, liên kết đôi và liên kết đơn được chỉ ra ở hình III.29.

Proton của axetilen rơi vào vùng chắn nên tín hiệu của nó nằm ở trường mạnh hơn ; proton của etilen rơi vào vùng phản chắn – tín hiệu của nó xuất hiện ở trường yếu hơn. Sự chắn bất đẳng hướng của nhóm cacbonyl ($\text{C}=\text{O}$) về hình thức giống như nhóm $\text{C}=\text{C}$



Hình III.29. Sự chắn bất đẳng hướng của liên kết ba (a), liên kết đôi (b) và liên kết đơn (c) ; (+) vùng chắn ; (-) vùng phản chắn.

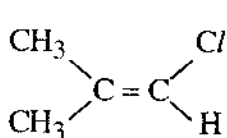
(hình III.29b) nhưng cường độ thì mạnh hơn, do đó proton của nhóm $-\text{CH}=\text{O}$ bị phản chắn mạnh. Hơn thế, do sự hút electron của nhóm $\text{C}=\text{O}$, sự chắn tại chỗ ở proton của nhóm $-\text{CH}=\text{O}$ cũng bị giảm. Vì hai yếu tố đó, tín hiệu của proton nhóm andehit xuất hiện ở trường rất yếu (xem hình III.27). Sự chắn xa của liên kết đơn $\text{C}-\text{C}$ được mô tả ở hình III.29c, về hình thức giống với sự chắn của liên kết đôi nhưng về cường độ thì yếu hơn nhiều. Chính sự chắn xa của liên kết $\text{C}-\text{C}$ giúp giải thích vì sao khi đưa thêm các nhóm ankyt vào CH_4 , tín hiệu cộng hưởng của proton lại chuyển về phía trường yếu. Nói một cách khác, sự phản chắn của liên kết $\text{C}-\text{C}$ đã làm cho tín hiệu của proton nhóm metyl thể hiện ở trường yếu hơn nhóm metylen, và ở trường yếu hơn cả là nhóm metin ($\delta_{\text{CH}} > \delta_{\text{CH}_2} > \delta_{\text{CH}_3}$, bảng III.8).

Vì sự chắn xa là bất đẳng hướng cho nên cùng một nhóm nguyên tử có thể gây ra sự chắn đối với hạt nhân này nhưng lại phản chắn đối với hạt nhân kia. Do đó khi phân tích phổ NMR rất cần phải chú ý đến cấu trúc không gian của phân tử. Mặt khác, sự chắn bất đẳng hướng trong NMR sẽ rất có ích trong việc nghiên cứu hoá lập thể.

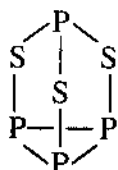
3. Hạt nhân tương đương về độ chuyển dịch hóa học

Như đã biết, độ chuyển dịch hoá học của mỗi hạt nhân không những phụ thuộc vào cấu tạo hoá học mà còn phụ thuộc vào vị trí không gian của nó trong phân tử. Để xét xem một hợp chất cho mấy nhóm tín hiệu NMR, cần thiết phải biết trong phân tử của nó có bao nhiêu nhóm hạt nhân giống nhau về cấu tạo hoá học và về vị trí không gian mà ta tạm gọi là các *hạt nhân tương đương*. Thí dụ, 4 nhóm metyl ở TMS là tương đương cho nên trên phổ ^1H NMR chỉ có một tín hiệu ứng với 12H và trên phổ ^{13}C NMR cũng chỉ có một tín hiệu cho 4 ^{13}C . Ở 1-clo-2-metylprop-1-en (I), hai nhóm metyl là không tương đương nên chúng cho hai tín hiệu khác nhau trên phổ ^1H NMR cũng như trên phổ ^{13}C

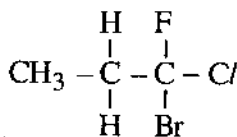
NMR. Ở hợp chất P_4S_3 (II) có 3P tương đương và 1P khác biệt, vì thế trên phổ ^{31}P NMR có hai nhóm tín hiệu ở hai vị trí khác nhau.



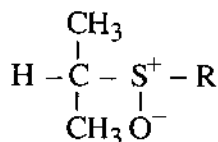
I



II



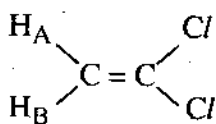
III



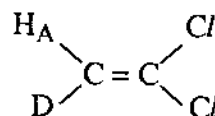
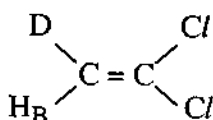
IV

Các hạt nhân có cùng độ chuyển dịch hoá học được gọi là các hạt nhân *tương đương về độ chuyển dịch hoá học*. Các hạt nhân có độ chuyển dịch hoá học khác nhau gọi là các hạt nhân *không tương đương về độ chuyển dịch hoá học*. Không phải lúc nào cũng có thể dễ dàng nhận ra hai hạt nhân là tương đương về độ chuyển dịch hoá học. Thí dụ, liệu hai proton ở nhóm metylen trong hợp chất III có tương đương về độ chuyển dịch hoá học hay không? Cũng hỏi như vậy đối với 6H và 2 ^{13}C ở hai nhóm metyl trong hợp chất IV? Muốn nhận ra các hạt nhân tương đương về độ chuyển dịch hoá học, người ta thường dùng phương pháp thế (một cách hình thức).

Hãy áp dụng phương pháp thế đối với các proton H_A và H_B trong hợp chất 1,1-dicloeten (V). Khi thế H_A hoặc H_B bằng D ta được hai công thức đồng nhất tức là chỉ thu được một hợp chất duy nhất. Hai proton có tính chất như thế được gọi là hai proton *homotopic* (tạm dịch là *tương đẳng*), chúng tương đương về độ chuyển dịch hoá học.

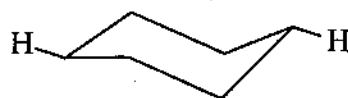
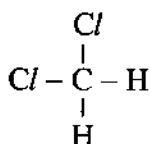
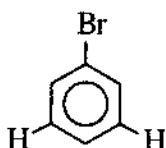
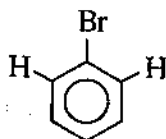


V

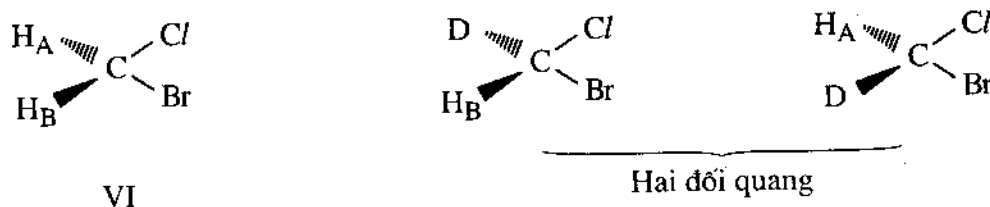


Chỉ là một chất duy nhất

Ở các hợp chất sau đây, hai proton được viết tách biệt là hai proton *tương đẳng*, chúng tương đương về độ chuyển dịch hoá học.



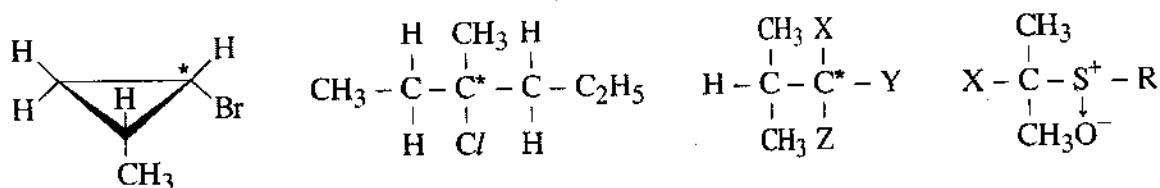
Ở hợp chất brom clometan (VI) khi thế H_A hoặc H_B bằng D ta được hai đối quang, vì thế hai proton H_A và H_B được gọi là hai proton *enantiotopic* (tạm dịch là *đối đẳng*). Hai *proton đối đẳng* cũng tương đương về độ chuyển dịch hoá học. Trong thực tế, hai nhóm nguyên tử tương ứng ở hai đối quang có cùng độ chuyển dịch hoá học khi đo trong dung môi không quang hoạt.



Ở các hợp chất sau đây, các proton hoặc nhóm proton viết trên trục thẳng đứng là đối đẳng, chúng tương đương về độ chuyển dịch hoá học :



Ở hợp chất III, nếu lần lượt thế mỗi proton của nhóm metylen bằng đơteri sẽ không thu được hai công thức đồng nhất, cũng không thu được hai đối quang mà thu được hai đồng phân địa. Người ta gọi hai proton như thế là *proton địa* (*diastereotopic*). Hai proton địa có độ chuyển dịch hoá học khác nhau, chúng không tương đương về độ chuyển dịch hoá học. Dưới đây là một số thí dụ về các proton không tương đương kiểu địa, đó là 2 proton nhóm metylen hoặc 2 nhóm metyl ở bên cạnh một nguyên tử bất đối.



Các proton địa không tương đương về độ chuyển dịch hoá học là một điều dễ hiểu, bởi vì dù ở cấu dạng nào chúng cũng khác nhau về vị trí tương đối so với các nhóm thế ở nguyên tử cacbon bất đối. Việc chuyển đổi giữa các cấu dạng do sự quay quanh liên kết C - C thường phụ thuộc vào nhiệt độ (xem mục II.4.d). Như vậy, để nhận ra các proton không tương đương cần thiết phải xem xét vị trí của chúng trong các cấu dạng có thể có của phân tử.

4. Các yếu tố ngoại phân tử ảnh hưởng đến độ chuyển dịch hoá học

a) Liên kết hiđro

Liên kết hiđro gây ra sự biến đổi đáng kể độ chuyển dịch hoá học của proton ở các nhóm OH, NH và đôi khi cả nhóm SH. Chẳng hạn, proton của nhóm OH ở ancol etylic khi đo ở dạng nguyên chất cộng hưởng ở $\delta = 5,4$, nhưng khi đo ở dung dịch loãng (0,2M) trong CDCl_3 thì cộng hưởng ở $\delta = 2,6$ nghĩa là ở trường mạnh hơn so với proton nhóm CH_2 (hình.III.30). Theo một số tác giả nếu ngoại suy cho trường hợp không có liên kết hiđro thì proton của nhóm OH ở ancol etylic cộng hưởng ở trường *còn mạnh hơn cả proton của nhóm CH_3* ! Điều này có lẽ phải có nguyên nhân từ sự chắn xa của cặp electron tự do ở oxi. Liên kết hiđro tác động trực tiếp tới cặp electron này do đó làm giảm sự chắn xa và đẩy tín hiệu proton về phía trường yếu. Liên kết hiđro càng mạnh thì tín hiệu của proton càng chuyển về phía trường yếu. Thí dụ, proton nhóm hidroxylic dạng enol của axetylaxeton cộng hưởng ở $\delta = 15,4$, ở các axit cacboxylic, liên kết hiđro (nhất là ở dạng dimer) cũng góp phần làm cho tín hiệu của proton chuyển về trường yếu (ở khoảng 9 – 13 ppm).

Như đã biết, liên kết hiđro phụ thuộc nhiều vào bản chất của dung môi, nồng độ và nhiệt độ. Chính vì vậy, độ chuyển dịch hoá học của các “proton axit” (với nghĩa là các proton nhóm OH, NH) biến đổi trong một khoảng rộng (xem bảng III.8). Do đó, để tìm tín hiệu của các “proton axit” chúng ta cần xét xem chúng có tạo liên kết hiđro hay không, mức độ liên kết hiđro như thế nào ?

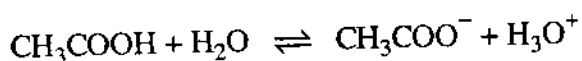
Bảng III.8. Độ chuyển dịch hoá học của các “proton axit”

Hợp chất	δ , ppm	Hợp chất	δ , ppm
R – OH	0,5 – 4,5	R – SH	1 – 2
Ar – OH	4,5 – 10	Ar – SH	3 – 4
RNH_2 , R_2NH	1 – 5	$>\text{C}=\text{N} - \text{OH}$	9 – 12
ArNH_2 , ArNHR	3 – 6	RCONH_2 , RCONHR	5 – 12
RCOOH	9 – 13	$\geq\text{C} - \text{OH} \dots \text{O} = \text{C} <$	7 – 16

b) Sự trao đổi proton

Proton liên kết với các dị tố như O, N... không những có khả năng tạo liên kết hiđro mà còn có khả năng trao đổi với proton của các tiểu phân xung quanh. Sự trao đổi proton cũng thể hiện rõ trên phổ NMR. Thí dụ, khi đo phổ của CH_3COOH trong H_2O người ta

không nhận được tín hiệu của proton nhóm COOH và proton của nước một cách riêng rẽ mà nhận được một tín hiệu chung cho chúng. Đó là do tốc độ ion hoá nhanh đến mức mà sự trao đổi xảy ra khi proton ở vào trạng thái cộng hưởng :



Khi đo phổ ^1H NMR của NH_3 trong dung dịch, người ta cũng không tách biệt được tín hiệu của proton NH và proton OH mà chỉ nhận được một tín hiệu chung do sự trao đổi giữa chúng.

c) Ảnh hưởng của dung môi

Khi thay dung môi CCl_4 bằng CDCl_3 , độ chuyển dịch hoá học của proton liên kết với cacbon chỉ thay đổi không đáng kể ($\pm 0,1$ ppm). Còn khi chuyển sang các dung môi phân cực hơn như CD_3OD , CD_3COCD_3 , ... thì độ chuyển dịch hoá học thay đổi khoảng $\pm 0,3$ ppm. Thay CCl_4 hoặc CDCl_3 bằng benzen, cdhh thay đổi trong một khoảng rộng hơn nhiều (± 1 ppm). Sở dĩ như vậy là vì hệ electron π của benzen gây ra sự chắn bất đẳng hướng rất mạnh, có thể làm cho proton của chất tan hoặc bị chắn, hoặc bị phản chắn so với khi ở trong các dung môi khác.

Các dung môi dùng trong phương pháp NMR đều đã được đơteri hoá. Tuy nhiên, những proton còn sót lại (chưa bị đơteri hoá) thường vẫn cho tín hiệu trên phổ. Ngoài ra, vết nước trong dung môi cũng có thể gây ra tín hiệu trên phổ ^1H NMR.

d) Ảnh hưởng của nhiệt độ

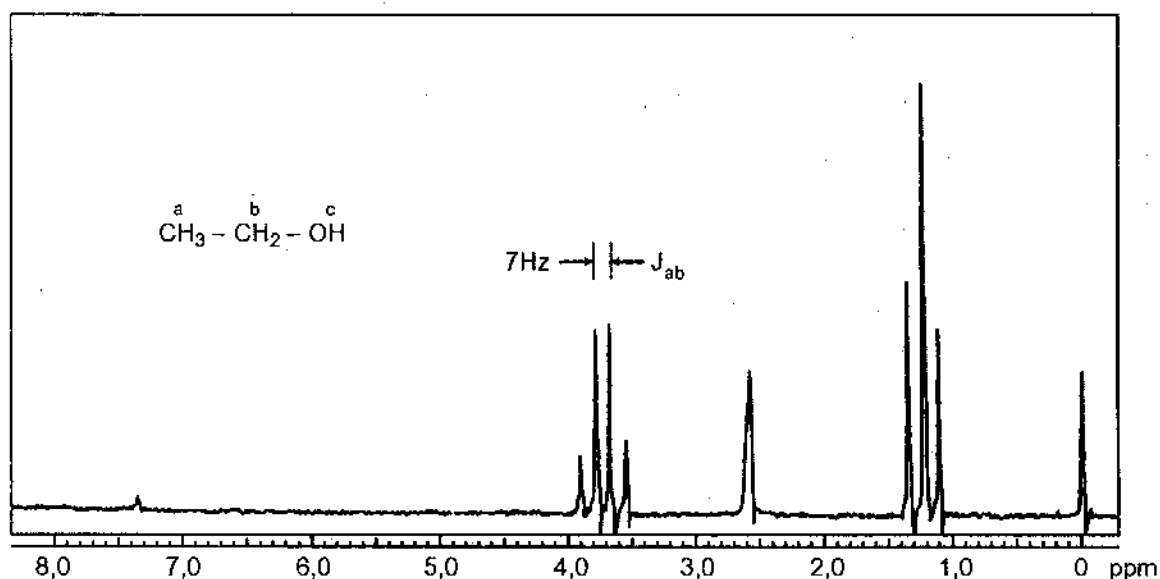
Vị trí tín hiệu cộng hưởng của các proton liên kết với cacbon thường rất ít bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ. Độ chuyển dịch hoá học của các proton trong các nhóm OH, NH, SH lại phụ thuộc nhiều vào sự thay đổi nhiệt độ. Nhiệt độ tăng làm đứt các liên kết hidro, do đó làm cho tín hiệu của các proton của các nhóm đó chuyển dịch về phía trường mạnh.

Nhiệt độ ảnh hưởng tới tốc độ quay của các nhóm nguyên tử trong phân tử do đó ảnh hưởng tới tốc độ chuyển đổi giữa các cấu dạng. Nếu tốc độ chuyển đổi giữa các cấu dạng là nhỏ, thời gian sống của mỗi cấu dạng đủ lớn thì máy phổ có thể ghi lại được tín hiệu cộng hưởng riêng biệt của mỗi cấu dạng. Khi tốc độ quay lớn, đời sống của mỗi cấu dạng rất ngắn, ta chỉ thu được một tín hiệu chung do kết quả trung bình hoá các tín hiệu riêng. Thí dụ, trên phổ ^1H NMR của dimetyl fomamit ở nhiệt độ thường có hai tín hiệu ứng với hai nhóm methyl không tương đương. Đến 92°C vẫn còn phân biệt được rõ hai tín hiệu đó, nhưng khi tăng dần nhiệt độ, hai tín hiệu đó xít dần và hoà nhập vào nhau ở nhiệt độ 145°C .

III - TƯƠNG TÁC SPIN-SPIN

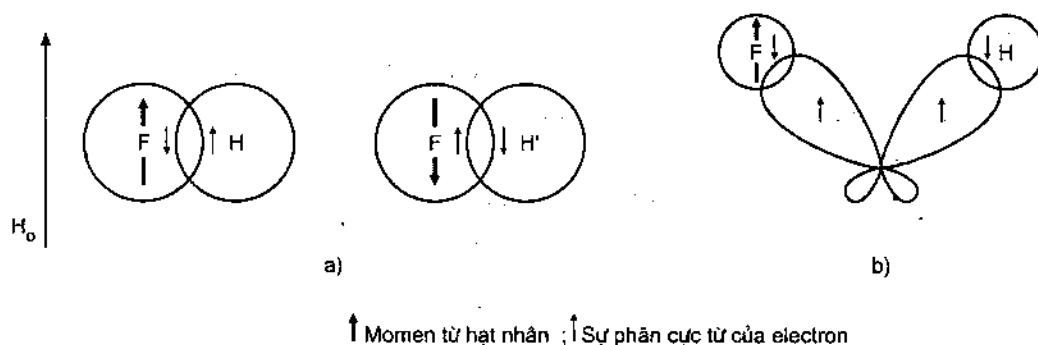
1. Bản chất của tương tác spin-spin

Trên phổ NMR, mỗi nhóm hạt nhân không tương đương sẽ thể hiện bởi một cụm tín hiệu gọi là một *vân phổ*. Chẳng hạn, trên phổ của etanol ở hình III.30, tín hiệu của nhóm CH_2 gồm 4 hợp phần, gọi là *vân bốn* (quartet, q); tín hiệu của nhóm CH_3 gồm 3 hợp phần, gọi là *vân ba* (triplet); tín hiệu của nhóm OH chỉ gồm 1 hợp phần thì được gọi là *vân đơn* (singlet). Một tín hiệu gồm 2 hợp phần thì được gọi là *vân đôi* (doublet, d).



Hình III.30. Phổ ^1H NMR của etanol trong CDCl_3

Nguyên nhân gây nên sự tách tín hiệu cộng hưởng thành nhiều hợp phần là do tương tác của các hạt nhân có từ tính ở cạnh nhau. Tương tác đó được thực hiện qua các electron liên kết. Thí dụ như tương tác giữa hai hạt nhân ^1H và ^{19}F được trình bày ở hình III.31.



Hình III.31. Tương tác spin-spin a) phân tử HF, b) nhóm $>\text{CHF}$

18.11

Hai hạt nhân H và F đều có $I = \frac{1}{2}$ nên đều có hai cách định hướng (α và β) trong từ trường B_0 . Momen từ của hạt nhân F gây ra sự phân cực từ đối với electron quanh nó. Tác dụng đó được truyền tới hạt nhân H nhờ các electron liên kết, tuân thủ nguyên lí Pauli và quy tắc Hund. Theo đó, đối với các obitan khác tâm (các obitan của hai nguyên tử xen phủ nhau tạo ra liên kết) thì sự phân cực từ là đối song song, còn đối với các obitan suy biến cùng tâm (thí dụ các obitan lai hoá của C, hình III.31b) thì sự phân cực từ là song song. Như vậy, cùng một từ trường ngoài B_0 như nhau, nhưng hạt nhân H chịu thêm ảnh hưởng từ trường của $F_{(\alpha)}$, còn hạt nhân H' chịu thêm ảnh hưởng từ trường của $F_{(\beta)}$. Kết quả là H và H' sẽ cộng hưởng ở hai tần số khác nhau một chút, nghĩa là tín hiệu của H ở HF bị tách thành hai hợp phần với tỉ lệ cường độ 1 : 1. Tương tự như thế, momen từ của $H_{(\alpha)}$ và $H_{(\beta)}$ cũng gây ảnh hưởng khác nhau đến từ trường hạt nhân F. Hậu quả là tín hiệu cộng hưởng của F cũng bị tách thành hai hợp phần với tỉ lệ cường độ là 1 : 1. Người ta nói giữa hai hạt nhân H và F có *tương tác spin-spin*. Các hạt nhân tương tác spin-spin với nhau hợp thành một hệ spin. Trong cuốn sách này tương tác spin-spin được viết tắt là ttss.

Trở lại với phổ ^1H NMR của etanol trong CDCl_3 (hình III.30). Vân phổ ở 2,6 ppm là thuộc proton của nhóm OH (H_c) (vị trí vân đó thay đổi theo môi trường). Vân ba ở 1,22 ppm (trường mạnh hơn) thuộc các proton của nhóm CH_3 (H_a , xa nhóm hút electron). Vân bốn (quartet) ở 3,70 ppm (trường yếu hơn) thuộc các proton ở gần nhóm hút electron, tức các proton nhóm CH_2 (H_b).

Vì sao tín hiệu của nhóm CH_3 bị tách thành ba hợp phần, còn tín hiệu của nhóm CH_2 thì bị tách thành 4 hợp phần ? Ta có thể giải thích như sau : Các proton nhóm CH_2 (H_b) có 4 cách định hướng ứng với ba tổng spin (ΣI) khác nhau (1, 0, -1). Hai cách định hướng $\alpha\beta$ và $\beta\alpha$ là suy biến bởi vì chúng không khác nhau về mật năng lượng (bảng III.9) nên cả thảy chỉ có 3 mức năng lượng. Tỉ số các hạt nhân ở ba mức này là 1 : 2 : 1. Do đó, nhóm CH_2 làm tách tín hiệu cộng hưởng của nhóm CH_3 (H_a) thành 3 hợp phần với tỉ số cường độ là 1 : 2 : 1 (hình III.30).

Bảng III.9. Các cách định hướng spin ở nhóm CH_2 và nhóm CH_3

	Hai proton nhóm CH_2			Ba proton nhóm CH_3			
Các tổ hợp	$\uparrow\uparrow(\alpha, \alpha)$	$\uparrow\downarrow(\alpha\beta)$ $\downarrow\uparrow(\beta\alpha)$	$\downarrow\downarrow(\beta\beta)$	$\uparrow\uparrow\uparrow(\alpha\alpha\alpha)$	$\uparrow\uparrow\downarrow(\alpha\alpha\beta)$ $\uparrow\downarrow\uparrow(\alpha\beta\alpha)$ $\downarrow\uparrow\uparrow(\beta\alpha\alpha)$	$\uparrow\downarrow\downarrow(\alpha\beta\beta)$ $\downarrow\uparrow\downarrow(\beta\alpha\beta)$ $\downarrow\downarrow\uparrow(\beta\beta\alpha)$	$\downarrow\downarrow\downarrow(\beta\beta\beta)$
ΣI	+ 1	0	- 1	+ $\frac{3}{2}$	+ $\frac{1}{2}$	- $\frac{1}{2}$	- $\frac{3}{2}$

Ba proton nhóm CH_3 có tới 8 cách định hướng khác nhau, nhưng vì các cách tổ hợp $\alpha\alpha\beta$, $\alpha\beta\alpha$, $\beta\alpha\alpha$ là suy biến (cùng mức năng lượng), ba tổ hợp $\alpha\beta\beta$, $\beta\alpha\beta$, $\beta\beta\alpha$ cũng suy biến, nên cả thảy chỉ có 4 mức năng lượng khác nhau ứng với 4 tổng spin khác nhau là $\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $-\frac{3}{2}$ (bảng III.9). Số hạt nhân ở 4 mức năng lượng đó tỉ lệ với 1 : 3 : 3 : 1.

Do đó nhóm CH_3 làm tách tín hiệu cộng hưởng của nhóm CH_2 (H_b) thành 4 hợp phần với tỉ lệ cường độ là 1 : 3 : 3 : 1 (hình III.30). Như vậy, việc tách tín hiệu cộng hưởng của một hạt nhân không phải do chính hạt nhân đó mà do các hạt nhân khác tương tác spin-spin với nó gây nên.

Cần chú ý rằng, các hạt nhân không tương đương về chuyển dịch hoá học mới gây tách tín hiệu của nhau, còn các hạt nhân tương đương về chuyển dịch hoá học thì không gây tách tín hiệu của nhau.

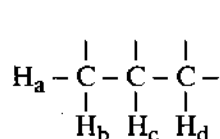
2. Hằng số tương tác spin-spin (hằng số tách)

Khoảng cách giữa hai hợp phần (tính ra Hz) bị tách ra bởi ttss được kí hiệu là J . Thí dụ, ở hình III.30 khoảng cách giữa các hợp phần ở vân bốn (nhóm CH_2) và vân ba (nhóm CH_3) đều bằng 7 Hz và được kí hiệu là J (H_a , H_b) viết gọn là J_{ab} . Khi chuyển từ máy phổ này sang máy phổ khác, tần số của mỗi vân phổ có thể thay đổi nhưng giá trị J luôn luôn không đổi. Vì thế J được gọi là *hằng số tương tác spin-spin*, hoặc còn gọi là *hằng số tách*. Hiện tượng tương tác spin-spin về hình thức giống như sự ghép đôi spin, vì thế người ta còn gọi là sự ghép spin. Tuy nhiên, không nên vì thế mà dùng từ “hằng số ghép” để đặc trưng cho sự *tách* tín hiệu cộng hưởng thành các hợp phần.

Độ lớn của hằng số tách J phụ thuộc vào những yếu tố nào ?

Giá trị của J phụ thuộc trước hết vào *bản chất của hai hạt nhân* tương tác. Để chỉ rõ các hạt nhân tương tác gây ra sự tách vân phổ, người ta ghi phía dưới bên phải J kí hiệu của các hạt nhân đó, thí dụ J_{HH} , J_{HF} , J_{HP} ... Ở các hợp chất hữu cơ, J_{HH} biến đổi từ 0 đến vài chục Hz trong khi đó J_{HC} biến đổi từ 0 đến hàng trăm còn J_{HP} đến hàng vài trăm Hz (chi tiết xem các bảng ở mục IV).

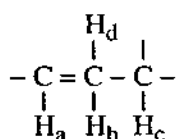
Tương tác spin-spin giữa các hạt nhân được truyền qua các cặp electron ghép đôi (liên kết) vì thế hằng số ttss phải phụ thuộc vào *số liên kết và bản chất các liên kết* ngăn giữa hai hạt nhân tương tác. Khi số liên kết ngăn giữa hai hạt nhân tương tác tăng thì J giảm. Thường thì ttss chỉ đáng kể khi nó truyền qua không quá 3 liên kết σ . Nhưng nếu trong mạch có cả liên kết π thì ttss có thể phát huy tác dụng qua 4 hoặc 5 liên kết. Để chỉ rõ số liên kết ngăn giữa hai hạt nhân tương tác người ta dùng chữ số đặt phía trên bên trái kí hiệu J . Hãy xem cách ghi các kí hiệu và sự biến đổi giá trị hằng số tách ở các hợp chất dưới đây.



$$J_{ab} (^2J_{HH}) = 0 - 25$$

$$J_{ac} (^3J_{HH}) = 0 - 8$$

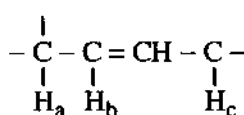
$$J_{ad} (^4J_{HH}) = 0 - 1$$



$$J_{ab} (^3J_{HH}) = 0 - 12$$

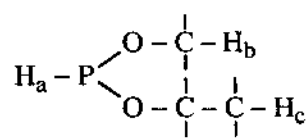
$$J_{ac} (^4J_{HH}) = 0 - 3$$

$$J_{ad} (^3J_{HH}) = 12 - 18$$



$$J_{ab} (^3J_{HH}) = 4 - 10$$

$$J_{ac} (^5J_{HH}) = 0 - 2$$

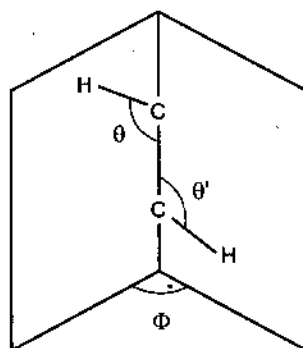


$$J_{PH_a} (^1J_{PH}) = 180 - 220$$

$$J_{PH_b} (^3J_{PH}) = 10 - 20$$

$$J_{PH_c} (^4J_{PH}) = 0 - 3$$

Hằng số tách J rất nhạy cảm với sự thay đổi cấu trúc không gian của phân tử. Chẳng hạn, hằng số tách vixinal, 3J , thay đổi theo độ lớn góc nhị diện, ϕ , giữa hai liên kết C - H, theo độ dài liên kết C - C ngăn giữa chúng và theo độ lớn góc hoá trị θ và θ' (hình III.32).



Hình III.32. Các góc hợp bởi 2 liên kết C-H vixinal

IV - PHÂN TÍCH PHỔ ^1H NMR

1. Độ chuyển dịch hoá học của proton đính với cacbon no

Proton đính với cacbon no cộng hưởng ở trường mạnh hơn so với proton đính với cacbon không no (cdhh nhỏ hơn, bảng III.10).

Bảng III.10. Độ chuyển dịch hoá học của proton đính với C no, δ , ppm

	Proton nhóm methyl	δ_H	Proton nhóm metylen	δ_H	Proton nhóm metin	δ_H
C	$\text{CH}_3\text{-R}$	0,9	$\text{R-CH}_2\text{-R}$	1,4	$>\text{CH-R}$	1,5
	$\text{CH}_3\text{-C=C}$	1,1	$\text{R-CH}_2\text{-C=C}$	1,7		
	$\text{CH}_3\text{-C-O}$	1,3	$\text{R-CH}_2\text{-C-O}$	1,9	$>\text{CH-C-O}$	2,0
	$\text{CH}_3\text{-C-N}$	1,1	$\text{R-CH}_2\text{-C-N}$	1,4		
	$\text{CH}_3\text{-C-NO}_2$	1,6	$\text{R-CH}_2\text{-C-NO}_2$	2,1		
	$\text{CH}_3\text{-C=C}$	1,6	$\text{R-CH}_2\text{-C=C}$	2,3		
	$\text{CH}_3\text{-Ar}$	2,3	$\text{R-CH}_2\text{-Ar}$	2,7	$>\text{CH-Ar}$	3,0

(Tiếp theo ở trang 180)

	Proton nhóm metyl	δ_H	Proton nhóm metylen	δ_H	Proton nhóm metin	δ_H
N	$\text{CH}_3\text{-C=C-C=O}$	2,0	$\text{R-CH}_2\text{-C=C-C=O}$	2,4	$>\text{CH-C=C}$	2,5
	$\text{C=C(CH}_3\text{)-C=O}$	1,8	$\text{C=C(CH}_2\text{-R)-C=O}$	2,4		
	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C}$	1,8	$\text{R-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}$	2,2	$>\text{CH-C}\equiv\text{C}$	2,6
	$\text{CH}_3\text{-CO-R}$	2,2	$\text{R-CH}_2\text{-CO-R}$	2,4	$>\text{CH-CO-R}$	2,7
	$\text{CH}_3\text{-CO-Ar}$	2,6	$\text{R-CH}_2\text{-CO-Ar}$	2,9	$>\text{CH-CO-Ar}$	3,3
	$\text{CH}_3\text{-CO-OR}$	2,0	$\text{R-CH}_2\text{-CO-OR}$	2,2	$>\text{CH-CO-OR}$	2,5
	$\text{CH}_3\text{-CO-OAr}$	2,4	$\text{R-CH}_2\text{-CO-Hal}$	2,5-3,0	$>\text{CH-CO-N}$	2,4
	$\text{CH}_3\text{-CO-N}$	2,0	$\text{R-CH}_2\text{-CO-N}$	2,2	$>\text{CH-C=N}$	2,6
	$\text{CH}_3\text{-CO-Hal}$	2,5	$\text{R-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$	2,3	$>\text{CH-C}\equiv\text{N}$	2,7
	$\text{CH}_3\text{-C=N-}$	2,0	$\text{-C=C-CH}_2\text{-C=C}$	2,6		
	$\text{CH}_3\text{-N}$	2,3	$\text{R-CH}_2\text{-N}$	2,5	$>\text{CH-N}$	2,8
	$\text{CH}_3\text{-N-Ar}$	3,0	$\text{R-CH}_2\text{-N=}$	3,0-3,4		
	$\text{CH}_3\text{-N-CO-R}$	2,9	$\text{R-CH}_2\text{-N-CO-R}$	3,2	$>\text{CH-N-CO-R}$	4,0
	$\text{CH}_3\text{-N}^+$	3,3	$\text{R-CH}_2\text{-N}^+$	3,3		
	$\text{CH}_3\text{-N=}$	3,4	$\text{R-CH}_2\text{-NO}_2$	4,4	$>\text{CH-NO}_2$	4,7
O			$\text{R-CH}_2\text{-OH}$	3,6	$>\text{CH-OH}$	3,9
	$\text{CH}_3\text{-OR}$	3,3	$\text{R-CH}_2\text{-OR}$	3,4	$>\text{CH-OR}$	3,7
	$\text{CH}_3\text{-O-C=C}$	3,8	$\text{R-CH}_2\text{-O-C=C}$	3,7		
	$\text{CH}_3\text{-OAr}$	3,8	$\text{R-CH}_2\text{-OAr}$	4,3	$>\text{CH-OAr}$	4,5
	$\text{CH}_3\text{-O-CO-R}$	3,7	$\text{R-CH}_2\text{-O-CO-R}$	4,1	$>\text{CH-O-CO-R}$	4,8
			$\text{RO-CH}_2\text{-OR}$	4,8		
			$\text{ArO-CH}_2\text{-CO-}$	4,5-4,7 ^(*)		
X	$\text{CH}_3\text{-Hal}$	1,5-4,2	$\text{R-CH}_2\text{-F}$	4,4		
			$\text{R-CH}_2\text{-Cl}$	3,6	$>\text{CH-Cl}$	4,2
			$\text{R-CH}_2\text{-Br}$	3,5	$>\text{CH-Br}$	4,3
			$\text{R-CH}_2\text{-I}$	3,2	$>\text{CH-I}$	4,3
	$\text{CH}_3\text{-Si}$	0,0	$\text{R-CH}_2\text{-Si}$	0,5	$>\text{CH-Si}$	1,2
	$\text{CH}_3\text{-S}$	2,1	$\text{R-CH}_2\text{-S}$	2,4	$>\text{CH-S}$	3,2
	$\text{CH}_3\text{-S(O)R}$	2,5	$\text{S-CH}_2\text{-CO-}$	4,0-4,2 ^(*)		
	$\text{CH}_3\text{S(O}_2\text{)R}$	2,8	$\text{R-CH}_2\text{-S(O}_2\text{)R}$	2,9		
			$\text{RS-CH}_2\text{-SR}$	4,2		

(*) Giá trị do chúng tôi thu được từ thực nghiệm.

2. Độ chuyển dịch hoá học của proton đính với C không no

**Bảng III. 11. Độ chuyển dịch hoá học của proton
đính với C liên kết đôi, hoặc ba**

Proton	δ	Proton	δ	Proton	δ
$>C=CH-$	4,5 – 6,0	$-CH=C-N$	3,7 – 5,0	$H-CO-O-$	8,0 – 8,2
$>C=CH-CO-$	5,8 – 6,7	$>C=CH-N$	5,7 – 8,0	$H-CO-N-$	8,0 – 8,2
$-CH=C-CO-$	6,5 – 8,0	$-CH=N-N^{(*)}$	7,5 – 8,5	$-C\equiv C-H$	1,8 – 3,1
$-CH=C-O-$	4,0 – 5,0	$R-CH=O$	9,4 – 10,0	$>C=C=CH-$	4,0 – 5,0
$>C=CH-O-$	6 – 8,1	$Ar-CH=O$	9,7 – 10,5	$Ar-H$	6,0 – 9,0

(*) Ở nhiều dãy hidrazon $ArCH=N-N-$ chúng tôi đo được $\delta_{CH=N}$ là 8 ± 10 ppm.

Độ cdhh của các proton ở benzen là 7,27 ppm. Độ cdhh của các proton ở các dẫn xuất của benzen có thể tính được nhờ quy tắc (13) :

$$\delta_{H_i} = 7,27 + \sum Z_i \quad (13)$$

Trong đó Z_i là số gia mà mỗi nhóm thế gây ra đối với các vị trí *ortho*, *meta* và *para* so với nó. Bảng III.12 cho biết Z_i đối với các nhóm thường gặp.

Bảng III. 12. Số gia Z_i đối với các nhóm thế đính với nhân benzen

R	Z_{ortho}	Z_{meta}	Z_{para}	R	Z_{ortho}	Z_{meta}	Z_{para}
-H	0	0	0	$-NH_2$	-0,76	-0,25	-0,63
$-CH_3$	-0,16	-0,09	-0,17	$-NHCH_3$	-0,80	-0,30	-0,60
$-CH_2-CH_3$	-0,15	-0,06	-0,18	$-N(CH_3)_2$	-0,60	-0,10	-0,62
$-CH(CH_3)_2$	-0,14	-0,09	-0,18	$-NH_3^+$	0,40	0,20	0,20
$-C(CH_3)_3$	-0,09	-0,05	-0,23	$-N(CH_3)_3^+$	0,69	0,36	0,31
$-CH_2Cl$	0,00	0,01	0,00	$-NHCOCH_3$	0,2	-0,07	-0,28
$-CH_2OH$	-0,07	-0,07	-0,07	$-NO$	0,58	0,31	0,37
$-CH_2NH_2$	0,01	0,01	0,01	$-NO_2$	0,94	0,18	0,39
$-CH=CH_2$	0,06	-0,03	-0,10	$-SH$	-0,08	-0,16	-0,22
$-C_6H_5$	0,30	0,12	0,10	$-SCH_3$	-0,08	-0,10	-0,24

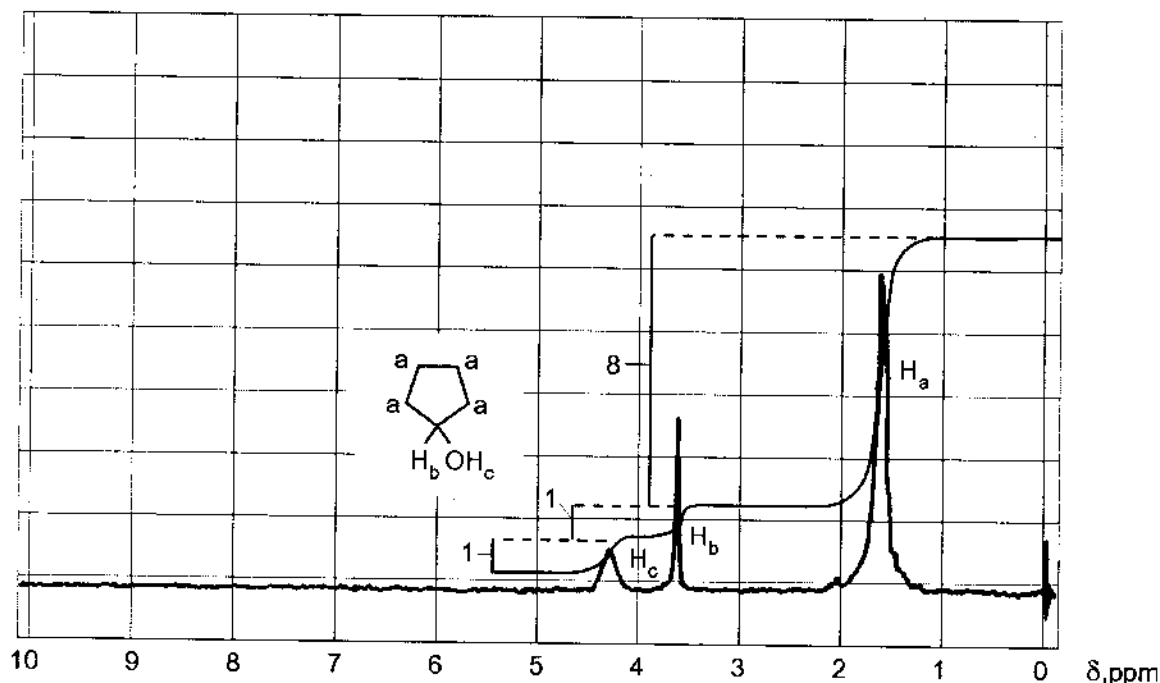
(Tiếp theo ở trang 182.)

<i>R</i>	<i>Z_{ortho}</i>	<i>Z_{meta}</i>	<i>Z_{para}</i>	<i>R</i>	<i>Z_{ortho}</i>	<i>Z_{meta}</i>	<i>Z_{para}</i>
-C≡CH	0,15	- 0,02	- 0,01	-SC ₆ H ₅	0,06	- 0,09	- 0,15
-CH=O	0,58	0,20	0,26	-SO ₂ -OH	0,64	0,26	0,36
-COCH ₃	0,62	0,10	0,25	-SO ₂ NH ₂	0,66	0,26	0,36
-COC ₆ H ₅	0,47	0,13	0,22	-OH	- 0,56	- 0,13	- 0,45
-COOH	0,85	0,16	0,25	-OCH ₃	- 0,46	- 0,10	- 0,41
-COOCH ₃	0,71	0,08	0,20	-OCOCH ₃	- 0,25	0,03	- 0,13
-COOC ₆ H ₅	0,90	0,17	0,27	-OCOC ₆ H ₅	- 0,09	0,09	- 0,08
-CONH ₂	0,65	0,20	0,22	-F	- 0,26	0,00	- 0,20
-COCl	0,82	0,21	0,35	-Cl	0,03	- 0,02	- 0,09
-CN	0,36	0,18	0,28	-Br	0,18	- 0,08	- 0,04
				-I	0,39	- 0,21	- 0,03

3. Cường độ vân phổ cộng hưởng từ proton

Như ở mục II.3 đã thấy, trong phân tử có bao nhiêu hạt nhân không tương đương về cdhh thì trên phổ có bấy nhiêu tín hiệu, tức là có bấy nhiêu vân phổ. Các vân phổ có thể cao, thấp, rộng, hẹp khác nhau, tức là có cường độ khác nhau. Cần nói ngay rằng *cường độ vân phổ trong ¹H NMR tỉ lệ thuận với số lượng proton gây ra vân phổ đó*, còn cường độ vân phổ trong ¹³C NMR thì thường độc lập với số lượng ¹³C gây ra tín hiệu. Do vậy, ở mục này chủ yếu đề cập tới cường độ vân phổ trong ¹H NMR.

Cường độ của vân phổ được xác định qua diện tích của vân phổ và gọi là cường độ tích phân. Khi một vân phổ phân tách thành nhiều hợp phần (do tương tác spin-spin, mục III) thì phải tính tổng diện tích các vân hợp phần đó. Trước đây các máy phổ có lắp bộ phận xác định cường độ tích phân bằng cách vẽ lên phổ đồ các đường bậc thang. Độ cao của mỗi bậc thang tỉ lệ với cường độ của mỗi vân phổ (hình III.33). Bằng cách so sánh độ cao của các bậc thang ta có thể tìm thấy tỉ lệ về số lượng giữa các nhóm proton gây ra các tín hiệu cộng hưởng. Ở hình III.33, tỉ lệ độ cao của ba bậc thang là 8 : 1 : 1, do đó ta có tỉ lệ về số lượng proton là H_a : H_b : H_c = 8 : 1 : 1. Ngày nay, nhờ trang bị computer, trên phổ ¹H NMR còn ghi rõ cường độ tương đối của mỗi tín hiệu ở phía dưới tín hiệu đó. Sử dụng tỉ số chiều cao các đường bậc thang hoặc sử dụng cường độ tương đối đều cho phép ta xác định được số lượng proton gây ra tín hiệu cộng hưởng. Điều này rất có ích khi quy kết các vân hấp thụ để xác định cấu tạo của các hợp chất nghiên cứu.



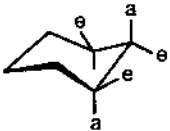
Hình III.33. Đường bậc thang chỉ cường độ tương đối trên phổ ^1H NMR của xiclopentanol

4. Hằng số tách đối với một số hệ proton

Hằng số tách (hằng số ttss) giữa hai hạt nhân liên kết trực tiếp với nhau (cách nhau một liên kết) kí hiệu là 1J và gọi là hằng số tách *trực tiếp*; cách nhau hai liên kết kí hiệu là 2J và gọi là hằng số tách *geminal*; cách nhau ba liên kết kí hiệu là 3J và gọi là hằng số tách *vixinal*. Độ lớn của hằng số tách đối với một số hệ proton thường gặp được liệt kê ở bảng III.13.

Để kí hiệu cho các proton không tương đương, người ta có thể dùng các chữ cái La Tinh, các chữ số và dấu phẩy... Khi phân tích về ttss của các proton để cho thuận tiện và thống nhất, người ta quy ước như sau: Các proton khác nhau ít về cdhh được kí hiệu bằng các chữ cái A, B, C... Các proton có cdhh khác nhiều so với các proton A hoặc B... thì dùng các chữ cái X, Y, Z... Các proton ở khoảng trung gian thì kí hiệu bởi các chữ cái K, L, M... Các proton có cùng cdhh nhưng không tương đương về ttss được phân biệt bởi dấu phẩy phía trên chữ cái thí dụ A, A', B, B'... Số lượng proton được chỉ bằng chữ số đặt dưới kí hiệu của nó, thí dụ A_2 , A_2B ...

Bảng III.13. Hằng số tách $J_{HH'}$ ở một số cấu trúc thường gặp (Hz)

CẤU TRÚC	$J_{HH'}$			$J_{HH'}$	
	Khoảng chung	Điện hình		Khoảng chung	Điện hình
$>C\begin{matrix} H \\ \diagup \\ H' \end{matrix}$	0 – 25	10 – 15	$=C\begin{matrix} H \\ \diagup \\ H' \end{matrix}$	0 – 3,5	2
$>CH' - CH<$	0 – 8	~ 7	$H\begin{matrix} \diagup \\ C = C \\ \diagdown \end{matrix}H'$	0 – 12	7 – 12
$CH_3 - CH'_2 -$	6 – 8	~ 7	$H\begin{matrix} \diagup \\ C = C \\ \diagdown \end{matrix}H'$	12 – 18	14 – 16
$CH_3\begin{matrix} \diagup \\ CH' - \end{matrix}$	5 – 7	~ 6	$>C = CH - CH' = C<$	6 – 13	10 – 13
$>CH - \overset{ }{\underset{ }{C}} - CH'<$	0 – 1	0	 J_o	6 – 10	8
$>CH - CH' = C<$	4 – 10	5 – 7	 J_m	0 – 3	2
$>CH - \overset{ }{\underset{ }{C}} = CH' -$	0 – 3	0,5 – 2	J_p	0 – 1	1
$>CH - \overset{ }{\underset{ }{C}} = \overset{ }{\underset{ }{C}} - CH'<$	0 – 2	1	 $^2J_{ae}$	0 – 25	13
$>CH - C \equiv CH'$	2 – 3	2,5	$^3J_{aa}$	10 – 13	12 – 13
$>CH - CH' = O$	0 – 3	2	$^3J_{ee}$	2 – 5	~ 3
$>CH - O - H'$	4 – 5	(*)	$^3J_{ae}$	2 – 5	~ 3,5
$>CH - \overset{ }{\underset{ }{N}} - H'$	5 – 6	(*)	$^4J_{ee}$	0 – 2	1 – 2

(*) Chỉ thấy được khi không xảy ra sự trao đổi proton (mục III.1.4)

5. Tương tác spin–spin giữa hai proton

Hệ AB là hệ gồm hai proton A, B tương tác với nhau và không tương tác với bất kỳ proton nào khác, đồng thời về độ lớn thì J_{AB} có thể so sánh được với $\nu_A - \nu_B$ (ν_A và ν_B là tần số các vân cộng hưởng của proton A và B tương ứng). Trái lại, hệ AX là hệ mà $J_{AX} \ll \nu_A - \nu_X$.

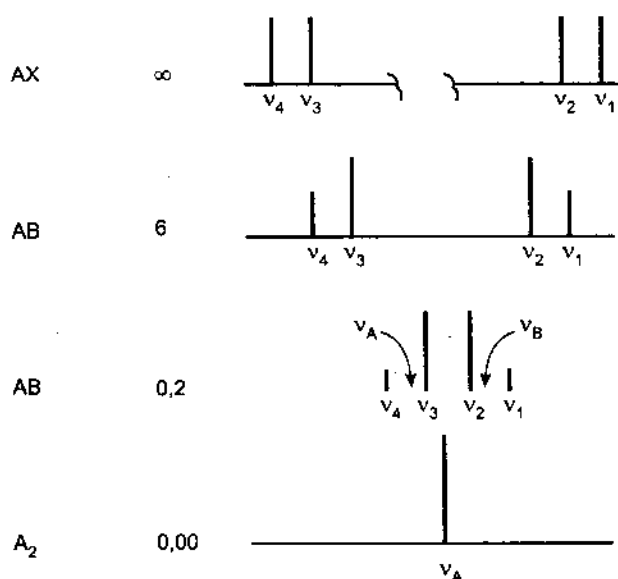
Ở mục II.3 chúng ta đã thấy rằng, nhóm metylen khi dính với một trung tâm bất đối, hoặc khi là thành phần của những vòng cứng hoặc trong các trường hợp có cản trở sự quay tự do quanh liên kết đơn thì hai proton của nhóm đó trở thành không tương đương. Nếu nhóm metylen đó là “cô lập” với nghĩa là hai proton đó không ttss với một proton nào khác nữa, thì đó là một hệ AB. Tương tác spin–spin giữa hai proton trong hệ AB sẽ dẫn tới việc tách mỗi vân phổ của chúng thành hai hợp phần mà ta kí hiệu tần số

của các hợp phần đó là ν_1 , ν_2 , ν_3 , và ν_4 (hình III.34). Phần phổ của hai proton A và B (gọi là phần AB của phổ) có thể có dạng của hai vân đôi riêng biệt, cũng có thể cụm lại như một vân bốn. Sự biến đổi dạng của phần phổ AB là phụ thuộc vào tỉ số $(\nu_A - \nu_B)/J_{AB}$ như được trình bày ở hình III.34. Để cho gọn, $\nu_A - \nu_B$ còn được kí hiệu là $\Delta\nu$.

Trên phổ ta có thể dễ dàng xác định được giá trị hằng số tách J_{AB} (hoặc J_{AX}) như sau :

$$J_{AB} = \nu_1 - \nu_2 = \nu_3 - \nu_4$$

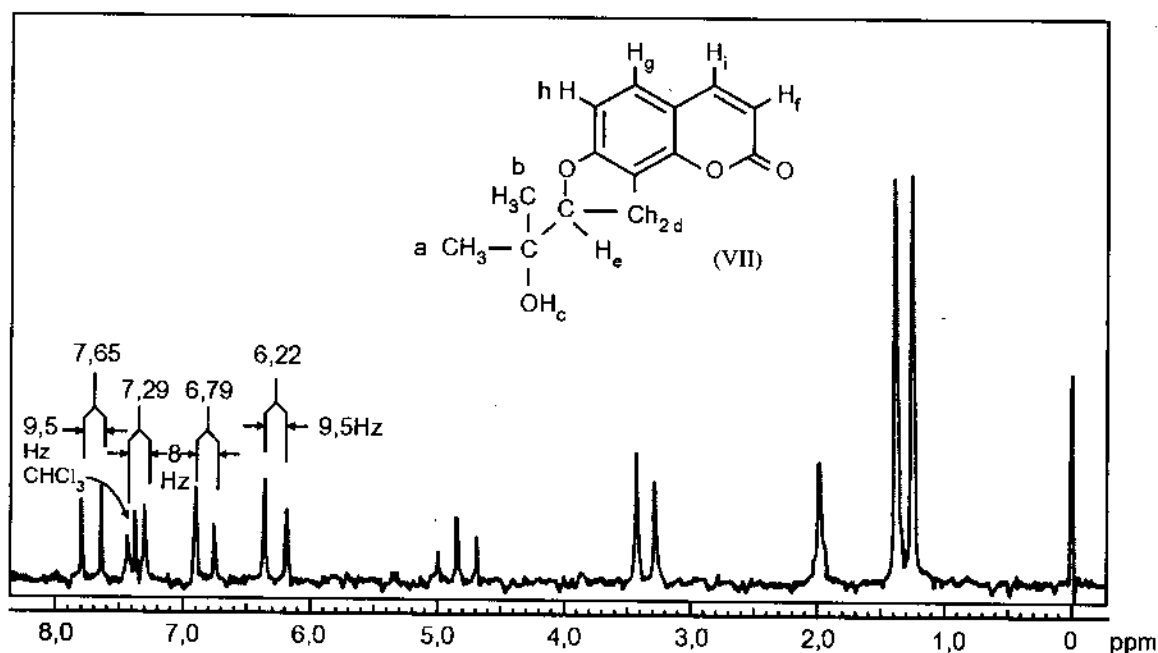
Tần số của vân phổ của proton A (ν_A) và của proton B (ν_B) không phải là ở trung điểm của các cặp vạch $\nu_4 - \nu_3$ và $\nu_2 - \nu_1$ mà nằm ở trọng tâm của mỗi cặp vạch đó, nghĩa là nằm lệch về phía vạch có cường độ lớn hơn, như được chỉ ra bởi hai mũi tên trên hình III.34. Ở các vân phổ của các proton tương tác với nhau, các hợp phần phía trong thường có cường độ lớn hơn (cao hơn) các hợp phần phía ngoài. Hình dạng đó được gọi là *dạng mái nhà* (hiệu ứng mái nhà).



Hình III.34. Dạng của đoạn phổ AB

Ta hãy lấy thí dụ phổ ^1H NMR của columbianetin (VII) được trình bày trên hình III.35.

Ở hợp chất VII, trong sự gần đúng bậc nhất, hai proton H_i và H_f chính là một hệ AB. Do sự chuyển dịch electron về phía nhóm cacbonyl (nhờ hiệu ứng liên hợp) mà nói chung proton đính với C_β luôn cộng hưởng ở trường yếu hơn so với proton đính với C_α cũng như so với các proton đính với các nối đôi không phân cực khác (xem bảng III.11). Từ nhận xét đó, vân đôi có tâm ở 7,65 ppm được gán cho H_i . Khoảng cách giữa hai đỉnh của vân đôi đó chính là hằng số tách $H_i - H_f$ tức $J_{if} = 9,5$ Hz. Vân đôi ở 6,22 ppm cũng có hằng số tách là 9,5 Hz chứng tỏ nó là tín hiệu cộng hưởng của proton H_f .



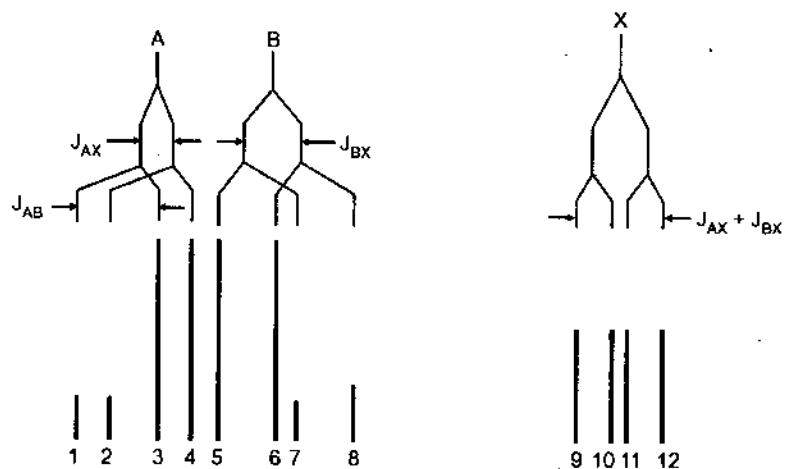
Hình III.35. Phổ ^1H NMR của columbianetin trong CDCl_3

Hệ AB thứ hai ở columbianetin là hai proton h và g. Chúng cho hai vân đôi ở 6,79 và 7,29 ppm (không nhất thiết tương ứng) với hằng số tách $J_{hg} = 8 \text{ Hz}$. Ở đây tỉ số $\Delta\nu/J$ là nhỏ hơn so với hệ H_iH_f , do đó sự chênh lệch về cường độ là lớn hơn. Điều đó hoàn toàn phù hợp với tính toán đối với hệ AB (hình III.34). Phần phổ còn lại là dễ quy kết: hai nhóm methyl không tương đương a và b cho hai vân đơn ở 1,25 và 1,37 ppm. Proton cô lập thuộc nhóm OH cho vân đơn ở 1,96 ppm. Hai proton nhóm methylen (d) do ttss với H_e nên tín hiệu của chúng bị tách thành hai hợp phần (vân đôi, tâm 3,35 ppm). Tín hiệu của proton H_e do ttss với 2 proton nhóm methylen (d) nên thể hiện bởi vân ba tâm ở 4,82 ppm, tỉ lệ cường độ của ba hợp phần trong vân đó phù hợp với 1 : 2 : 1. Hằng số tách J_{de} xác định được từ vân đôi và vân ba nêu trên đều là 9H. Hệ hai proton H_e và proton H_d có thể được xem là hệ A_2B hoặc A_2X . Tín hiệu của các nhóm proton ttss với nhau đều thể hiện hiệu ứng mái nhà.

6. Tương tác spin-spin giữa ba proton

Trong khi việc tiên đoán về mặt lí thuyết đối với hệ AB là đơn giản thì đối với ba proton ABX là phức tạp hơn. Vì thế, ở đây chỉ phác thảo qua hình dạng thường gặp của đoạn phổ của hệ ABX. Chúng ta có thể đoán trước rằng khi hệ AB tương tác với proton X, thì cả bốn hợp phần của AB sẽ đều bị tách thành hai vạch. Nghĩa là tín hiệu của các proton A và B sẽ gồm 8 vạch. Vì cdhh của X khác nhiều so với A và B, tín hiệu của nó bị A tách thành hai hợp phần, mỗi hợp phần lại bị B tách tiếp thành hai, do đó ta có một

vân bốn đối với X. Như thế, hệ ABX sẽ gồm 12 vạch như chỉ ra ở hình III.36. Tuy nhiên, trong thực tế có thể gặp những trường hợp các vạch xen lẫn che phủ nhau làm cho số vạch giảm đi. Một điều cần chú ý là khoảng cách giữa các vạch 9 và 10 hoặc 9 và 11 chỉ tương ứng với J_{AX} và J_{BX} khi $\nu_A - \nu_B > J_{AB}$. Tuy vậy, trong mọi trường hợp ta đều có khoảng cách giữa hai vạch 9 và 12 bằng tổng J_{AX} và J_{BX} ($\nu_9 - \nu_{12} = J_{AX} + J_{BX}$).

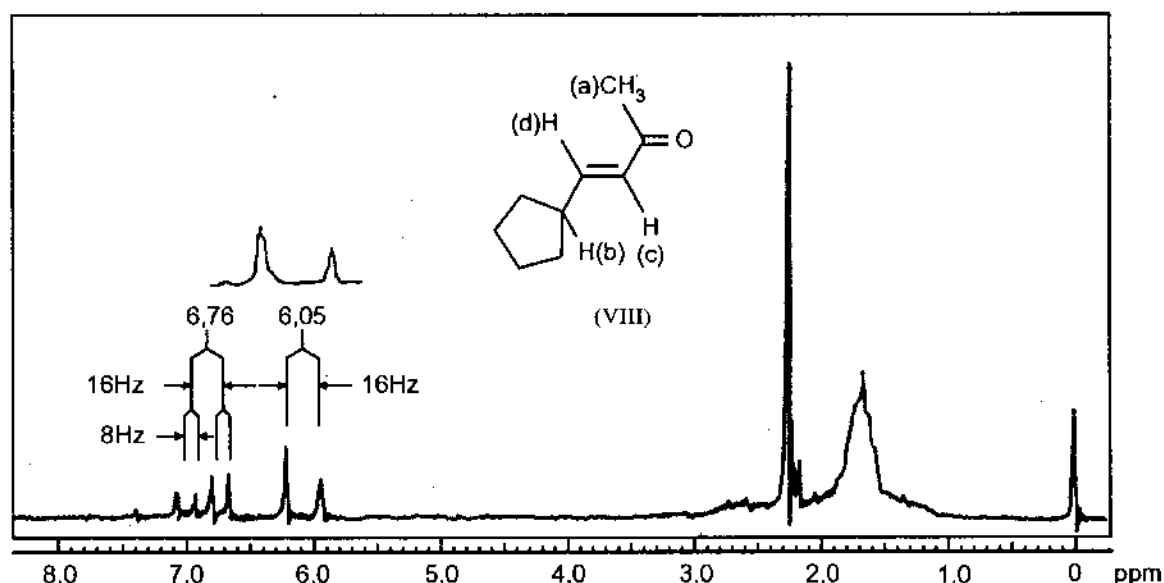


Hình III.36. Sự tách vân phổ đối với hệ ABX

Thí dụ về hệ ABX có thể lấy phân tử axit 2,3-dibrompropanoic ($\text{Br-CH}_2\text{-CHBr-COOH}$). Ở phân tử này, hai proton nhóm metylen không tương đương được kí hiệu là A và B còn proton nhóm metin có cdhh ở trường yếu hơn nhiều thì được kí hiệu là X. Tín hiệu của hai proton metylen thể hiện ở vân bội với tám vạch ở khoảng 3,5 – 4,0 ppm. Tín hiệu của proton nhóm metin thể hiện bởi vân bốn (tâm ở 5,5 ppm). Những hệ ABX cô lập như vậy là tương đối dễ phân tích. Trong thực tế có những hệ ABX mà proton X còn ttss với các proton khác nữa, khi đó ta chỉ có thể phân tích được phần tín hiệu của A và B, còn tín hiệu của X có thể phức tạp hoặc không đủ phân giải để có thể quy kết chi tiết. Thí dụ như phổ ^1H NMR của hợp chất 1-xiclopentylbut-1-en-3-on (VIII) ở hình III.37.

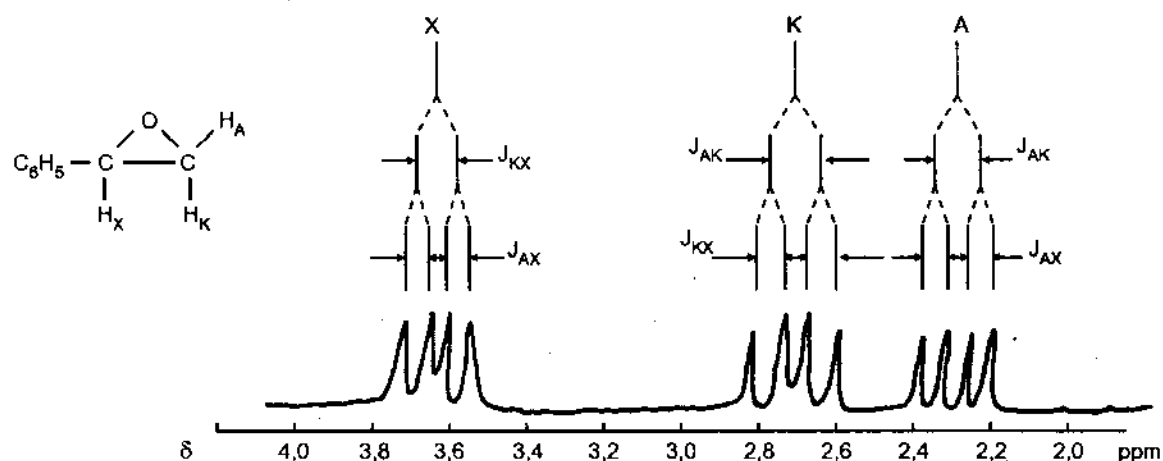
Ở hợp chất VIII, hai proton H_c và H_d ứng với kí hiệu A và B, proton H_b ứng với kí hiệu X. Vân cộng hưởng của proton H_d ở 6,76 ppm bị tách thành 4 hợp phần với $J_{cd} = 16$ Hz và $J_{bd} = 8$ Hz. Proton H_c cộng hưởng ở trường mạnh hơn, ở 6,05 ppm. Tín hiệu của H_c cũng là một vân bốn (xem phần phổ phía trên 6,5 ppm). Ở vân này cũng xác định được $J_{cd} = 16$ Hz và $J_{bc} = 1$ Hz. Sở dĩ giá trị J_{bc} nhỏ vì đó là tương tác truyền qua 4 liên kết (trong đó có 1 liên kết đôi). Proton H_b không những tương tác với H_c , H_d mà còn

tương tác với hai nhóm metylen trong vòng xiclopentan. Tín hiệu của H_b thể hiện ở vân bội ở khoảng 2,6 ppm. Tín hiệu của các proton khác trong vòng xiclohexan thể hiện bởi một vân “béo” ở khoảng 1,7 ppm. Tín hiệu của nhóm methyl (a) thể hiện bởi một vân đơn ở 2,23 ppm (hình III.37).



Hình III.37. Phổ 1H NMR của 1-xiclopentylbut-1-en-3-on

Hệ AKX là một hệ ba proton tương tác tương tự như hệ ABX. Nhưng ở hệ AKX cdhh của cả ba proton khác nhau đủ lớn, do đó sự tách các vân phổ là rõ ràng và ta có thể dễ dàng xác định được các hằng số tách J_{AX} , J_{AK} và J_{KX} . Stiren oxit có thể được lấy làm thí dụ cho hệ AKX (hình III.38).



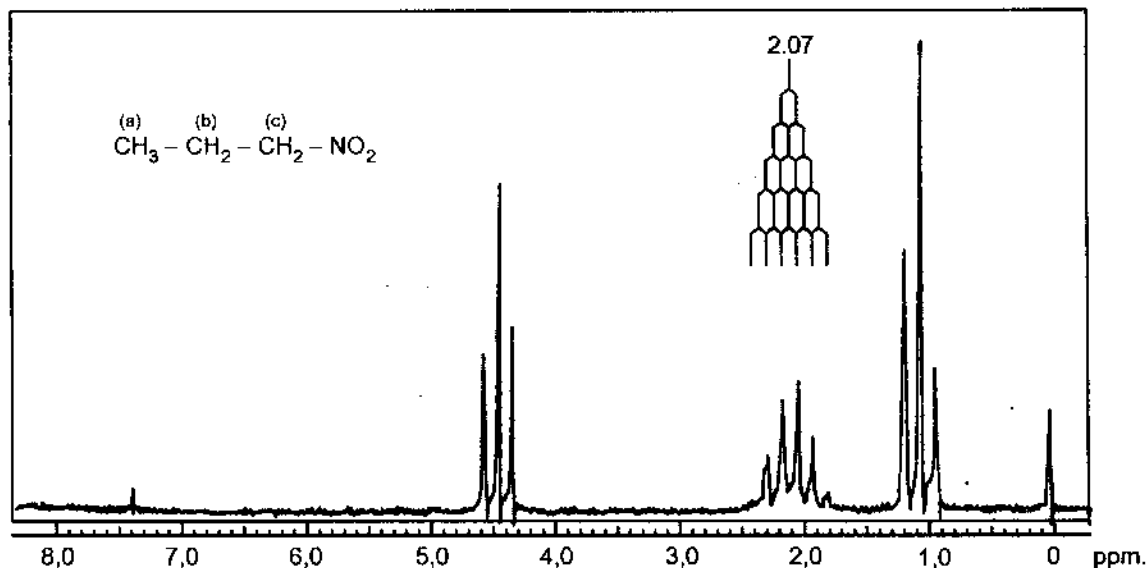
Hình III.38. Sự tách vân phổ ở hệ spin AKX của stiren oxit

14. B.

Ở mục III.1 đã cho thấy, nếu một proton tương tác với n proton đồng nhất khác thì tín hiệu của nó bị tách thành $n + 1$ vạch và cường độ tương đối của $n + 1$ vạch đó tỉ lệ với các hệ số của phép triển khai nhị thức bậc n (bảng Pascal) như minh họa dưới đây :

n = 0	1				: Vân đơn (s)	$\text{ClCH}_2\text{--C}\equiv\text{C--H}$
n = 1	1	1			: Vân đôi (d)	1 : 1 (d) 1 : 2 : 1 (t)
n = 2	1	2	1		: Vân ba (t)	$\text{CH}_3\text{--COO--CH}_2\text{--CH}_3$
n = 3	1	3	3	1	: Vân bốn (q)	(s) 1:3:3:1 (q) 1:2:1 (t)
n = 4	1	4	6	4	1	: Vân năm

Khi một proton tương tác với n_a , n_b , n_c ... proton không tương đương khác thì tín hiệu của nó bị tách thành $(n_a + 1)(n_b + 1)(n_c + 1)$ vạch. Thí dụ ở hệ AKX kể trên, vân cộng hưởng của mỗi proton đều là vân bốn (vì ở đây $n_a = n_b = 1$, số vạch là $(1 + 1)(1 + 1) = 4$). Bây giờ ta hãy xét phổ ^1H NMR của 1-nitropropan (hình III.39). Vân ba ở 1,03 ppm là thuộc nhóm methyl (a). Vân ba khác ở 4,38 ppm là thuộc nhóm methylen dính trực tiếp với NO_2 . Hai vân này đều là vân ba vì chúng đều bị tách bởi 2 proton nhóm methylen ở giữa (b). Còn vân bội ở 2,07 ppm rõ ràng là thuộc về nhóm CH_2 ở giữa (b).



Hình III.39. Phổ ^1H NMR của 1-nitropropan

Nhóm metylen b tương tác với 3 proton nhóm methyl và 2 proton nhóm metylen c nên về mặt lí thuyết tín hiệu của nó bị tách thành 12 vạch, bởi vì $(3 + 1)(2 + 1) = 12$. Có thể cho rằng tín hiệu của các proton b bị 2 proton c tách thành 2 vạch, sau đó mỗi vạch lại bị 3 proton a tách thành 4 vạch (hoặc theo thứ tự ngược lại). Tuy nhiên trên thực tế, các hằng số tách J_{ab} và J_{bc} lại gần bằng nhau (xem trên phổ hình III.39) do đó các vạch tách ra có thể che phủ lên nhau làm cho số vạch quan sát được giảm đi so với tính toán. Bởi vì $J_{ab} \approx J_{bc}$ nên ở mức độ gần đúng bậc một ta có thể xem như các proton b tương tác với 5 proton tương đương khác. Vì thế tín hiệu của các proton b bị tách thành 6 vạch với cường độ tương đối là 1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1. Dự đoán đó là gần với phổ thực của nhóm metylen b.

V - PHÂN TÍCH PHỔ ^{13}C NMR

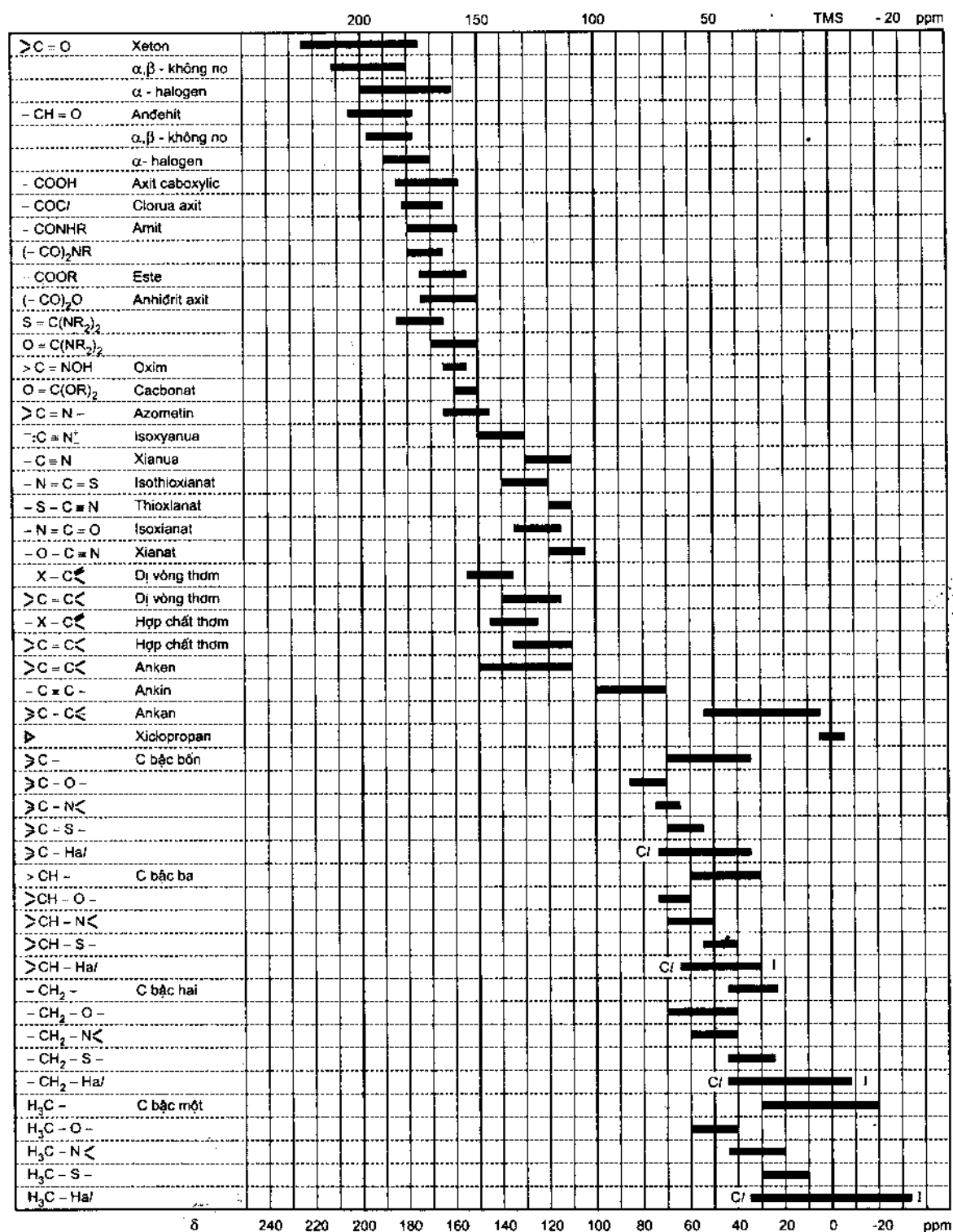
1. Độ chuyển dịch hoá học của ^{13}C

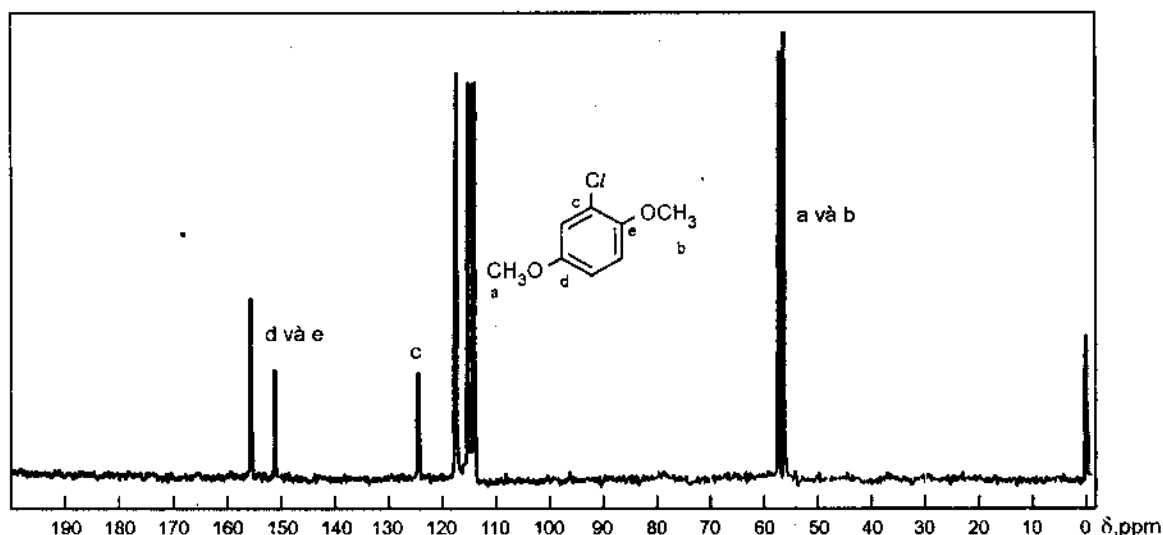
Độ chuyển dịch hoá học của ^{13}C trong các hợp chất hữu cơ biến đổi trong khoảng từ 0 – 230 ppm (so với TMS) tức là lớn gấp khoảng 20 lần so với sự biến đổi độ chuyển dịch hoá học của ^1H . Bảng III.14 chỉ ra độ chuyển dịch hoá học của ^{13}C ở các cấu tạo thông thường.

2. Cường độ vân phổ cộng hưởng ^{13}C

Một đặc điểm quan trọng về cường độ ở phổ ^{13}C NMR khử hoàn toàn tương tác spin-spin với proton là : những pic có cường độ nhỏ thường tương ứng với các nguyên tử C không dính với hiđro, còn những pic có cường độ lớn thì ứng với các nguyên tử cacbon dính với một hoặc nhiều nguyên tử hiđro. Để minh họa, ta hãy xét phổ ^{13}C NMR khử hoàn toàn tương tác spin-spin của 2-clo-1,4-đimethoxybenzen (hình III.40). Hai tín hiệu ở gần 58 ppm là của 2 Csp^3 (ở hai nhóm CH_3O). Sáu pic còn lại là của 6 Csp^2 trong vòng benzen. Trong đó 3 pic ở trường yếu (c, d, e) là tín hiệu của 3C dính với các nhóm âm điện, 3 pic còn lại là của 3C dính với hiđro. Rõ ràng là tín hiệu của C không dính với hiđro luôn có cường độ nhỏ hơn so với tín hiệu của C dính với hiđro.

Bảng III. 14. Độ chuyển dịch hoá học của ^{13}C (δ , ppm)





Hình III.40. Phổ ^{13}C NMR khử hoàn toàn tương tác spin-spin của 2-clo-1,4-dimetoxibenzen

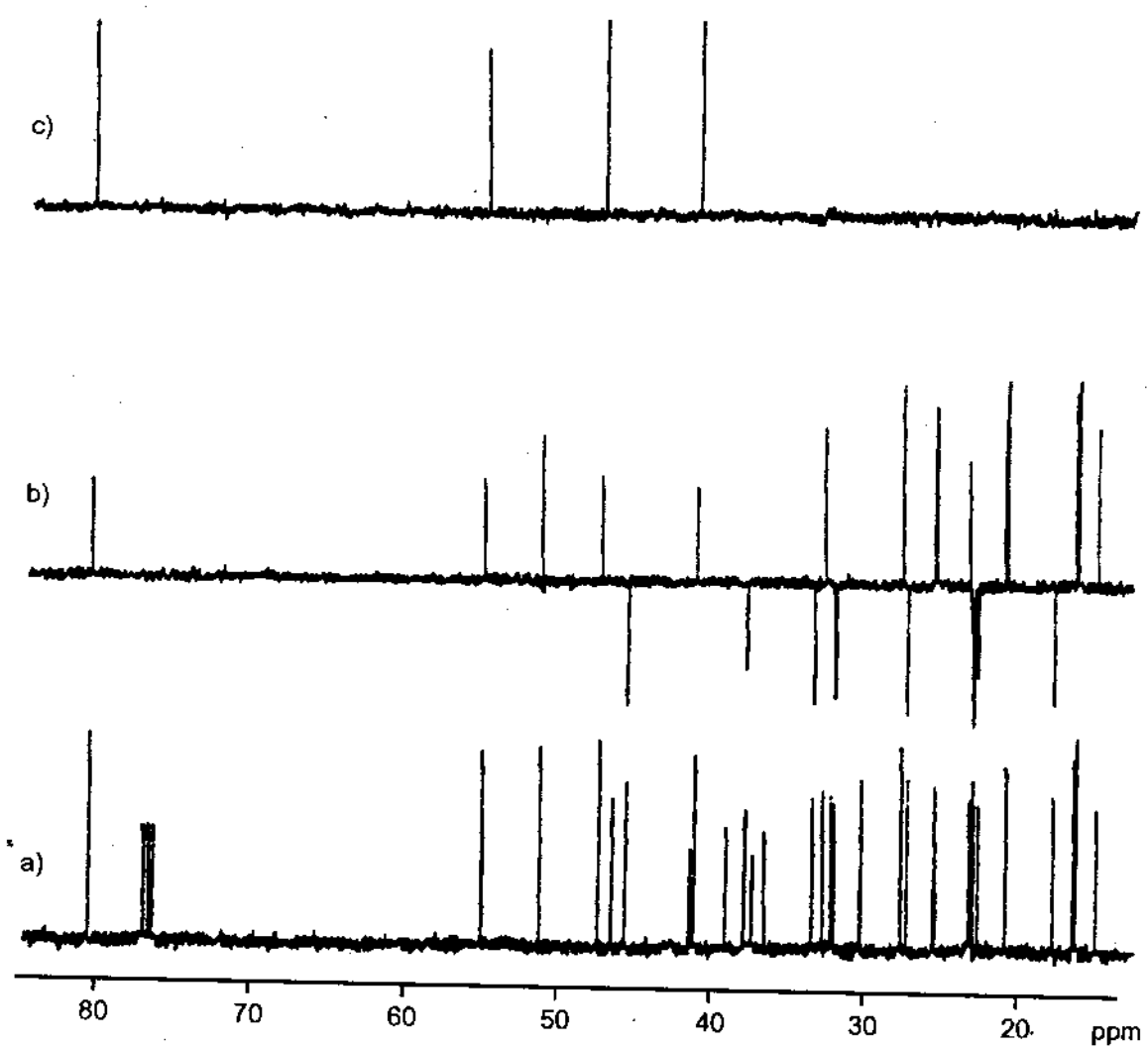
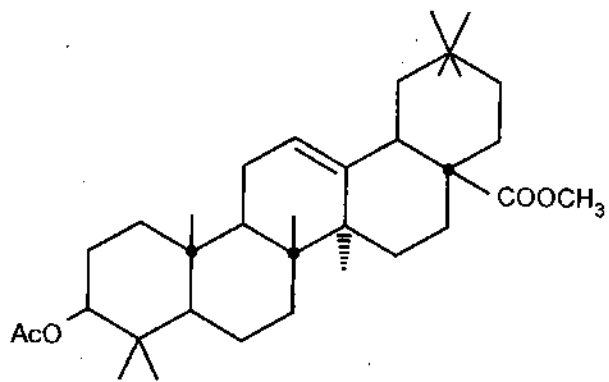
Nhờ những kĩ thuật đặc biệt, người ta có thể làm thay đổi cường độ của tín hiệu các hạt nhân, tăng độ nhạy của chúng. Chẳng hạn, có thể làm nổi bật tín hiệu của các hạt nhân tương tác với nhau qua không gian khi chúng ở gần nhau. Từ đó suy ra được cấu tạo lập thể của phân tử. Người ta cũng có thể làm cho cường độ tín hiệu của các ^{13}C trở thành âm, dương hoặc bằng không bằng cách lựa chọn các chuỗi xung với các tham số thích hợp. Điều đó được ứng dụng trong kĩ thuật DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) để nhận biết các nhóm CH , CH_2 , CH_3 (xem mục V.3). Có thể nói rằng yếu tố cường độ được cộng hưởng từ hạt nhân hiện đại sử dụng một cách rất hữu hiệu trong nhiều kĩ thuật khác nhau.

3. Phổ DEPT

Khi khử bỏ tương tác spin-spin $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ xa quá một liên kết, chỉ giữ lại ttss qua một liên kết thì tín hiệu của ^{13}C ở nhóm CH sẽ là một vân đôi (d), ở nhóm CH_2 là vân ba (t), ở nhóm CH_3 là vân bốn (q) còn ở C không dính với hiđro là vân đơn (s). Như thế, nhờ khử một phần ttss, có thể phân biệt được tín hiệu của cacbon các bậc.

Đáng tiếc là kĩ thuật khử một phần ttss có một vài hạn chế đáng kể. Chẳng hạn, sự tách các tín hiệu không phải luôn luôn đủ rõ để xác định độ bội của vân phổ..

Kĩ thuật NMR đa xung hiện đại cung cấp những phương pháp thay thế cho phương pháp khử một phần ttss và giúp giải quyết những hạn chế nêu trên. Những thông tin để phân biệt ^{13}C theo số lượng hiđro dính với nó vẫn có được nhưng không phải dựa vào sự tách tín hiệu mà căn cứ vào cường độ của tín hiệu.



Hình III.41. Phổ ^{13}C DEPT của 3-axetyl oleanolat metyl (vùng cacbon no)

a) Khử bỏ hoàn toàn ttss ;
 b) Tín hiệu của CH và CH_3 dương, của CH_2 âm ;
 c) Chỉ có tín hiệu của CH

Ở các nhóm CH_3 , CH_2 , CH và C bậc bốn, cường độ của tín hiệu ^{13}C tuân theo những hàm cosin khác nhau do đó xuất hiện khả năng phân biệt các nhóm đó bằng cách làm cho cường độ của chúng trở nên khác nhau. Kỹ thuật modul hoá J, đôi khi còn được gọi là “phép xác định số proton dính với nguyên tử cacbon” (Attached Proton Test, viết tắt là APT) là nhằm làm cho cường độ vân phổ có thể “dương”, “âm” hay bằng không.

Tiến bộ lớn nhất của phương pháp APT là kỹ thuật DEPT. Ở kỹ thuật DEPT thông thường, các nhóm CH , CH_2 và CH_3 được phân biệt nhờ ba lần đo khác nhau (mỗi nhóm được ghi riêng rẽ ở một lần đo). Những thông tin về các nhóm đó cũng có thể nhận được nhờ phương pháp kinh tế hơn : chỉ với hai lần đo (nhóm CH_2 không đo tách riêng mà cùng xuất hiện với các nhóm CH và CH_3 nhưng có cường độ âm (xem hình III.41b)). Khi so sánh phổ DEPT với phổ ^{13}C NMR khử toàn bộ ttss (hình III.41a) người ta sẽ tìm ra được cacbon bậc 4. Thí dụ, việc xác định các nguyên tử cacbon no các bậc ở 3-axetyl oleanolat metyl được chỉ ra trên hình III.41.

Hiện nay, việc đo phổ ^{13}C đã đạt tới độ chính xác $\pm 0,01$ ppm, vì thế mỗi nguyên tử C không tương đương trong phân tử đều cho một tín hiệu riêng, rất hiếm khi bị xen lấp bởi tín hiệu của nguyên tử C khác. Việc sử dụng phổ DEPT và các kỹ thuật khác sẽ giúp ta nhanh chóng xác định được bộ khung cacbon của phân tử. Điều đó rất quan trọng trong việc xác định cấu trúc phân tử.

§4. PHƯƠNG PHÁP PHỔ KHỐI LƯỢNG

I - GHI VÀ BIỂU DIỄN PHỔ KHỐI LƯỢNG

1. Phương pháp ion hoá phân tử bằng chùm electron

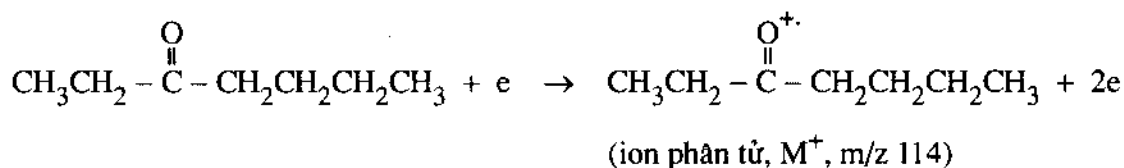
Nếu như trong các phương pháp phổ hồng ngoại, phổ tử ngoại và phổ cộng hưởng từ hạt nhân, người ta giữ nguyên phân tử để nghiên cứu thì ở phương pháp phổ khối lượng, người ta lại “phá huỷ” phân tử để nghiên cứu chúng. Thoạt tiên mẫu được làm bay hơi, sau đó các phân tử ở thể khí bị bắn phá bởi chùm electron với năng lượng cao. Giả sử phân tử M va chạm với electron có năng lượng cao thì những quá trình đầu tiên xảy ra là sự ion hoá phân tử.



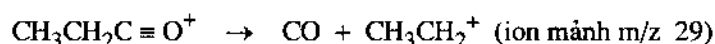
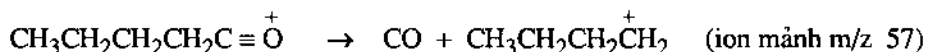
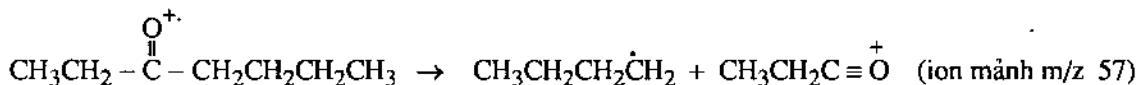
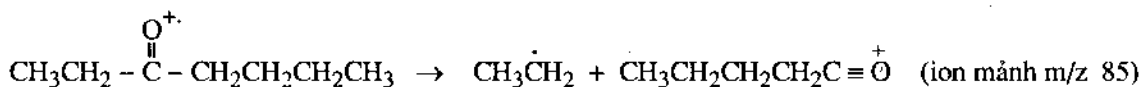
Ở quá trình a, sự va đập với electron đã loại khỏi phân tử một electron. Bởi vì ở các phân tử hữu cơ, các electron đều ghép đôi nên khi đó sẽ tạo ra một *cation gốc* $[M]^+$. Tiểu phân này được gọi là *ion phân tử* và thường viết một cách đơn giản là M^+ . Ở quá trình b phân tử bị mất z electron ($z = 2$ hoặc 3) khi đó tạo ra ion phân tử mang điện tích $z+$. Quá trình này có xác suất rất nhỏ. Ở quá trình c, phân tử chiếm được một electron và trở thành *anion gốc* $[M]^-$. Quá trình này cũng có xác suất rất thấp. Trong máy phổ khối lượng, chỉ những ion dương mới đến được bộ phân tích còn các ion âm thì bị giữ lại ở buồng ion hoá.

Quá trình a là quan trọng nhất đối với phương pháp phổ khối lượng, nó đòi hỏi năng lượng của electron bắn phá phải bằng hoặc cao hơn năng lượng ion hoá phân tử ($7 - 15$ eV, $1 \text{ eV} = 23 \text{ kcal/mol} \approx 96 \text{ kJ/mol}$). Nếu năng lượng của electron bắn phá vừa bằng thế ion hoá thì nó phải truyền hoàn toàn cho phân tử để bứt electron ra khỏi phân tử. Xác suất của quá trình đó rất nhỏ. Khi tăng năng lượng của chùm electron thì xác suất tạo ra ion phân tử M^+ tăng lên (cường độ của pic M^+ tăng). Nếu tiếp tục tăng năng lượng chùm electron thì năng lượng dư mà ion phân tử nhận được sẽ gây ra sự đứt các liên kết làm cho phân tử vỡ thành các mảnh. Một trong các mảnh đó sẽ mang điện dương còn mảnh kia sẽ là trung hoà. Quá trình đó gọi là *sự phân mảnh*.

Ta hãy lấy trường hợp của etyl butyl xeton làm thí dụ (giá trị m/z trùng với khối lượng của ion, đvC) :



Tiếp theo, ion phân tử tự phân tách thành các mảnh :



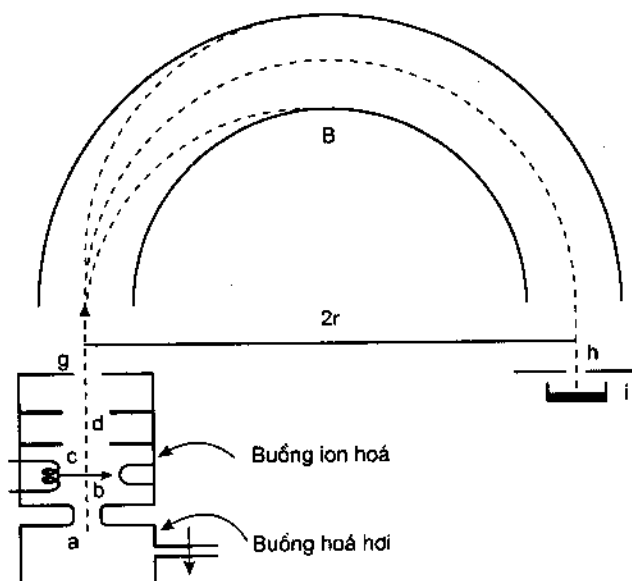
....

Ion phân tử cũng như các ion mảnh còn có thể bị chuyển vị rồi mới bị phân tách. Ngoài ra, khi bị hoá hơi và khi va chạm với các tiểu phân khác, còn có thể xảy ra các phản ứng nhiệt phân, phản ứng kết hợp thêm một hoặc một nhóm nguyên tử nào đó. Vì thế, ở phổ khối lượng, ngoài rất nhiều mảnh tương ứng với những nhóm nguyên tử có sẵn trong phân tử, còn có những mảnh không tương ứng với một nhóm nguyên tử nào có sẵn trong phân tử.

2. Máy phổ khối lượng

Nói một cách đơn giản, máy phổ khối lượng được chế tạo để thực hiện ba nhiệm vụ cơ bản là : Chuyển chất nghiên cứu thành thể khí ; Tạo ra các ion phân tử và ion mảnh từ khí đó ; Phân tách các ion đó rồi ghi lại tín hiệu theo tỉ số khối lượng trên điện tích (m/ze) của chúng. Bởi vì e là điện tích của một electron, được lấy là 1, nên tỉ số trên thường viết là m/z . Thêm nữa vì xác suất tạo ra các ion có $z > 1$ là rất nhỏ, do đó tỉ số m/z thường chính là khối lượng của ion. Vì thế phổ thu được có tên là phổ khối lượng, viết tắt là phổ MS (Mass Spectroscopy).

Hình III.42 trình bày sơ đồ nguyên lí của một máy phổ khối lượng. Mẫu sau khi hóa hơi được phóng vào buồng ion hoá qua khe a và bị bắn phá bởi chùm electron b (hình III.42). Do kết quả va đập của phân tử chất nghiên cứu với các electron có năng lượng cao (~ 70 eV) sẽ tạo ra các ion dương chuyển động hướng về các bản gia tốc c và d. Những ion âm thì bị hút về phía thành sau của buồng ion hoá (vì ở đó tích điện dương so với phía trước của buồng ion hoá). Những ion dương đi qua các bản c và d được gia tốc dưới tác dụng của hiệu điện thế V (khoảng 8 kV) rồi rời khỏi buồng ion hoá từ khe g.



Hình III.42. Sơ đồ nguyên lí máy phổ khối lượng

Ra khỏi khe g dưới ảnh hưởng của từ trường B, các ion chuyển động theo các quỹ đạo vòng cung. Bán kính r của quỹ đạo đó phụ thuộc vào các tham số sau : 1) Hiệu điện thế V giữa hai bản gia tốc c và d ; 2) Khối lượng m của ion ; 3) Điện tích z của ion và 4) Cường độ của từ trường B. Mối liên hệ giữa các đại lượng đó được biểu diễn bởi công thức :

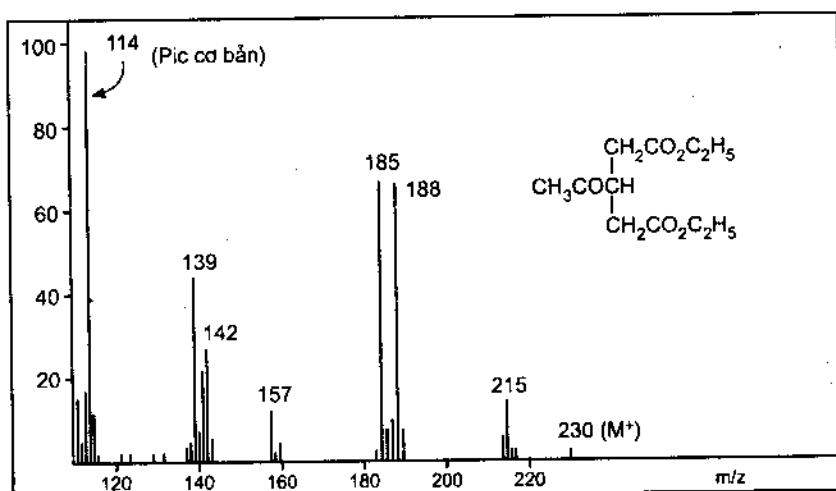
$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2V} \quad (14)$$

Đối với một ion tỉ số m/z là cố định, bằng cách thay đổi cường độ từ trường B sẽ thay đổi được bán kính r của quỹ đạo chuyển động của nó. Nói một cách khác, có thể làm cho các ion m/z khác nhau lần lượt đi qua khe h để tới bản thu nhận i (hình III.42). Với cách phân tách này, người ta dễ dàng phân biệt được các ion với khối lượng khác nhau 0,1 đvC. Nhưng thường thì trên phổ đồ, khối lượng của các ion đều được làm tròn. Cần chú ý là trong một số tài liệu người ta kí hiệu điện tích của ion là e, do đó trong công thức (14) cũng như trên các phổ sẽ ghi m/e thay cho m/z.

3. Cách biểu diễn phổ khối lượng

Ở phổ hồng ngoại, phổ electron và phổ cộng hưởng từ hạt nhân, tín hiệu của một nhóm nguyên tử thường là những đường cong không mảnh mà có khi tù và thường tách thành vài đỉnh khác nhau, vì thế chúng ta dùng các thuật ngữ vân phổ, đỉnh phổ, vai phổ để mô tả chúng. Ở phổ khối lượng, mỗi ion chỉ cho một tín hiệu rất mảnh với một đỉnh duy nhất ứng với giá trị m/z của nó (hầu như là một vạch thẳng đứng). Vì thế ta dùng từ vạch hoặc từ pic (peak) để chỉ các tín hiệu đó.

Cách biểu diễn phổ khối lượng thông thường nhất là dùng các vạch thẳng đứng có độ cao tỉ lệ với cường độ và có vị trí trên trục nằm ngang tương ứng với tỉ số m/z của mỗi ion. Cường độ chỉ ra trên trục thẳng đứng là cường độ tương đối. Thông thường, người ta chọn pic mạnh nhất làm pic cơ bản và quy cho nó cường độ là 100%. Cường độ các pic khác được tính ra % so với pic cơ bản. Các pic được sắp xếp theo giá trị m/z từ thấp đến cao, trên một số pic có thể ghi rõ giá trị m/z. Đoạn phổ với m/z > 110 của dietyl-2-axetyl glutarat biểu diễn theo cách nêu trên được trình bày ở hình III.43.



Hình III.43. Đoạn phổ với $m/z > 110$ của diethyl-2-axetyl glutarat

Có thể biểu diễn phổ khối lượng dưới dạng bảng. Thí dụ đoạn phổ của diethyl-2-axetyl glutarat ở hình III.43 được biểu diễn như ở bảng dưới đây :

m/z	111	112	113	114	115	116	121	129	137	138	139	140	141
Cường độ, %	15	3	18	100	12	2	2	2	3	3	45	8	22
m/z	142	143	157	185	186	187	188	189	214	215	216	217	230
Cường độ, %	27	6	12	67	8	11	66	7	5	14	2	2	3

Cách biểu diễn phổ khối lượng dưới dạng bảng tuy gọn hơn nhưng lại kém trực quan hơn so với cách biểu diễn bằng biểu đồ như trình bày ở hình III.43.

II - ĐỒNG VỊ TRONG PHƯƠNG PHÁP PHỔ KHỐI LƯỢNG

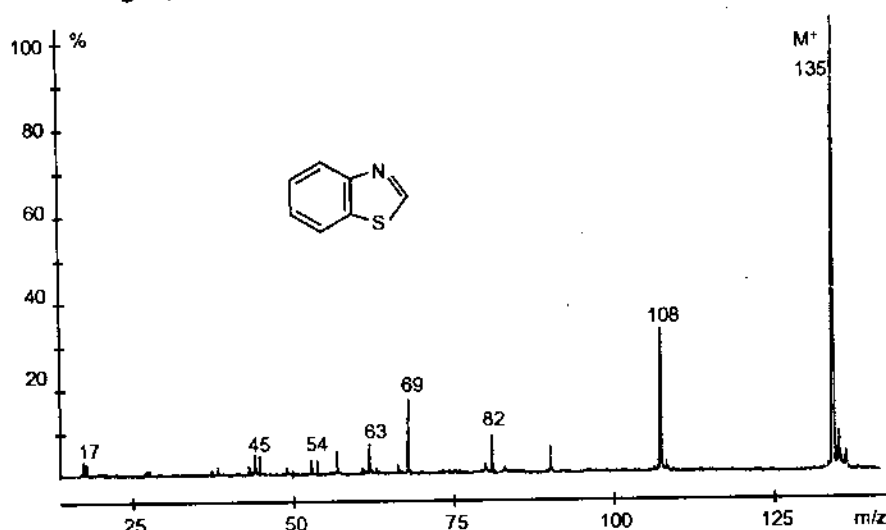
1. Biểu hiện của các đồng vị trên phổ khối lượng

Nếu phân tử chất nghiên cứu chứa một nguyên tố có hơn một đồng vị bền với hàm lượng tự nhiên đủ lớn thì với mỗi ion chứa nguyên tố đó sẽ quan sát thấy nhiều hơn một pic. Thí dụ, ở phổ của CH_3Br có 2 pic với cường độ như nhau ở $m/z = 94$ và 96 tương ứng với ion $[CH_3^{79}Br]^+$ và $[CH_3^{81}Br]^+$. Hai đồng vị ^{79}Br và ^{81}Br có hàm lượng tự nhiên hầu như bằng nhau (50,54 và 49,46%), vì thế mỗi ion mảnh có chứa Br đều thể hiện ở 2 pic với cường độ bằng nhau và ở cách nhau hai đơn vị m/z .

Hàm lượng tự nhiên của ^{35}Cl gấp ba lần của ^{37}Cl (bảng III.15), do đó ion có chứa một nguyên tử clo sẽ cho hai pic cách nhau 2 đơn vị m/z với cường độ 3 : 1. Ion phân tử

hoặc ion mảnh nếu chứa 2 nguyên tử brom (hoặc clo) sẽ cho một nhóm 3 pic, nếu chứa 3 nguyên tử brom (hoặc clo) sẽ cho một nhóm 4 pic, các pic này đều cách nhau 2 đơn vị m/z và có cường độ tính được nhờ toán xác suất.

Đối với lưu huỳnh, đồng vị ^{32}S chiếm 95%, đồng vị ^{34}S chiếm 4% do đó ở hợp chất chứa một nguyên tử S sẽ có hai pic ion phân tử với khối lượng M và $M + 2$. Cường độ của pic $M+2$ bằng 4% cường độ pic M . Điều này có thể thấy rõ trên phổ của benzothiazol được trình bày ở hình III.44 : bên cạnh pic ion phân tử ở $m/z = 135$ có pic ở $m/z = 137$ với cường độ là 4%.



Hình III.44. Phổ khối lượng của benzothiazol

Đồng vị ^{13}C có hàm lượng tự nhiên là 1,1% do đó tất cả các ion có chứa cacbon đều có thêm một pic với khối lượng lớn hơn một đơn vị. Đối với một ion chứa n nguyên tử cacbon thì cường độ của pic đồng vị ^{13}C sẽ bằng $n \times 1,1\%$ so với pic đồng vị ^{12}C . Chẳng hạn, các ion $[\text{C}_5\text{H}_{12}]^+$, $[\text{C}_{40}\text{H}_{70}]^+$ và $[\text{C}_{100}\text{H}_{170}]^+$ sẽ tạo ra các pic đồng vị có khối lượng lớn hơn một đơn vị và có cường độ bằng khoảng 5,5, 44 và 110% so với pic của ion chỉ chứa đồng vị ^{12}C . Tất nhiên là xác suất để tìm thấy hai nguyên tử ^{13}C trong một ion là rất thấp, vì thế pic $M + 2$ thường có cường độ không đáng kể. Ở phổ của benzothiazol (hình III.44), giữa pic M ($m/z = 135$) và pic $M + 2$ (do đồng vị ^{34}S tạo nên) có pic $M + 1$ với cường độ bằng 8% cường độ pic M . Nếu cho rằng về cơ bản pic $M + 1$ là do đồng vị ^{13}C gây nên thì ta có thể tính được số nguyên tử cacbon trong phân tử benzothiazol là 7 (bằng cách lấy tỉ số cường độ của pic đó và cường độ của pic ion phân tử, $I_{(M+1)}/I_M$, chia cho hàm lượng tự nhiên của đồng vị ^{13}C) :

$$n = \frac{I_{(M+1)}}{I_M \cdot 1,1} = 8 : 1,1 \approx 7,2$$

Đồng vị ^{15}N chỉ chiếm có 0,36%, đồng vị ^{14}N chiếm 99,64%, vì vậy có thể cho rằng ở các ion phân tử chỉ chứa đồng vị ^{14}N . Người ta rút ra “*quy tắc nitơ*” như sau : Đối với hợp chất chứa nitơ, nếu khối lượng của ion phân tử là số lẻ, thì phân tử có chứa một số lẻ nguyên tử nitơ ; nếu khối lượng của ion phân tử là số chẵn, thì phân tử có chứa một số chẵn nguyên tử nitơ. Chẳng hạn, trên phổ của benzothiazol (hình III.44) pic ion phân tử có khối lượng 135, vậy phân tử có chứa một nguyên tử nitơ (số nguyên tử C và S đã xét ở trên).

2. Phổ khối lượng phân giải cao

Thực ra khối lượng tính theo đơn vị C của hầu hết các đồng vị đều không phải là các số tròn đơn vị mà là các số thập phân như thấy ở bảng III.15.

Bảng III.15. Khối lượng nguyên tử và hàm lượng tự nhiên của một số đồng vị

Đồng vị	Khối lượng nguyên tử ($^{12}\text{C} = 12,000000$)	Hàm lượng tự nhiên, %	Đồng vị	Khối lượng nguyên tử ($^{12}\text{C} = 12,000000$)	Hàm lượng tự nhiên, %
^1H	1,007825	99,985	^{29}Si	28,976491	4,7
^2H	2,014102	0,0015	^{30}Si	29,973761	3,1
^{12}C	12,000000	98,9	^{31}P	30,973763	100
^{13}C	13,003354	1,1	^{32}S	31,972074	95,0
^{14}N	14,003074	99,64	^{33}S	32,971461	0,76
^{15}N	15,000108	0,36	^{34}S	33,967865	4,2
^{16}O	15,994915	99,8	^{35}Cl	34,968855	75,8
^{17}O	16,999133	0,04	^{37}Cl	36,965896	24,2
^{18}O	17,999160	0,2	^{79}Br	78,918348	50,5
^{19}F	18,998405	100	^{81}Br	80,916344	49,5
^{28}Si	27,976927	92,2	^{127}I	126,904352	100

Chính vì vậy không có gì là ngạc nhiên khi CO , H_2CN , C_2H_4 và N_2 được chấp nhận có khối lượng phân tử đều là 28 thực ra lại là những tiểu phân có khối lượng khác nhau đáng kể :

Tiểu phân :	^1H	^{16}O	^{14}N	CO	H_2CN	C_2H_4	N_2
Khối lượng :	1,00782	15,9949	14,0031	27,9949	28,0187	28,0313	28,0061

Phương pháp phổ khối lượng phân giải cao cho phép phân biệt được các ion dương tương ứng với các tiểu phân kể trên. Người ta đạt được độ phân giải cao bằng cách cho chùm ion đi qua một bộ phận *phân tách bằng tĩnh điện* trước khi đi vào bộ phận phân tách bằng từ trường. Cách phân tách hai lần như vậy cho phép có thể xác định được khối lượng chính xác tới cỡ phần vạn đvC hoặc nhỏ hơn nữa.

Ở phương pháp phổ khối lượng phân giải cao, các thông tin được xử lý ở một máy tính đã được chương trình hoá với khối lượng chính xác của C, H, O, N... (xem bảng III.15). Từ khối lượng chính xác của các ion, máy tính sẽ cho biết thành phần của chúng. Thành phần của các ion được tự động ghi ra theo chiều tăng giá trị m/z và được sắp xếp theo từng loại (thí dụ loại ion chứa C, H, loại ion chứa C, H, O...). Người ta gọi đó là “bản đồ nguyên tố” của chất.

Nhờ xác định được khối lượng chính xác tới phần vạn, phần triệu đvC, thông qua máy tính, người ta đã xác định được cách tổ hợp các nguyên tử ở ion phân tử, tức là xác định được công thức phân tử. Đó là một thành công tuyệt vời của phương pháp phổ khối lượng phân giải cao. Như thế, ngày nay chỉ cần một lượng mẫu rất nhỏ (cỡ ng thậm chí vài pg chất nghiên cứu) cũng đủ để xác định công thức phân tử của nó.

III - NHỮNG YẾU TỐ CHI PHỐI SỰ PHÂN MẢNH

1. Độ bền của ion phân tử và ion mảnh

Trong phương pháp ion hoá bằng chùm electron (EI), năng lượng bắn phá rất cao (tới 70 eV), vì vậy hầu như tất cả các ion hình thành đều có đủ năng lượng để phân mảnh tiếp theo. Những ion nào đủ bền, thời gian sống đủ để đi tới được bộ phận thu nhận thì mới được ghi lại trên phổ. Cường độ của mỗi pic trên phổ tỉ lệ thuận với số lượng ion có khối lượng ứng với pic đó đã đến được bộ phận thu nhận.

Pic ion phân tử sẽ có cường độ lớn khi sự phân huỷ ion phân tử xảy ra với năng lượng hoạt hoá cao (khoảng 4 eV), tức là các liên kết ở ion phân tử tương đối bền. Ngược lại, nếu ở ion phân tử có những liên kết kém bền (dễ bị đứt) thì cường độ pic ion phân tử sẽ rất nhỏ hoặc bằng không. Bảng III.16 chỉ ra sự liên quan giữa cường độ ion phân tử với cấu tạo một số loại hợp chất hữu cơ thông thường. Ở cột cường độ “mạnh” chứa các loại hợp chất mà ion phân tử có cường độ lớn nhất (pic cơ bản). Cột “yếu hoặc vắng” chỉ ra những loại hợp chất mà ion phân tử chỉ bằng khoảng vài phần trăm so với pic cơ bản. Còn ở cột “trung bình” là các trường hợp trung gian.

Bảng III. 16. Mối liên quan giữa cường độ pic ion phân tử với cấu tạo

<i>Mạnh</i>	<i>Trung bình (*)</i>	<i>Yếu hoặc vắng</i>
ArH	Olefin liên hợp	Hợp chất béo mạch dài
ArF	Ar ~ Br, Ar ~ I	Ankan phân nhánh
ArCl	ArCO ~ R	Ancol béo bậc ba
ArCN	ArCH ₂ ~ R	Dẫn xuất brom béo và dẫn xuất iot béo bậc ba
ArNH ₂	ArCH ₂ ~ Cl	

(*) Trong cột này, đường lượn sóng chỉ các liên kết dễ bị đứt.

Để giải thích cách thức phân mảnh, cần phải dựa vào độ bền tương đối của các ion và các gốc tạo thành. Những nhận xét sau sẽ rất có ích khi phân tích phổ khối lượng :

1 – Các ion có sự giải toả điện tích, các ion axyli, oxoni, immini thường dễ được hình thành.

2 – Các cation hoặc gốc bậc ba bền hơn bậc hai, bậc hai bền hơn bậc một.

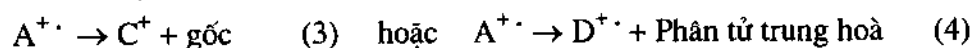
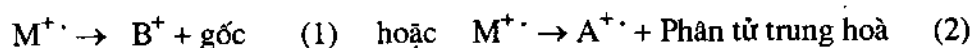
3 – Cation vinyl, gốc vinyl cũng như cation phenyl và gốc phenyl khó hình thành hơn các tiểu phân anlyl và benzyl tương ứng.

4 – Việc hình thành các cation H⁺ và CH₃⁺ là rất không thuận lợi.

5 – Việc mất nhóm CH₂ từ ion phân tử là không xảy ra, bởi vì :CH₂ là một tiểu phân có năng lượng rất cao. Vì thế, nếu thấy có sự mất 14 đơn vị khối lượng từ pic ion phân tử thì phải nghĩ tới sự có mặt của đồng đẳng.

2. Quy tắc “chặn electron”

Sự phân huỷ ion phân tử hoặc ion mảnh luôn tạo ra một ion dương và một tiểu phân trung hoà. Ion dương có thể là ion gốc (chứa một số lẻ electron) hoặc là ion với số chẵn electron (gọi là ion chặn electron). Tiểu phân trung hoà có thể là gốc tự do (chứa số lẻ electron) hoặc là phân tử trung hoà (chứa số chẵn electron). Theo quy tắc “chặn electron”, các ion lẻ electron (ion gốc) phân huỷ bằng cách mất đi một gốc tự do hoặc một phân tử trung hoà, còn các ion chặn electron thường luôn phân huỷ bằng cách mất đi một phân tử trung hoà. Có thể minh hoạ quy tắc đó một cách tóm tắt như sau :



Nhưng $E^+ \rightarrow F^+ + \text{phân tử trung hoà}$ (5)

Mà thường không xảy ra phương trình $E^+ \rightleftharpoons G^{++} + \text{gốc}$ (6)

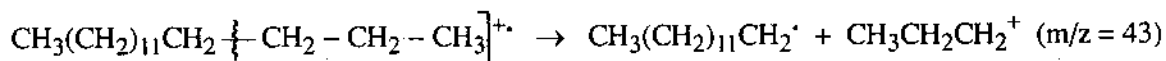
Ngoại lệ đối với quy tắc này (nghĩa là phản ứng xảy ra theo phương trình cuối cùng (6)) là sự phân huỷ dẫn tới pic “lạc” (metastable). Ngoại lệ này thấy ở một vài dẫn xuất diot.

Nguồn gốc vật lí của quy tắc “chặn electron” là ở tính bền vững lớn của các ion chặn electron so với các ion gốc. Bởi vì sự tách các phân tử trung hoà (như H_2O , $CH_2=CH_2$, HCN , CH_3COOH ...) là luôn luôn có khả năng nên các ion chặn electron khi phân huỷ lại tạo ra các ion chặn electron (phản ứng 5). Năng lượng hoạt hoá của quá trình này là thấp do có sự hình thành một phần liên kết ở trạng thái chuyển tiếp. Ngược lại, các ion lẻ electron (ion gốc) có một sự chọn lựa giữa hai khả năng : hoặc tách ra một gốc thường là kém bền vững và tạo thành một ion chặn electron bền vững hơn [phản ứng (1) và (3)] ; hoặc là tách ra một phân tử trung hoà bền vững và tạo thành một ion gốc kém bền vững [phản ứng (2) và (4)].

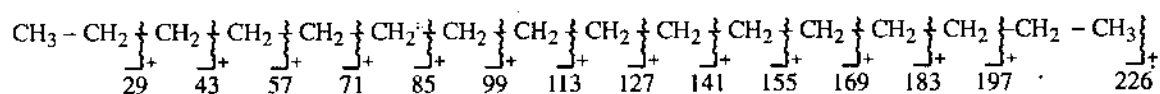
IV - SỰ PHÂN MẢNH Ở CÁC HỢP CHẤT BÉO

1. Sự phân mảnh ở ankan

Các liên kết C – C ở ankan là liên kết σ bền vững, chúng không chịu ảnh hưởng của các dị tử (O, N, S...) hoặc các liên kết bội nên được gọi là các liên kết “không hoạt hoá”. Phổ của một hidrocarbon no không phân nhánh được biểu diễn ở hình III.45. Nét đặc thù của phổ đó là gồm các pic cách nhau 14 đơn vị khối lượng. Điều đó chứng tỏ có sự phân cắt liên kết đơn ở giữa hai nhóm metylen, chẳng hạn :

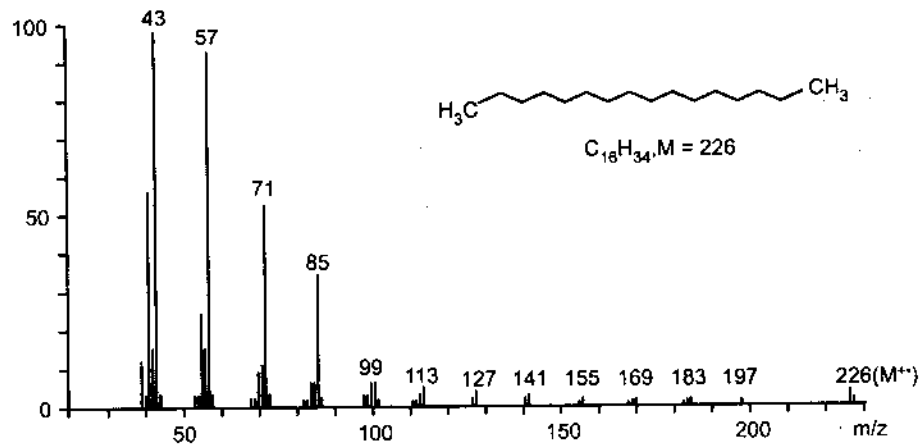


Tương tự có :



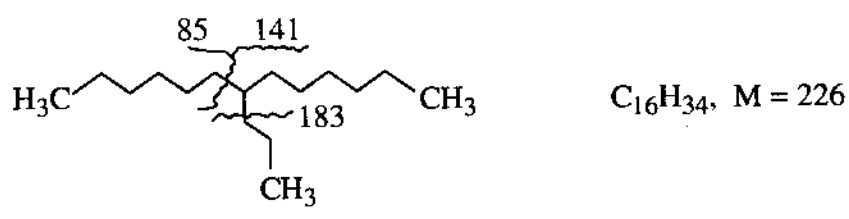
Phổ ở hình III.45 là điển hình đối với ankan không phân nhánh. Những pic có cường độ mạnh nhất thường ứng với các ion với 3 và 4 nguyên tử cacbon, tức là với m/z nằm trong khoảng từ 40 ÷ 60. Các loạt ion hơn kém nhau 14 đơn vị khối lượng được gọi là *dãy ion đồng đẳng*. *Dãy ion đồng đẳng* đối với ankan là 29, 43, 57, 71, 85,... cường độ

của chúng giảm dần khi số nguyên tử C tăng. Ion ứng với sự mất gốc CH₃ từ ion phân tử, [M-15]⁺ thường không xuất hiện bởi vì gốc CH₃ là gốc ankyl kém bền nhất. Đó là một dấu hiệu để nhận ra ion phân tử của ankan.



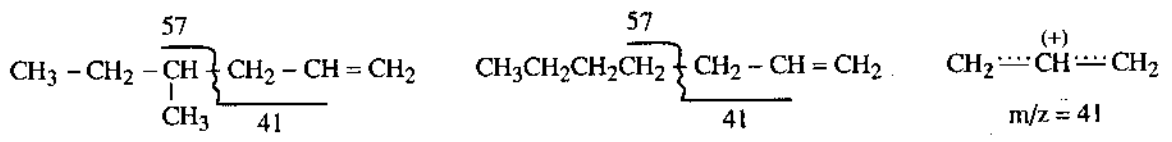
Hình III.45. Phổ khối lượng của hexadecan

Đối với các ankan phân nhánh thì đầu tiên xảy ra sự đứt các liên kết C – C ở chỗ phân nhánh để tạo ra ion bậc cao bền hơn, thí dụ :



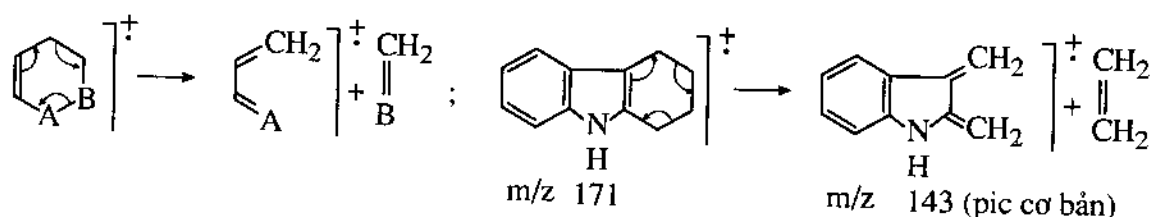
2. Sự phân mảnh ở anken và ankin

Ở anken, liên kết α – β so với nối đôi là yếu nhất, đồng thời sự đứt liên kết đó dẫn tới tạo thành cation loại anlyl bền vững. Do đó *phân cắt anlyl* là hướng ưu tiên nhất. Thí dụ, ở phổ của hept-1-en và 4-methylhex-1-en, pic anlyl (m/z = 41) đều là pic cơ bản :



Các ankin cũng chịu sự phân mảnh tương tự, tức là ưu tiên ở vị trí α – β so với liên kết C≡C.

Đối với các hệ vòng mà nối đôi C=C là thành viên của vòng 6 cạnh thì người ta thường quan sát thấy sự phân tách vòng 6 cạnh thành hai hợp phần “en” và “dien” khi đó hợp phần “dien” mang điện dương, tuy nhiên hợp phần “en” cũng thấy xuất hiện trên phổ. Phản ứng này ngược với phản ứng đóng vòng Đinxơ–Andơ nên được gọi là phản ứng “Đinxơ–Andơ ngược” (Retro Diels–Alder), chẳng hạn :



3. Sự phân mảnh ở các hợp chất có chứa dị tố

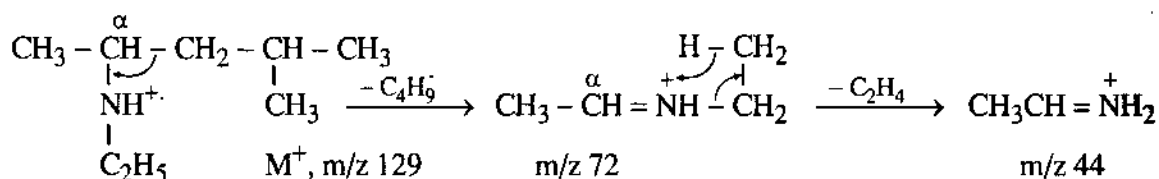
Sự phân mảnh đầu tiên thường xảy ra ở liên kết nào yếu nhất, hoặc ở liên kết nào tạo ra cation bền hơn. Đối với các hợp chất chứa các dị tố điều đó được thực hiện bởi sự tách nhóm đính với C $_{\alpha}$ so với dị tử. Đó là sự phân cắt α . Ngoài ra còn gặp các phản ứng nhiệt phân và phản ứng chuyển vị. Bảng III.17 dẫn ra sự phân mảnh đầu tiên ở một số hợp chất nhóm chức chứa dị tố, ở một số trường hợp có dẫn ra cả sự chuyển vị và sự phân mảnh tiếp theo.

Bảng III.17. Sự phân mảnh đầu tiên ở một số hợp chất mang nhóm chức

LOẠI HỢP CHẤT	SỰ PHÂN MẢNH
Bromua, Iotua	$\text{R-Hal} \xrightarrow{-\text{Hal}^{\cdot}} \text{R}^{\cdot}$
Ancol (X = O) Thiol (X = S)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{R}_1-\text{CH}_2-\text{XH} \xrightarrow{-\text{R}_2} \text{R}_1-\text{CH}=\text{XH} \\ \text{R}_2(\text{CH}_2)_n-\text{X}-\text{CH}-\text{R}_1 \xrightarrow{-\text{R}_3} \text{R}_2(\text{CH}_2)_n-\text{X}=\text{CHR}_1 \xrightarrow{-\text{Olefin}} \text{HX}^+=\text{CHR}_1 \end{array} \right.$
Ete (X = O) Thioete (X = S)	
Xetal	$\left[\text{R}_1-\text{C}(\text{O})-\text{R}_2 \right] \xrightarrow{-\text{R}_2} \text{R}_1-\text{C}(\text{O})^+$
Amin	$\text{R}_2(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{R}_3 \longrightarrow \text{R}_2(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+=\text{CH}_2 \xrightarrow{-\text{Olefin}} \text{HN}^+=\text{CH}_2$
Andehit, Xeton, Axil, Este, Amit	$\left\{ \begin{array}{l} \text{R}_1-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{X} \xrightarrow{-\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2} \text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})-\text{X}^+ \quad (\text{X} = \text{H, R, OH, OR, NH}_2) \end{array} \right.$

LOẠI HỢP CHẤT	SỰ PHÂN MẢNH
Xeton	$R_1-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}_2}{\text{C}}}=\text{O}^+ \xrightarrow{-R_2^+} R_1-\overset{\text{O}}{\text{C}}^+ \xrightarrow{-\text{CO}} R_1^+$
Este	$R_1-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-R_2 \begin{cases} \xrightarrow{-R_1^+} \overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-R_2^+ \\ \xrightarrow{-R_2\text{O}^+} R_1-\overset{\text{O}}{\text{C}}^+ \end{cases}$ $R_1-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-R^+ \begin{cases} \xrightarrow{-(R-1H)} R_1-\text{COOH}^+ \\ \xrightarrow{-(R-2H)} R_1-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}^+ \end{cases}$

Ở thí dụ sau đây, đầu tiên xảy ra sự phân cắt α , tiếp theo là sự phân cắt kèm theo sự chuyển vị một nguyên tử H đến N :



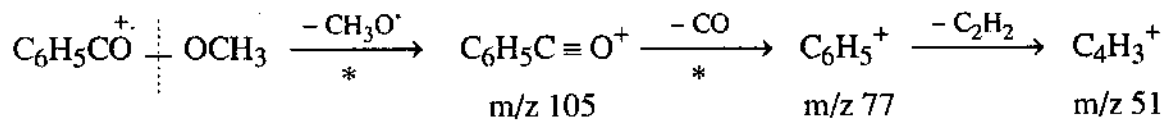
V - SỰ PHÂN MẢNH Ở CÁC HỢP CHẤT THƠM

1. Sự tách mảnh trung hoà từ hợp chất thơm

Cũng như đối với các hợp chất béo, các yếu tố chi phối sự phân mảnh (trình bày ở mục III) cũng phát huy tác dụng đối với các hợp chất thơm. Sự mất các mảnh trung hoà từ các ion phân tử loại $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}^+$ được liệt kê ở bảng III.18. Sự mất nhóm CH_3 từ ion phân tử axetophenon là dễ dàng (chỉ đòi hỏi 0,4 eV). Năng lượng cho sự phân mảnh tăng theo chiều từ phía trên cột bên trái của bảng xuống phía dưới cột bên phải, chẳng hạn sự mất HF hoặc C_2H_2 từ $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}^+$ đòi hỏi tới vài eV.

Phổ khối lượng của metyl benzoat trình bày ở hình III.46 là tiêu biểu cho các dẫn xuất một lần thế của benzen, ở đó pic ion phân tử có cường độ tương đối lớn.

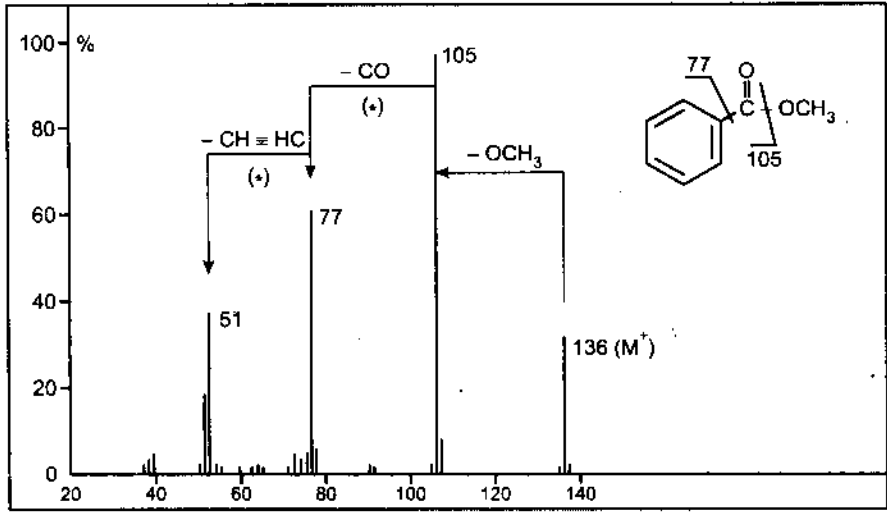
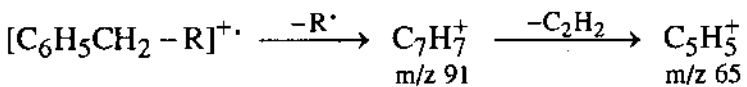
Nếu cho rằng điện tích dương nằm ở nguyên tử oxi cacbonyl thì sự phân cắt đồng li (chỉ bởi đường nét đứt) dẫn tới ion benzoyl ($m/z \ 105$). Giá trị $m/z = 105$ là đặc trưng cho sản phẩm phân huỷ của các hợp chất có nhóm benzoyl. Sự phân mảnh của ion phân tử metyl benzoat được chỉ ra ở sơ đồ dưới đây (trên sơ đồ đó, cũng như ở các sơ đồ tiếp theo, dấu * dưới mũi tên dùng để chỉ những quá trình phân mảnh có kèm theo sự tạo ra "ion lạc").



Bảng III. 18. Sự tách mảnh trung hoà từ ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}^+$
(Xếp theo thứ tự khó dần)

X	Mảnh trung hoà	X	Mảnh trung hoà
COCH_3	CH_3	OH	CO
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	CH_3	CH_3	H
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	Br	Br
CO_2CH_3	OCH_3	NO_2	NO_2, NO
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H	NH_2	HCN
CHO	H	Cl	Cl
C_2H_5	CH_3	CN	HCN
OCH_3	$\text{CH}_2\text{O}, \text{CH}_3$	F	$\text{C}_2\text{H}_2, \text{HF}$
I	I	H	C_2H_2

Những hợp chất chứa nhóm benzyl thì thường cho ion C_7H_7^+ (m/z 91), ion này phân mảnh thành C_5H_5^+ (m/z 65).



Hình III.46. Phổ khối lượng của metyl benzoat

Nếu liên kết giữa nhóm benzyl và R là yếu (chẳng hạn R=Br) thì sự phân mảnh tạo ra ion benzyl, nếu liên kết đó là mạnh (thí dụ R=H) thì sẽ tạo ra ion tropyli (đều là $C_7H_7^+$).

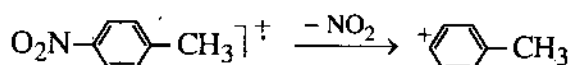
Đối với các dẫn xuất hai lần thế của benzen và phần lớn các hệ thơm thế hai lần cũng có thể sử dụng bảng III.17 để xét xem nhóm nào bị tách ra từ ion phân tử. Chẳng hạn, đối với ion phân tử $[p\text{-Me}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{N}]^+$, đầu tiên xảy ra sự loại gốc metyl chứ không phải HCN.

2. Hiệu ứng cộng hưởng

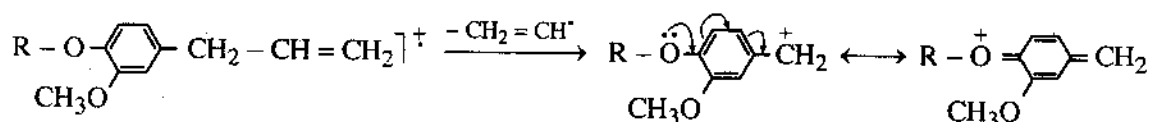
Tương tác electron giữa hai nhóm thế ở hợp chất thơm thế hai lần có thể làm thay đổi năng lượng hoạt hoá của phản ứng so với trường hợp chỉ có một nhóm thế. Những nhóm thế X như $\text{Me}_2\text{N-}$, MeNH- , $\text{H}_2\text{N-}$, $\text{CH}_3\text{O-}$, $\text{CH}_3\text{S-}$, HO- ... thường đẩy electron tới trung tâm phản ứng -Y-Z ở vị trí *para* hoặc *ortho* nên làm tăng cường xu hướng tách gốc Z khỏi ion phân tử $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-Y-Z}$. Những nhóm hút electron như -NO_2 , -COR , -COOR ... thì ngược lại, làm khó khăn cho việc tách Z. Hiệu ứng đó được gọi là *hiệu ứng cộng hưởng* và được giải thích như sau :



Thí dụ, ở *p*-metoxytoluen và *p*-nitrotoluen hướng phân mảnh ưu tiên rất khác nhau :

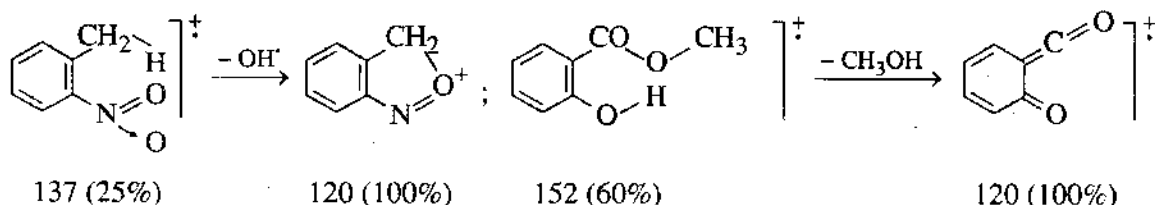


Ở phổ khối lượng của một số dẫn xuất của eugenol mà chúng tôi nghiên cứu, đã phát hiện thấy sự tách gốc vinyl ($\text{CH}_2=\text{CH}^+$) từ ion phân tử. Chúng tôi cho rằng việc tách gốc kém bền này là do hiệu ứng cộng hưởng có được nhờ nhóm -OR ở vị trí *para*.

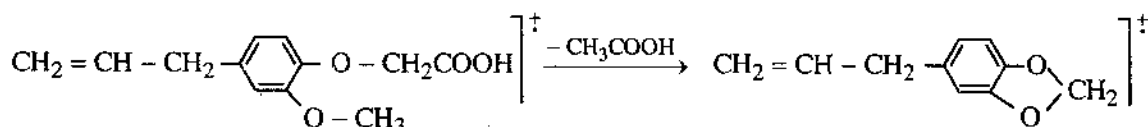


3. Hiệu ứng ortho

Các hợp chất mà hai nhóm thế ở vị trí *ortho* thường có sự tách loại tiểu phân trung hoà (gốc, hoặc phân tử) mà thành phần của nó lấy từ cả hai nhóm thế. Hiện tượng đó gọi là *hiệu ứng ortho*. Thí dụ :



Khi nghiên cứu các dẫn xuất của eugenol, chúng tôi thấy rằng trong sự phân mảnh của chúng luôn xảy ra hiệu ứng ortho. Thí dụ, từ axit eugenoxycetic thấy tách ra CH_3COOH (nhóm CH_2COOH và H của OCH_3) :



VI - PHÂN TÍCH PHỔ KHỐI LƯỢNG

1. Phổ khối lượng và cấu tạo phân tử

Phân tích phổ khối lượng là quy kết cho mỗi pic trên phổ một mảnh phân tử xác định và chỉ rõ sự tạo thành ion mảnh đó, từ đó rút ra những kết luận về cấu tạo của phân tử. Để xác định cấu tạo, những mảnh có khối lượng lớn có ý nghĩa quan trọng hơn những mảnh nhỏ. Những pic có cường độ lớn là những pic ứng với các ion tạo thành với xác suất cao khi phân mảnh, nên cần được xem xét đầy đủ. Các yếu tố chi phối sự phân mảnh và các cách phân mảnh đầu tiên đặc trưng cho mỗi loại hợp chất đã được xem xét ở các mục trên, ở đây chỉ nêu một số điểm cần chú ý khi phân tích phổ khối lượng.

Xác định pic ion phân tử là rất quan trọng vì nó cho biết khối lượng phân tử và nó là điểm khởi đầu để xem xét sự phân mảnh. Trước hết cần phải chú ý rằng không phải pic ứng với khối lượng lớn nhất luôn là pic ion phân tử, bởi vì có nhiều ion phân tử không đủ bền nên không xuất hiện trên phổ (mục III, bảng III.16). Vì vậy cần :

1) Xem xét mối liên quan giữa cường độ pic ion phân tử với cấu tạo (bảng III.16), xem khối lượng ion phân tử là chẵn hay lẻ (mục II.1, quy tắc nitơ).

2) Xem xét đặc điểm về cường độ của các “pic đồng vị” trong cụm pic ion phân tử (pic $M+1$, $M+2$, ... mục II.1).

3) Kiểm tra xem những pic gần nhất dưới pic ion phân tử có phù hợp với sự mất các tiểu phân trung hoà hợp lí không (bảng III.17, III.18, mục III.1). Chẳng hạn, việc mất từ $4 \div 13$ đơn vị khối lượng hầu như là không thể xảy ra, bởi vì mất nhiều hiđro, hoặc mất C, CH đòi hỏi năng lượng quá lớn. Do đó nếu thấy xuất hiện pic thấp hơn $4 \div 13$ đơn vị so với pic ion phân tử đề nghị thì phải xét xem hoặc pic đề nghị không phải là pic ion phân tử, hoặc phổ đó là phổ của hỗn hợp (chẳng hạn do mẫu không tinh khiết, do phản ứng dễ hiđro hoá, phản ứng nhiệt phân tạo ra các hợp chất khác trước khi bị ion hoá).

Xác định các ion mảnh : 1) Dựa vào sự khác nhau về khối lượng so với ion phân tử, chẳng hạn pic M-15 ứng với sự tách CH_3^+ ; pic M-16 ứng với sự tách nguyên tử O hoặc phân tử CH_4 , pic M-28 ứng với sự tách phân tử CO, N_2 , C_2H_4 , ...

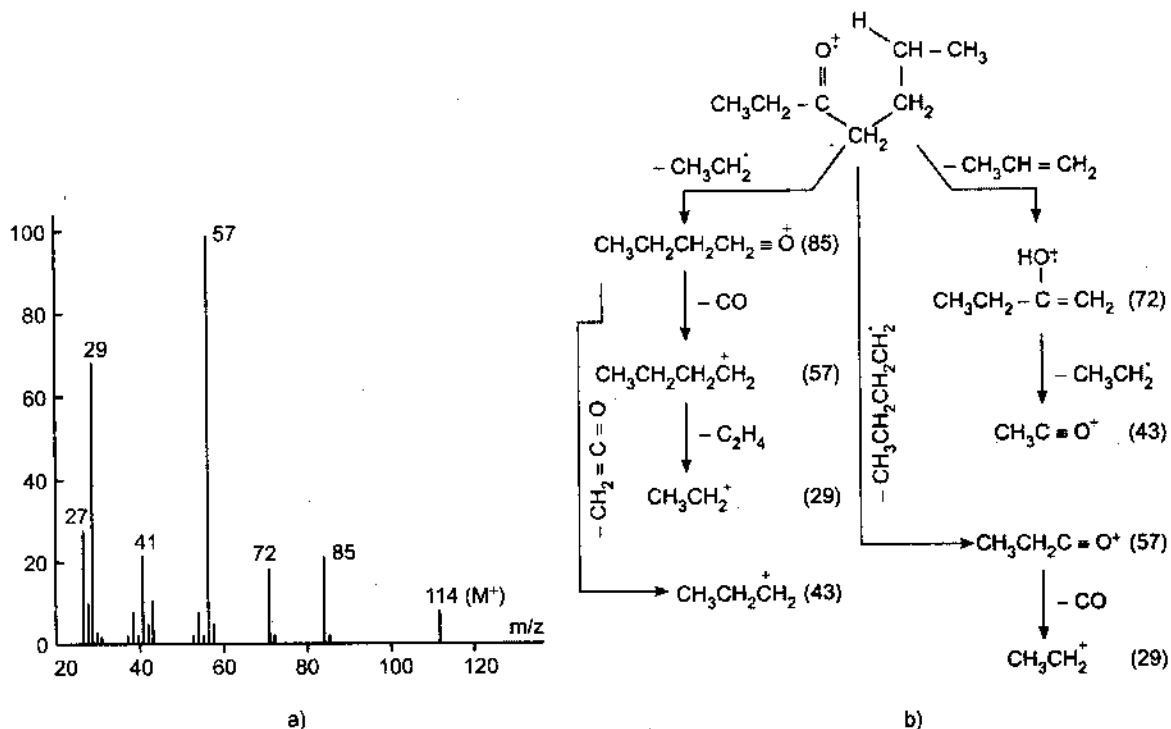
2) Dựa vào chính giá trị m/z của pic đó, của pic ion đơn giản nhất và các pic thuộc dãy ion đồng đẳng ở các loại hợp chất, chẳng hạn như bảng III.19.

3) Phải viết rõ được sự phân mảnh đã tạo ra ion mảnh đó sao cho phù hợp với quy tắc chắn electron (mục II.2 và II.1). Đồng thời viết đầy đủ cấu tạo của ion mảnh đó, chỉ rõ điện tích dương và electron độc thân nằm ở nguyên tử nào ; hay ở những cấu tạo cộng hưởng nào.

Bảng III. 19. Một số dãy ion đồng đẳng

<i>Loại hợp chất</i>	<i>Ion đơn giản nhất</i>		<i>Dãy ion đồng đẳng</i>
Hidrocarbon (mạch hở)	C_2H_5^+	m/z 29	29, 43, 57, 71, 85, 99, 113 ...
Ete, Ancol (béo)	$\text{CH}_2 = \overset{+}{\text{O}}\text{H}$	m/z 31	31, 45, 59, 73, 87, 101 ...
Amin (béo)	$\text{CH}_2 = \overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$	m/z 30	30, 44, 58, 72, 86, 100 ...
Xeton (mạch hở)	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{O}^+$	m/z 43	43, 57, 71, 85, 99, 113 ...
Amit bậc một	$\text{O} = \text{C} = \overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$	m/z 44	
Hợp chất thơm	C_4H_2^+	m/z 50	
	C_4H_3^+	m/z 51	

Để làm thí dụ, hãy phân tích phổ MS của etyl butyl xeton (hình III.47)



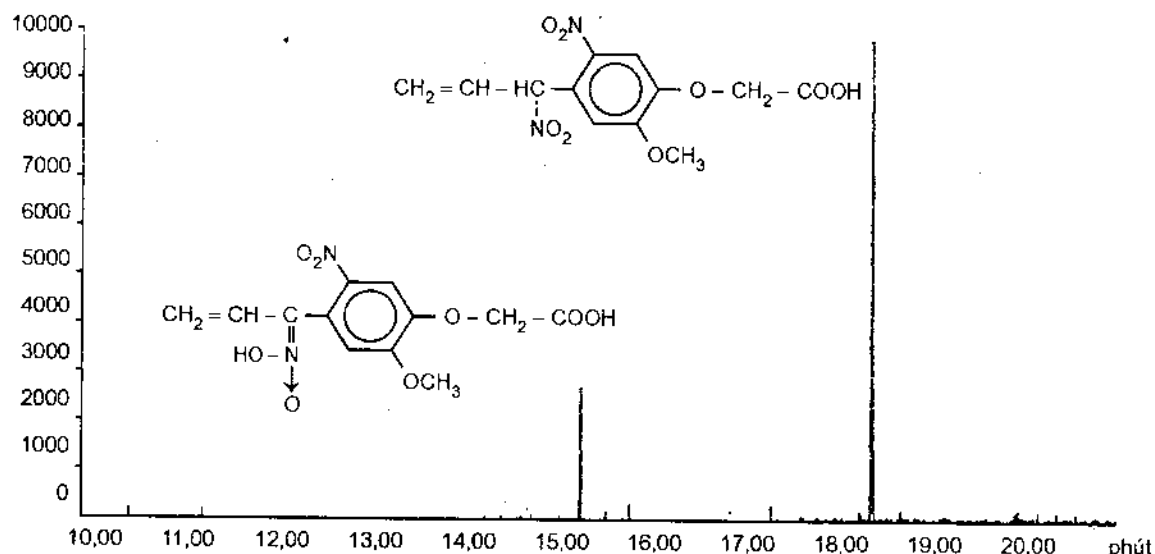
Hình III.47. a) Phổ MS của etyl butyl xeton
b) Sơ đồ phân mảnh

2. Sắc kí – khối phổ

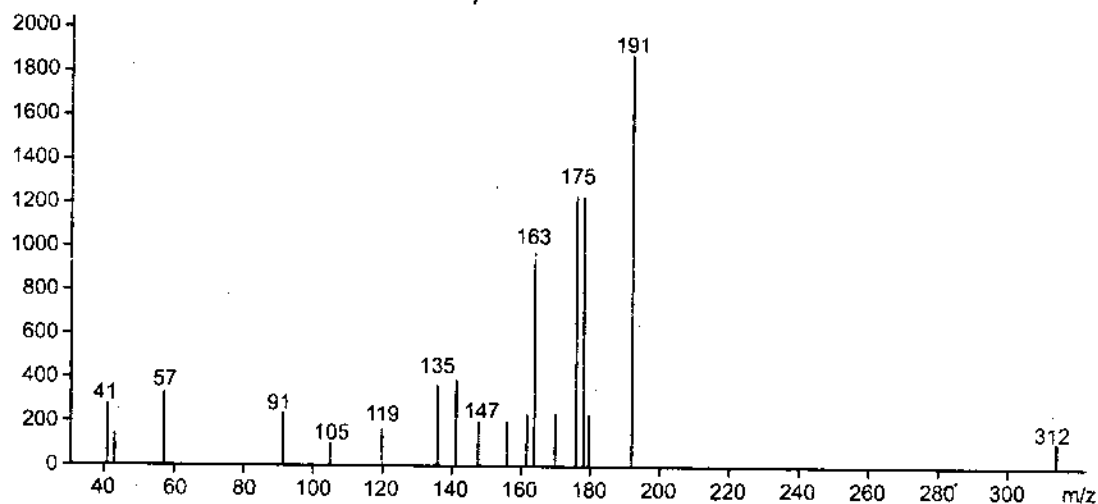
Phương pháp sắc kí khí – khối phổ (viết tắt là GC-MS (Gas Chromatography - Mass Spectrometry) dựa trên cơ sở “nối ghép” máy sắc kí khí với máy phổ khối lượng. Việc phân tách các hợp phần từ một hỗn hợp các hợp chất hữu cơ vốn là sở trường của phương pháp sắc kí khí. Phương pháp phổ khối lượng với độ nhạy tuyệt vời (10^{-6} – 10^{-9} g) và tốc độ ghi nhanh sẽ cho những thông tin xác định cấu trúc từ những lượng chất rất nhỏ tách ra được nhờ phương pháp sắc kí. Việc liên kết hai kĩ thuật đó đã tạo ra một công cụ mạnh mẽ để tách biệt và nhận biết các hợp phần của các hỗn hợp thiên nhiên và tổng hợp. Nhờ có sự liên kết này người ta có thể thu được phổ khối lượng đủ chấp nhận đối với tất cả các hợp phần mà sắc kí khí tách ra được, kể cả những hợp phần với khối lượng chỉ cỡ vài picogram và có mặt trong một vài giây. Giữa máy sắc kí khí và máy phổ khối lượng có một bộ phận dùng để tách khí mang trước khi vào buồng ion hoá. Toàn bộ hệ thống GC-MS được nối với máy tính để tự động điều khiển hoạt động của hệ, lưu trữ và xử lí số liệu.

Để minh họa, hãy xem sắc kí đồ và phổ khối lượng của axit đinitro eugenoxaxetic một chất mới mà chúng tôi tổng hợp được nhờ nitro hoá axit eugenoxaxetic. Trên sắc

kí đồ (hình III.48) thấy có hai pic chính ở 15,252 và 18,412 phút. Phổ khối lượng của chất ứng với pic 18,412 phút (hình III.49) cho thấy chất này có khối lượng phân tử là 312. Rõ ràng chất này là sản phẩm thế hai nhóm nitro vào axit eugenoxaxetic như chúng tôi đã dự đoán chứ không phải là sản phẩm cộng hoặc vừa cộng vừa thế. Pic thứ hai ở 15,252 phút là ứng với dạng hồ biến axi của axit đinitro eugenoxaxetic.



Hình III.48. Sắc kí đồ của axit đinitro eugenoxaxetic



Hình III.49. Phổ khối lượng ứng với pic 18,412 phút ở hình III.47

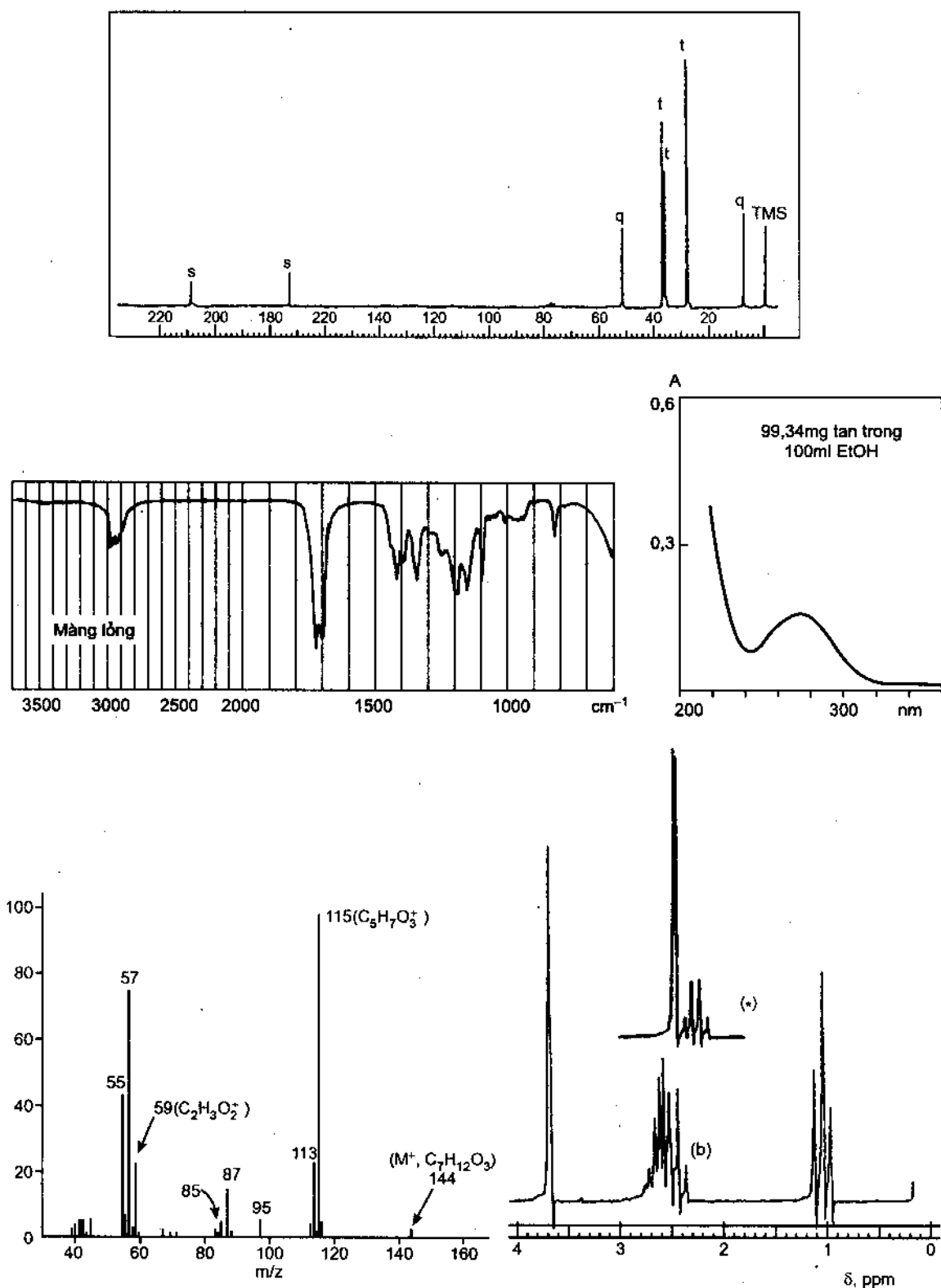
Sắc kí lỏng – khối phổ, viết tắt là LC-MS (Liquid Chromatography - Mass Spectrometry).

Sắc kí lỏng phân giải cao là một phương pháp hữu hiệu để phân tách các hỗn hợp phức tạp, đặc biệt là khi nhiều hợp phần trong hỗn hợp đó có độ phân cực lớn. Ưu điểm của hệ thống LC-MS cũng giống như ở hệ thống GC-MS. Ở hệ thống LC-MS người ta phải áp dụng những kĩ thuật đặc biệt để loại những dung môi phân cực dùng cho sắc kí lỏng trước khi chuyển sang máy phổ khối lượng. Toàn bộ quá trình vận hành và ghi kết quả đều được tự động điều khiển bởi computer.

Câu hỏi ôn tập

- Hãy nêu rõ nguyên nhân phát sinh những vân phổ tử ngoại – khả kiến ở các hợp chất hữu cơ. Vì sao các vân phổ UV-Vis thường rất rộng (tù) ?
 - Hãy phân biệt chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ và chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$.
- Hãy nói tóm tắt về mối quan hệ giữa cấu tạo phân tử với sự hấp thụ bức xạ tử ngoại – khả kiến.
- Hãy phân tích phổ UV của azulen cho ở hình III.4.
- Hãy nêu nguyên nhân phát sinh phổ hấp thụ hồng ngoại.
 - Thế nào là dao động hoá trị, dao động biến dạng, chúng gồm những kiểu nào, kí hiệu cho mỗi kiểu ?
- Thế nào là tần số đặc trưng nhóm ? Nhận xét và giải thích sự phân bố các vân hấp thụ của các nhóm nguyên tử ghi ở hình III.15.
- Hãy đề nghị công thức cấu tạo cho hợp chất có phổ IR ghi ở hình III.20. Hãy cho biết phổ IR ở hình III.21 có phù hợp với công thức cấu tạo sau hay không :

$$4-(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)-2-(\text{CH}_3\text{O}-)\text{C}_6\text{H}_3-\text{OCH}_2\text{COOH}.$$
- Thế nào là độ chuyển dịch hoá học (cdh) ?
 - Các yếu tố ảnh hưởng đến cdh ?
- Thế nào là tương tác spin-spin, hằng số tương tác spin-spin (hằng số tách) ?
 - Hãy nêu đặc điểm hình dáng các vân phổ của hệ AX, AB, ABX, AKX.
- Hãy phân tích phổ ^1H NMR của columbianetin cho ở hình III.35.
 - Hãy cho biết trên đoạn phổ ^{13}C NMR cho ở hình III.41 có bao nhiêu tín hiệu ứng với nhóm CH_3 , CH_2 , CH và C bậc bốn. Tín hiệu ở 81 ppm, ở 56 ppm là của nguyên tử C nào trong công thức đã cho ? Dự đoán độ cdh của các nguyên tử C có trong công thức mà tín hiệu chưa được ghi trên hình III.41.
- Nêu những yếu tố chi phối sự phân mảnh trong phổ MS.
- Nêu những đặc điểm trong sự phân mảnh của các hợp chất béo và các hợp chất thơm.
- Cần dựa vào những yếu tố nào để xác định pic ion phân tử và pic ion mảnh ?
- Một hợp chất chứa 58,2% C ; 8,5% H ; còn lại là oxi. Hãy phân tích các phổ UV, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR và MS cho ở hình III.50 để thiết lập công thức cấu tạo của nó.



(*) Vân phổ tách riêng này chính là vân b nhưng đo trong CCl₄ 70% + C₆H₆ 30%, còn toàn phổ được đo trong CCl₄.

Hình III.50. Các phổ giành cho bài tập 13

Chương IV

HIĐROCACBON NO

Hidrocacbon no (còn gọi là *hidrocacbon bão hoà*) là loại hidrocacbon mà trong phân tử các nguyên tử liên kết với nhau chỉ bằng liên kết đơn (liên kết σ). Hidrocacbon no được chia thành hai loại : *ankan* và *xicloankan*.

Ankan là những *hidrocacbon no mạch hở*, có công thức chung C_nH_{2n+2} , ($n \geq 1$). Metan, CH_4 ($n = 1$), etan, C_2H_6 ($n = 2$), propan, C_3H_8 ($n = 3$), butan, C_4H_{10} ($n = 4$),... có thành phần cấu tạo chỉ khác nhau một hay nhiều nhóm CH_2 ; chúng hợp thành một dãy đồng đẳng.

Xicloankan là những *hidrocacbon no mạch vòng*. Phân tử xicloankan có thể có một vòng hoặc nhiều vòng. Tuy là hidrocacbon no nhưng thành phần phân tử của xicloankan thì cứ mỗi khi có một vòng lại giảm đi 2 nguyên tử H so với ankan có cùng số nguyên tử cacbon. Xicloankan có một vòng gọi là *monoxicloankan* hoặc *xiclan*. Công thức chung của xiclan là C_nH_{2n} ($n \geq 3$). Các xiclan không nhánh được biểu diễn bởi công thức cấu tạo thu gọn là $(CH_2)_n$, chẳng hạn xiclopropan $(CH_2)_3$, xiclobutan $(CH_2)_4$,... Các xicloankan có từ 2 vòng trở lên gọi chung là *polixicloankan*. Loại có 2 vòng thường được gọi là *bixicloankan*.

Hidrocacbon no rất phổ biến trong thiên nhiên. Metan có trong khí quyển (thoát ra từ sự phân huỷ yếm khí các chất hữu cơ), trong khí thiên nhiên, khí dầu mỏ. Các ankan từ $C_1 - C_{40}$ là thành phần chính của dầu mỏ. Trong thực vật cũng gặp các hidrocacbon no $C_{10} - C_{37}$.

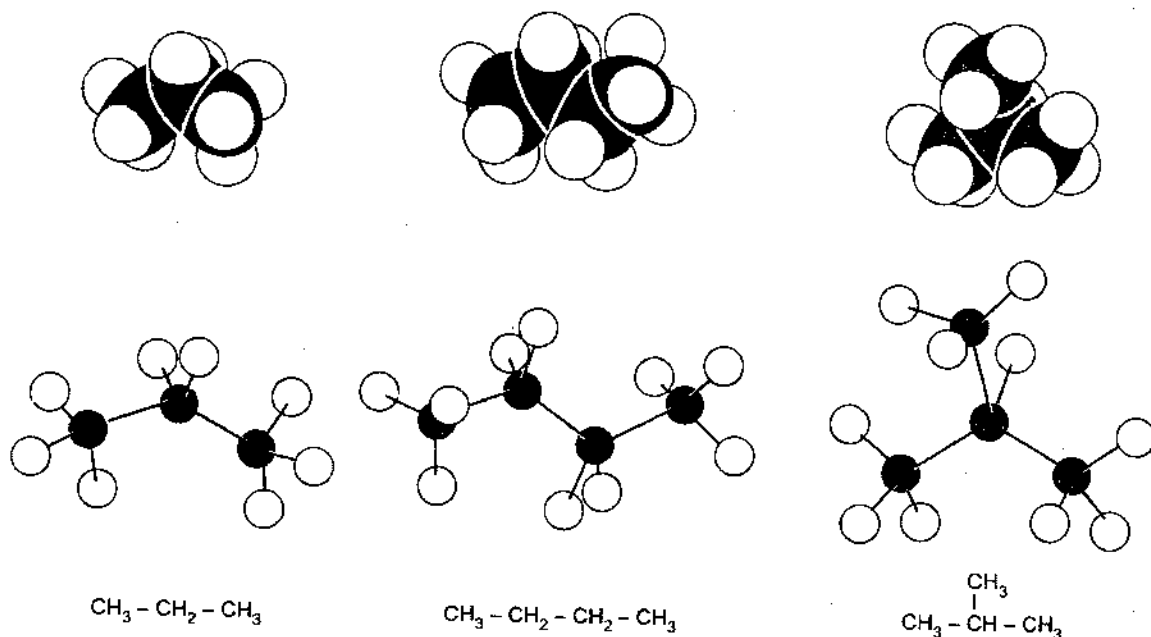
Hidrocacbon no là nhiên liệu và nguyên liệu quan trọng của nhân loại.

§1. ANKAN

I - CẤU TRÚC, ĐỒNG PHÂN VÀ DANH PHÁP

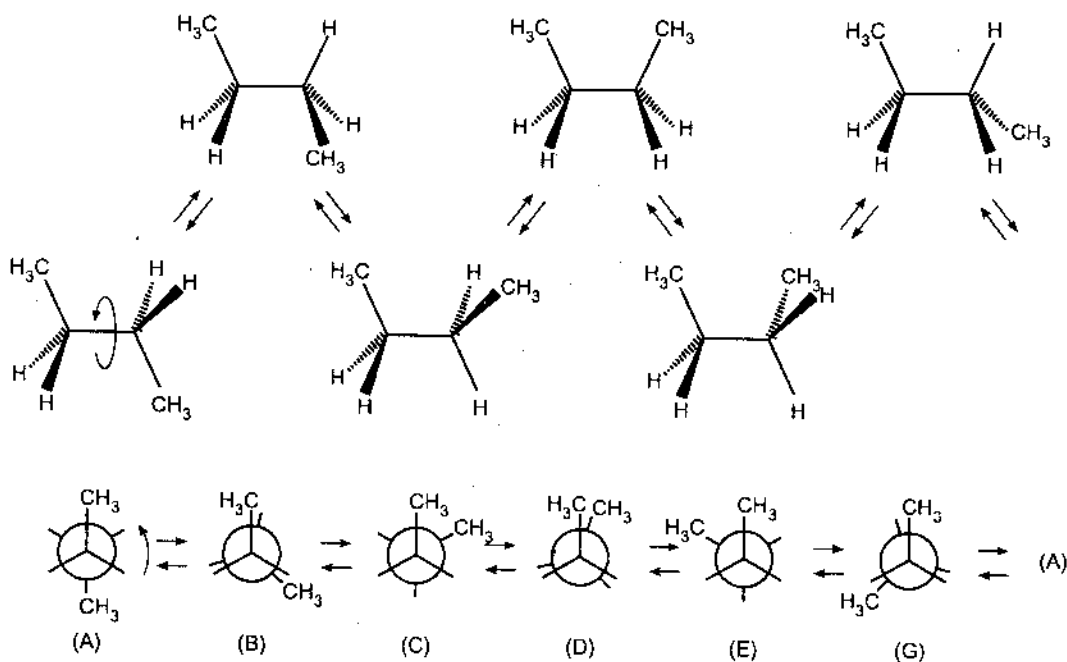
1. Cấu trúc

Ở ankan, các nguyên tử cacbon đều ở trạng thái lai hoá sp^3 (xem chương II, mục §1.II.2). Mỗi nguyên tử C nằm ở tâm của tứ diện mà 4 đỉnh là các nguyên tử H hoặc C với độ dài liên kết C-C bằng 154 pm, liên kết C-H bằng 109 pm, các góc hoá trị $\widehat{CCC}$, $\widehat{CCH}$ và $\widehat{HCH}$ đều gần như nhau và bằng $109,5^\circ$. Bán kính Van de Van của Csp^3 bằng 170 pm, của H bằng 120 pm. Dựa vào các dữ liệu trên người ta xây dựng được mô hình phân tử ankan, thí dụ như ở hình IV.1, hình II.12, II.15.

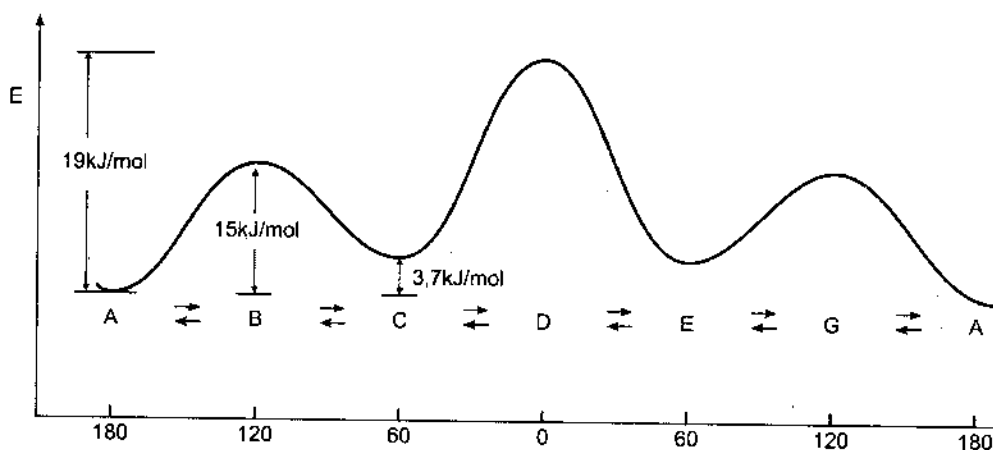


Hình IV.1. Mô hình phân tử propan, n-butan và isobutan

Cấu dạng của etan đã được trình bày ở chương I, mục §4.IV.1. Ở hình IV.2 và IV.3 sẽ cho ta thấy một số cấu dạng tiêu biểu của n-butan và sự biến đổi thế năng khi chuyển đổi giữa các cấu dạng đó.



Hình IV.2. Sự chuyển đổi cấu dạng của n-butan,
A : đối (anti), B : khuất, C : lệch (syn), D : khuất, E : lệch, G : khuất.



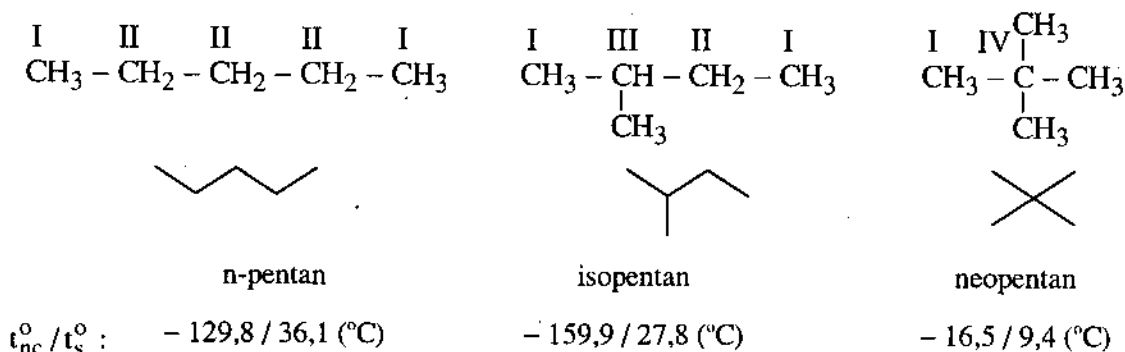
Hình IV.3. Giảm đồ năng lượng của sự chuyển đổi cấu dạng ở n-butan
(công thức A, B, C, D, E, G xem ở hình IV.2)

Các cấu dạng B, D, G ứng với cực đại năng lượng, chúng có xác suất tồn tại rất nhỏ. Các cấu dạng lệch C và E không bền bằng cấu dạng đối A. Nguyên nhân là do lực đẩy Van de Van (xem hình II.15b). Cấu dạng anti (A) có xác suất tồn tại lớn nhất.

2. Đồng phân

Nguyên tử cacbon khi liên kết với 1 nguyên tử cacbon khác thì được gọi là cacbon bậc I, liên kết với 2 nguyên tử cacbon khác – là cacbon bậc II, với 3 nguyên tử cacbon khác – là cacbon bậc III, với 4 nguyên tử cacbon khác – là cacbon bậc 4. Nguyên tử hidro liên kết với cacbon bậc nào thì mang bậc ấy.

Ankan mà trong phân tử chỉ có cacbon bậc I và bậc II có công thức chung là $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ được gọi là *n-ankan* (*n* : normal) hoặc *ankan mạch “thẳng”*, *ankan không phân nhánh*. Khi trong phân tử có từ 4 nguyên tử C trở lên thì ngoài *n-ankan* ra còn có các *ankan phân nhánh* mà trong phân tử có cả nguyên tử cacbon bậc III hoặc bậc IV. Các ankan phân nhánh và không phân nhánh là những *đồng phân về mạch cacbon* (thuộc loại đồng phân cấu tạo). Thí dụ *n-pentan*, *isopentan* và *neopentan* (số La Mã chỉ bậc của C).



Số đồng phân cấu tạo tăng rất nhanh theo số nguyên tử C (*n*) trong phân tử. Chẳng hạn khi *n* = 4 có 2 đồng phân, *n* = 5 có 3 đồng phân, *n* = 10 có 75 đồng phân, *n* = 20 có tới 366.319 đồng phân ! Để viết đủ các đồng phân về mạch cacbon hãy xem chương I mục §3.II.5.

Ngoài đồng phân về mạch cacbon ra, khi *n* ≥ 7 còn có thể có đồng phân quang học (thuộc loại đồng phân lập thể) nếu trong phân tử có nguyên tử cacbon bất đối (xem chương I, mục §4.III).

3. Danh pháp

Khi số nguyên tử C trong phân tử ankan lớn hơn 5 thì số đồng phân mạch cacbon tăng lên rất nhanh, không thể dùng các tiền tố như *normal-*, *iso-*, *neo-* để phân biệt chúng được mà phải có *danh pháp*, tức là những quy tắc gọi tên chặt chẽ, hệ thống. Danh pháp hệ thống được dùng rộng rãi nhất là danh pháp quy định bởi IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

a) Ankan không phân nhánh

Theo danh pháp IUPAC, bốn ankan đầu tiên được gọi là metan, etan, propan và butan. Các ankan không nhánh tiếp theo được gọi tên bằng cách dùng *phần nền* lấy từ tiếng Hi Lạp để chỉ số lượng nguyên tử cacbon trong phân tử (n) kết hợp với đuôi (hậu tố) *-an* để chỉ sự bão hoà (hợp chất no). Thí dụ : pent (lấy từ penta là 5) + an = pentan, C_5H_{12} . *Nhóm nguyên tử còn lại sau khi bớt đi 1 nguyên tử H từ phân tử ankan được gọi là nhóm ankyl*. Tên của chúng lấy từ tên của ankan tương ứng rồi bỏ đuôi *-an* thay bằng đuôi *yl* (xem bảng IV.1).

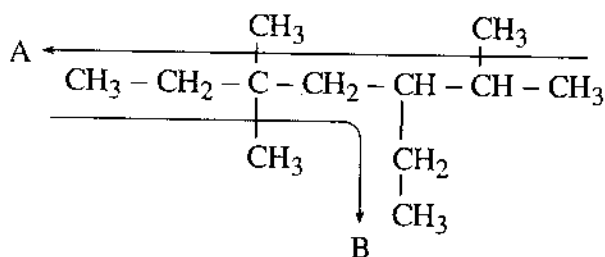
Bảng IV.1. Tên của một số ankan và nhóm ankyl không phân nhánh

n	C_nH_{2n+2} : Ankan		C_nH_{2n+1} : Ankyl	
	Công thức	Tên	Công thức	Tên
1	CH_4	Metan	CH_3-	Metyl
2	CH_3CH_3	Etan	CH_3CH_2-	Etyl
3	$CH_3CH_2CH_3$	Propan	$CH_3CH_2CH_2-$	Propyl
4	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	Butan	$CH_3(CH_2)_2CH_2-$	Butyl
5	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	Pentan	$CH_3(CH_2)_3CH_2-$	Pentyl
6	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	Hexan	$CH_3(CH_2)_4CH_2-$	Hexyl
7	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	Heptan	$CH_3(CH_2)_5CH_2-$	Heptyl
8	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	Octan	$CH_3(CH_2)_6CH_2-$	Octyl
9	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	Nonan	$CH_3(CH_2)_7CH_2-$	Nonyl
10	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	Đecan	$CH_3(CH_2)_8CH_2-$	Đecyl
11	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	Undecan	$CH_3(CH_2)_9CH_2-$	Undecyl
12	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	Đodecan	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2-$	Đodecyl
13	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	Eicosan	$CH_3(CH_2)_{18}CH_2-$	Eicosyl

b) Ankan phân nhánh

Để gọi tên ankan phân nhánh theo danh pháp IUPAC cần làm như sau :

1- Xác định *mạch chính* của phân tử. Đó là mạch cacbon dài nhất và có nhiều nhánh nhất. Thí dụ :

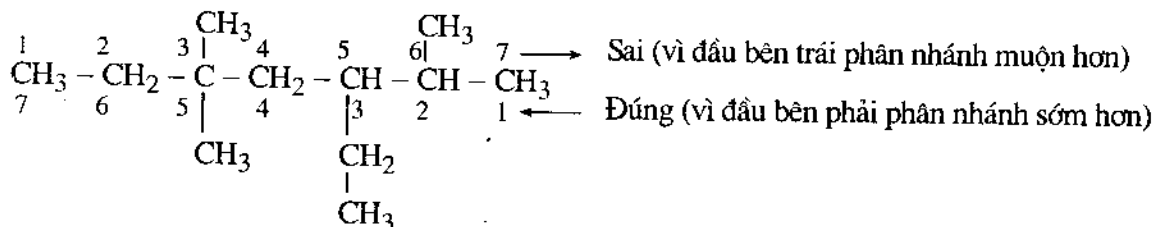


Mạch A có 7C và 4 nhánh

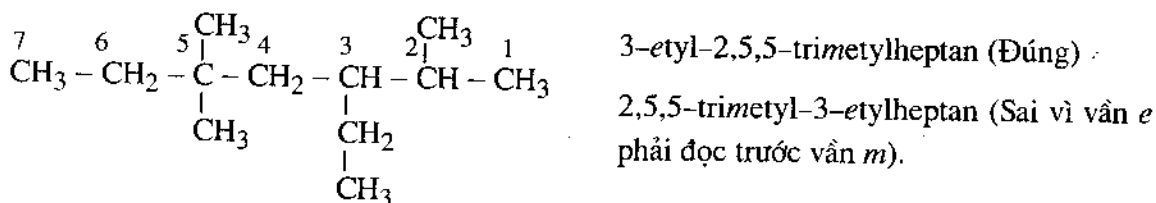
Mạch B cũng có 7C nhưng chỉ có 3 nhánh

Vậy mạch A là mạch chính.

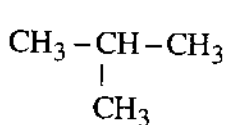
2- Đánh số các nguyên tử cacbon ở mạch chính xuất phát từ đầu nào phân nhánh sớm hơn, sao cho số chỉ vị trí của nhánh là nhỏ nhất. Thí dụ :



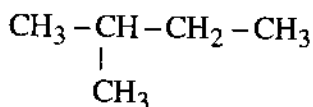
3- Coi mạch chính là tương ứng với ankan không phân nhánh có cùng số nguyên tử cacbon, coi các nhánh là các nhóm ankyl đã thay thế cho các nguyên tử H ở ankan mạch chính. Đặt chỉ số trước tên nhánh, lần lượt gọi tên nhánh theo thứ tự bảng chữ cái, cuối cùng là tên ankan tương ứng với mạch chính. Nếu có nhiều nhánh cùng tên thì sau tất cả các số chỉ vị trí của chúng, trước tên nhóm người ta thêm các *tiền tố* như đi- (hai), tri- (ba), tetra- (bốn), penta- (năm)... để chỉ số lượng nhóm cùng tên. Dùng dấu gạch ngang để nối các chỉ số với tên nhánh, dùng dấu phẩy để phân cách hai chỉ số cạnh nhau. Thí dụ :



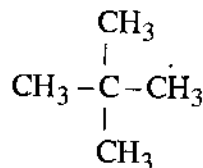
IUPAC chấp nhận tên thường gọi của các ankan phân nhánh chứa 4 hoặc 5 nguyên tử cacbon :



isobutan



isopentan



neopentan

Tên của các *nhóm ankyl phân nhánh* được quy định như trong bảng sau :

Bảng IV.2. Một số nhóm ankyl phân nhánh

CẤU TẠO	THU GỌN	VIẾT	ĐỌC
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} -$	isopropyl	isopropyl
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2 -$	isobutyl (2 - methyl propyl)	isobutyl
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH} -$	sec - butyl (1 - methyl propyl)	sec - butyl (butyl bậc hai)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C} -$	tert - butyl (t - butyl) (1,1 - dimethyl ethyl)	tert - butyl (butyl bậc ba)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2 -$	isopentyl (3 - methyl butyl)	isopentyl
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2 -$	neopentyl (2,2 - dimethyl propyl)	neopentyl
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{C} -$	tert - pentyl (1,1 - dimethyl propyl)	tert - pentyl

II - TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1. Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy

Nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy phụ thuộc vào liên kết Van de Van, liên kết hidro và vào hình dạng, kích thước của phân tử (xem chương II, mục §2). Trong cùng dãy đồng đẳng, thông thường khi số nguyên tử C tăng thì nhiệt độ sôi (điểm sôi) và nhiệt độ nóng chảy (điểm chảy) đều tăng theo. Các ankan cũng không nằm ngoài quy luật đó (bảng IV.3).

Bảng IV.3 cho thấy : Ở điều kiện thường, các ankan từ C_1 đến C_4 tồn tại ở thể khí, từ C_5 đến khoảng C_{19} - ở thể lỏng, từ khoảng C_{20} trở lên - ở thể rắn. Đối với các ankan không phân nhánh, nhiệt độ sôi tăng liên tục theo số nguyên tử C trong phân tử, lúc đầu nhanh, sau chậm dần. Nhiệt độ nóng chảy cũng tăng theo số nguyên tử C, nhưng từ số

chẵn nguyên tử cacbon lên số lẻ nguyên tử cacbon tăng ít hơn so với từ số lẻ nguyên tử cacbon lên số chẵn nguyên tử cacbon.

Bảng IV.3. Điểm sôi, điểm chảy và khối lượng riêng của một số ankan, C_nH_{2n+2}

n	Cấu tạo	Tên gọi	$t_n, ^\circ C$	$t_{nc}, ^\circ C$	d, g/ml ($^\circ C$)
1	CH_4	Metan	- 162	- 183	0,415 (-165)
2	CH_3CH_3	Etan	- 88	- 183	0,561 (-100)
3	$CH_3CH_2CH_3$	Propan	- 42	- 188	0,583 (-45)
4	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	Butan	- 0,5	- 139	0,579 (0)
4	$(CH_3)_2CHCH_3$	Isobutan	- 12	- 160	0,557 (-25)
5	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	Pentan	36	- 130	0,626 (*)
5	$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	Isopentan	28	- 160	0,620
5	$(CH_3)_4C$	Neopentan	9,5	- 16	0,613
6	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	Hexan	69	- 95	0,660
6	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH_3$	Isohexan	62	- 153	0,653
7	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	Heptan	98	- 91	0,683
8	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	Octan	126	- 57	0,702
8	$(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$	Isooctan	99	- 107	0,692
9	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	Nonan	151	- 53	0,718
10	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	Đecan	174	- 30	0,730
11	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	Undecan	196	- 26	0,740
12	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	Đodecan	216	- 10	0,748
16	$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$	Hexadecan	287	18	0,776
20	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	Eicosan	343	37	0,778
30	$CH_3(CH_2)_{28}CH_3$	Triacontan	304/15 mmHg	66	0,779

(*) Không ghi nghĩa là ở $20^\circ C$.

Nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của các ankan đồng phân khác nhau rất rõ rệt và phụ thuộc vào sự phân nhánh tức là hình dạng phân tử của chúng. Những đồng phân nào có hình dạng gọn gàng (gần với hình cầu) thì thường có nhiệt độ sôi thấp hơn nhưng

18.911

nhiệt độ nóng chảy cao hơn so với đồng phân có hình dạng kém gọn gàng. Chẳng hạn như so sánh neopentan với isopentan và n-pentan (xem giải thích ở chương II, mục §2.I.3).

2. Khối lượng riêng và tính tan

Bảng IV.3 cho thấy các ankan dù lỏng hay rắn đều nhẹ hơn nước. Khối lượng riêng của ankan tăng theo số nguyên tử cacbon trong phân tử với tốc độ chậm dần : $C_{10}H_{22}$ có $d = 0,730$; $C_{20}H_{42}$ có $d = 0,778$; $C_{30}H_{62}$ có $d = 0,779$ g/ml.

Phân tử ankan chỉ có các liên kết σ C-C và C-H hầu như không phân cực và cũng rất khó bị phân cực hoá. Các ankan thuộc loại hợp chất không phân cực. Dầu mỡ cũng là những chất không phân cực. Lực tương tác giữa các phân tử ankan và giữa các phân tử dầu mỡ tương tự nhau, đều do liên kết Van de Van mà chủ yếu là tương tác khuếch tán (xem chương II, mục §2.I). Vì thế ankan tan được trong dầu mỡ và cũng hoà tan tốt được dầu mỡ, người ta nói ankan có *tính lipophilin* (ưa dầu mỡ).

Nước thuộc loại hợp chất phân cực mạnh. Lực giữa các phân tử nước được đảm bảo chủ yếu bởi tương tác lưỡng cực – lưỡng cực và liên kết hidro liên phân tử. Quy luật chung là *các chất có cấu trúc tương tự nhau, có lực tương tác giữa các phân tử tương đồng thì hoà tan được vào nhau*. Vì thế các ankan đều không tan trong nước. Khi cho ankan vào nước, nó tách thành pha riêng nằm ở trên pha nước (do tỉ khối nhỏ hơn). Vì thế người ta nói ankan không có *tính hidrophilin* (ưa nước) mà có *tính hidrophobic* (kị nước).

3. Tính chất phổ

Ankan không hấp thụ bức xạ ở vùng khả kiến (400 – 800 nm) và cả ở vùng tử ngoại gần (400 – 200 nm). Vì thế, chúng là những chất không màu và thường được dùng làm dung môi để ghi phổ UV-Vis của các hợp chất hữu cơ khác.

Trên phổ IR, ankan thể hiện bởi một vài vân hấp thụ mạnh ở $2850 - 2950\text{ cm}^{-1}$ (ν_{CH}), vài vân trung bình ở vùng $1350 - 1470\text{ cm}^{-1}$ (δ_{CH}). Dao động hoá trị của liên kết C-C (ν_{C-C}) không đặc trưng vì tần số thay đổi mạnh theo mạch cacbon (xem chương III, mục §2.III.1).

Độ chuyển dịch hoá học của các proton nhóm CH_3 , CH_2 , CH ở ankan lần lượt là : 0,9 ; 1,4 ; 1,5 ppm. Khi đính với các nhóm không no hoặc với các dị tử âm điện hơn thì độ chuyển dịch hoá học của proton các nhóm metyl, metylen và metin đều tăng lên so với ở ankan (xem chương III, mục §3.IV.1).

Hằng số tách đối với các proton geminal đính với nguyên tử Csp^3 , $^2J_{HH}$, nằm trong khoảng 0 – 25 Hz ; đối với các proton vixinal, $^3J_{HH}$, thì vào khoảng 7 Hz (bảng III.13, chương III, §3.IV.4). Vì n proton tương đương làm tách vân phổ của proton không tương đương tương tác với chúng thành $n + 1$ hợp phần, do đó người ta dễ dàng nhận ra các nhóm ankyl trong phân tử hợp chất hữu cơ, thí dụ nhóm etyl (hình III.29), nhóm propyl (hình III.38). Tuy nhiên, ở các ankan hoặc các hợp chất chứa nhiều nhóm ankyl tương tự nhau, thì tín hiệu của các nhóm proton đó thường xen lẫn vào nhau, khó có thể phân biệt rõ ràng từng nhóm được (hình III.36).

Trên phổ ^{13}C NMR, mỗi nguyên tử C không tương đương cho một tín hiệu đơn, riêng biệt nên có thể phân biệt được tín hiệu của những nguyên tử C khác nhau rất ít về cấu tạo hoá học (hình III.39 và III.40).

Nét đặc thù trên phổ MS của các ankan là gồm các pic cách nhau 14 đơn vị m/z, tạo thành dãy ion đồng đẳng với giá trị m/z là 29, 43, 57, 71... với cường độ giảm dần theo chiều tăng khối lượng (xem hình III.44).

III - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Ankan có tên lịch sử là **parafin** (theo tiếng La Tinh có nghĩa là ít ái lực) do các nhà hoá học thời xưa đã nhận thấy rằng chúng không phản ứng với những chất có *ái lực hoá học* mạnh như axit sunfuric đặc, kiềm đặc, chất oxi hoá mạnh ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$...) và chất khử mạnh (K, Na...). Không những thế, ankan còn chịu đựng bền bỉ được với các tác nhân xâm kích của môi trường như ánh sáng, oxi, nước và vi sinh vật.

Sở dĩ như vậy là vì ở ankan chỉ có các liên kết σ_{C-C} và σ_{C-H} . Đó là các liên kết bền vững (E_{C-C} 351 kJ/mol ; E_{C-H} 410 kJ/mol, bảng II.2), hầu như không phân cực ($\mu_{C-C} = 0$, $\mu_{C-H} = 0,35$ D, bảng II.5) và cũng rất khó bị phân cực hoá (bảng II.7). Các đặc điểm cấu tạo đó làm cho ankan trở thành tương đối trơ về mặt hoá học ở điều kiện bình thường.

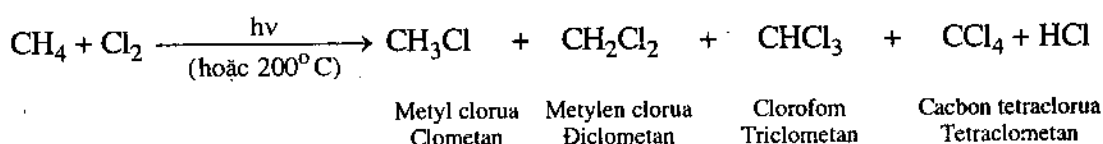
Tuy nhiên, trong điều kiện có xúc tác hoặc nhiệt độ cao, ankan tham gia nhiều phản ứng như phản ứng thế, tách, đồng phân hoá, oxi hoá,... Phản ứng của ankan thường xảy ra theo cơ chế đồng li (cơ chế gốc) là vì các liên kết C-C và C-H đều không phân cực và khó bị phân cực hoá. Phản ứng của ankan cũng thường dẫn tới một hỗn hợp phức tạp các sản phẩm đồng phân, đồng đẳng... là do các liên kết C-H cũng như các liên kết C-C ở mọi vị trí trong phân tử đều tương tự nhau về độ bền, không có một liên kết nào trong chúng nổi trội hơn về khả năng phản ứng.

Tóm lại, ở điều kiện thường, ankan tương đối trơ về mặt hoá học, khi có xúc tác hoặc ở nhiệt độ cao, ankan tham gia phản ứng thế, tách, đồng phân hoá, oxi hoá nhưng không bao giờ tham gia phản ứng cộng. Phản ứng của ankan thường xảy ra theo cơ chế gốc và dẫn tới một hỗn hợp các chất đồng phân, đồng đẳng...

1. Phản ứng halogen hoá

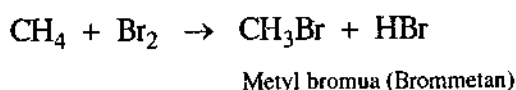
a) Halogen hoá metan

Clo hoá metan được thực hiện dễ dàng khi chiếu sáng hoặc đốt nóng hỗn hợp metan và clo đến 200°C. Phản ứng tỏa nhiệt và tạo thành hỗn hợp các sản phẩm thế 1, 2, 3 hoặc cả 4 nguyên tử H thành clo :

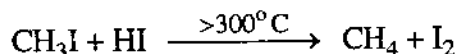


% mol của các dẫn xuất clo thu được phụ thuộc chủ yếu vào tỉ lệ mol clo và metan trong hỗn hợp đầu. Tỉ lệ này càng lớn thì % mol của các dẫn xuất policlo càng cao.

Brom hoá metan xảy ra chậm hơn và tỏa nhiệt ít hơn nên dễ khống chế ở giai đoạn monobrom hoá :



Iot hoá metan xảy ra hầu như không đáng kể ngay cả ở nhiệt độ 300°C. Ở nhiệt độ cao hơn, thì phản ứng ngược lại chiếm ưu thế :

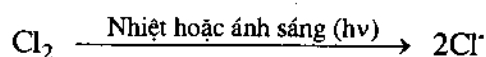


Flo phản ứng rất mãnh liệt. Nhiệt tỏa ra rất lớn và tức thời dẫn tới sự nổ. Người ta khắc phục bằng cách pha loãng flo trong khí hiếm ở nhiệt độ thấp.

Kết quả tính toán cũng như thực nghiệm đều cho thấy phản ứng flo hoá và clo hoá metan tỏa nhiệt mạnh, phản ứng brom hoá tỏa nhiệt không đáng kể còn phản ứng iot hoá thì thu nhiệt. Entanpi của phản ứng $\text{CH}_4 + \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{HX}$ theo trình tự F, Cl, Br, I lần lượt là -435, -104, -33 và +54 kJ/mol.

Cơ chế phản ứng clo hoá metan :

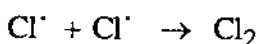
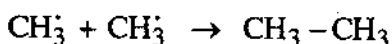
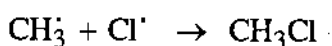
Nhiệt hoặc ánh sáng có tác dụng khơi mào tạo ra nguyên tử clo :



Nguyên tử clo kết hợp với một nguyên tử hydro của phân tử metan tạo thành HCl và giải phóng gốc methyl $\text{CH}_3^\cdot$. Gốc methyl tác dụng với phân tử clo trả lại nguyên tử clo. Cứ như vậy, một nguyên tử clo sinh ra ở giai đoạn khơi mào có thể mở đầu cho một dây chuyền (mạch) phản ứng tạo thành hàng chục ngàn phân tử sản phẩm. Đó là giai đoạn *phát triển mạch* :



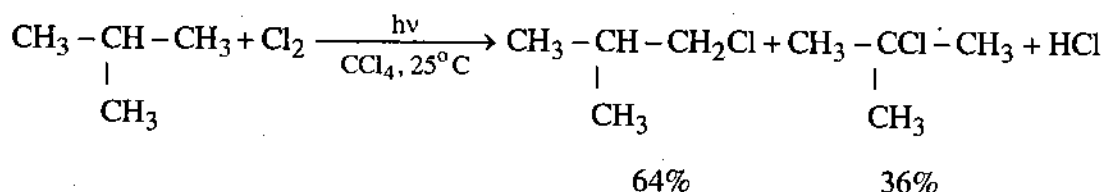
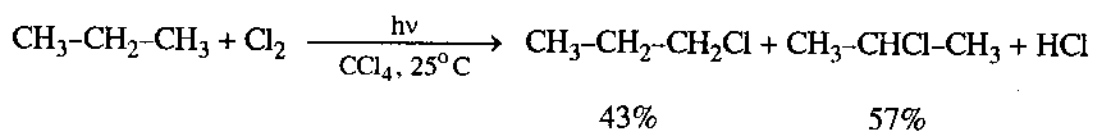
Dây chuyền phản ứng chỉ bị đứt (*tắt mạch*) khi các gốc tự do gặp nhau và kết hợp thành phân tử :



Như vậy, phản ứng clo hoá metan là *phản ứng thế theo cơ chế gốc* (kí hiệu là S_R) và là một *phản ứng dây chuyền*. Cơ chế này cũng áp dụng cho các phản ứng halogen hoá ankan nói chung.

b) Halogen hoá đồng đẳng của metan

Clo hoá đồng đẳng của metan luôn dẫn tới hỗn hợp các đồng phân gồm các sản phẩm thế nguyên tử hydro các bậc khác nhau. Thí dụ :



Hai thí dụ trên cho thấy : tỉ lệ % của mỗi sản phẩm thế phụ thuộc vào bậc của hidro (mục §1.I.2) bị thế và cả vào số lượng nguyên tử hidro cùng bậc có thể bị thế để tạo ra sản phẩm đó. Gọi khả năng phản ứng tương đối của hidro bậc I, bậc II, bậc III lần lượt là r_I, r_{II}, r_{III} . Đối với phản ứng clo hoá propan ở 25°C ta có :

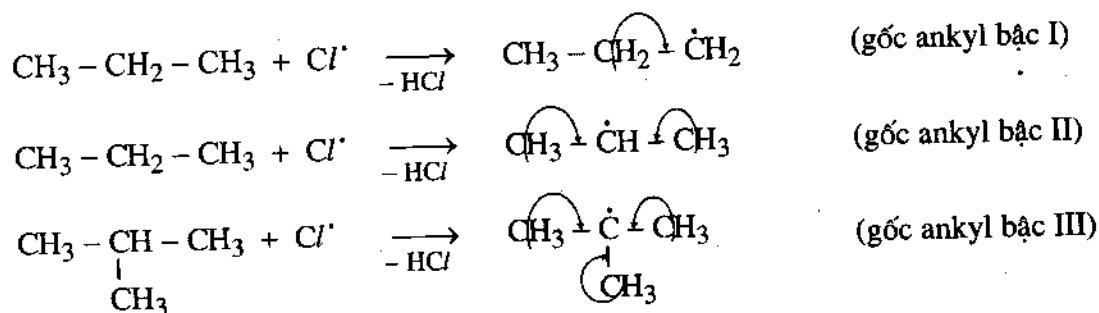
$$r_I : r_{II} = \frac{43}{6} : \frac{57}{2} = 1 : 4$$

Đối với phản ứng clo hoá isobutan ở 25°C ta có :

$$r_I : r_{III} = \frac{64}{9} : \frac{36}{1} = 1 : 5$$

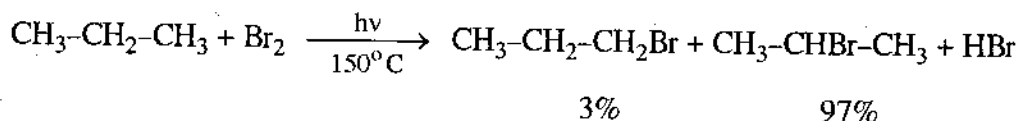
Đối với các đồng đẳng khác, ở nhiệt độ dưới 200°C người ta cũng thu được các kết quả tương tự, nghĩa là khả năng phản ứng thế bởi clo của hidro bậc III lớn hơn bậc II, lớn hơn bậc I theo tỉ lệ $r_I : r_{II} : r_{III} \approx 1 : 4 : 5$. Khi nhiệt độ tăng sự chênh lệch giảm dần, ở 600°C thì khả năng phản ứng tương đối của hidro các bậc không còn chênh lệch nữa ($r_I : r_{II} : r_{III} \approx 1 : 1 : 1$). Khi đó tỉ lệ % mỗi sản phẩm chỉ phụ thuộc vào số lượng nguyên tử hidro cùng bậc.

Sở dĩ khả năng phản ứng thế clo tăng theo bậc của hidro bị thế là vì : giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng thế clo là giai đoạn bứt nguyên tử H tạo ra gốc ankyl, tiểu phân trung gian của phản ứng (xem chương II, mục §4.II.1 và phân biệt với nhóm ankyl ở chương IV, mục §1.I.3) :

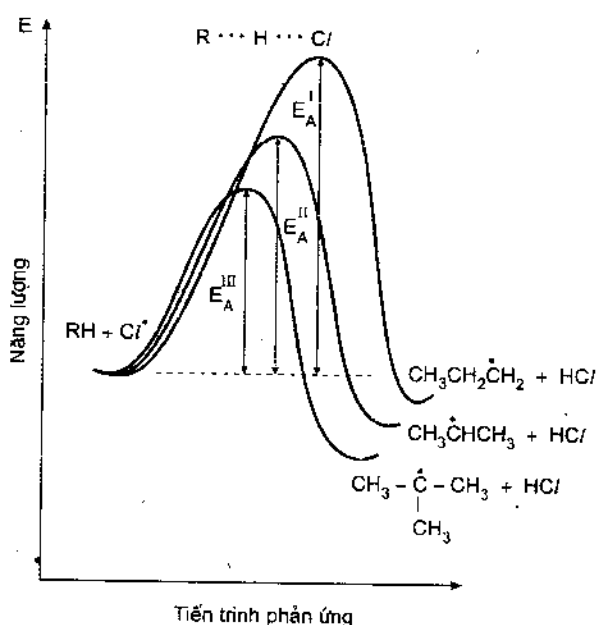
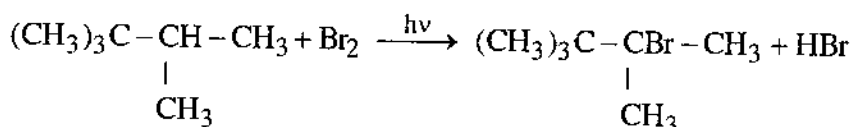


Gốc ankyl bậc III được siêu liên hợp với nhiều liên kết C-H hơn nên bền hơn gốc ankyl bậc II và tương tự như vậy, gốc ankyl bậc II bền hơn gốc ankyl bậc I. Điều đó có nghĩa là năng lượng hoạt hoá của phản ứng tạo ra gốc ankyl bậc III là nhỏ nhất (hình IV.4) nên tốc độ phản ứng là lớn hơn so với tạo ra gốc ankyl bậc II và gốc ankyl bậc I (khống chế động học, chương II, mục §4.IV.2).

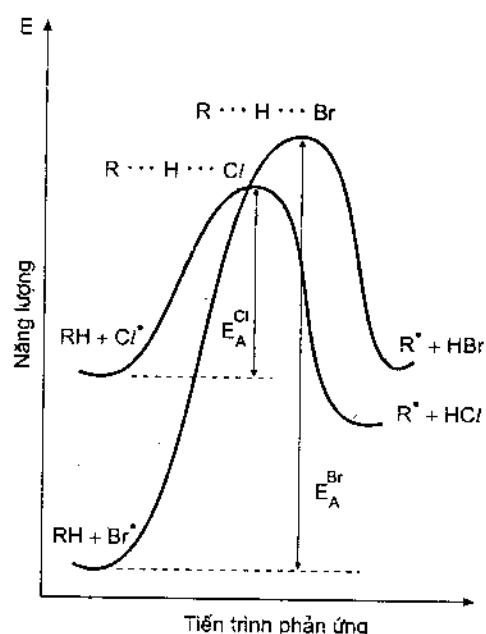
Brom hoá đồng đẳng của metan xảy ra với tốc độ chậm hơn rất nhiều so với clo hoá do năng lượng hoạt hoá lớn hơn (hình IV.5). Vì thế độ chọn lọc cao hơn nhiều, thí dụ :



Thực nghiệm cho thấy sự chênh lệch về khả năng phản ứng thế nguyên tử hydro các bậc bởi brom là rất lớn, $r_I : r_{II} : r_{III} \approx 1 : 97 : 1600$. Điều đó có nghĩa là khi brom hoá ankan ta hầu như chỉ thu được dẫn xuất thế ở cacbon bậc cao cho dù số nguyên tử H bậc cao có rất ít :



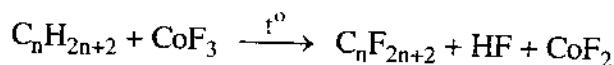
Hình IV.4. Năng lượng hoạt hoá ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng tạo ra các gốc bậc I, bậc II, bậc III.



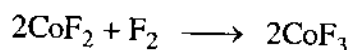
Hình IV.5. Giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng clo hoá và brom hoá : $E_A^{\text{Cl}} < E_A^{\text{Br}}$

Iot hoá trực tiếp ankan nói chung không thực hiện được vì tốc độ phản ứng quá nhỏ (xem mục a).

Flo hoá trực tiếp ankan xảy ra quá mãnh liệt dẫn tới phản ứng huỷ làm đứt liên kết C-H, liên kết C-C, tạo thành hỗn hợp HF, CF₄ và C. Khi dùng CoF₃ làm tác nhân flo hoá, người ta thường thu được dẫn xuất peflo (tất cả hydro đều bị thế bởi flo) :



CoF₃ lại được tái sinh từ CoF₂ nhờ phản ứng với F₂ :

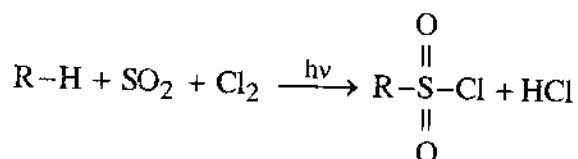


Như vậy, mức độ hoạt động hoá của các halogen trong phản ứng với ankan giảm theo trật tự sau : F₂ > Cl₂ > Br₂ > I₂.

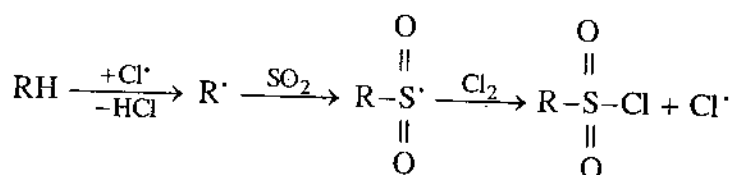
Nguyên nhân dẫn tới trật tự đó, một mặt là do năng lượng hoạt hoá ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng tăng từ phản ứng flo hoá đến phản ứng iot hoá (như minh họa ở hình IV.5), mặt khác là do nhiệt phản ứng giảm từ tỏa nhiệt mạnh đối với sự flo hoá đến thu nhiệt ở phản ứng iot hoá (xem số liệu ở mục a).

2. Phản ứng sunfoclo hoá

Ankan tác dụng với clo và lưu huỳnh đioxit khi chiếu sáng tạo thành *ankyl sunfoclorua* :



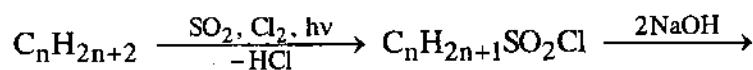
Đó là phản ứng dây chuyền theo cơ chế gốc mà ở giai đoạn phát triển mạch có sự tham gia đồng thời của Cl₂ và SO₂ :



Có thể dễ dàng nhận thấy rằng, ngoài ankyl sunfoclorua ra, phản ứng còn tạo ra ankyl clorua. Để tránh phản ứng clo hoá, người ta lấy SO₂ với lượng dư lớn. Khi đó xác suất va chạm giữa R[•] và Cl₂ sẽ trở nên không đáng kể so với giữa R[•] và SO₂.

Tỉ lệ các sản phẩm thế hidro các bậc cũng giống như ở phản ứng clo hoá.

Trong công nghiệp, người ta sunfoclo hóa các ankan phân đoạn C₈-C₁₆ từ dầu mỏ rồi cho sản phẩm tác dụng với xút để sản xuất *chất hoạt động bề mặt* dùng làm chất *giặt rửa tổng hợp*.



$$n = 8 \div 16$$



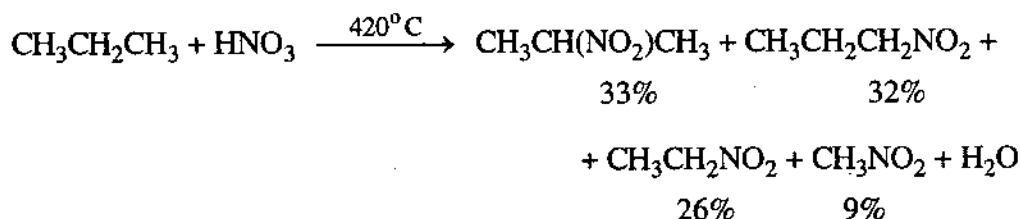
(chất hoạt động bề mặt)

3. Phản ứng nitro hoá

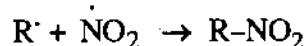
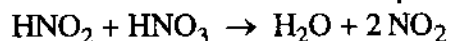
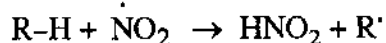
Nitro hoá ankan được thực hiện lần đầu tiên ngay từ năm 1888 bởi M.I. Konovalop bằng cách đun nóng ankan với dung dịch axit nitric 10 – 20% trong bình kín ở nhiệt độ 150°C. Từ n-hexan đã thu được 2-nitrohexan với hiệu suất 63%.



Ngày nay, người ta thực hiện phản ứng nitro hoá ankan ở 420 – 450°C (pha khí) bằng axit nitric đậm đặc hoặc nitơ dioxit. Trong điều kiện đó, ngoài phản ứng làm đứt liên kết C–H còn xảy ra phản ứng bể gãy liên kết C–C, vì thế thường tạo ra hỗn hợp các nitro ankan với số nguyên tử C bằng hoặc nhỏ hơn ở ankan ban đầu. Thí dụ :



Phản ứng nitro hoá ankan cũng xảy ra theo cơ chế gốc nhưng không hoàn toàn giống với phản ứng clo hoá. Nitơ dioxit sinh ra trong hỗn hợp phản ứng vốn là một phân tử với số lẻ electron ($O = \dot{N} = O$) đã đóng vai trò gốc tự do (như $Cl^\cdot$) mở đầu cho sự phát triển mạch :



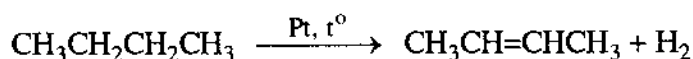
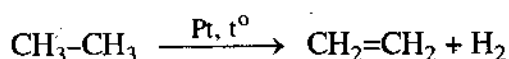
NO_2 là gốc tương đối bền, thời gian sống dài hơn nhiều so với $Cl^\cdot$, nó có mặt trong hỗn hợp phản ứng với lượng áp đảo so với gốc $R^\cdot$.

4. Phản ứng nhiệt phân

Khi đun nóng, tới khoảng 300 – 400°C (tới 800°C đối với metan), các phân tử ankan vẫn không bị phân huỷ. Ở nhiệt độ cao hơn hoặc có mặt chất xúc tác thì có thể xảy ra *phản ứng tách hiđro* – gọi là *dehiđro hoá* (dehydrogenation), phản ứng *bẻ gãy liên kết C–C* gọi là *cracking* và phản ứng *đồng phân hoá*.

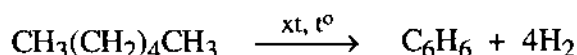
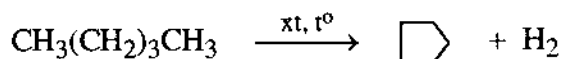
a) Phản ứng tách hiđro

Phản ứng tách hiđro áp dụng chủ yếu đối với các ankan có phân tử khối thấp. Ở nhiệt độ cao, có mặt xúc tác kim loại, các ankan từ C₂–C₄ bị tách hiđro tạo thành anken. Thí dụ :



Các phản ứng này là thuận nghịch, vì cũng trong điều kiện đó hiđro lại cộng vào anken tạo thành ankan (phản ứng hiđro hoá anken).

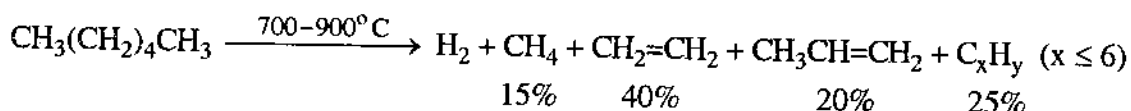
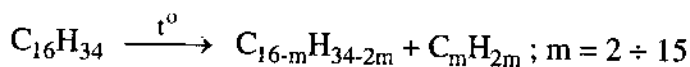
Ankan từ C₅ có thể tạo ra xicloankan, còn từ C₆ ÷ C₈ có thể tạo ra aren. Thí dụ :



Ở các thí dụ trên, cùng với phản ứng tách hiđro, luôn xảy ra phản ứng gãy mạch cacbon (xem mục b). Vì vậy, sản phẩm thu được là một hỗn hợp nhiều hidrocarbon. Trong công nghiệp, người ta tách riêng chúng để làm nguyên liệu sản xuất các hoá chất khác.

b) Cracking nhiệt

Khi đun nóng trên 500°C, mạch cacbon của ankan bị *bẻ gãy* tạo thành hỗn hợp các ankan và anken với số nguyên tử cacbon nhỏ hơn ankan ban đầu. Đó là sự *cracking nhiệt*. Thành phần và tỉ lệ các sản phẩm phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian phản ứng. Nhiệt độ càng cao, thời gian phản ứng càng dài thì mạch cacbon của sản phẩm tạo ra càng ngắn. Ở nhiệt độ khoảng 500 – 600°C, thời gian phản ứng ngắn thì tạo ra hỗn hợp các hidrocarbon lỏng. Ở nhiệt độ cao hơn, 700 – 900°C, thời gian phản ứng lâu hơn thì tạo ra các sản phẩm khí, thí dụ :

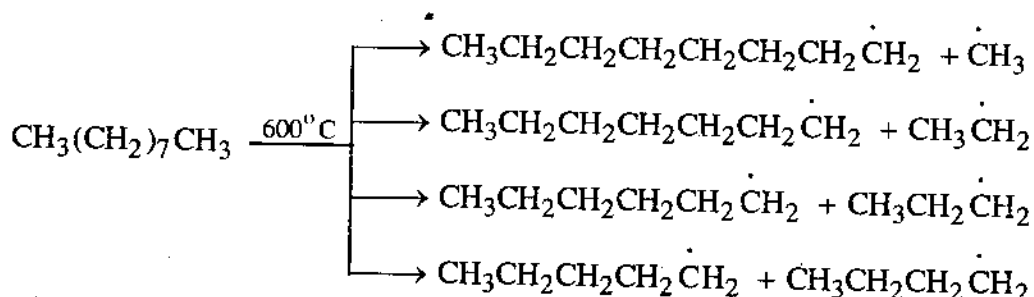


Trong công nghiệp hoá dầu ở nửa đầu thế kỉ XX, người ta dùng phương pháp cracking nhiệt để tạo ra hỗn hợp các ankan, anken từ $C_5 \div C_{10}$ dùng làm xăng cho động cơ đốt trong. Ngày nay, người ta dùng cracking nhiệt chủ yếu để tạo ra etilen, propilen dùng làm nguyên liệu cho công nghiệp hoá chất (sản xuất polietilen, polipropilen, etanol...).

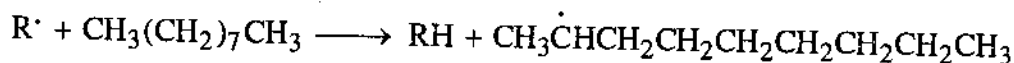
Cracking nhiệt xảy ra theo cơ chế gốc. Năng lượng liên kết trung bình đối với C-C là 351 kJ/mol nhỏ hơn nhiều so với liên kết C-H (410 kJ/mol), nhưng năng lượng liên kết C-C đối với cacbon khác bậc thì hơn kém nhau không nhiều :

Liên kết :	C^I-C^I	C^I-C^{II}	C^I-C^{III}	C^I-C^{IV}	C-H (tb)
E (kJ/mol) :	367	342	351	338	410

Vì vậy khi cracking n-ankan, ở giai đoạn đầu, mọi liên kết C-C đều có thể bị bẻ gãy với xác suất gần như nhau, chẳng hạn :

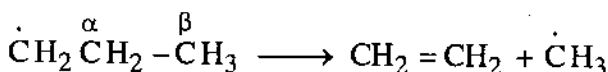
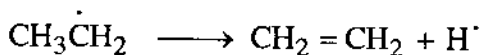
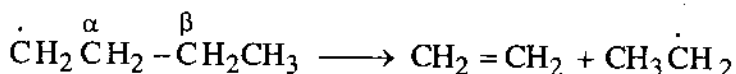
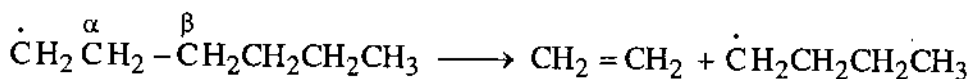
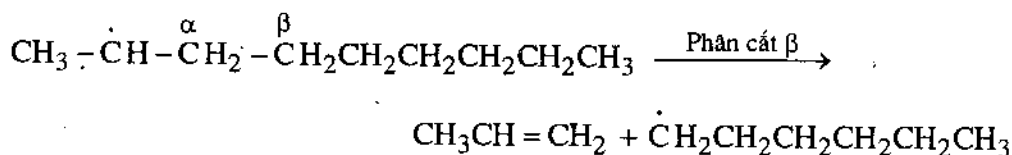


Các gốc ankyl ($R^\cdot$) sinh ra có 2 hướng chuyển hoá chính. Thứ nhất, chúng ngắt lấy một nguyên tử H của một phân tử ankan nào đó để trở thành ankan và tạo ra một gốc ankyl mới. Người ta gọi đó là *sự chuyển mạch*, chẳng hạn :



Gốc metyl tạo ra metan tương đối bền, khó bị phân huỷ. Còn các ankan RH với mạch C dài cũng có thể chịu những phản ứng giống như ankan ban đầu.

Thứ hai, các gốc ankyl chịu sự *phân cắt β* : đứt liên kết C-C ở vị trí β (so với electron độc thân) để tạo thành một anken và một gốc ankyl khác. Quá trình cứ tiếp tục như vậy cho đến khi tạo ra etilen và gốc metyl :



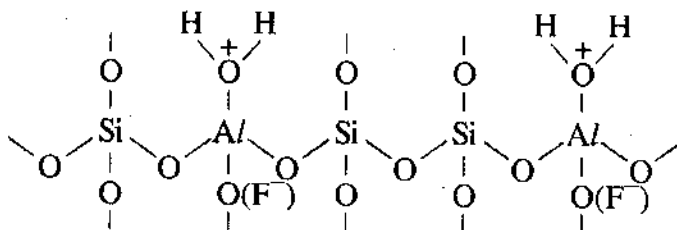
Sự tắt mạch xảy ra khi hai gốc gặp nhau.

Cơ chế trên giải thích vì sao khi cracking nhiệt các n-ankan, người ta thu được hỗn hợp các ankan, anken không phân nhánh và khi tăng nhiệt độ thì hàm lượng etilen, propilen, metan tăng theo. Xăng thu được từ phương pháp cracking nhiệt gồm các ankan, anken không phân nhánh nên có chỉ số octan thấp.

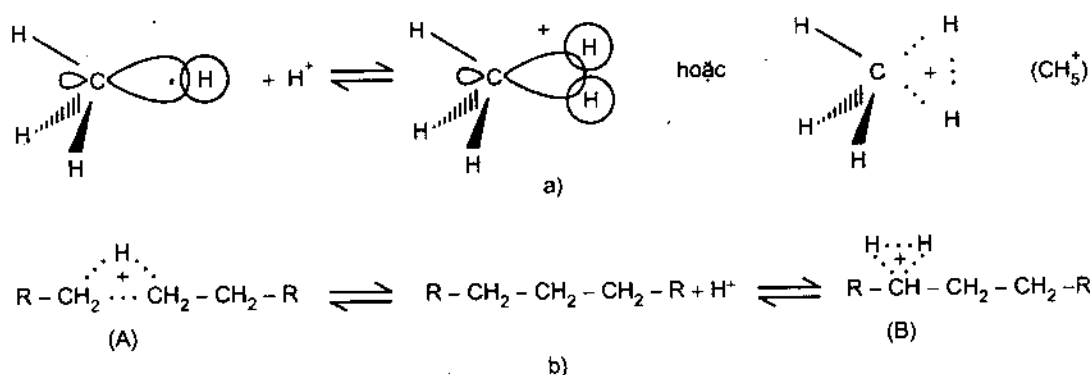
c) Cracking xúc tác

Xúc tác thường dùng là aluminosilicat thiên nhiên hoặc tổng hợp, chứa khoảng 75 ÷ 90% SiO₂, 10 ÷ 25% Al₂O₃, đã được tẩm axit (thường là HF) và một số chất khác. Cracking xúc tác thực hiện ở nhiệt độ 400 – 450°C, thấp hơn so với cracking nhiệt. Sản phẩm thu được có chứa nhiều ankan, anken phân nhánh, và một lượng đáng kể xicloankan và aren. Vì thế, xăng thu được từ cracking xúc tác có chỉ số octan cao hơn.

Cracking xúc tác xảy ra theo cơ chế ion. Aluminosilicat tẩm axit được coi như một “axit rắn” sẵn sàng cung cấp H⁺:

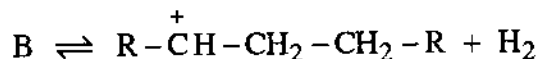
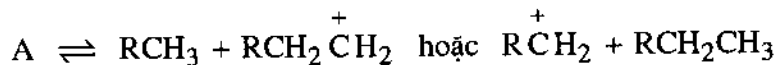


Khi tiếp xúc với xúc tác “axit rắn” ở nhiệt độ cao, ankan tạo thành cation “không kinh điển”, kiểu ion metoni (hình IV.6a) mà sự tồn tại của nó đã được chứng minh bằng phổ khối lượng.



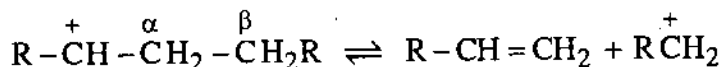
Hình IV.6. a) Sự hình thành và cấu trúc của ion metoni
b) Sự hình thành các cation kiểu ion metoni ở ankan.

Cation A tách phân tử ankan, còn cation B tách H_2 , đều tạo ra cacbocation kinh điển :

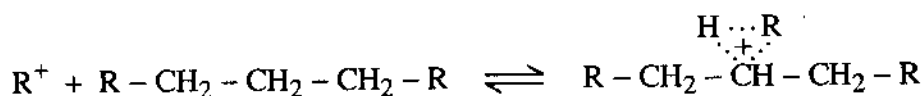


Cacbocation sinh ra có các kiểu chuyển hoá như sau :

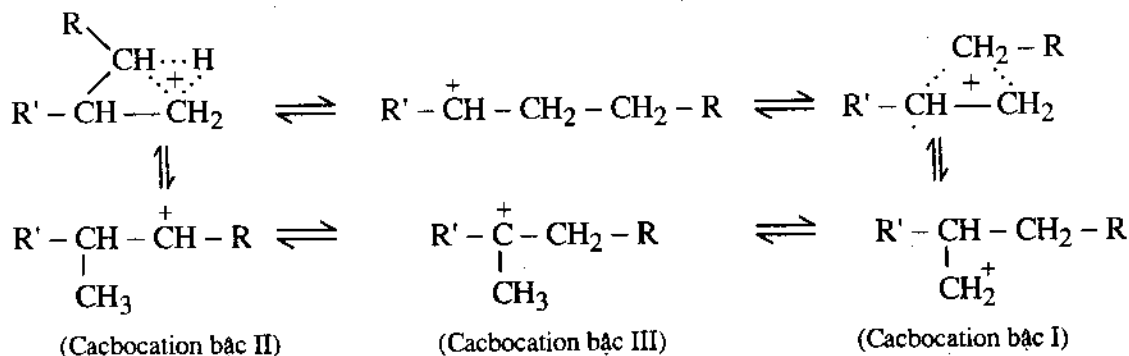
- Phân cắt β tạo ra anken và cacbocation mới, chẳng hạn :



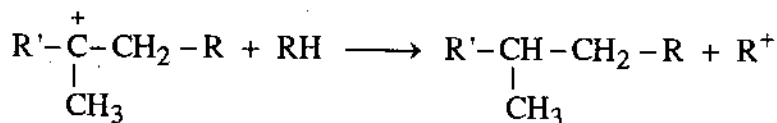
- Cộng vào ankan (giống như H^+) tạo ra cation kiểu ion metoni, chẳng hạn :



- Tự biến đổi thành cation kiểu ion metoni, rồi bị *đồng phân hoá* thành cacbocation bậc III bền hơn :

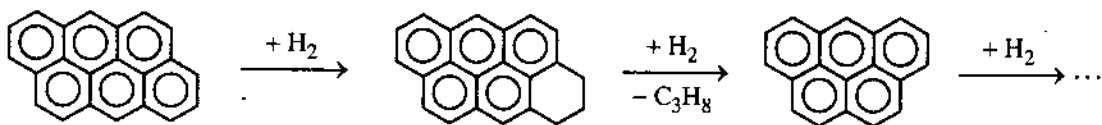
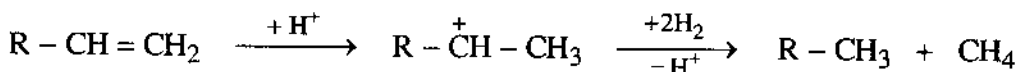
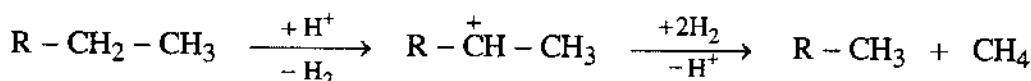


– Ngắt lấy H^- từ tiểu phân khác để trở thành phân tử trung hoà, chẳng hạn :



Nhờ vậy mà cracking xúc tác tạo ra được các hidrocarbon mạch nhánh từ ankan không nhánh.

Để cracking được phân đoạn nặng nhất của dầu mỏ (chứa các hidrocarbon thơm đa vòng nghèo hidro), người ta thực hiện cracking xúc tác với sự tham dự của hidro, gọi là *hidrocracking*. Xăng thu được từ hidrocracking chứa ít anken và aren hơn là do sự tham gia của hidro như sau :



5. Phản ứng oxi hoá

a) Phản ứng cháy

Khi được khơi mào (tia lửa, hoặc nhiệt độ cao) ankan phản ứng mạnh với oxi, tỏa nhiệt, phát sáng và có thể nổ. Các ankan càng nhẹ càng dễ cháy nổ. Đó là những phản ứng theo cơ chế gốc, xảy ra theo các dây chuyền phức tạp. Nếu có đủ lượng oxi thì tạo thành CO_2 và H_2O (cháy hoàn toàn, tức bị oxi hoá hoàn toàn), nếu thiếu oxi thì tạo ra cả CO và muội than (cháy không hoàn toàn, oxi hoá không hoàn toàn).

Nhiệt tỏa ra khi biến 1 mol chất thành CO_2 và H_2O được gọi là *thieu nhiệt* (nhiệt cháy), đó chính là entanpi của phản ứng cháy hoàn toàn 1 mol chất, chẳng hạn :



Từ đó tính được rằng, cứ 1g metan cháy hoàn toàn thì cho 55,6 kJ. Đối với 1g các ankan khác, khi cháy hoàn toàn cho khoảng 45 ÷ 50 kJ.

Người ta xác định thiếu nhiệt (hoặc nhiệt phản ứng nói chung) bằng dụng cụ gọi là *nhiệt lượng kế*. Dưới đây là thiếu nhiệt của một vài hidrocarbon (kJ/mol).

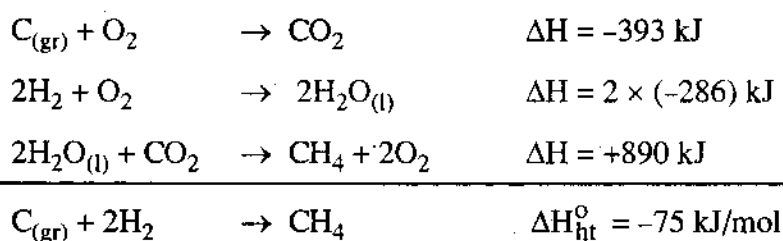
3.4/6.41

Hidrocarbon :	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄
Thiêu nhiệt :	890	1560	1410	1300	2218	2877	3536	4195

Khi so sánh độ bền nhiệt động của các chất, người ta thường dựa vào giá trị *entanpi hình thành* (sinh nhiệt) của chúng. *Entanpi hình thành chuẩn*, ΔH_{ht}° , là entanpi của phản ứng hình thành 1 mol chất từ các nguyên tố hợp thành ở trạng thái bền vững, ở điều kiện thường (25°C, 1 atm). Ta có thể tính được entanpi hình thành của các hidrocarbon khi biết thiêu nhiệt của chúng. Thí dụ, tính entanpi hình thành của metan tức là tính entanpi của phản ứng sau :



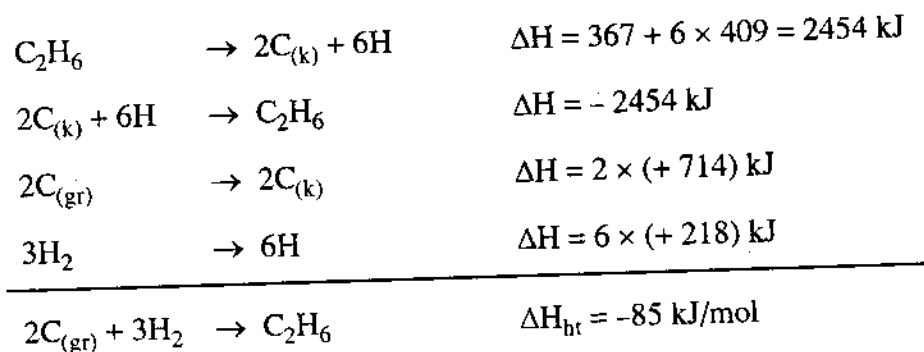
Dựa vào các số liệu ở bảng IV.4, ta có :



Bảng IV.4. Entanpi hình thành chuẩn một số nguyên tử, phân tử và gốc, kJ/mol

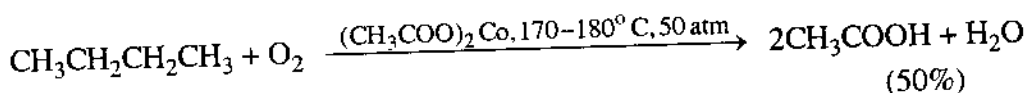
Chất	ΔH_{ht}°	Chất	ΔH_{ht}°	Chất	ΔH_{ht}°
C _(k)	+ 716	H ₂ O _(k)	- 241,8	CH ₃	+ 142
H	+ 218	H ₂ O _(l)	- 285,8	CH ₃ CH ₂	+ 117
F	+ 79	CH ₄	- 75	CH ₃ CH ₂ CH ₂	+ 100
Cl	+ 121	C ₂ H ₆	- 84,4	CH ₃ CHCH ₃	+ 88
Br	+ 112	C ₃ H ₈	- 103,7	(CH ₃) ₃ C	+ 49
I	+ 107	n-C ₄ H ₁₀	- 124,5	CH ₂ =CH	+ 250
O	+ 249	n-C ₅ H ₁₂ (l)	- 171,4	CH ₂ =CH-CH ₂	+ 170
NO	+ 90	C ₂ H ₄	+ 12,5	C ₆ H ₅	+ 300
CO	- 110	(CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	- 59,2	C ₆ H ₅ CH ₂	+ 188
CO ₂	- 393	C ₂ H ₂	+ 54,2	HO	+ 39
CS ₂	+ 117	C ₆ H ₆	+ 82,9	CH ₂	+ 360
H ₂ O ₂	- 136	C ₆ H ₁₂	- 20,7	CH ₃ O	+ 14,5

Entanpi hình thành cũng có thể tính được từ năng lượng liên kết, tức là ngược với entanpi hình thành nguyên tử (năng lượng nguyên tử hoá phân tử, xem chương II mục §1.III.1). Thí dụ, entanpi hình thành etan được tính như sau :

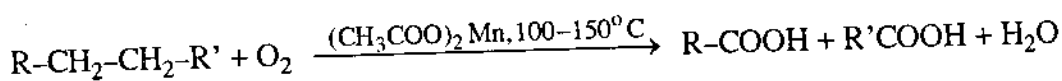


b) Phản ứng oxi hoá cắt mạch cacbon

Ở nhiệt độ cao, có mặt muối coban hoặc mangan axetat xúc tác, ankan bị oxi hoá bởi oxi không khí, khi đó mạch cacbon bị cắt đứt, tạo thành một hỗn hợp các axit ankanoic. Thí dụ, axit axetic có thể được điều chế trong công nghiệp từ n-butan :



Các axit béo mạch dài dùng để sản xuất xà phòng được điều chế bằng cách oxi hoá cắt mạch các ankan phân đoạn $C_{25}-C_{40}$:



Người ta dùng dung dịch kiềm để tách lấy axit khỏi ankan chưa phản ứng.

IV - ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

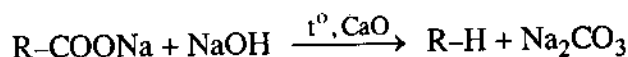
a) Trong công nghiệp

Công nghiệp khai thác ankan từ các nguồn thiên nhiên như mỏ khí thiên nhiên, mỏ dầu. Từ khí thiên nhiên và khí mỏ dầu người ta thu được chủ yếu là metan và một lượng nhỏ etan, propan, butan... Dầu mỏ thường chứa các ankan từ C_1 đến C_{80} . Nhờ chưng cất phân đoạn, người ta thu được các phân đoạn có chứa ankan cùng với các hidrocarbon khác (xem chương VII).

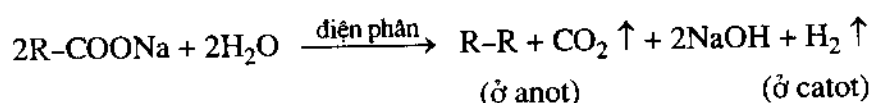
b) Trong phòng thí nghiệm

Để điều chế các ankan từ C_1-C_4 , người ta nhiệt phân hoặc điện phân muối kim loại kiềm của axit ankanoic.

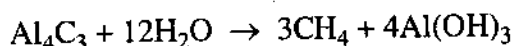
Nhiệt phân bằng hỗn hợp “vôi tôi xút” ($CaO + NaOH$ rắn) :



Điện phân theo phương pháp Konbơ :



Metan còn có thể được điều chế từ nhôm cacbua :



Các ankan cũng được tạo thành khi hidro hoá hidrocacbon không no (xem chương V), hoặc trong phản ứng của ankyl halogenua (xem chương VIII), của dẫn xuất cơ kim chứa nhóm ankyl (xem chương IX).

2. Ứng dụng

a) Làm nhiên liệu

Ứng dụng quan trọng nhất của ankan là dùng làm nhiên liệu cung cấp nhiệt năng, điện năng và cơ năng cho các phương tiện giao thông vận tải và các nhu cầu khác. Xăng, dầu được ví như máu trong huyết quản của nền kinh tế. Khí thiên nhiên mà thành phần chính là metan dùng để đun nấu, cung cấp hơi nước để sưởi ấm, dùng trong nhà máy phát điện, dùng để cung cấp nhiệt cho các nhà máy luyện kim, phân đạm, gốm sứ... Khí thiên nhiên hoá lỏng (LNG) và khí mỏ dầu hoá lỏng (LPG) mà thành phần chủ yếu là propan và butan ngày nay đã trở thành nguồn nhiên liệu phổ biến, tiện dụng trong đời sống và trong sản xuất. Hiện nay, khí thiên nhiên và dầu mỏ cung cấp tới khoảng 70% trong khi các nguồn khác như than đá, nước, năng lượng hạt nhân... chỉ cung cấp khoảng 30% tổng năng lượng mà loài người sử dụng.

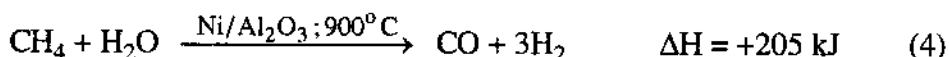
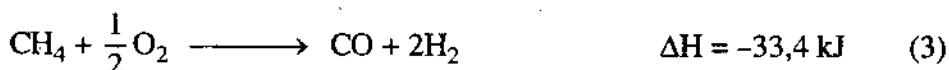
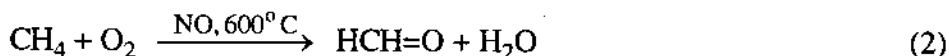
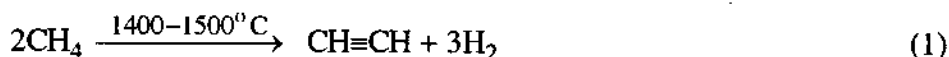
Khí metan thoát ra từ sự phân huỷ yếm khí các chất hữu cơ trong các bể ủ phân rác, thành phần chính của biogas, ngày nay cũng đã trở thành nguồn cung cấp năng lượng quan trọng cho nhiều trang trại của các hộ nông dân ở khắp nơi trên thế giới.

b) Làm nguyên liệu

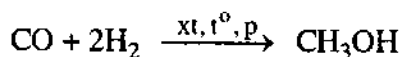
Ankan là nguồn nguyên liệu cực kì quan trọng cho công nghiệp sản xuất các chất hữu cơ và công nghiệp sản xuất phân đạm. Sở dĩ như vậy là vì chính từ các ankan người

ta điều chế được những hợp chất có khả năng phản ứng cao hơn để tổng hợp ra các sản phẩm phục vụ con người. Thí dụ :

- Từ metan điều chế được axetilen, fomandehit, CO và H₂ ...



Trong công nghiệp, người ta thường tiến hành đồng thời phản ứng 3 (toả nhiệt) và phản ứng 4 (thu nhiệt) bằng cách cho hỗn hợp khí metan, hơi nước và oxi đi qua xúc tác nung nóng. Sản phẩm chính là CO và H₂ được chuyển sang công đoạn tổng hợp metanol :



hoặc chế hoá tiếp để cung cấp H₂ cho công đoạn tổng hợp amoniac.

- Nhờ cracking ankan dầu mỏ, người ta thu được etilen, propilen... dùng để tổng hợp ra những hoá chất thiết yếu như etanol, etylenglicol, ... và các chất dẻo quan trọng như polietilen, polipropilen (chương V).

- Refoming các ankan C₆-C₈ người ta thu được benzen và các xilen ; thơm hoá các ankan C₁-C₄ có nhiều trong khí cracking và khí thiên nhiên, người ta cũng thu được benzen và đồng đẳng của nó.

- Oxi hoá cắt mạch ankan, người ta thu được các axit ankanoic, các axit có mạch cacbon dài được dùng để sản xuất xà phòng.

c) Các ứng dụng khác

- Các ankan lỏng có nhiệt độ sôi thấp được dùng làm dung môi dưới dạng nguyên chất như n-hexan, hoặc dạng hỗn hợp như ete dầu hoả (C₅ ÷ C₇).

- Các n-ankan mạch dài (C₂₀ - C₃₅) có độ nhớt và nhiệt độ sôi cao được dùng làm dầu gốc để pha chế dầu nhờn hoặc mỡ bôi trơn.

- Ankan rắn (thường gọi là parafin) còn được dùng trong y dược và trong một vài lĩnh vực khác.

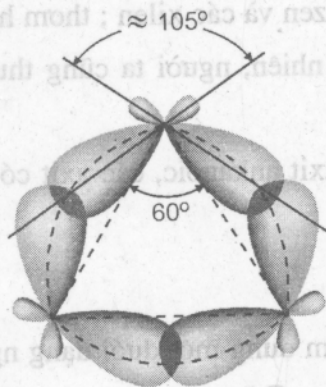
§2. XICLOANKAN

I - CẤU TRÚC, ĐỒNG PHÂN VÀ DANH PHÁP

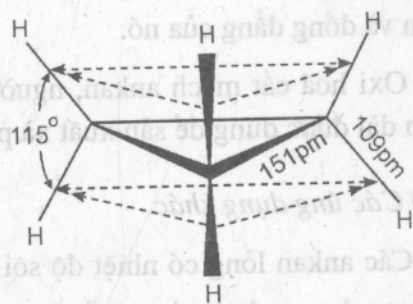
1. Cấu trúc

a) Xiclopropan, $(CH_2)_3$

Ba nguyên tử C ở phân tử xiclopropan hiển nhiên là cùng nằm trên một mặt phẳng và tạo thành một tam giác đều, góc $\widehat{CCC} = 60^\circ$. Ba nguyên tử C đều ở trạng thái lai hoá sp^3 . Góc giữa các trục obitan lai hoá sp^3 là $109,5^\circ$, nếu sự xen phủ xảy ra theo đúng hướng của trục C-C thì sẽ bị một sức căng góc rất lớn ($109,5^\circ - 60^\circ = 49,5^\circ$, sức căng Bayơ, Aldolph Von Baeyer, 1885). Thực tế thì sự xen phủ xảy ra bên ngoài trục C-C (hình IV.7a). Sự xen phủ như vậy là kém hiệu quả và tạo ra liên kết σ không bình thường mà cong như hình quả chuối. Vì thế liên kết này trở nên kém bền, gần giống như liên kết π . Cả 6 liên kết C-H đều ở các cấu dạng che khuất hoàn toàn làm xuất hiện lực đẩy tĩnh điện giữa các obitan σ_{C-H} che khuất nhau, gọi là sức căng Pitzơ (Pitze) (hình IV.7b). Hai yếu tố trên làm cho xiclopropan trở nên kém bền (về mặt nhiệt động học), $\Delta H_{ht}^\circ = +53,4 \text{ kJ/mol}$, và kém bền nhất trong các xiclan.



a)



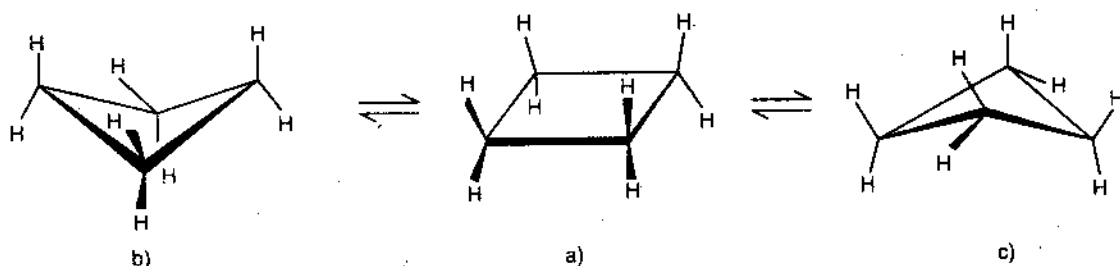
b)

Hình IV.7. Xiclopropan : a) Liên kết σ_{C-C} hình quả chuối, xen phủ kém.

b) Lực đẩy giữa các liên kết C-H ở dạng che khuất ($\longleftrightarrow$).

b) Xiclobutan, $(CH_2)_4$

Sự sai khác giữa góc lai hoá tứ diện ($109,5^\circ$) và góc vuông phẳng (90°) là khá lớn, vì thế sự xen phủ giữa các obitan sp^3 để tạo vòng xiclobutan là kém hiệu quả. Tương tự như ở xiclopropan, liên kết σ_{C-C} ở xiclobutan cũng thuộc loại liên kết hình quả chuối nên kém bền hơn các liên kết σ_{C-C} bình thường. Nếu vòng xiclobutan là tuyệt đối phẳng thì cả 8 liên kết C-H đều ở các cấu dạng che khuất hoàn toàn dẫn tới lực đẩy (sức căng Pitzer) lớn giữa chúng. Khi vòng xiclobutan gập gập theo đường chéo thì giảm được lực đẩy tĩnh điện giữa các obitan σ_{C-H} nhưng lại làm tăng sức căng góc (giảm góc $\widehat{CCC}$ dẫn tới giảm sự xen phủ các obitan sp^3 tạo vòng). Kết quả khảo sát bằng các phương pháp phổ cho thấy xiclobutan ở trạng thái luôn biến đổi giữa các dạng gập gập (tương đương nhau) qua dạng phẳng (hình IV.8).



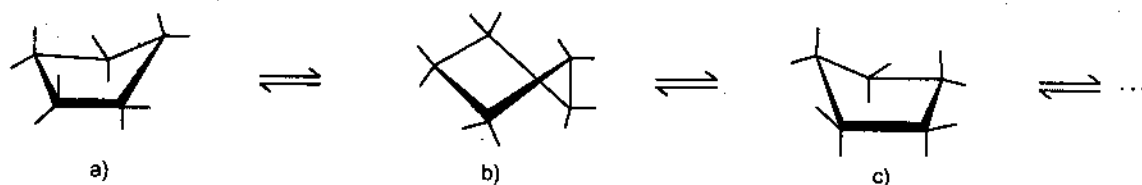
Hình IV.8. Xiclobutan : a) dạng phẳng ; b,c) 2 dạng gập gập tương đương nhau

Tuy nhiên sự gập gập so với mặt phẳng là rất ít, hàng rào năng lượng giữa các dạng là rất thấp nên thực tế có thể coi vòng xiclobutan là phẳng. Xiclobutan thuộc loại kém bền, $\Delta H_{ht}^\circ = +34,5$.

c) Xiclopentan, $(CH_2)_5$

Nếu 5 nguyên tử C của xiclopentan cùng nằm trên một mặt phẳng, góc $\widehat{CCC} = 108^\circ$ gần trùng với góc lai hoá sp^3 . Tuy không có sức căng góc, nhưng khi đó cả 10 liên kết C-H đều ở cấu dạng che khuất, lực đẩy tĩnh điện giữa chúng sẽ rất lớn. Vì thế, xiclopentan tồn tại ở các dạng không phẳng. Ở dạng phong bì, có 1 trong 5 nguyên tử C (luân phiên nhau) chệch ra khỏi mặt phẳng của 4 nguyên tử C còn lại. Ở dạng nửa ghế có 2 nguyên tử cacbon (luân phiên nhau chệch ra khỏi mặt phẳng chứa 3 nguyên tử C còn lại. Các cấu dạng này luôn luôn chuyển đổi cho nhau (xem hình IV.9). Các cấu trúc không phẳng như thế làm giảm đáng kể lực đẩy tương hỗ giữa các liên kết C-H mà không làm biến đổi đáng kể các góc $\widehat{CCC}$ so với góc lai hoá sp^3 . Sự xen phủ giữa các

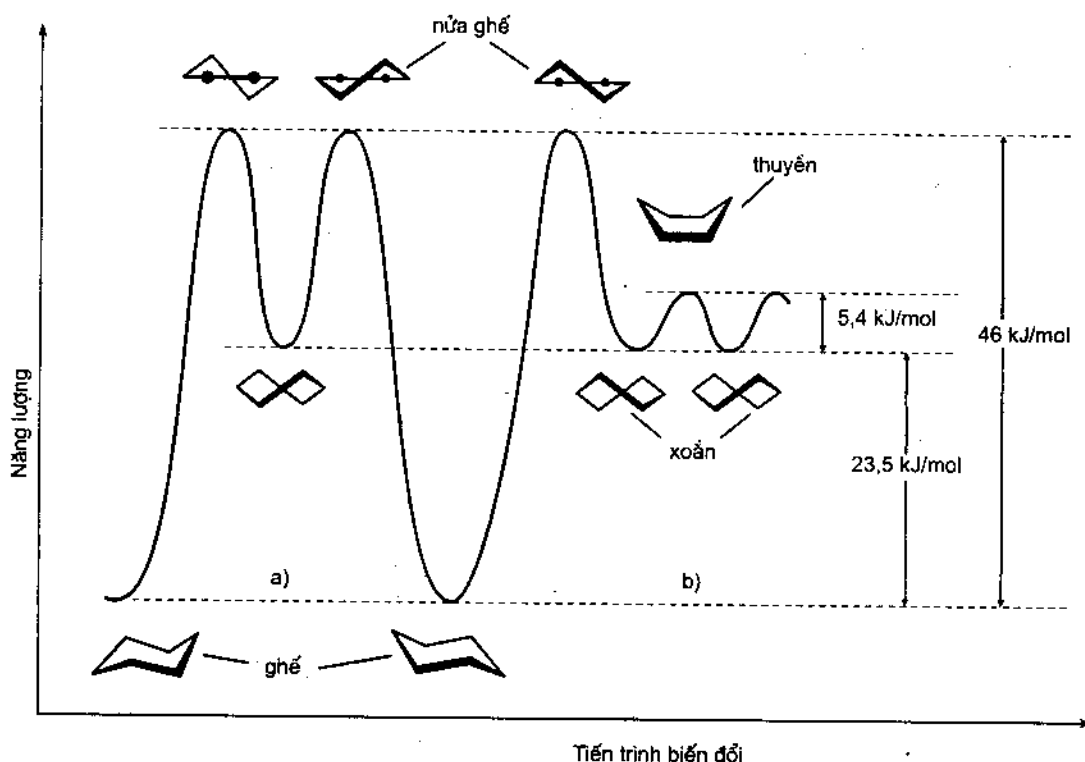
orbitan lai hoá tạo thành liên kết σ_{C-C} ở xiclopentan hầu như không khác mấy so với ở ankan. Vì thế xiclopentan bền về mặt nhiệt động học, $\Delta H_{ht}^0 = -76,5 \text{ kJ/mol}$.



Hình IV.9. Xiclopentan : a,c) dạng phong bì ; b) dạng nửa ghế

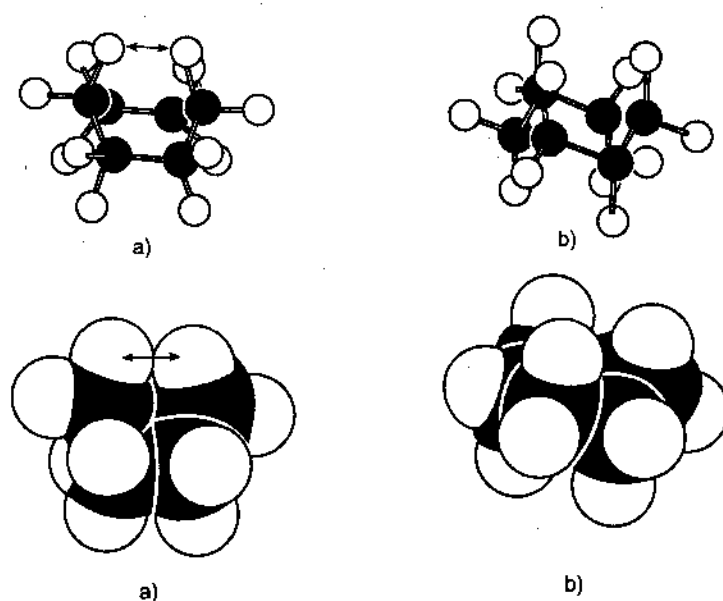
d) Xiclohexan, $(CH_2)_6$

Dạng ghế, cấu dạng bền nhất của xiclohexan đã được mô tả kĩ (ở chương I, mục §4.IV.2). Do sự quay của các nhóm CH_2 quanh trục liên kết C-C, xiclohexan có vô vàn cấu dạng khác nhau, mà sự biến đổi và sự chênh lệch về mặt năng lượng giữa một số dạng tiêu biểu được chỉ ra ở hình IV.10.



Hình IV.10. Xiclohexan : a) Sự chuyển đổi giữa 2 dạng ghế
b) Sự chuyển đổi giữa dạng ghế, dạng xoắn và dạng thuyền

Ở dạng nửa ghế, bốn nguyên tử C cạnh nhau cùng nằm trên 1 mặt phẳng làm cho các góc $\widehat{CCC}$ không đáp ứng góc lai hoá sp^3 và làm cho 8 liên kết C-H ở vào cấu dạng che khuất. Vì thế cấu dạng này ứng với cực đại năng lượng cao nhất. Ở dạng thuyền, tuy tất cả các góc liên kết đều thỏa mãn góc lai hoá sp^3 , nhưng ngoài lực đẩy của 8 liên kết C-H ở cấu dạng che khuất, còn có lực đẩy Van de Van của 2 nguyên tử H ở 2 mũi thuyền (hai nguyên tử H này ở cách nhau 183 pm, nhỏ hơn tổng bán kính Van de Van của chúng là 2×124 pm, bảng II.8, hình IV.11a). Chính vì thế dạng thuyền cũng kém bền và ở vào cực đại năng lượng. Ở dạng xoắn, các góc liên kết đều thỏa mãn góc lai hoá, nhưng các liên kết C-H thì ở vào các cấu dạng xen kẽ không hoàn toàn (góc nhị diện giữa chúng lớn hơn 0° nhưng nhỏ hơn 60°). Vì thế tuy ở vào cực tiểu năng lượng nhưng dạng xoắn không phải là dạng bền nhất.

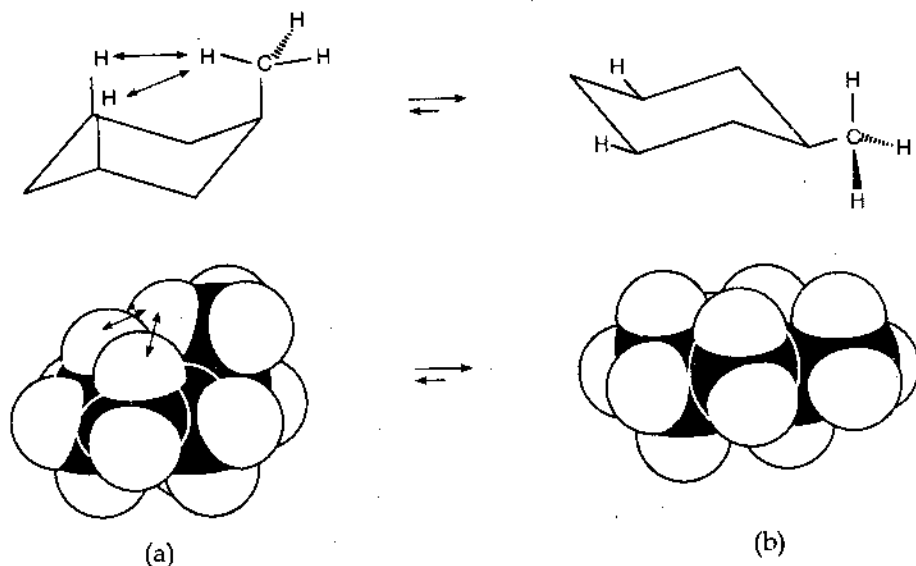


Hình IV.11. Xiclohexan a) dạng thuyền ; b) dạng ghế

Ở dạng ghế, tất cả các góc $\widehat{CCC}$, $\widehat{CCH}$, $\widehat{HCH}$ đều thỏa mãn góc lai hoá sp^3 , tất cả 12 nguyên tử H đều ở cấu dạng xen kẽ hoàn toàn (hình IV.11b). Vì thế, dạng ghế là dạng tối ưu về mặt năng lượng đối với xiclohexan. Ở nhiệt độ thường, các dạng chuyển đổi lẫn nhau không ngừng, dạng ghế chiếm trên 99% tổng số các dạng có mặt trong hỗn hợp cân bằng. Vì thế có thể coi xiclohexan tồn tại ở các dạng ghế chuyển đổi cho nhau (hình IV.10a).

Khi ở vòng xiclohexan có nhóm thế thì dạng ghế mà nhóm thế ở liên kết e thường bền hơn dạng ghế mà nhóm thế ở liên kết a. Chẳng hạn e-metylxiclohexan bền hơn

a-metylcyclohexan khoảng 7,4 kJ/mol, vì a-metylcyclohexan chịu lực đẩy Van de Van giữa nhóm methyl và 2 nguyên tử H ở liên kết a cùng phía với nó. Lực đẩy này được gọi là tương tác 1,3-a,a hoặc còn gọi là *sức căng Preloc* (mũi tên hai chiều ở hình IV.12).

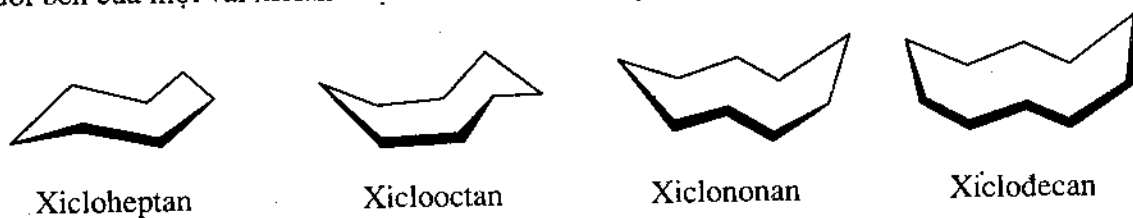


Hình IV.12. a) *axial*-metylcyclohexan
b) *equatorial*-metylcyclohexan

Trong thiên nhiên, người ta gặp phổ biến các hợp chất ở dạng ghế với các nhóm thế ở liên kết e. Chẳng hạn mentol, tách được từ tinh dầu bạc hà tồn tại ở dạng mà cả 3 nhóm thế ở liên kết e (dạng eee ; xem bài tập 10 chương I).

e) Các xiclan khác $(CH_2)_n$, $n > 6$

Các xicloankan $(CH_2)_n$ với $n > 6$ tồn tại ở các dạng gập gập sao cho giảm được sức căng góc (sức căng Bayơ), giảm được lực đẩy giữa các liên kết C-H và giữa các nguyên tử H (sức căng Pitzơ và sức căng Preloc) để đạt được cực tiểu về năng lượng. Dạng tương đối bền của một vài xiclan được biểu diễn dưới đây :



Các xiclan với $n = 7 \div 12$ không thể giảm hết được mọi sức căng như ở dạng ghế của xiclohexan nên kém bền hơn xiclohexan. Ở các xiclan với $n > 12$, mọi sức căng hầu như được loại bỏ. Khi n càng lớn, cấu trúc của xiclan càng gần với cấu trúc ankan không phân nhánh, tức là không còn sức căng. Chính vì thế các xicloankan $7 \div 12$ cạnh (gọi là

vòng trung) tỏ ra kém bền và khó được hình thành hơn so với xiclohexan và so với các xicloankan vòng lớn hơn 12 cạnh (gọi là vòng lớn).

Các số liệu ở bảng IV.5 cho ta biết mức độ bền tương đối của các xiclan. Bởi vì ở xiclohexan không có sức căng nên sự tăng entanpi hình thành mỗi nhóm CH_2 ở các xiclan khác so với xiclohexan, $\Delta\Delta H_{\text{h}}/n$, có thể được coi là đặc trưng cho sức căng tính cho mỗi nhóm CH_2 .

Bảng IV.5. Entanpi hình thành và sức căng đối với
mỗi nhóm CH_2 ở các xiclan $(\text{CH}_2)_n$, kJ/mol

Xiclan	n	$\Delta H_{\text{h}}/n$	$\Delta\Delta H_{\text{h}}/n$	Xiclan	n	$\Delta H_{\text{h}}/n$	$\Delta\Delta H_{\text{h}}/n$
Xiclopropan	3	+ 17,8	38,5	Xiclononan	9	- 16,5	4,2
Xiclobutan	4	+ 6,9	27,6	Xiclododecan	10	- 15,7	5,0
Xiclopentan	5	- 15,3	5,4	Xicloundecan	11	- 20,7	0,2
Xiclohexan	6	- 20,7	0,0	Xiclododecan	12	- 19,5	1,2
Xicloheptan	7	- 17,0	3,7	Xiclotridecan	13	- 19,0	1,7
Xiclooctan	8	- 15,7	5,0	Xiclotetradecan	14	- 20,7	0,0

g) Polixicloankan

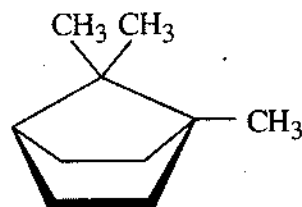
Polixicloankan là loại hidroacbon no nhiều vòng. Ở loại *spiran*, hai vòng có chung nhau 1 nguyên tử C, mỗi vòng sẽ ở cấu trúc nào có lợi nhất về mặt năng lượng. Chẳng hạn, vòng 6 cạnh ở dạng ghế, vòng 5 cạnh ở dạng phong bì (xem mục 2). Ở loại *bixicloankan*, hai vòng có chung nhau 2 nguyên tử C, gọi là *C đầu cầu*. Khi đó thì không phải mọi trường hợp các vòng đều ở vào cấu trúc có lợi nhất về mặt năng lượng (bền nhất). Chẳng hạn ở decalin, 2 vòng 6 cạnh đều ở dạng ghế, còn ở camphan thì có một vòng 6 cạnh ở dạng thuyền :



cis - Decalin

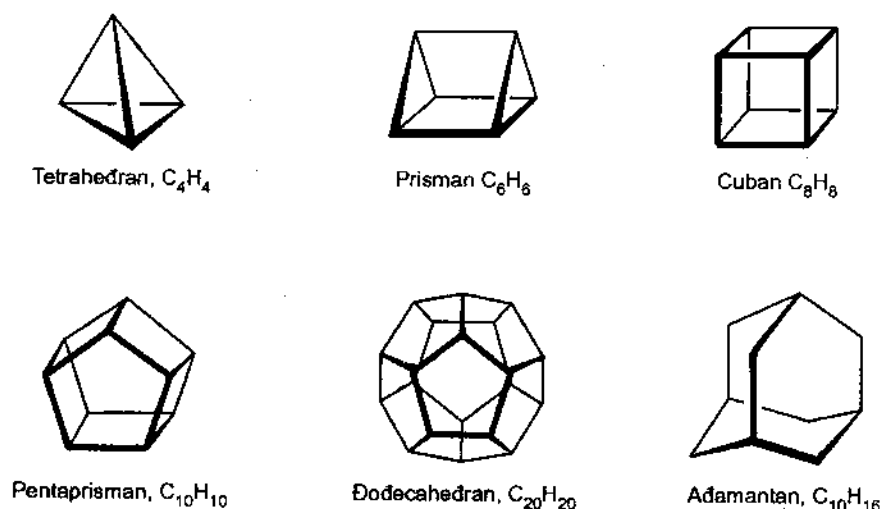


trans - Decalin



Camphan

Polixicloankan hình khối có cấu trúc từ các “mặt đa giác ghép lại” thành các khối đa diện (hình IV.13). Cũng giống như ở monoxicloankan, các polixicloankan đa diện nếu gồm các vòng 3 cạnh, 4 cạnh thì rất kém bền ; nếu gồm các vòng 5 và 6 cạnh thì bền hơn nhiều. Thật vậy *tetrahedran*, C_4H_4 , gồm 4 vòng 3 cạnh, cho đến nay chưa điều chế được mặc dù dẫn xuất *tetratert-butyl* của nó thì đã được biết. *Prisman*, C_6H_6 , gồm 2 vòng 3 cạnh, 3 vòng 4 cạnh (điều chế được vào năm 1973) là một chất lỏng dễ nổ khác hẳn so với benzen. *Cuban*, C_8H_8 , gồm 6 vòng 4 cạnh (điều chế năm 1964) là chất rắn, nóng chảy ở $130 - 131^\circ\text{C}$. *Pentaprisman*, $C_{10}H_{10}$, gồm 2 vòng 5 cạnh và 5 vòng 4 cạnh (điều chế năm 1981) cũng là chất rắn, nóng chảy ở $128 - 129^\circ\text{C}$. Năm 1982, người ta đã điều chế được *dodecahedran*, $C_{20}H_{20}$, gồm 12 vòng 5 cạnh, ở dạng tinh thể bền vững không nóng chảy. Còn polixicloankan hình khối gồm 4 mặt sáu cạnh dạng ghế, $C_{10}H_{16}$, thì là một hidrocarbon no bền vững, nóng chảy ở 268°C , gọi là *adamantan* (xem hình IV.13).



Hình IV.13. Cấu trúc hình khối của một số polixicloankan

Người ta tổng hợp ra những polixicloankan hình khối xinh xắn như trên không chỉ hoàn toàn vì mục đích nghiên cứu lí thuyết mà còn bởi hi vọng tìm được những ứng dụng thực tiễn. Chẳng hạn, một số dẫn xuất của *adamantan* có khả năng diệt virus và đã được dùng làm thuốc chữa bệnh.

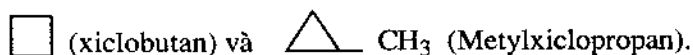
2. Đồng phân và danh pháp

a) Đồng phân cấu tạo

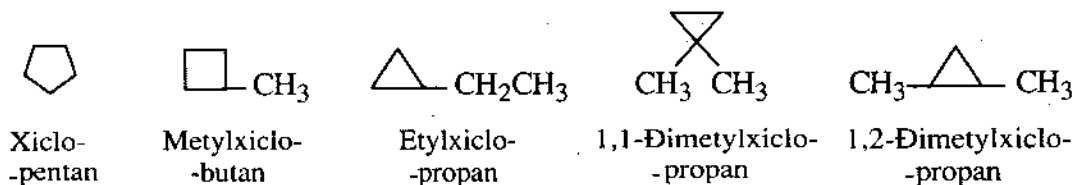
• Đồng phân mạch cacbon

Các xicloankan có cùng công thức phân tử nhưng khác nhau về cách thức phân vòng, phân nhánh thuộc loại đồng phân mạch cacbon.

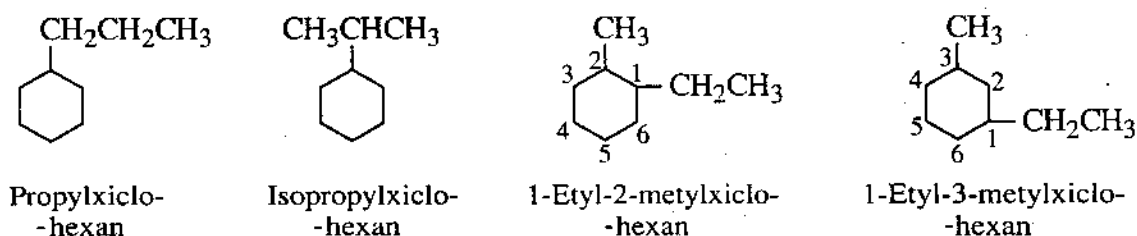
Monocicloankan có các đồng phân về cỡ vòng hoặc về sự phân nhánh. Thí dụ, xicloankan C_4H_8 có 2 đồng phân mạch cacbon là :



Xicloankan C_5H_{10} có 5 đồng phân mạch cacbon là :



Để gọi tên các monocicloankan phân nhánh, ta chọn mạch vòng làm mạch chính và đánh số chỉ vị trí các nguyên tử C của vòng sao cho các số chỉ mạch nhánh đọc trước tiên là nhỏ nhất (*nguyên tắc sự khác biệt đầu tiên*), tên mạch nhánh đọc theo thứ tự vần chữ cái. Thí dụ :

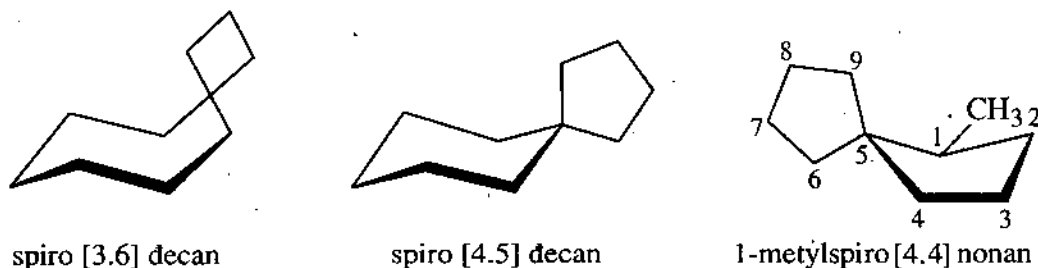


Spiran và *bixicloankan* có cùng số nguyên tử C cũng là những đồng phân mạch cacbon của nhau.

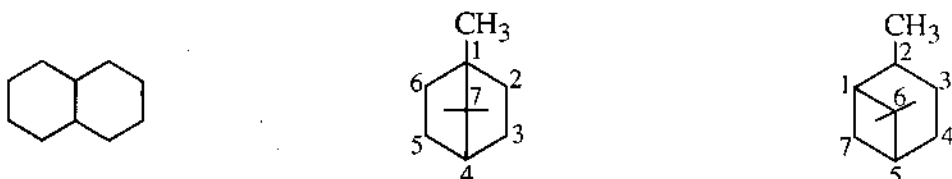
Tên của các spiran gồm các bộ phận hợp thành theo trình tự sau :

spiro + [số chỉ số lượng C riêng ở mỗi vòng] + tên ankan ứng với tổng số C tạo vòng.
(ghi từ số nhỏ đến số lớn)

Thí dụ, một vài đồng phân mạch cacbon của spiran $C_{10}H_{18}$ có tên theo IUPAC như sau :

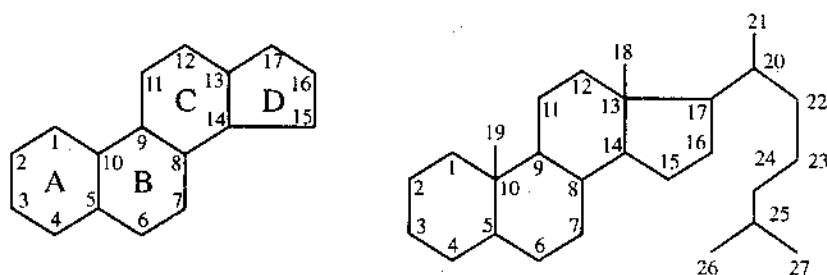


Tên của các bixicloankan gồm các bộ phận hợp thành theo trình tự sau : bixiclo + [các chữ số chỉ số lượng C ở mỗi cầu nối, lớn trước, nhỏ sau] + tên ankan có số cacbon bằng tổng số cacbon tạo vòng (tổng số cacbon ở các cầu nối cộng với 2C đầu cầu). Mạch cacbon được đánh số từ một *nguyên tử cacbon đầu cầu* đến các nguyên tử C của cầu nối dài nhất, tiếp theo đến các cầu nối ngắn hơn, sao cho chỉ số các nhánh là nhỏ nhất (tuy nhiên đối với các bixicloankan thuộc loại *tecpen*, IUPAC vẫn chấp nhận các tên thông thường của chúng). Thí dụ :



Bixiclo [4.4.0] decan ; 1,7,7-Trimetyl**bixiclo** [2.2.1]- ; 2,6,6-Trimetyl**bixiclo** [3.1.1]-
(Đecalin) -heptan (Camphan) -heptan (Pinan)

Các polixicloankan *nền* của các steroid, một loại hợp chất phổ biến trong thiên nhiên, có vai trò quan trọng đối với cơ thể, được gọi theo các tên thông thường và được đánh số theo cách riêng. Thí dụ :



Khung steran

Khung cholestan

• Đồng phân nhóm chức

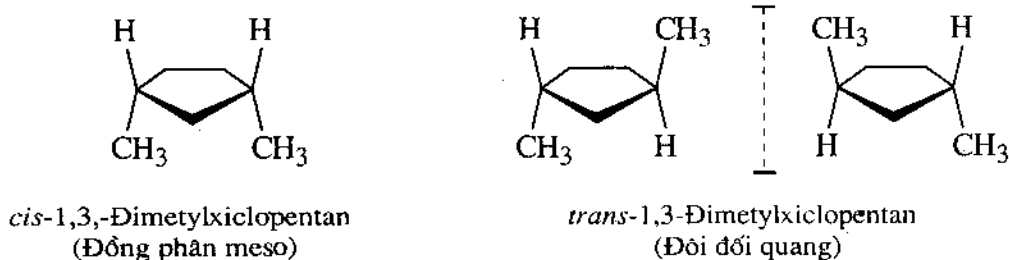
Monoxicloankan và anken đều có công thức phân tử là C_nH_{2n} , nhưng ở monoxicloankan chỉ có các liên kết C-C tạo vòng còn ở anken thì có một liên kết C=C được coi là nhóm chức (xem chương I, mục §2.1.2.). Chúng là các đồng phân nhóm chức của nhau. Độ không no (xem chương I, mục §3.1.3) của monoxicloankan và anken đều bằng 1.

Các xicloankan chứa 2 vòng, các dien và các ankin đều có công thức chung là C_nH_{2n-2} , độ không no bằng 2, chúng là các đồng phân cấu tạo thuộc loại đồng phân nhóm chức.

b) Đồng phân lập thể

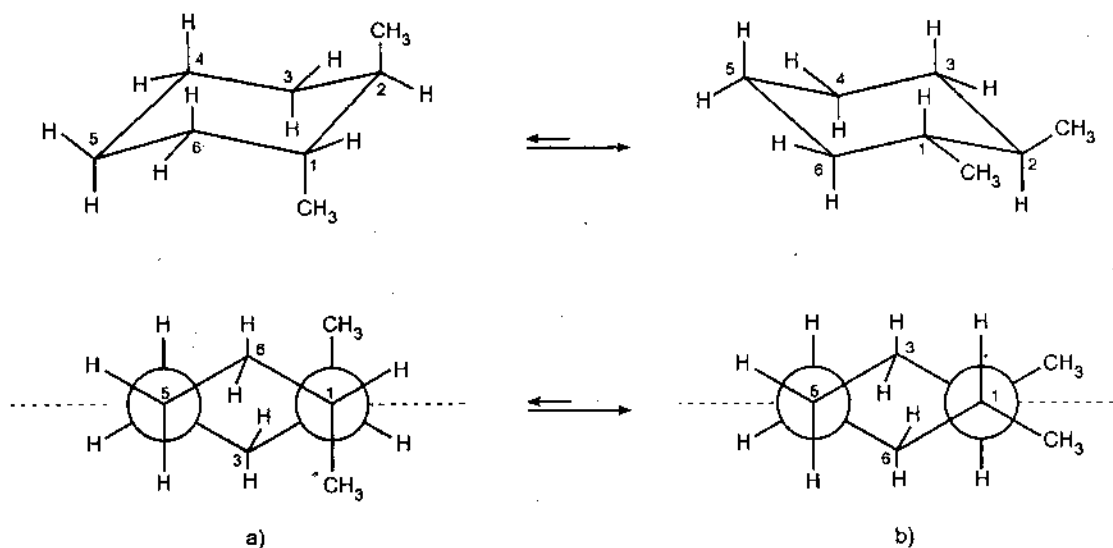
Ở xicloankan có thể có đồng phân hình học và đồng phân quang học, chúng liên quan mật thiết với nhau và với cấu dạng của vòng.

Các vòng 3, 4, 5 cạnh được coi như phẳng, vì vậy khi 2 nhóm thế đính với 2C trong vòng mà ở cùng phía của vòng thì gọi là đồng phân *cis*, ở khác phía của vòng thì gọi là đồng phân *trans*, đồng phân nào có yếu tố không trùng vật - ảnh thì lại có thêm đối quang của mình. Thí dụ :



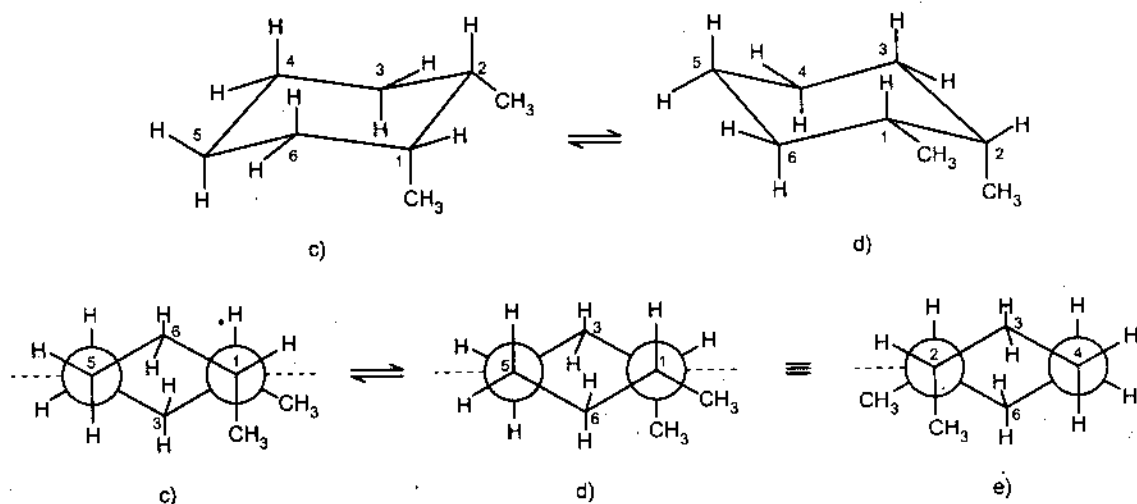
Vòng 6 cạnh ở dạng ghế, các nhóm thế có thể nối với vòng bởi liên kết a hoặc liên kết e, vì vậy tùy thuộc vào vị trí tương đối của chúng (cách nhau 1 hay 2 liên kết C-C) mà tạo ra các đồng phân hình học và đồng phân quang học khác nhau.

Hãy xét trường hợp 2 đồng phân *cis* và *trans* của 1,2-dimetylxiclohexan. Đồng phân *trans* tồn tại ở 2 cấu dạng a,a và e,e không ngừng chuyển đổi với nhau, cấu dạng e,e bền hơn. Nếu nhìn phân tử dọc theo liên kết C1 - C2 và C5 - C4 thì ở công thức chiếu Niumen của chúng, ta luôn thấy 2 nhóm metyl nằm ở hai phía so với mặt phẳng chứa 4 nguyên tử C1C2C4C5 (đường nét đứt trên hình IV.14).



Hình IV.14. *trans*-1,2-đimetylxiclohexan ; a) cấu dạng aa b) cấu dạng ee

Đồng phân *cis*-1,2-dimetylciclohexan cũng tồn tại ở 2 cấu dạng chuyển đổi cho nhau không ngừng ae và ea, nhưng hai cấu dạng này bền tương đương. (Nếu nhóm thế ở vị trí 1 khác nhóm thế ở vị trí 2 thì hai cấu dạng ae và ea sẽ khác nhau về độ bền). Ở công thức Niumen của *cis*-1,2-dimetylciclohexan, 2 nhóm CH_3 ở cùng phía so với mặt phẳng chứa 4 nguyên tử C1C2C4C5 (hình IV.15).



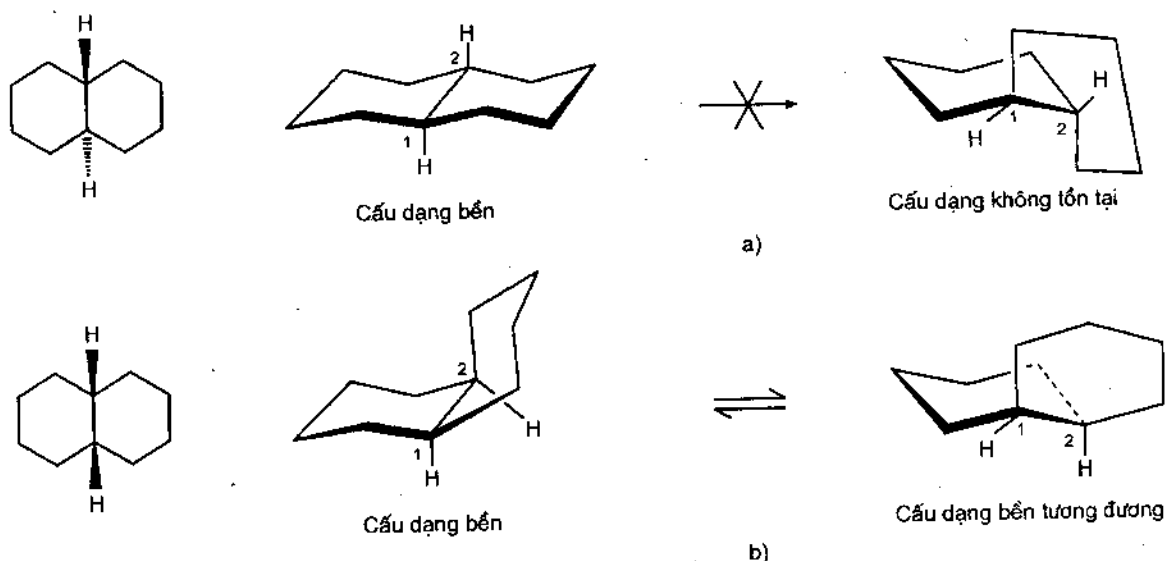
Hình IV.15. *cis*-1,2-dimetylciclohexan : 2 cấu dạng ae (c) và ea (d) bền tương đương ; 2 công thức d và e chỉ là một nhưng nhìn từ 2 phía ngược nhau.

Chú ý rằng (c) và (d) là hai đối quang của nhau. Thật vậy, nếu xoay (d) một góc 180° quanh trục thẳng đứng, ta sẽ được (e) đồng nhất với nó và đối xứng với (c) qua gương. Hai đối quang c và d có hàm lượng bằng nhau (độ bền như nhau), mặt khác ở mỗi đối quang 2 nguyên tử C bất đối có cấu hình ngược nhau (C1 cấu hình R, C2 cấu hình S) vì thế *cis*-1,2-dimetylciclohexan không quang hoạt (đồng phân meso). Hệ quả là 1,2-dimetylciclohexan chỉ có 3 đồng phân quang học là đối đối quang *trans* và đồng phân meso *cis*.

Tương tự như vậy, 1,4-dimetylciclohexan cấu dạng ee (hoặc aa) là đồng phân *trans*, cấu dạng ea (hoặc ae) là đồng phân *cis*. Trường hợp 1,3-dimetylciclohexan thì khác : cấu dạng ee (hoặc aa) lại là đồng phân *cis*, cấu dạng ea (hoặc ae) là đồng phân *trans*. Trong cả 2 trường hợp, đồng phân *trans* là quang hoạt và đồng phân *cis* thì không.

Decalin, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, có thể coi như dẫn xuất thế 1,2-di ankyl của xiclohexan, vì thế nó cũng có đồng phân *cis* và *trans*. Ở *trans*-decalin, 2 nhóm ankyl dính với C1, C2 ở cấu dạng e, e và không thể chuyển đổi thành cấu dạng a, a được (hình IV.16a). Ở *cis*-decalin, 2 nhóm ankyl dính với C1, C2 ở cấu dạng a, e và mà dễ dàng chuyển đổi thành cấu dạng

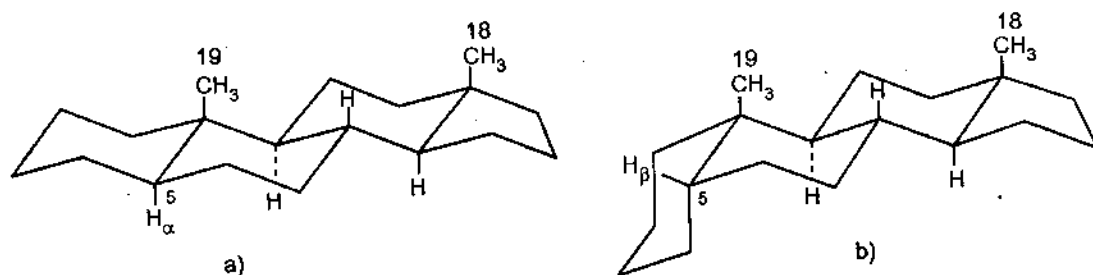
e, a. Hai cấu dạng này bền như nhau, hai vòng 6 cạnh ở mỗi cấu dạng đó đều ở dạng ghế (hình IV.16b).



Hình IV.16. a) *trans*-Decalin ; b) *cis*-Decalin

Đa số *steroid* thiên nhiên tồn tại ở cấu dạng mà cả 4 vòng A, B, C, D đều được tổ hợp theo kiểu *trans*. Giống với *trans*-decalin, cấu dạng này cứng nhắc (không chuyển đổi được) và tạo thành một hệ tương đối phẳng. Hai nhóm methyl 19 và 18 ở liên kết α và hướng lên phía trên mặt phẳng của hệ, phía đó được gọi là β , còn phía ngược lại được gọi là α . Ở cách tổ hợp *trans* A/B này, nguyên tử H ở vị trí 5 là H_α , vì thế steroid được gọi là 5α -steroid (hình IV.17a).

Nếu vòng A và B mà được tổ hợp theo kiểu *cis* như ở *cis*-decalin thì nguyên tử H ở vị trí 5 là H_β (cùng phía với 2 nhóm methyl 18, 19). Steroid có cấu dạng *cis*-A/B được gọi là 5β -steroid (hình IV.17b).



Hình IV.17. a) 5α -steroid (*trans*-A/B) ; b) 5β -steroid (*cis*-A/B)

II - TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1. Tính chất vật lý thông thường

Bảng IV.6 liệt kê nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy và khối lượng riêng của một vài xicloankan. Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy của các xiclan biến đổi theo quy luật, nhìn chung tăng theo số nguyên tử C trong phân tử. Điểm đặc biệt là nhiệt độ sôi và nhất là nhiệt độ nóng chảy của chúng cao hơn nhiều so với ankan tương ứng (cùng số nguyên tử C ; xem bảng IV.3). Sở dĩ như vậy là vì phân tử xiclan có hình dạng gọn gàng hơn nên sắp xếp được khít khao hơn làm cho lực hút Van de Van giữa các phân tử lớn hơn.

Bảng IV.6. Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy và khối lượng riêng của một vài xicloankan

Xicloankan	Công thức	$t_s^{\circ}, ^{\circ}\text{C}$	$t_{nc}^{\circ}, ^{\circ}\text{C}$	$D, \text{g/cm}^3 (20^{\circ}\text{C})$
Xiclopropan	$(\text{CH}_2)_3$	- 33	- 127	-
Xiclobutan	$(\text{CH}_2)_4$	13	- 90	0,703
Xiclopentan	$(\text{CH}_2)_5$	49	- 94	0,751
Xiclohexan	$(\text{CH}_2)_6$	81	7	0,779
Xicloheptan	$(\text{CH}_2)_7$	118	- 12	0,810
Xiclooctan	$(\text{CH}_2)_8$	149	14	0,839
Xiclononan	$(\text{CH}_2)_9$	170	-	-
Xiclodécán	$(\text{CH}_2)_{10}$	201	10	-
cis-Decalin	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	195,6	- 43	0,896
trans-Decalin	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	187,3	- 30	0,870
Cuban	C_8H_8	-	130 - 131	-
Pentaprisman	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}$	-	128 - 129	-

Nhiệt độ nóng chảy cao bất thường của xiclohexan, của cuban và pentaprisman cũng là do hình dạng gọn gàng của chúng gây nên.

Các xiclan và các xicloankan nói chung đều nhẹ hơn nước, và đều nặng hơn các ankan có cùng số nguyên tử C. Điều đó chứng tỏ khoảng cách trung bình giữa các phân tử xicloankan nhỏ hơn so với ankan.

Tính tan của xicloankan tương tự tính tan của ankan (mục §1.II.2). Xicloankan thuộc loại *lipophilin* (ưa dầu mỡ) và *hidrophobic* (kị nước), chúng hoà tan các hợp chất mạch vòng tốt hơn so với ankan.

2. Tính chất phổ

Hấp thụ hồng ngoại của xicloankan hoàn toàn tương tự như của ankan. Riêng dao động hoá trị của liên kết C-H ở vòng 3 cạnh, thể hiện ở $\sim 3050 \text{ cm}^{-1}$, cao hơn so với ở ankan và các xicloankan không có sức căng góc, gần với ở anken và aren.

Độ chuyển dịch hoá học của ^1H và ^{13}C của nhóm CH_2 ở xiclan biến đổi theo kích cỡ, theo cấu trúc của vòng và có nhiều điểm bất thường ở các vòng nhỏ và vòng trung. Thí dụ :

Xiclan :	$(\text{CH}_2)_3$	$(\text{CH}_2)_4$	$(\text{CH}_2)_5$	$(\text{CH}_2)_6$	$(\text{CH}_2)_8$	$(\text{CH}_2)_{12}$
$\delta (^1\text{H}), \text{ppm} :$	0,22	1,96	1,51	1,44	1,54	1,34
$\delta (^{13}\text{C}), \text{ppm} :$	- 2,8	22,3	25,8	26,9	27,5	23,8

Ở nhiệt độ đủ thấp, sự chuyển đổi giữa 2 cấu dạng ghế xảy ra chậm nên người ta đã ghi nhận được sự khác biệt giữa proton equatorial và proton axial. Ở -110°C , 6H_e cho tín hiệu ở 1,64 ppm, còn 6H_a cho tín hiệu ở 1,15 ppm.

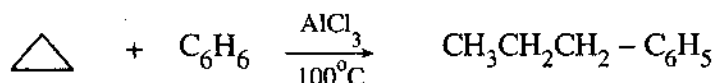
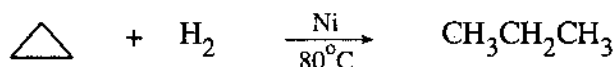
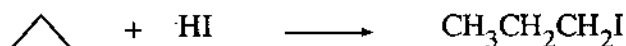
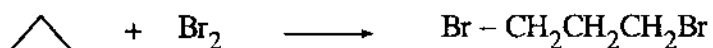
Giá trị hằng số tách $^3J_{\text{HH}}$ thay đổi theo góc nhị diện giữa chúng, vì thế có thể sử dụng để nghiên cứu cấu trúc của vòng (xem chương III, mục §3.III.2 và bảng III.13).

III - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

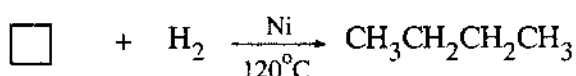
Xicloankan và ankan đều là hidrocarbon no, vì thế tính chất hoá học của chúng tương tự nhau. Chẳng hạn, xicloankan cũng bị *halogen hoá*, *nitro hoá* và *sunfoclo hoá* trong những điều kiện giống như ankan. Dưới đây chỉ nêu những nét khác biệt của xicloankan so với ankan.

1. Phản ứng cộng mở vòng 3, 4 cạnh

Xiclopropan tham gia phản ứng cộng giống như anken, khi đó vòng bị mở ra thành hợp chất mạch hở :



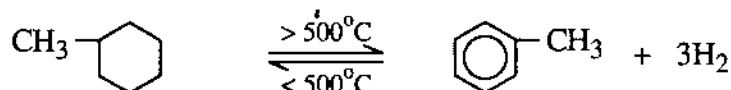
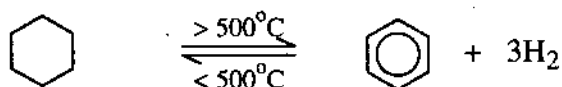
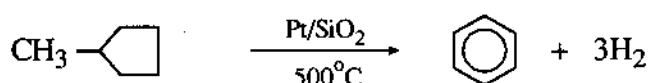
Xiclobutan có phản ứng cộng chỉ với H_2 ở nhiệt độ cao hơn so với xiclopropan :



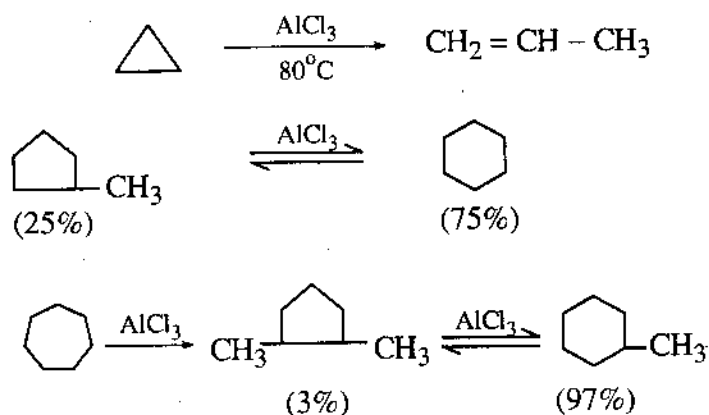
Các vòng từ 5 cạnh trở lên không có những phản ứng cộng như trên, chúng chỉ bị hidro hoá mở vòng ở nhiệt độ rất cao ($> 500^\circ\text{C}$) khi có mặt xúc tác (trong những quá trình hidrocracking).

2. Phản ứng nhiệt phân

Ở nhiệt độ cao ($> 500^\circ\text{C}$) và có mặt xúc tác (Pt, Ni...), xicloankan bị dehidro hoá thành hidrocarbon thơm. Phản ứng này được sử dụng trong phương pháp *refoming* nhằm tăng chỉ số octan của xăng, hoặc để sản xuất hidrocarbon thơm như benzen, toluen và xilen. Chẳng hạn :

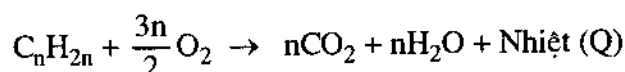


Khi có nhôm clorua hoặc bromua xúc tác, xiclopropan bị đồng phân hoá thành propen, các xicloankan khác đồng phân hoá thành vòng 6 cạnh bền hơn :



3. Phản ứng oxi hoá

Các xicloankan cháy hoàn toàn tạo thành CO_2 , H_2O và tỏa nhiệt :



Thiêu nhiệt tính cho 1 nhóm CH_2 biến đổi theo cỡ vòng (n) : lớn hơn cả là ở xiclopropan, xiclobutan ; nhỏ hơn cả là ở xiclohexan và các xicloankan vòng lớn :

Xicloankan :	$(\text{CH}_2)_3$	$(\text{CH}_2)_4$	$(\text{CH}_2)_5$	$(\text{CH}_2)_6$	$(\text{CH}_2)_7$	$(\text{CH}_2)_8$	$(\text{CH}_2)_9$	$(\text{CH}_2)_{10}$	$(\text{CH}_2)_{15}$
Q/n, kJ/mol :	696,4	685,1	663,4	657,9	661,7	662,9	663,4	662,5	656,8

Thiêu nhiệt tính cho mỗi nhóm CH_2 ở ankan cũng có giá trị như ở xiclohexan, xiclopentadecan. Như vậy, rõ ràng rằng các vòng có sức căng ở mức năng lượng cao hơn, nên thiêu nhiệt tính cho mỗi nhóm CH_2 cũng cao hơn so với các vòng không có sức căng (xem mục I, bảng IV.5).

IV - ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

a) Trong công nghiệp

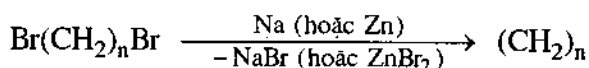
Xicloankan có trong dầu mỏ (từ 30 – 60%) dưới dạng vòng 5 hoặc 6 cạnh với các mạch nhánh từ 1 đến hàng chục nguyên tử C, ngoài ra còn có các polixicloankan 2, 3, 4 hoặc 5 vòng. Chúng được gọi chung là *hidrocacbon naphtenic* hay naphten. Nhiều xicloankan được tách biệt từ dầu mỏ trước khi tổng hợp được chúng. Thí dụ : một số ankylxiclohexan tách được vào năm 1800, một số ankylxiclopentan tách được vào năm

1801,... adamantan vào năm 1933 (xem công thức ở hình IV.13)... Khi chưng cất dầu mỏ, người ta thu được nhiều xicloankan vòng 5, 6 cạnh ở phân đoạn sôi 60 – 90°C. Từ phân đoạn này, tinh cất tiếp theo có thể thu được xiclohexan, metylxiclopentan... dùng trong công nghiệp.

b) Trong phòng thí nghiệm

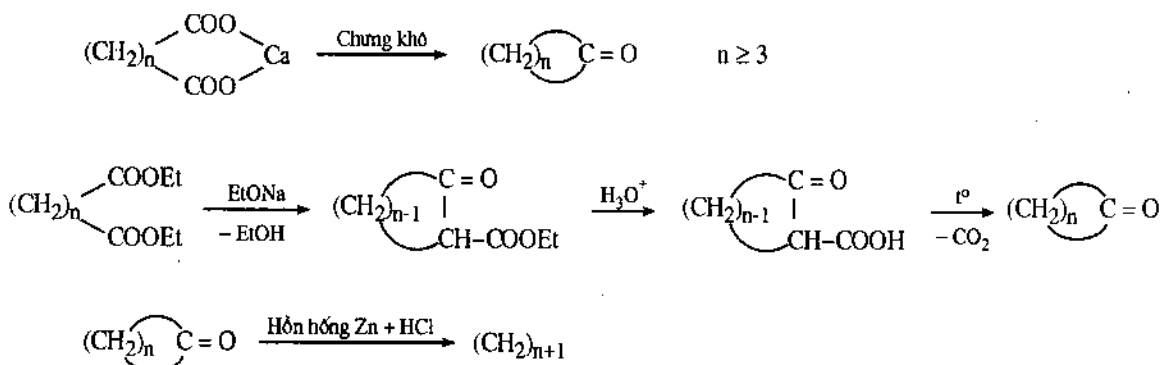
Để điều chế xicloankan, thông thường người ta dùng *phản ứng đóng vòng* các hợp chất không vòng như trong các thí dụ sau :

Đóng vòng dẫn xuất dihalogen bằng Na, Zn (giống phản ứng Vuyéc) :



Phản ứng cho hiệu suất tốt khi $n = 5, 6$; hiệu suất thấp khi $n = 3, 4$; rất thấp khi $n > 6$.

Điều chế xeton vòng rồi khử chúng :



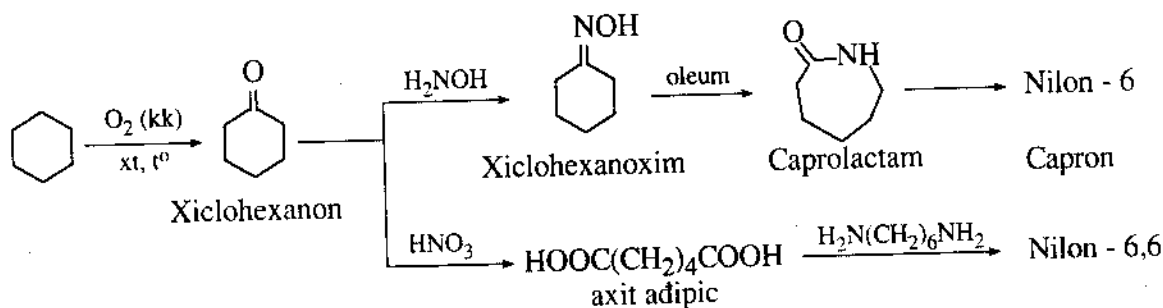
Ngoài ra, người ta còn dùng các phản ứng khác như cộng cacben (:CH_2) vào anken tạo thành vòng 3 cạnh (xem chương V, mục §2.III.)...

2. Ứng dụng

Hydrocacbon naphtenic là thành phần rất quan trọng trong nhiên liệu động cơ và dầu nhờn. Các monoxicloankan mạch nhánh ngắn do có chỉ số octan cao hơn n -ankan nên làm tăng chất lượng của xăng. Các monoxicloankan với mạch nhánh dài (do khó bị đóng đặc hơn) nên giữ được tính linh động của nhiên liệu ở nhiệt độ thấp. Chúng có độ nhớt cao và ít bị thay đổi theo nhiệt độ, vì vậy được dùng để sản xuất dầu nhờn.

Xicloankan có trong dầu mỏ là nguồn nguyên liệu quý cho công nghiệp tổng hợp hữu cơ. Chẳng hạn, xiclohexan tách từ phân đoạn sôi 60 – 90°C, hoặc thu được nhờ

đồng phân hoá metylxiclopentan (cũng tách từ phân đoạn đó) được dùng làm nguyên liệu sản xuất 2 loại tơ poliamit quan trọng là nilon-6 và nilon -6,6 :



Xiclohexan và đồng đẳng được dùng để sản xuất benzen, toluen, xilen (xem phần ứng ở mục III.2).

Ngoài ra, xiclohexan và decalin còn được dùng làm dung môi cho những chất ít phân cực.

Câu hỏi ôn tập

- Nêu đặc tính hoá học của ankan (minh hoạ bằng các phản ứng) và nguyên nhân dẫn tới đặc tính đó, giải thích.
- So sánh tính chất hoá học của ankan và xicloankan. Giải thích vì sao có sự giống và khác nhau giữa chúng. Cho thí dụ cụ thể.
- Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của các ankan biến đổi theo cấu trúc phân tử của chúng như thế nào, cho thí dụ minh hoạ.
- Vì sao nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của xiclohexan đều cao hơn hẳn so với n-hexan.
- Ion kiểu metoni và cacbocation giống và khác nhau như thế nào (cấu trúc, chuyển hoá)?
- a) Những yếu tố nào (sức căng nào) ảnh hưởng đến độ bền xiclan? Cho thí dụ minh hoạ.
b) Trong dãy xiclan $(CH_2)_n$, $n = 3 \div 13$, vì sao khi $n = 6$ thì entanpi hình thành đối với 1 nhóm CH_2 là nhỏ nhất.
- Trong 4 phương pháp phổ đã học, phương pháp nào cho phép phân biệt ankan và xicloankan cùng số nguyên tử C, vì sao? Cho thí dụ minh hoạ.
- Phổ 1H NMR của xiclopentanol (hình III.33) ghi bởi máy phân giải thấp nên 4 nhóm CH_2 chỉ cho 1 vân từ ứng với 8H. Hãy cho biết 8H đó phân thành mấy loại H không tương đương, mỗi loại gồm những proton nào?
- Vì sao n-hexan, n-heptan, xiclohexan thường được dùng làm dung môi để ghi phổ electron của các chất khác? Vì sao parafin được dùng làm môi trường để ghi phổ IR?
- Tầm quan trọng của ankan và xicloankan đối với Thế giới ngày nay?

Chương V

HIĐROCACBON KHÔNG NO

Hiđrocacbon không no (còn gọi là *hiđrocacbon không bão hoà*) là loại hiđrocacbon mà trong phân tử có chứa liên kết đôi ($C=C$) hoặc liên kết ba ($C\equiv C$) hoặc cả hai loại liên kết đó.

Hiđrocacbon không no chứa 1 liên kết đôi $C=C$ được gọi là *anken*, chứa 1 liên kết ba $C\equiv C$ là *ankin*, chứa đồng thời liên kết đôi và liên kết ba là *ankenin*. Liên kết đôi và liên kết ba được gọi chung là *liên kết bội*.

Hiđrocacbon không no có thể ở dạng không vòng (acyclic, aliphatic) hoặc dạng vòng (alicyclic), có thể có 1 liên kết bội (*monoen*, *monoin*), hai liên kết bội (*dien*, *diin*) hoặc nhiều liên kết bội (*polien*, *poliin*, *polienin*).

§1. ANKEN

Anken là những hiđrocacbon không no mà phân tử có chứa 1 liên kết đôi $C=C$. Anken mà liên kết $C=C$ là thành viên của mạch vòng thì được gọi là *xicloanken*. Cấu trúc, tính chất của anken và xicloanken nói chung là tương tự nhau, do đó sau đây chúng ta sẽ không xem xét riêng rẽ từng loại. Anken trước kia được gọi là *olefin*.

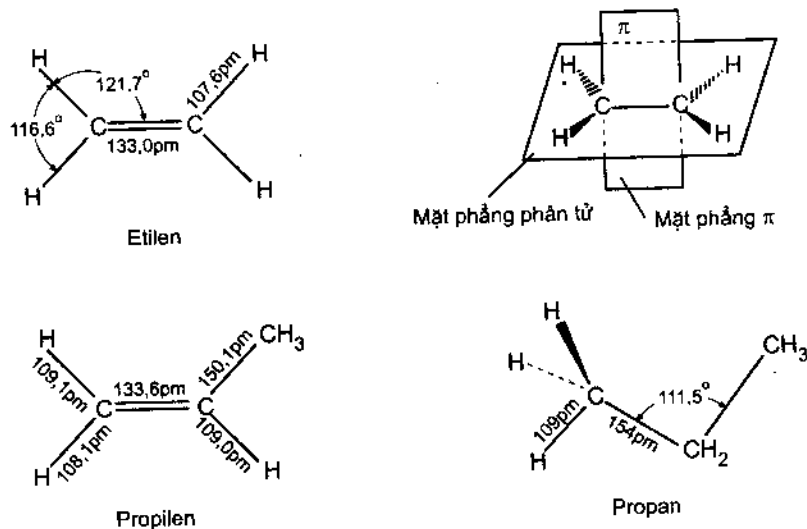
I - CẤU TRÚC, ĐỒNG PHÂN VÀ DANH PHÁP

1. Cấu trúc

Hai nguyên tử cacbon mang liên kết đôi của anken ở trạng thái lai hoá sp^2 . Liên kết σ giữa chúng được hình thành nhờ sự xen phủ trực của 2 obitan lai hoá sp^2 . Liên kết π

giữa chúng được hình thành do sự xen phủ bên của 2 obitan p thuần khiết (không lai hoá) như đã mô tả ở hình II.7.

Hai nguyên tử cacbon liên kết đôi và 4 nguyên tử liên kết trực tiếp với chúng nằm cùng trên một mặt phẳng gọi là *mặt phẳng phân tử*. Mặt phẳng chứa obitan π và trục liên kết C-C, vuông góc với mặt phẳng phân tử được gọi là *mặt phẳng π* (hình V.1). Các góc hoá trị ở Csp^2 của anken có khác chút ít so với 120° . Mô hình phân tử etilen được trình bày ở hình II.13 và II.14. Góc hoá trị và độ dài liên kết ở etilen, propilen được ghi ở hình V.1. Cần chú ý rằng, không chỉ liên kết đôi C=C ngắn hơn nhiều so với liên kết đơn C-C, mà liên kết C-C ở propilen cũng ngắn hơn một chút so với liên kết C-C ở propan.

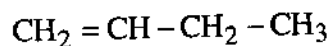


Hình V.1. Cấu trúc phân tử etilen, propilen và propan

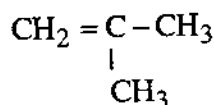
2. Đồng phân

a) Đồng phân cấu tạo

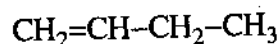
Đồng phân mạch cacbon, thí dụ :



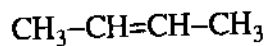
và



Đồng phân vị trí nhóm chức, thí dụ :



và



Đồng phân nhóm chức :

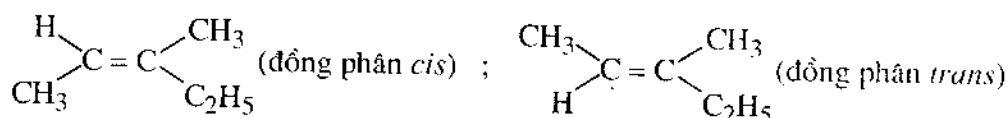
Dãy đồng đẳng của anken có công thức chung là C_nH_{2n} ($n \geq 2$, phân tử có 1 liên kết đôi C=C). Dây đồng đẳng của xiclan (chương IV, mục §2) cũng có công thức chung là

C_nH_{2n} ($n \geq 3$, chỉ có các liên kết đơn C-C). Các thành viên tương ứng (có cùng số C) của hai dãy là đồng phân nhóm chức của nhau (khác nhau về bản chất nhóm chức, xem chương I, mục §3.II.4). Thí dụ : propilen và xiclopropan, (C_3H_6) ; butilen và xiclobutan hoặc metylxiclopropan, (C_4H_8) ...

b) Đồng phân hình học

Hai nhóm nguyên tử liên kết đơn với nhau có thể quay tự do quanh trục liên kết mà không ảnh hưởng gì đến liên kết σ giữa chúng. Hàng rào năng lượng của sự quay quanh liên kết $C_2 - C_3$ ở n-butan (chương IV, mục §1.I.1) chỉ vào khoảng 20 kJ/mol. Vì thế, ngay ở nhiệt độ thường, các cấu dạng của n-butan luôn chuyển đổi cho nhau, không tách thành các đồng phân riêng biệt được.

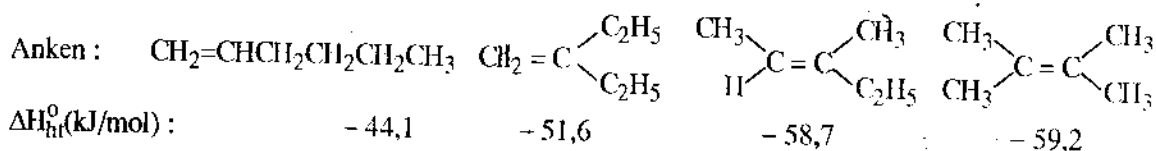
Hai nhóm nguyên tử liên kết đôi với nhau không quay tự do quanh trục liên kết được vì cần phải có một năng lượng đủ lớn để phá vỡ liên kết π giữa chúng. Đối với anken, năng lượng hoạt hoá cho quá trình đó vào khoảng 300 kJ/mol nên ở điều kiện thường sự quay không xảy ra và liên kết $C=C$ trở thành bộ phận cứng nhắc của phân tử anken. Vì thế nếu mỗi nguyên tử C ở liên kết đôi $C=C$ mang hai nhóm thế khác nhau, thì 2 cách phân bố không gian của 2 cặp nhóm thế đó sẽ dẫn tới 2 đồng phân lập thể thuộc loại đồng phân hình học. Thí dụ :



Ngoài đồng phân hình học ra, anken từ C_6 trở lên còn có thể có đồng phân quang học nếu trong phân tử có nguyên tử C bất đối.

c) Độ bền của các anken đồng phân

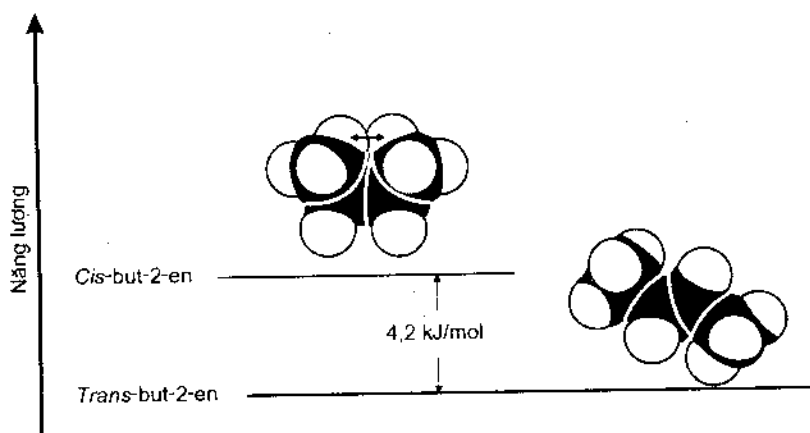
Độ bền nhiệt động của hợp chất được đặc trưng bởi entanpi hình thành (sinh nhiệt) của chúng xác định được từ thực nghiệm (chương IV, mục §1.III.5). Hãy so sánh nhiệt hình thành của các hexen đồng phân với số nhóm ankyl đính với liên kết đôi $C=C$ tăng dần từ 1 đến 4 :



Các số liệu thực nghiệm cho thấy càng nhiều nhóm ankyl đính vào liên kết đôi C=C thì anken càng bền. Sở dĩ như vậy là do hiệu ứng siêu liên hợp (của các liên kết C-H ở cách liên kết đôi 1 liên kết đơn) tăng dần theo số nhóm ankyl. Thật vậy, trong dãy trên số liên kết C-H liên hợp với liên kết C=C lần lượt là 2, 4, 8 và 12.

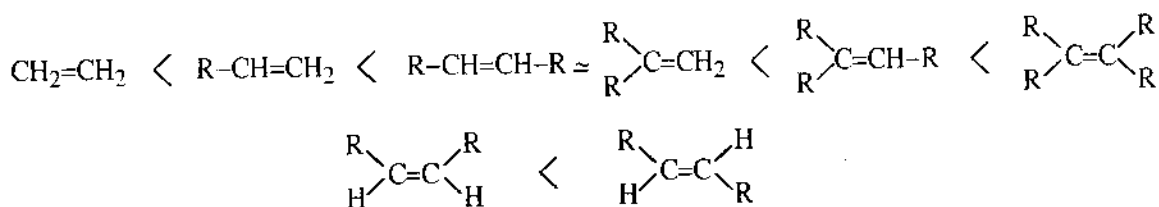
Ở hợp chất cuối của dãy (tetrametyletilen) số liên kết C-H siêu liên hợp tăng lên nhiều nhưng nhiệt hình thành lại thay đổi không đáng kể. Đó là do sự đẩy Van de Van giữa các cặp nhóm metyl ở vị trí cis. Thật vậy, khi so sánh nhiệt hình thành của các buten đồng phân ta thấy đồng phân *trans* bền hơn đồng phân *cis* (ΔH° âm hơn 4,2 kJ/mol, hình V.2).

Buten :	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
$\Delta H^\circ_{\text{ht}}$ (kJ/mol) :	- 0,8	- 11,2	- 7



Hình V.2. a) *Cis*-but-2-en kém bền hơn (ở cao hơn) do sự đẩy của các nguyên tử H ở 2 nhóm metyl. b) *trans*-but-2-en bền hơn (ở thấp hơn) do không có sự đẩy đó.

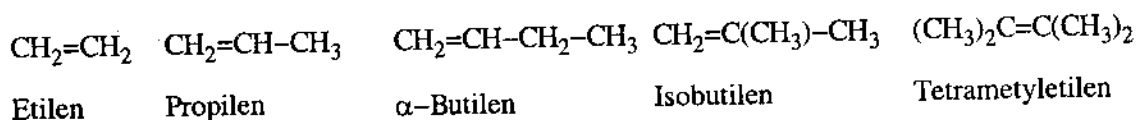
Độ bền nhiệt động của các anken nói chung tuân theo trật tự sau :



3. Danh pháp

a) Đồng phân cấu tạo

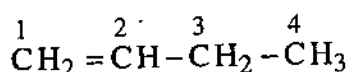
Anken có tên lịch sử là *olefin*. Một số ít anken đơn giản được gọi tên bằng cách lấy tên ankan tương ứng đổi đuôi *an* thành đuôi *ilen*. Thí dụ :



Theo danh pháp IUPAC, tên của anken được gọi theo các quy định sau :

- Mạch chính là mạch dài nhất có chứa liên kết đôi.
- Đánh số C ở mạch chính bắt đầu từ phía gần liên kết đôi hơn.
- Gọi tên mạch nhánh (theo thứ tự vần chữ cái) số chỉ vị trí đặt trước tên.
- Gọi tên mạch chính bằng cách dùng *phần nền* để chỉ số lượng nguyên tử cacbon (của mạch chính) kết hợp với *đuôi en* để chỉ liên kết C=C. Số chỉ vị trí liên kết C=C được đặt ngay trước *đuôi en*.

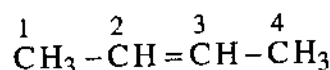
Hiện nay ở các tài liệu hoá học trên thế giới, tất cả các quy định trên đều được thống nhất tuân thủ trừ cách đặt số chỉ vị trí của liên kết đôi. Có 3 cách khác nhau : đặt trước tên mạch chính, đặt trước *đuôi en* và đặt sau *đuôi en*. Thí dụ :



But-1-en

1-Buten

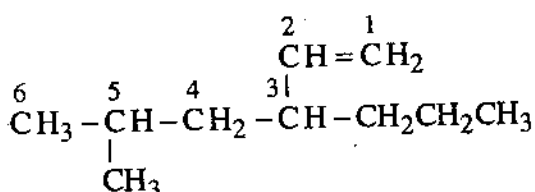
Buten-1



But-2-en

2-Buten

Buten-2



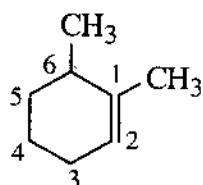
5-Metyl-3-propylhex-1-en

5-Metyl-3-propyl-1-hexen

5-Metyl-3-propylhexen-1

Cách đặt chỉ số ngay trước *đuôi en* là nhất quán và chuẩn xác, nhất là trong trường hợp ngoài liên kết C=C ra trong phân tử còn có những nhóm chức khác. Vì vậy xu hướng chung hiện nay là đặt chỉ số ngay trước *đuôi en*.

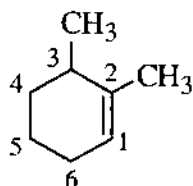
Khi có liên kết đôi C=C trong vòng thì mạch vòng được chọn làm mạch chính. Đánh số nguyên tử C bắt đầu từ liên kết đôi sao cho chỉ số của nhóm thế đọc đầu tiên là nhỏ nhất (nguyên tắc sự khác biệt đầu tiên). Thí dụ :



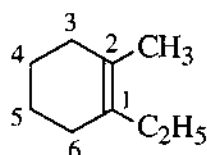
(Đánh số đúng)

1,6-Đimetylcyclohexen (đúng)

2,3-Đimetylcyclohexen (sai)



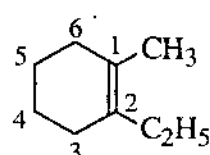
(Đánh số sai)



(Đánh số đúng)

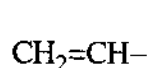
1-Etyl-2-metylcyclohexen (đúng)

2-Etyl-1-metylcyclohexen (sai)

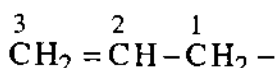


(Đánh số sai)

Nhóm nguyên tử còn lại sau khi bớt 1 nguyên tử H khỏi phân tử anken gọi là *nhóm ankenyl*. Tên hệ thống của nhóm ankenyl được gọi theo tên mạch chính đánh số bắt đầu từ nguyên tử C mang hoá trị tự do. Tuy nhiên, IUPAC vẫn cho lưu dùng tên thông thường của một số nhóm ankenyl. Thí dụ :



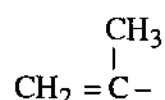
(etenyl)
Vinyl



(prop-2-en-1-yl)
anlyl (allyl)



prop-1-en-1-yl

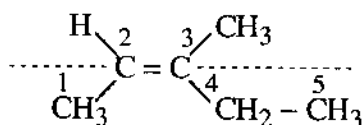


(1-metyl vinyl)
isopropenyl

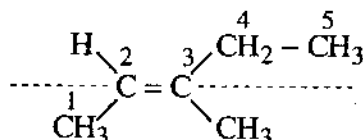
b) Đồng phân hình học

Để gọi tên các đồng phân hình học của anken, người ta sử dụng hai cách kí hiệu, *cis-trans* và *Z-E*.

Kí hiệu cis-trans : Nếu mạch chính của anken ở cùng một phía của nối đôi thì đặt kí hiệu *cis-* trước tên của nó, nếu mạch chính ở 2 phía khác nhau của nối đôi thì đặt kí hiệu *trans-* trước tên của anken. Thí dụ :



cis-3-methylpent-2-en
(*cis*-3-metyl-2-penten)

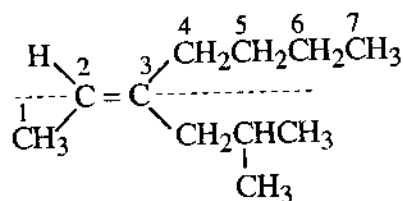


trans-3-methylpent-2-en
(*trans*-3-metyl-2-penten)

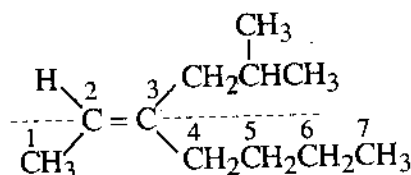
Kí hiệu Z-E : Để dùng kí hiệu *Z-E* cần so sánh "cấp" của hai nhóm nguyên tử ở mỗi nguyên tử C mang nối đôi (xem chương I, mục §4.II.2). Nếu hai nhóm hơn cấp nằm ở cùng một phía của liên kết đôi ta đặt kí hiệu (*Z*)- vào trước tên anken ; Nếu hai nhóm hơn cấp nằm ở 2 phía của liên kết đôi ta đặt kí hiệu (*E*)- vào trước tên anken.

Trong thí dụ trên, ở *cis*-3-metylpent-2-en hai nhóm hơn cấp là CH_3 ($\text{CH}_3 > \text{H}$, ở C_2) và CH_3CH_2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{CH}_3$, ở C_3) nằm ở cùng một phía của nối đôi, vì thế nó được gọi là (Z)-3-metylpent-2-en. Ở *trans*-3-metylpent-2-en, hai nhóm hơn cấp nằm ở hai phía của nối đôi, vì thế nó được gọi là (E)-3-metylpent-2-en.

Đối với trường hợp mà các nhóm đính với 2 nguyên tử C mang nối đôi đều là nhóm ankyl thì cả hai cách kí hiệu (*cis-trans* và Z-E) đều có thể sử dụng được. Cách kí hiệu *cis-trans* dựa vào mạch chính nên có thể là đơn giản hơn. Thí dụ :

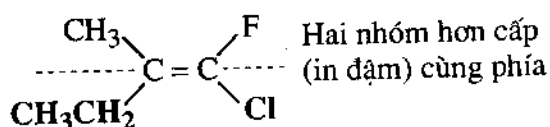


trans-3-isobutylhep-2-en
(Z)-3-isobutylhep-2-en

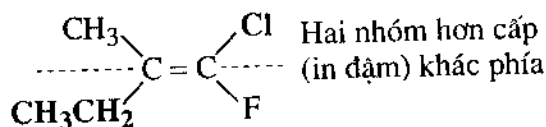


cis-3-isobutylhep-2-en
(E)-3-isobutylhep-2-en

Đối với trường hợp mà các nhóm đính với 2 C mang nối đôi không phải chỉ là các nhóm ankyl thì cách kí hiệu *cis-trans* nhiều khi tỏ ra bất lực, chẳng hạn trong thí dụ sau đây hai đồng phân hình học chỉ có thể được gọi tên theo kí hiệu Z-E :



(Z)-1-clo-1-flo-2-metylbut-1-en
[(Z)-1-clo-1-flo-2-metyl-1-buten]



(E)-1-clo-1-flo-2-metylbut-1-en
[(E)-1-clo-1-flo-2-metyl-1-buten]

Các thí dụ trên cho thấy : không phải bao giờ cũng có sự tương ứng giữa kí hiệu *cis-trans* với kí hiệu Z-E ; Hệ thống kí hiệu Z-E là tổng quát hơn vì nó áp dụng được cho mọi trường hợp.

II - TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1. Tính chất vật lý thông thường

Các số liệu ở bảng V.1 cho thấy : nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy và khối lượng riêng của anken không khác nhiều so với ankan tương ứng (xem bảng IV.3) nhưng

thường nhỏ hơn so với các xiclan tương ứng (xem bảng IV.6). Các *cis*-anken có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn nhưng lại có nhiệt độ sôi cao hơn so với đồng phân *trans*.

Bảng V.1. Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy và khối lượng riêng của một số anken

Anken	Cấu tạo	$t_s^{\circ}, ^{\circ}\text{C}$	$t_{nc}^{\circ}, ^{\circ}\text{C}$	$d, \text{g/ml } (20^{\circ}\text{C})$
Eten (etilen)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-104	-169	0,57 (-110°C)
Propen	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	-47	-186	0,61 (-50°C)
But-1-en	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-6	-130	0,595
<i>cis</i> -But-2-en	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	4	-139	0,62
<i>trans</i> -But-2-en	<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	1	-105	0,604
2-Metylpropen	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-7	-140	0,595
Pent-1-en	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	30	-165	0,64
<i>cis</i> -Pent-2-en	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	37	-151	0,66
<i>trans</i> -Pent-2-en	<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	36	-140	0,65
3-Metylbut-1-en	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	25	-137	0,65
2-Metylbut-2-en	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	39	-134	0,66
Hex-1-en	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	64	-140	0,68
2,3-Dimetylbut-2-en	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	73	-	0,71
Hept-1-en	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	93	-119	0,70
Oct-1-en	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	122	-102	0,72
Non-1-en	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	146	-	0,73
Dec-1-en	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	171	-	0,74

Giống với ankan và xicloankan, các anken không tan trong nước, tan tốt trong các dung môi không hoặc ít phân cực. Anken có tên lịch sử là *olefin* (tiếng La Tinh là ưa dầu mỡ) chính bởi chúng và dầu mỡ hoà tan tốt lẫn nhau.

Momen lưỡng cực của 1-anken lớn hơn của ankan tương ứng, của *cis*-anken lớn hơn của *trans*-anken. Độ phân cực hoá của anken lớn hơn của ankan.

2. Tính chất phổ

Các anken hấp thụ cực đại ở vùng tử ngoại xa ($\lambda_{\text{max}} < 200 \text{ nm}$).

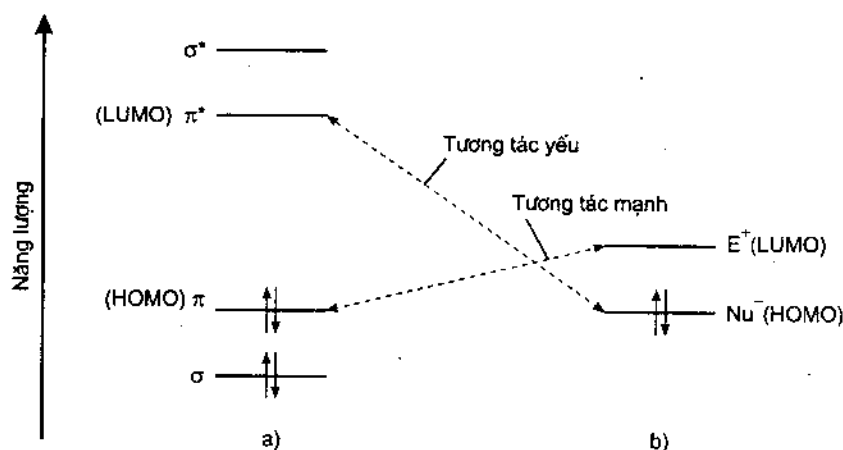
Trên phổ hồng ngoại, dao động hoá trị của liên kết C=C ở anken thể hiện bởi vân trung bình – yếu, ở khoảng 1650 cm^{-1} . Dao động hoá trị của liên kết C–H anken thể hiện ở tần số $3000 - 3100\text{ cm}^{-1}$, cao hơn so với C–H ankan ($2850 - 2950\text{ cm}^{-1}$), nhưng cường độ thì nhỏ hơn (xem hình III.16).

Độ chuyển dịch hoá học của proton anken ($4,5 - 6,0\text{ ppm}$) lớn hơn nhiều so với proton ankan và proton ankin nhưng nhỏ hơn so với proton aren. Dựa vào độ chuyển dịch hoá học và giá trị hằng số tách (bảng III.13) có thể xác định được các nguyên tử H_{geminal} , H_{cis} và H_{trans} , do đó xác định được cấu trúc của anken. Tín hiệu cộng hưởng của ^{13}C etilenic và ^{13}C aromatic đều nằm ở khoảng $100 - 150\text{ ppm}$ nên khó phân biệt chúng.

Trên phổ khối lượng, ion mảnh có cường độ lớn nhất thường ứng với sự phân cắt anlyl (tạo thành cation loại anlyl, xem chương III, mục §4.IV.2).

III - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Từ cấu trúc electron của liên kết C=C (mục I), ta thấy liên kết π kém bền hơn liên kết σ do sự xen phủ bên kém hữu hiệu hơn sự xen phủ trực, và vì mật độ electron π không tập trung ở chính giữa 2 nguyên tử C mà lại ở 2 phía bên ngoài trục C–C (hình II.7). Năng lượng phân li liên kết π vào khoảng 265 kJ/mol nhỏ hơn so với năng lượng phân li liên kết σ ($\sim 350\text{ kJ/mol}$). Từ những đặc điểm cấu trúc đó dẫn tới hai hệ quả sau.

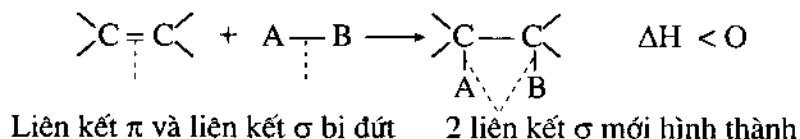


Hình V.3. Giản đồ năng lượng a) liên kết C=C ; b) tác nhân E–Nu.

Thứ nhất, trên giản đồ năng lượng (hình V.3a) orbital π liên kết ở mức năng lượng cao hơn orbital σ liên kết. Ngược lại, orbital π^* ở mức năng lượng thấp hơn orbital σ^* .

Như vậy, các *orbitan giới hạn* (HOMO và LUMO) quyết định khả năng phản ứng của anken là các *orbitan* π và π^* .

Thứ hai, trong phản ứng cộng, năng lượng sinh ra do hình thành 2 liên kết σ mới luôn lớn hơn năng lượng cần để phá vỡ 1 liên kết π ở nối đôi $C=C$ và 1 liên kết σ ở tác nhân $A-B$. Tức là phản ứng cộng vào liên kết $C=C$ anken là toả nhiệt ($\Delta H < 0$) và thuận lợi về mặt nhiệt động, bất kể xảy ra theo cơ chế nào :



Ngoài ra nhóm $C=C$ còn hoạt hoá các liên kết σ ở vị trí β trong các phản ứng khác của anken.

Sự phân tích trên và các phản ứng cụ thể sau đây cho thấy nhóm $C=C$ là nhóm quyết định tính chất hoá học đặc trưng của anken, vì vậy người ta coi *nhóm $C=C$ là nhóm chức của anken*. Phản ứng cộng là phản ứng đặc trưng cho anken. Có các phản ứng cộng theo kiểu phân cực (cộng electrophin) và cộng không phân cực (cộng hiđro, cộng gốc,...).

1. Phản ứng cộng electrophin

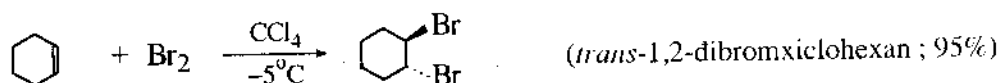
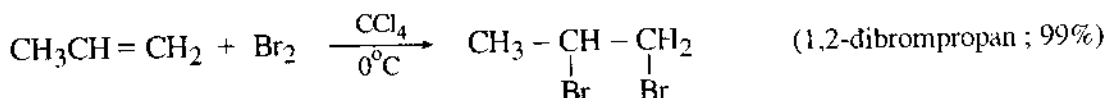
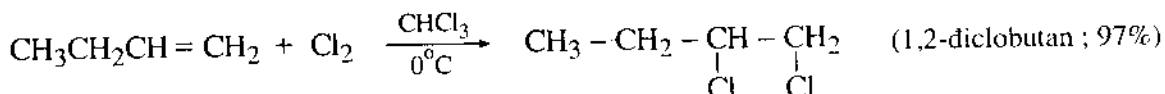
Về nguyên tắc, phản ứng cộng của anken với tác nhân $E-Nu$ (chẳng hạn, $H-Cl$, $Br-Br$...) có thể thực hiện nhờ tương tác giữa π -HOMO (*orbitan* π liên kết) của anken với LUMO của tác nhân electrophin E^+ , hoặc giữa π^* -LUMO của anken với HOMO của tác nhân nucleophin Nu^- . Nhưng thông thường thì anken phản ứng đầu tiên với E^+ chứ không phải Nu^- . Tác nhân electrophin E^+ tấn công ở giai đoạn chậm, giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng, vì thế phản ứng được gọi là *phản ứng cộng electrophin*, tác nhân Nu^- cộng vào ở giai đoạn sau, giai đoạn không quyết định tốc độ phản ứng.

Vì sao anken lại phản ứng với E^+ đầu tiên ? Theo *thuyết nhiễu loạn orbitan phân tử*, nguyên nhân chính là do tương quan về năng lượng giữa các *orbitan* giới hạn của các chất tham gia phản ứng. Giản đồ năng lượng ở hình V.3 cho thấy : LUMO của tác nhân electrophin E^+ và π -HOMO của anken ở gần nhau (về mặt năng lượng) nên tương tác xảy ra mạnh, xen phủ tốt ; Ngược lại, HOMO của đa số tác nhân Nu^- lại ở rất xa (về mặt năng lượng) so với π^* -LUMO của anken nên tương tác yếu và xen phủ kém. Chỉ khi đưa các nhóm hút electron (NO_2 , F , ...) vào anken, năng lượng của π^* -LUMO sẽ giảm và sự tấn công của tác nhân Nu^- có thể xảy ra trước, khi đó gọi là *phản ứng cộng nucleophin*. Như vậy, phản ứng cộng electrophin, kí hiệu A_E , là phổ biến đối với anken.

a) Phản ứng cộng halogen

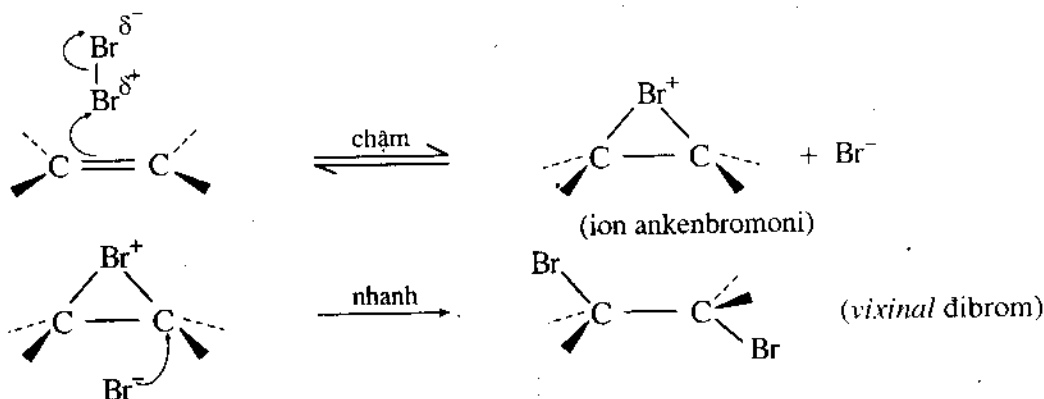
Flo hoạt động quá mạnh nên khi tương tác với anken ngay ở nhiệt độ thấp cũng gây ra phản ứng phân huỷ anken. Iot hoạt động yếu nên phản ứng với anken là thuận nghịch và cân bằng chuyển hẳn về phía các chất đầu.

Clo và brom phản ứng với anken tạo thành sản phẩm cộng một phân tử halogen vào liên kết đôi với hiệu suất *gần như định lượng* (gần 100%). Thí dụ :



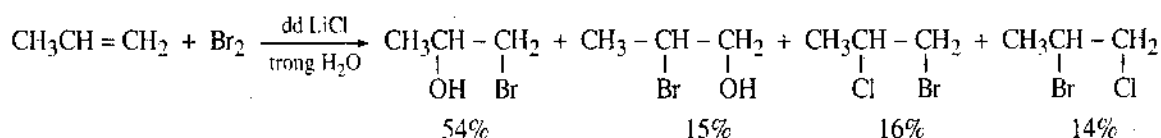
Do phản ứng cộng, anken làm mất màu nhanh dung dịch Br_2 trong CCl_4 . Hiện tượng đó được dùng làm *phép thử để nhận biết anken*. Người ta dùng CCl_4 làm dung môi vì nó hoà tan tốt cả Br_2 lẫn anken nhờ vậy mà phản ứng nhanh hơn, màu sắc biến đổi rõ rệt hơn. Các hợp chất không no như ankin, andehit cũng làm mất màu dung dịch brom.

Phản ứng cộng halogen vào anken không cần chiếu sáng, cũng không cần khơi mào bởi nhiệt hoặc các tác nhân tạo gốc tự do. Phân tử halogen, chẳng hạn Br_2 , bị phân cực hoá, tiếp cận các electron π của anken và trở thành tác nhân electrophin tạo với anken cation anken bromoni đồng thời giải phóng anion Br^- . Đó là *giai đoạn chậm, quyết định tốc độ phản ứng*. Ở giai đoạn tiếp theo (giai đoạn nhanh), Br^- (tác nhân nucleophin) tấn công mở vòng tạo thành dẫn xuất *vixinal đibrom* (1,2-đibrom) :

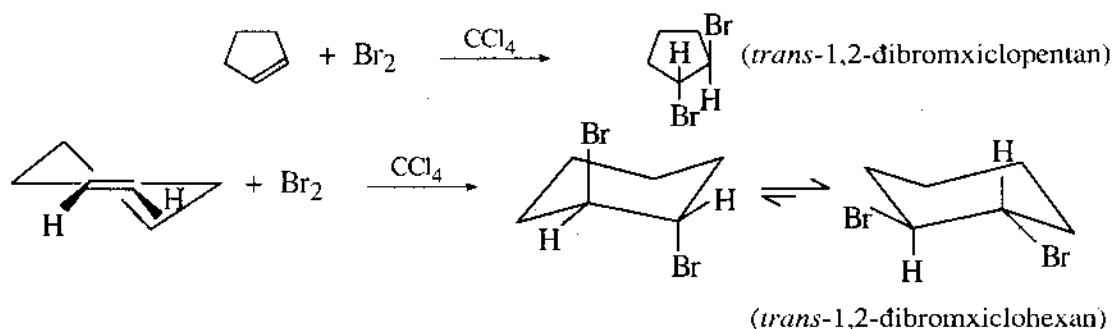


Đó là cơ chế cộng electrophin (A_E) vào liên kết $C=C$:

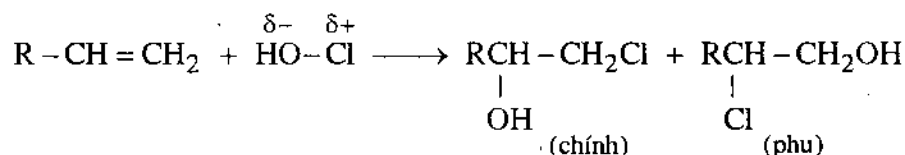
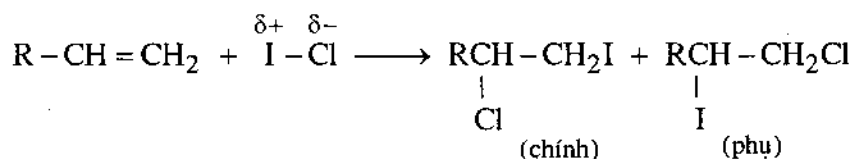
Có nhiều bằng chứng thực nghiệm chứng minh cho cơ chế đó. Chẳng hạn, nếu trong hỗn hợp phản ứng có mặt các chất nucleophin (khác Br^-) như Cl^- , $H\ddot{O}H$, $CH_3\ddot{O}H$... thì chúng cũng tấn công vào ion anken bromoni tạo ra các sản phẩm cộng không phải là vicinal dibrom. Thí dụ :



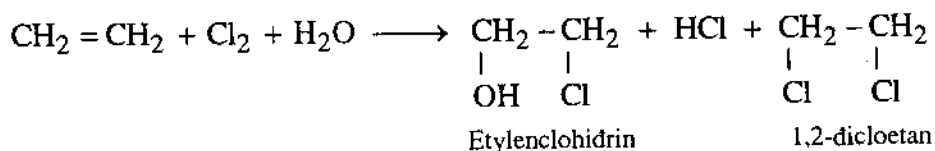
Những nghiên cứu về hóa lập thể của phản ứng cũng chứng tỏ phản ứng cộng Br_2 xảy ra từng bậc theo kiểu *anti* (từ hai phía đối nhau), chẳng hạn :



Phản ứng cộng liên halogen, phản ứng cộng axit hipohalogenơ vào anken cũng xảy ra theo cơ chế A_E . Tương tự như phản ứng cộng Br_2 , nguyên tử halogen mang điện dương, $X^{\delta+}$, là tác nhân electrophin. Thí dụ :



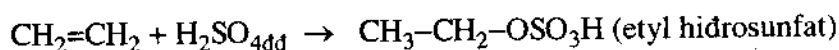
Trong công nghiệp, người ta sử dụng phản ứng cộng của anken với clo trong dung dịch nước để điều chế *clohidrin*. Phản ứng thường tạo ra cả sản phẩm cộng Cl_2 vào liên kết đôi :



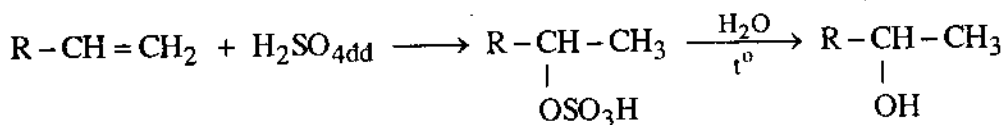
Giai đoạn đầu của phản ứng này là sự tấn công của $\text{Cl}^{\delta+}$ ở HOCl và cả ở Cl_2 . Giai đoạn tiếp theo là sự tấn công của HOH hoặc Cl^- sinh ra từ HCl có mặt trong hỗn hợp phản ứng. Vì thế, để hạn chế việc tạo ra 1,2-dicloetan, người ta tiến hành phản ứng chỉ khi HCl sinh ra còn ở nồng độ thấp.

b) Phản ứng cộng axit

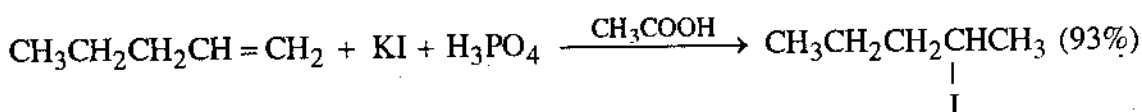
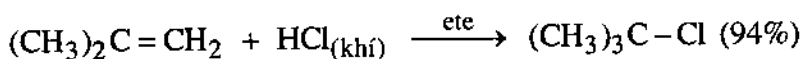
Khi sục khí etilen qua axit sunfuric đậm đặc (> 95%), dung dịch bị nóng lên và không thấy bọt khí thoát ra. Axit sunfuric đã cộng vào etilen :



Các anken lỏng không tan trong các dung dịch axit nhưng tan được trong H_2SO_4 dd (> 95%) cũng là do phản ứng cộng tương tự. Các ankyl hidrosunfat tạo thành dễ bị thủy phân khi đun nóng với nước, tạo thành ancol, chẳng hạn :

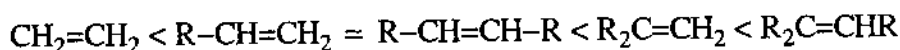


Các hidro halogenua (HX) cộng vào anken tạo thành ankyl halogenua với hiệu suất cao, thí dụ :



Các phản ứng trên đều tuân theo quy luật sau :

Với cùng một axit thì khả năng phản ứng của anken tăng theo mức độ phân nhánh ở liên kết $\text{C}=\text{C}$:



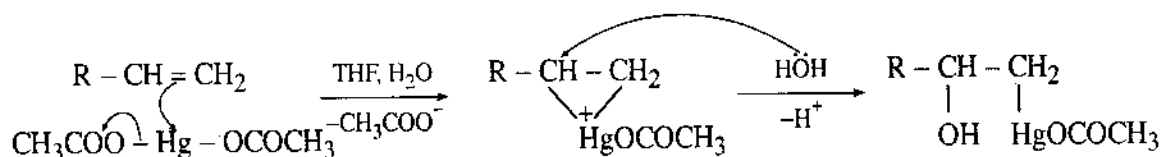
- Với cùng một anken thì khả năng phản ứng tăng theo lực axit :



Đó là những bằng chứng thực nghiệm phù hợp với cơ chế cộng electrophin chung cho các axit (HA) sơ lược như sau :

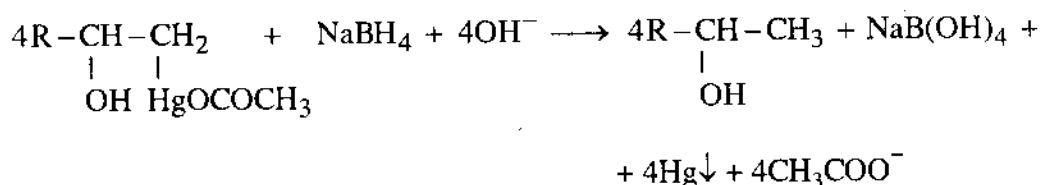


Muốn nhận được ancol mà nhóm OH dính vào C bậc cao hơn, người ta thực hiện phản ứng cộng nhờ tính chất electrophin của Hg^{2+} ở thủy ngân axetat, $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$, trong dung dịch tetrahydrofuran, , (THF) :



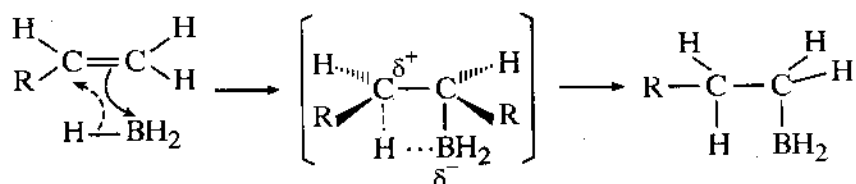
(Phản ứng này được gọi là phản ứng *hidroxi thủy ngân hoá*.)

Sau đó khử hợp chất cơ thủy ngân bằng natri bohđrua, NaBH_4 :

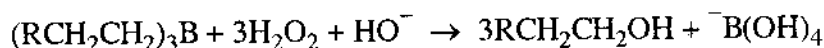


Qua hai phản ứng trên, người ta đã cộng được H và OH vào anken (về hình thức giống như cộng H-OH). Ưu điểm là ở chỗ sản phẩm mà OH dính vào C bậc II có thể đạt tới 99,5%, sản phẩm mà OH dính vào C bậc I chỉ chiếm 0,5% và không có sản phẩm chuyển vị.

Muốn nhận được ancol mà nhóm OH dính vào C bậc thấp hơn, trước tiên người ta thực hiện phản ứng cộng bo hidrua, BH_3 , vào anken. Nguyên tử B ở BH_3 chỉ có 6e lớp ngoài cùng, còn 1 obitan 2p trống (xem chương II, mục §1.II.2). Người ta nói nó bị thiếu hụt electron (so với quy tắc bát tử). Vì thế nó có tính electrophin cao. Phản ứng cộng xảy ra qua trạng thái chuyển tiếp vòng :



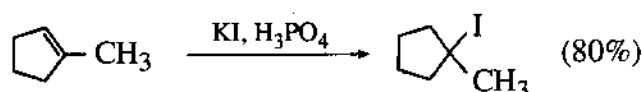
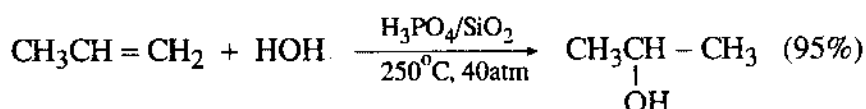
Ankyl boran $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{BH}_2$ lại phản ứng với anken tạo thành diankyl boran $(\text{RCH}_2\text{CH}_2)_2\text{BH}$ và tiếp tục thành triankyl boran $(\text{RCH}_2\text{CH}_2)_3\text{B}$. Tiếp theo, người ta oxi hoá triankyl boran bằng H_2O_2 trong dung dịch kiềm để tạo ra ancol :



Qua hai phản ứng trên, kết quả cuối cùng là đã cộng được H và OH vào anken (giống như cộng H-OH). Ưu điểm của phương pháp này là hiệu suất cao và tính lựa chọn rất cao : hầu như chỉ thu được ancol mà nhóm OH đính vào cacbon bậc thấp hơn; không có sản phẩm chuyển vị.

d) Hướng của phản ứng cộng electrophin vào anken

Ngay từ năm 1870, bằng thực nghiệm, Maccopnhicop đã nêu ra quy tắc về hướng của phản ứng cộng vào anken như sau : “*Khi cộng HA vào etilen thế không đối xứng thì ưu tiên tạo ra sản phẩm mà H cộng vào C mang nối đôi chứa nhiều H hơn (C bậc thấp hơn) còn A thì cộng vào C mang nối đôi chứa ít H hơn (C bậc cao hơn)*”. Thí dụ :



Nhiều thí dụ khác có thể xem ở mục b và c ở trên.

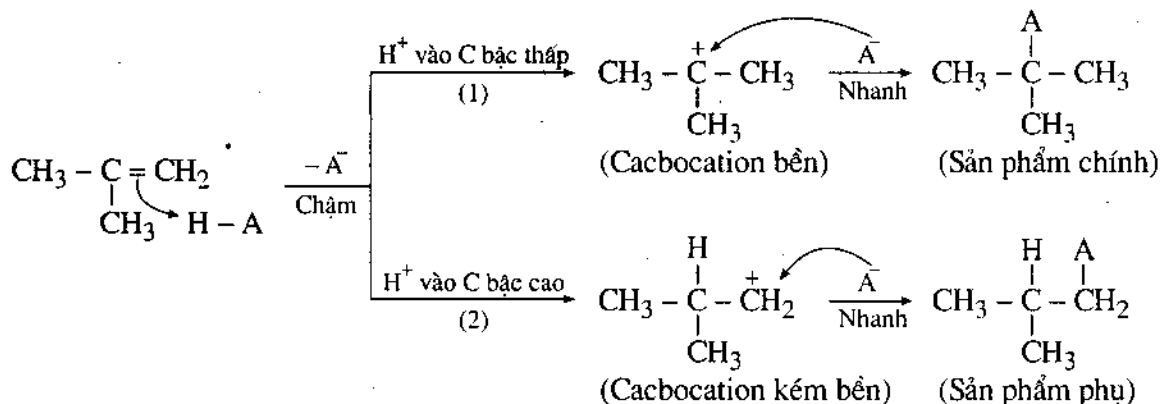
Quy tắc Maccopnhicop được giải thích dựa vào cơ chế A_E của phản ứng cộng HA vào anken như sau :

Giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng khi cộng HA là giai đoạn tạo ra cacbocation. Hướng nào tạo ra cacbocation bền hơn, hướng đó sẽ dẫn tới sản phẩm chính (chương II, mục §4.VI.2). Ở chương II mục §4.I.1, ta đã thấy rằng cacbocation càng phân nhánh thì càng bền. Entanpi hình thành sẽ cho sự so sánh định lượng về độ bền của chúng (bảng V.2).

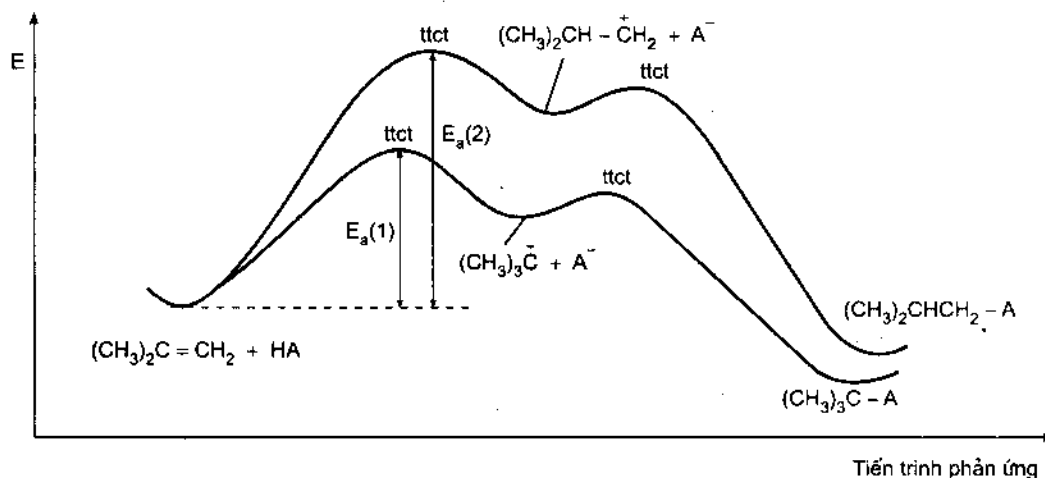
Bảng V.2. Entanpi hình thành chuẩn ($\Delta H_{\text{ht}}^\circ$) của một số cation, kJ/mol

Cation	$\Delta H_{\text{ht}}^\circ$	Cation	$\Delta H_{\text{ht}}^\circ$
H^+	1530	$\text{CH}_2=\text{CH}^+$	1110
CH_3^+	1090	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$	950
CH_3CH_2^+	920	$(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{CH}=\text{CH}_2$	770
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	840	C_6H_5^+	1140
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2^+$	828	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$	890
$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{HCH}_3$	770	$\text{CH}_3\text{CH}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	600
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	690	$\text{CH}_3\text{CH}=\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$	650

Cation *sec*butyl bền hơn cation butyl là $(840 - 770) = 70 \text{ kJ/mol}$. Cation *tert*butyl bền hơn cation *isobutyl* tới 138 kJ/mol . Rõ ràng việc hình thành cacbocation bậc cao là rất có lợi về mặt năng lượng. Vì thế, trong phản ứng cộng HA vào *isobutilen*, H^+ hầu như chỉ cộng vào C bậc thấp :

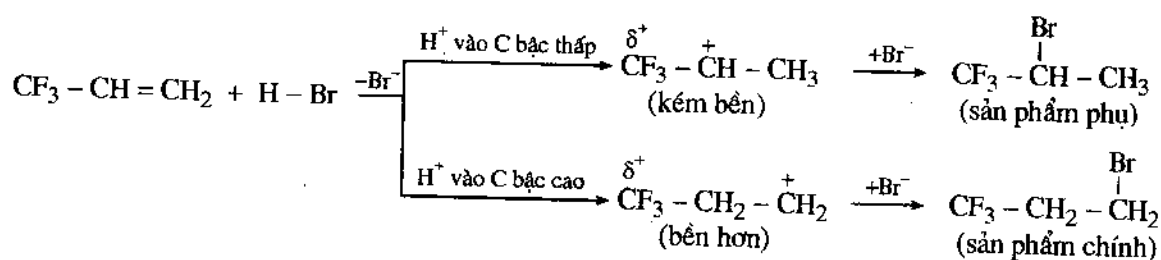


Trên giản đồ năng lượng (hình V.4), cation *tert*butyl nằm thấp hơn (138 kJ) so với cation *isobutyl*, do đó trạng thái chuyển tiếp trước nó cũng ở thấp hơn so với trạng thái chuyển tiếp trước cation *isobutyl*. Hệ quả là năng lượng hoạt hoá của phản ứng (1) nhỏ hơn nhiều so với năng lượng hoạt hoá của phản ứng (2) và tốc độ phản ứng (1) lớn hơn nhiều so với tốc độ phản ứng (2).

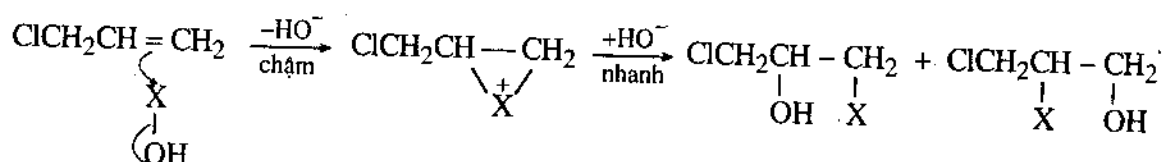


Hình V.4. Giản đồ năng lượng phản ứng cộng HA vào *isobutilen*

Cách giải thích như trên cũng đúng cho cả những trường hợp gọi là “ngoại lệ” đối với quy tắc Maccopnhicop (như cộng HA vào liên kết $\text{C}=\text{C}$ gắn với các nhóm hút electron mạnh CF_3 , Me_3N^+ , $\text{COOH}\dots$). Thí dụ :

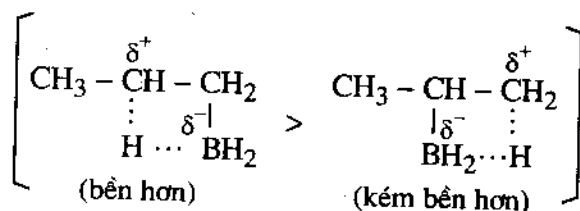
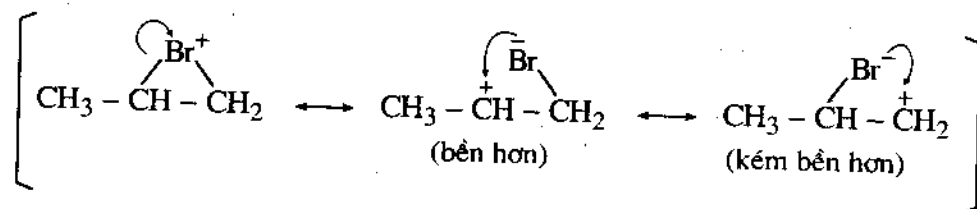


Các phản ứng cộng halogen, cộng liên halogen, cộng axit hipohalogenơ, cộng $\text{CH}_3\text{COOHg}^+$ và cộng BH_3 tuy không hình thành cacbocation trung gian nhưng cũng xảy ra theo một hướng ưu tiên rõ ràng. Cụ thể là $\text{CH}_3\text{COOHg}^+$ và BH_3 hầu như chỉ cộng vào nguyên tử C bậc thấp hơn, còn nguyên tử halogen trong axit hipohalogenơ thì kém chọn lọc hơn nhưng cũng ưu tiên vào C bậc thấp, thí dụ :



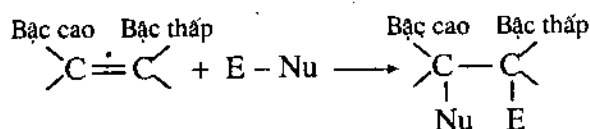
X=Cl :	69%	31%
X=Br :	73%	27%
X=I :	71%	29%

Nguyên nhân dẫn tới hướng ưu tiên trong các phản ứng trên được giải thích là do ở các tiểu phân trung gian vòng 3 cạnh, hoặc trạng thái chuyển tiếp vòng 4 cạnh, cấu trúc cộng hưởng mà điện tích dương ở C bậc cao là bền hơn cấu trúc cộng hưởng mà điện tích dương ở C bậc thấp, chẳng hạn :



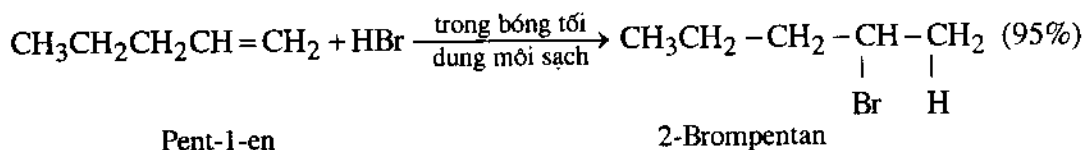
(Hiệu ứng không gian sẽ phát huy tác dụng thêm khi cộng RCH_2BH_2 hoặc $(\text{RCH}_2)_2\text{BH}$ vào anken).

Tổng quát lại ta thấy “trong phản ứng cộng electrophin vào liên kết $\text{C}=\text{C}$ của anken, tác nhân electrophin thường cộng vào C bậc thấp hơn (hình thành tiểu phân trung gian hoặc trạng thái chuyển tiếp bền hơn), còn tác nhân nucleophin thường cộng vào C bậc cao hơn” :

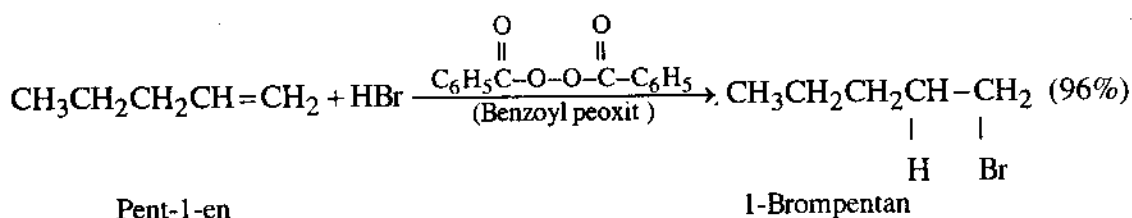


2. Phản ứng cộng gốc

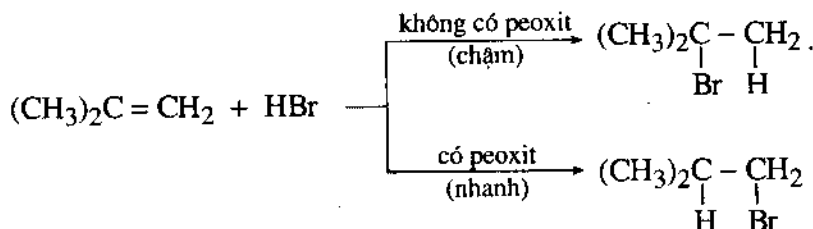
Trong một thời gian dài người ta thấy rằng phản ứng cộng HBr vào anken ở điều kiện bình thường không có tính lựa chọn rõ rệt : không ưu tiên tạo ra sản phẩm theo quy tắc Maccopnhicop rõ rệt như phản ứng cộng HCl và cộng HI . Mãi tới năm 1920, Kharat (Morris Kharasch) mới chứng tỏ rằng phản ứng cộng HBr hoàn toàn theo quy tắc Maccopnhicop chỉ xảy ra khi tiến hành trong bóng tối và trong các dung môi đã được tinh chế cẩn thận. Thí dụ :



Khi thêm một chút peoxit (công thức chung $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$) vào hỗn hợp phản ứng, Kharat thu được sản phẩm cộng trái quy tắc Maccopnhicop :

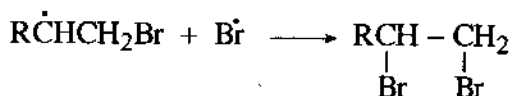
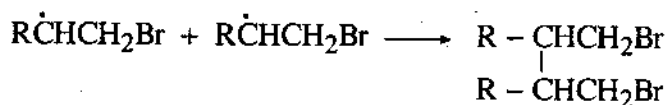
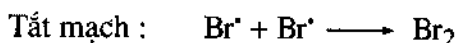
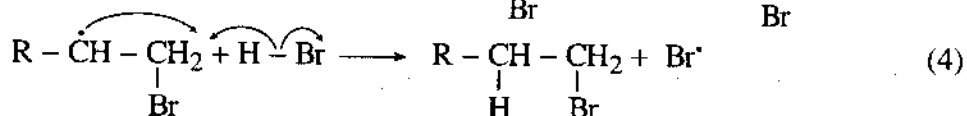
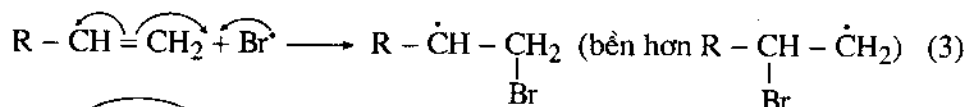
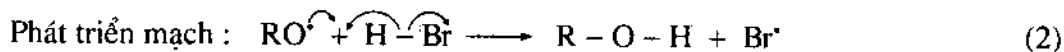
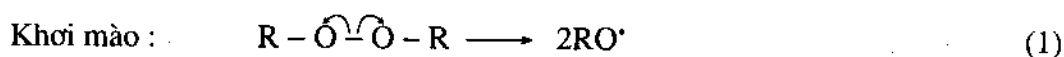


Với các anken không đối xứng khác cũng thu được kết quả tương tự, thí dụ :



Sự đảo ngược hướng của phản ứng cộng HBr như trên được gọi là *hiệu ứng peoxit* hoặc *hiệu ứng Kharat*.

Hiệu ứng Kharat xảy ra do peoxit đã làm cho phản ứng cộng HBr không theo cơ chế cộng electrophin mà theo *cơ chế gốc dây chuyền* như sau :

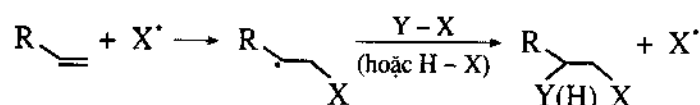


Trong phản ứng cộng theo cơ chế gốc (nói gọn là *cộng gốc*, kí hiệu A_R), ở giai đoạn khởi mào và phát triển mạch đều xảy ra sự *phân cắt đồng li* liên kết cộng hoá trị tạo thành gốc tự do. Gốc tự do nào bền hơn (có entanpi hình thành thấp hơn) sẽ được ưu tiên tạo thành. Bảng IV.4 cho biết giá trị entanpi hình thành chuẩn của một số gốc đơn giản. Số liệu cho thấy : Gốc ankoxi bền hơn gốc ankyl, vì thế ở phản ứng (1) ưu tiên hình thành gốc $\text{RO}^\bullet$ chứ không phải gốc $\text{R}^\bullet$ (thêm nữa năng lượng cần để phá vỡ liên kết $\text{O}-\text{O}$ nhỏ hơn cần để phá vỡ liên kết $\text{C}-\text{O}$) ; Nguyên tử brom bền hơn nguyên tử hidro, nên ở phản ứng (2) và (4) hình thành ra $\text{Br}^\bullet$ chứ không phải $\text{H}^\bullet$; Gốc tự do bậc cao bền hơn gốc tự do bậc thấp, nên ở phản ứng (3) ưu tiên hình thành $\text{R} - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2\text{Br}$ chứ không phải $\text{R} - \text{CHBr} - \dot{\text{C}}\text{H}_2$.

Như vậy, phản ứng cộng gốc tự do vào anken xảy ra ưu tiên theo hướng tạo thành gốc cacbo tự do trung gian bền hơn. Đó là sự khống chế động học (chương II, mục §4.VI.2) tương tự như phản ứng cộng electrophin vào anken.

Trong số các hidro halogenua, chỉ có HBr và HCl (trong một số ít trường hợp ở nhiệt độ cao) là có thể cộng vào anken theo cơ chế gốc, còn với HF và HI thì không. Tuy

nhiên, nhiều loại hợp chất khác trong điều kiện khơi mào thích hợp cũng cộng được vào anken theo cơ chế A_R tổng quát như sau :

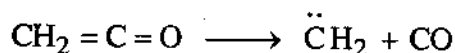
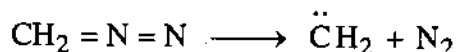


với $H-X$: $H-Br$ ($H-Cl$) ; $H-SR$; $H-OCOR$; $H-\underset{\text{OH}}{\text{CHR}}$; $H-\underset{\text{NH}_2}{\text{CHR}}$; $H-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{R}$, $H-SiCl_3$...

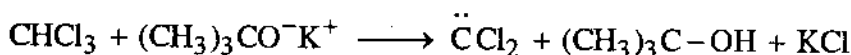
$Y-X$: $Cl-CCl_3$; $Br-CBr_3$; $Br-CCl_3$; $I-CF_3$; $Cl-\underset{\text{CN}}{\underset{|}{\text{CCl}_2}}$; $Br-Br$; $Cl-Cl$; $Cl-COCl$...

3. Phản ứng cộng cacben và cacbenoit

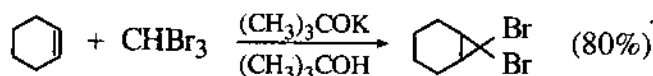
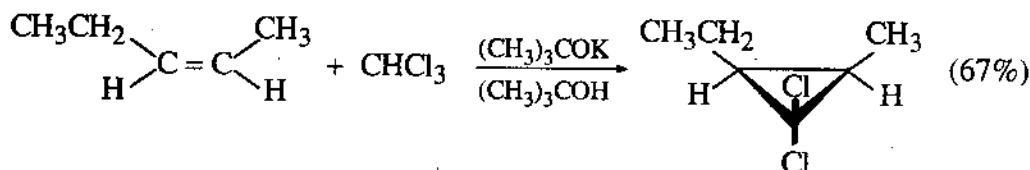
Các tiểu phân trung gian không bền công thức chung $\ddot{C}X_2$ ($X=H$, Halogen, ...) được gọi là *cacbenoit* (theo tên của $\ddot{C}H_2$ là *cacben*). Cacben, còn gọi là *metilen*, được hình thành khi nhiệt phân hoặc quang phân diazometan hay xeten :



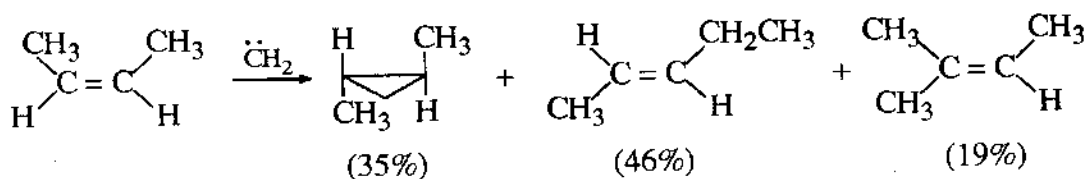
Đihalogencacben được hình thành khi cho các haloform tác dụng với kiềm mạnh :



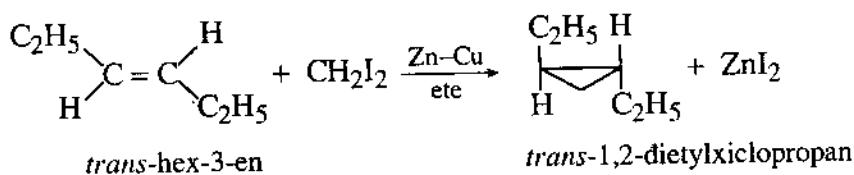
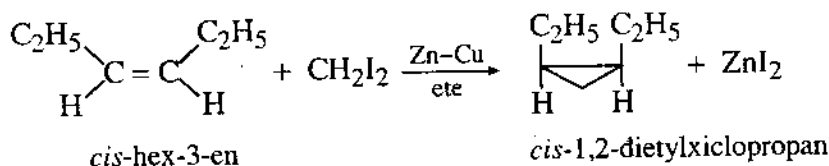
Là những tiểu phân thiếu hụt hai electron, cacbenoit rất dễ cộng vào anken từ một phía của liên kết $C=C$ (gọi là kiểu *cộng syn*). Thí dụ :



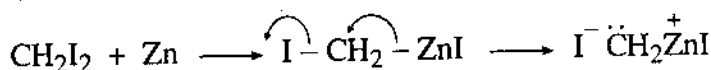
Metilen rất hoạt động nên ngoài sản phẩm cộng vào liên kết đôi còn cho các sản phẩm khác :



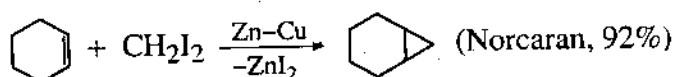
Để thu được vòng xiclopropan một cách chọn lọc (chỉ cộng vào liên kết C=C), người ta dùng phản ứng của CH_2I_2 với xúc tác Zn-Cu, mang tên là phản ứng Simmon-Smit (Howard E. Simmons và Ronald D. Smith, 1959) :



Sở dĩ phản ứng có tính chọn lọc vì nó không tạo ra cacben tự do, mà chỉ tạo thành cacben ở dạng phối trí như sau :



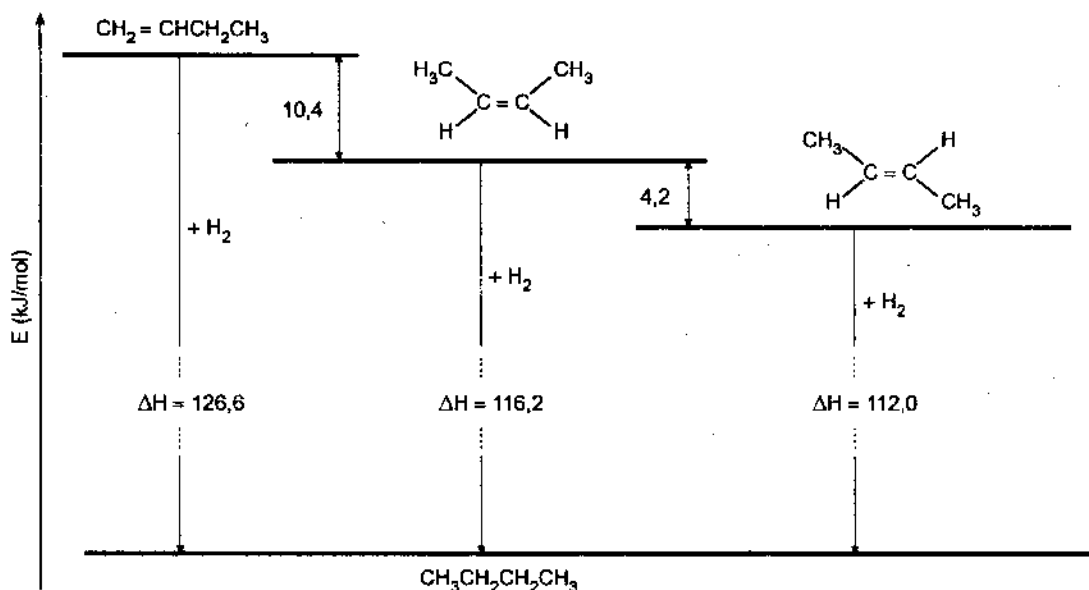
Phản ứng Simmon-Smit là phản ứng cộng syn, rất thuận lợi về mặt thực nghiệm và cho hiệu suất cao (30 – 90%). Thí dụ :



4. Phản ứng hidro hoá (cộng hidro)

a) Entanpi hidro hoá (nhiệt hidro hoá)

Số liệu ở bảng IV.4 cho thấy anken kém bền hơn (nhiệt hình thành dương hơn) ankan tương ứng. Vì thế, phản ứng cộng hidro vào anken là phản ứng toả nhiệt. *Nhiệt tỏa ra khi hidro hoá 1 mol anken thành ankan tương ứng gọi là nhiệt hidro hoá hay entanpi hidro hoá.* Nhờ có nhiệt lượng kế, người ta dễ dàng xác định được nhiệt hidro hoá bằng thực nghiệm. Biết entanpi hidro hoá sẽ tính được entanpi hình thành, tức là định lượng được độ bền tương đối của các anken. Một cách trực tiếp, có thể so sánh độ bền của anken dựa vào nhiệt hidro hoá như sau : nếu hai anken sau khi hidro hoá tạo thành cùng một ankan, thì anken nào có nhiệt hidro hoá lớn hơn, anken đó kém bền hơn. Điều đó được minh họa ở hình V.5.



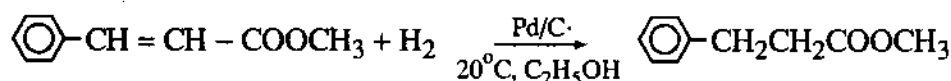
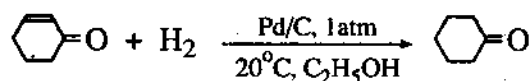
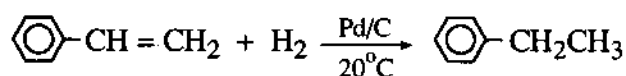
Hình V.5. Nhiệt hidro hoá như mức đo độ bền của các buten đồng phân (không phân nhánh)

Mặc dù phản ứng hidro hoá anken toả nhiệt, nhưng tốc độ phản ứng chỉ đủ lớn khi có mặt xúc tác. Xúc tác đã hạ thấp năng lượng hoạt hoá, do đó làm tăng tốc độ phản ứng (xem thí dụ ở hình II.23).

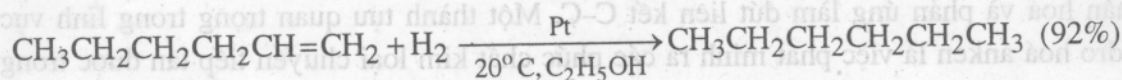
b) Hidro hoá xúc tác dị thể

Xúc tác hidro hoá truyền thống thường dùng là các kim loại chuyển tiếp như Pt, Pd, Ru, Ni nghiền nhỏ, ở dạng tinh khiết hoặc tẩm trên các chất mang như C, BaSO₄, CaCO₃, Al₂O₃ ... Chúng ở khác pha với các chất khí. Chúng đều không tan trong môi trường phản ứng (dung môi hữu cơ) vì thế gọi là *xúc tác dị thể*.

Pd/C xúc tác cho sự hidro hoá anken thành ankan trong dung dịch etanol dưới áp suất thường, ngay ở 0 – 20°C. Trong điều kiện đó, nhân benzen, nhóm C=O, C≡N... không bị khử. Thí dụ :

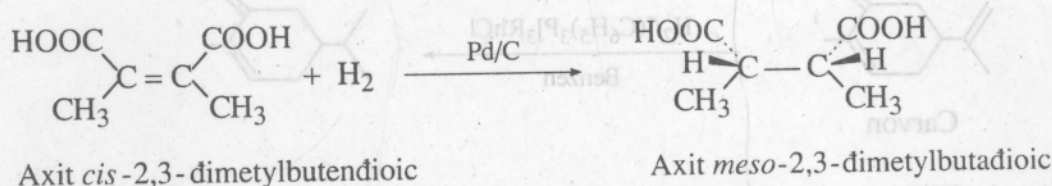
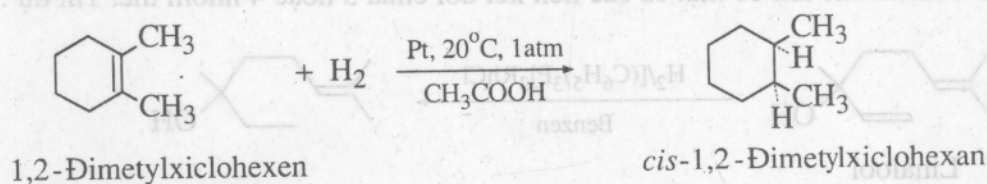


Hiđro hoá dùng xúc tác Pt thường được tiến hành trong etanol, trong etyl axetat hoặc trong axit axetic, dưới áp suất thường, ở nhiệt độ 20 – 50°C. Thí dụ :

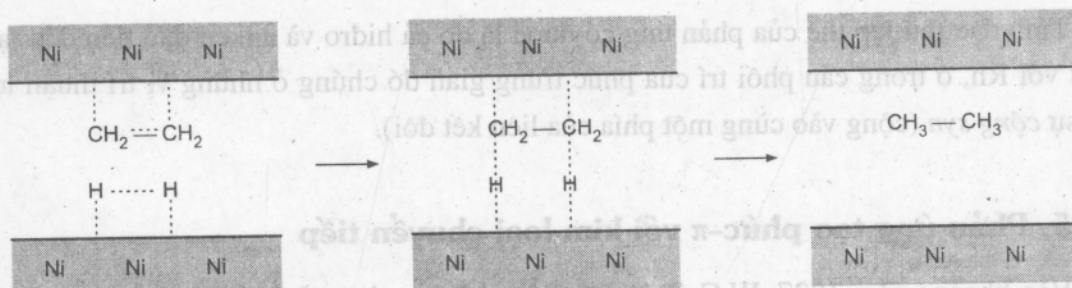


Xúc tác niken được điều chế bằng cách cho hợp kim Ni–Al tác dụng với dung dịch NaOH nóng nhằm hoà tan hết Al, để lại Ni ở dạng hạt xốp, mịn. Niken rẻ hơn nhiều so với các kim loại quý như Pd, Pt... nhưng nó hoạt động yếu hơn nên phải tiến hành hiđro hoá ở nhiệt độ cao hơn, 50 – 100°C, dưới áp suất 5 – 10 atm.

Phản ứng hiđro hoá xúc tác dị thể thường xảy ra theo kiểu *cộng syn* (cộng vào cùng một phía của liên kết C=C). Thí dụ :



Sở dĩ phản ứng hiđro hoá xúc tác dị thể không theo kiểu *cộng anti*, như phản ứng cộng electrophin, mà theo kiểu *cộng syn* là do cơ chế phản ứng quyết định. Phân tử H_2 bị hấp phụ trên bề mặt kim loại làm cho liên kết H–H bị yếu đi. Orbital π của liên kết đôi C=C tương tác với bề mặt kim loại (có lẽ với các orbital d của kim loại) tạo ra một trạng thái hoạt hoá rất dễ cộng hợp với phân tử hiđro đã được hoạt hoá (hình V.6).

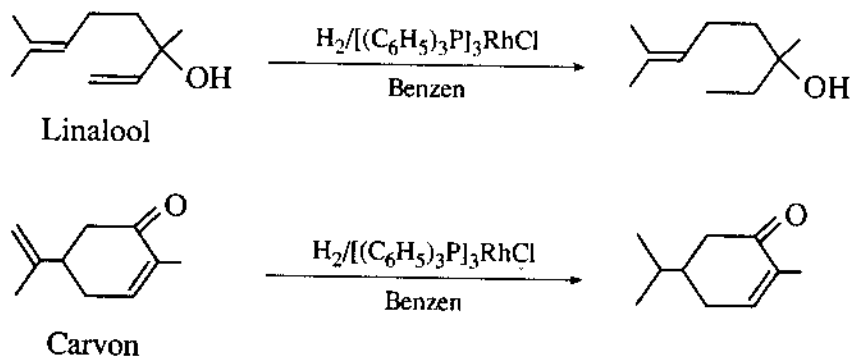


Hình V.6. Sơ đồ sự hiđro hoá etilen xúc tác bởi niken

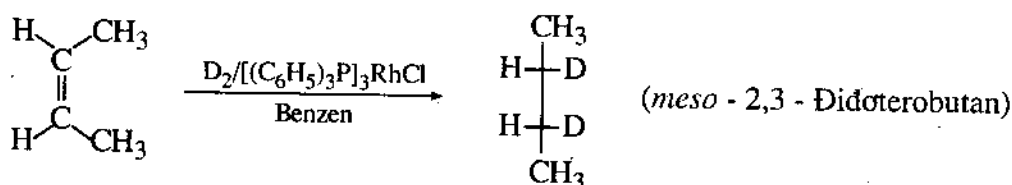
c) Hidro hoá xúc tác đồng thể

Hidro hoá xúc tác dị thể có một vài hạn chế như thường kèm theo phản ứng đồng phân hoá và phản ứng làm đứt liên kết C-C. Một thành tựu quan trọng trong lĩnh vực hidro hoá anken là việc phát minh ra các phức chất kim loại chuyển tiếp tan được trong dung môi hữu cơ, xúc tác cho phản ứng hidro hoá anken ở điều kiện thường trong hệ đồng thể. Xúc tác đồng thể thường dùng là $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$, clorotris-(triphenyl photphin) rodi và $[(C_6H_5)_3P]_3Ru(H)Cl$, clorohidridotris-(triphenyl photphin) ruteni. Phức chất $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ (xúc tác Wilkinson) được điều chế dễ dàng từ $RhCl_3$ và triphenyl photphin nên được dùng phổ biến hơn cả.

Ưu điểm quan trọng của xúc tác đồng thể là nó khử lựa chọn chỉ các liên kết đôi chứa 1 hoặc 2 nhóm thế khi có mặt cả các liên kết đôi chứa 3 hoặc 4 nhóm thế. Thí dụ :



Xúc tác Wilkinson làm cho sự cộng hidro xảy ra theo kiểu *cộng syn*. Thí dụ, từ *cis*-buten sau dơteri hóa ta thu được đồng phân meso :



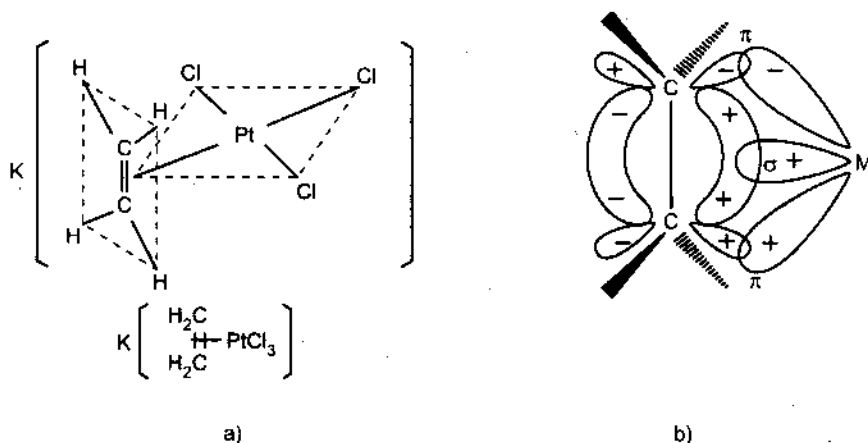
Tính đặc thù lập thể của phản ứng có được là do cả hidro và anken đầu tiên đều tạo phức với Rh, ở trong cấu phối trí của phức trung gian đó chúng ở những vị trí thuận lợi cho sự *cộng syn* (cộng vào cùng một phía của liên kết đôi).

5. Phản ứng tạo phức- π với kim loại chuyển tiếp

Vào khoảng năm 1827, W.C. Zeise đã điều chế được hợp chất có công thức phân tử $KPtC_2H_4Cl_3$. Khi đó, người ta chưa xác định được cấu tạo của nó nên gọi là muối Zeise

(Zeise). Nhờ phương pháp phổ hồng ngoại, người ta biết được rằng C_2H_4 liên kết một cách đối xứng với Pt (II). Phối hợp với kết quả nghiên cứu nhiễu xạ tia X, cho đến năm 1950 người ta đã xác định được cấu trúc của muối Zeise. Nó chính là phức- π của etilen với Pt (II). Ở phức này, phân tử etilen nằm ở mặt phẳng vuông góc với trục liên kết Cl-Pt (kéo dài) tại trung điểm của liên kết C=C (hình V.7a). Các anken khác cũng tạo được phức π không những với platin mà còn với nhiều kim loại chuyển tiếp khác như Ag, Ni, Pd, Rh ...

Bản chất liên kết giữa anken và kim loại chuyển tiếp ở các phức- π đã được nghiên cứu bằng các phương pháp phổ electron, phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân và bằng phương pháp tính hoá lượng tử. Kết quả cho thấy, liên kết anken - kim loại chuyển tiếp được đảm bảo bởi 2 hợp phần như sau : Một mặt, orbital π liên kết của anken xen phủ với orbital trống của kim loại M tạo thành liên kết σ . Theo đó, mật độ electron chuyển từ anken đến kim loại. Mặt khác, orbital d_{xz} (hoặc orbital lai hoá) chứa 1 cặp electron của M xen phủ với orbital π phản liên kết của anken tạo thành liên kết π . Ở liên kết này, mật độ electron chuyển từ kim loại M đến 2 nguyên tử C ở nối đôi của anken, như được mô tả ở hình V.7b.



Hình V.7. a) Muối Zeise b) Liên kết giữa anken và platin

Do mật độ electron π chuyển từ anken đến kim loại nên liên kết giữa 2 nguyên tử C anken bị yếu đi, độ dài liên kết giữa chúng tăng lên. Chẳng hạn, ở muối Zeise $d_{C-C} = 137,5$ pm. Hệ quả của việc tạo phức- π của anken với kim loại là làm cho anken dễ dàng cộng với các tác nhân nucleophin có mặt trong cấu phối trí, hoặc tiếp cận với cấu phối trí. Khi đó phức π chuyển thành phức σ giữa anken và kim loại chuyển tiếp, tạo điều kiện cho những biến đổi tiếp theo tạo ra những sản phẩm mà các phản ứng ở ngoài cấu phối trí không tạo được. Chính vì vậy mà các xúc tác là phức chất của kim loại chuyển

tiếp đã tạo ra những bước ngoặt quan trọng, những hiệu quả kinh tế to lớn trong công nghiệp tổng hợp hữu cơ. Điển hình là việc tổng hợp andehit, xeton, este từ anken nhờ xúc tác PdCl_2 (xem mục IV.2), và việc tổng hợp polime điều hoà lập thể (mục III.6c).

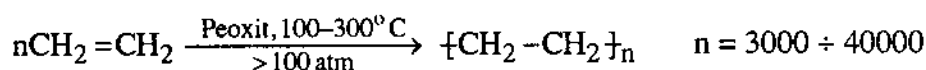
6. Phản ứng trùng hợp

Polime là những hợp chất mà phân tử gồm hàng ngàn hàng vạn mắt xích lặp lại. Mỗi mắt xích đó được hình thành từ các phân tử nhỏ gọi là *monome*. Số lượng mắt xích lặp lại gọi là *hệ số trùng hợp*, kí hiệu là n . Hệ số trùng hợp n có thể tới hàng chục hàng trăm ngàn, khối lượng phân tử polime có thể tới hàng triệu đvC, vì thế chúng thuộc loại *hợp chất cao phân tử*.

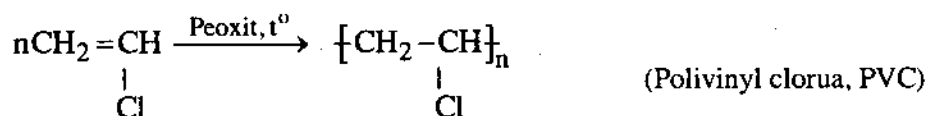
Phản ứng cộng liên tiếp nhiều phân tử monome tạo thành phân tử polime gọi là *phản ứng polime hoá* hay *phản ứng trùng hợp*. Đối với anken, khi dùng xúc tác khơi mào là các hợp chất sinh gốc tự do, phản ứng polime hoá xảy ra theo cơ chế cộng gốc nên được gọi là *trùng hợp gốc*. Khi dùng chất khơi mào tạo ion, phản ứng xảy ra theo cơ chế kiểu ion, nên được gọi là *phản ứng trùng hợp ion*. Khi dùng xúc tác là phức chất, sự polime hoá xảy ra nhờ tạo liên kết phối trí với ion kim loại, vì thế được gọi là *trùng hợp phối trí*.

a) Trùng hợp gốc

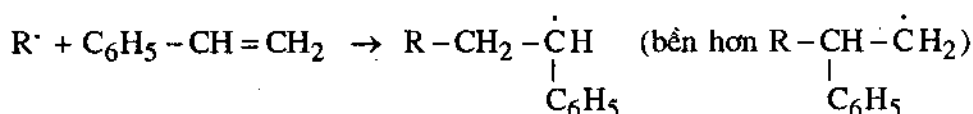
Polime của các anken và dẫn xuất của chúng phần lớn được sản xuất trong công nghiệp nhờ phản ứng trùng hợp gốc. Thí dụ :

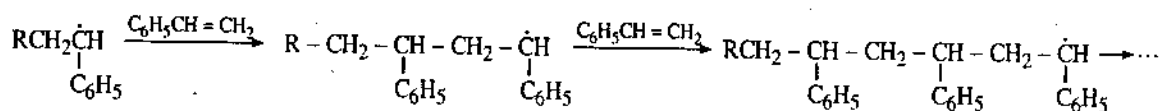


Polietilen (PE, t° hoá dẻo $\sim 110^\circ\text{C}$)

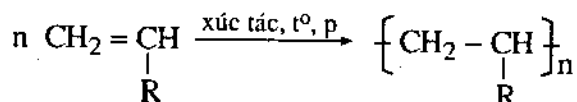


Ở phản ứng trùng hợp gốc, các monome cộng với nhau theo kiểu “đầu-đuôi”. Sở dĩ như vậy là vì phản ứng cộng gốc xảy ra theo hướng tạo ra gốc tự do trung gian bền hơn. Thí dụ :



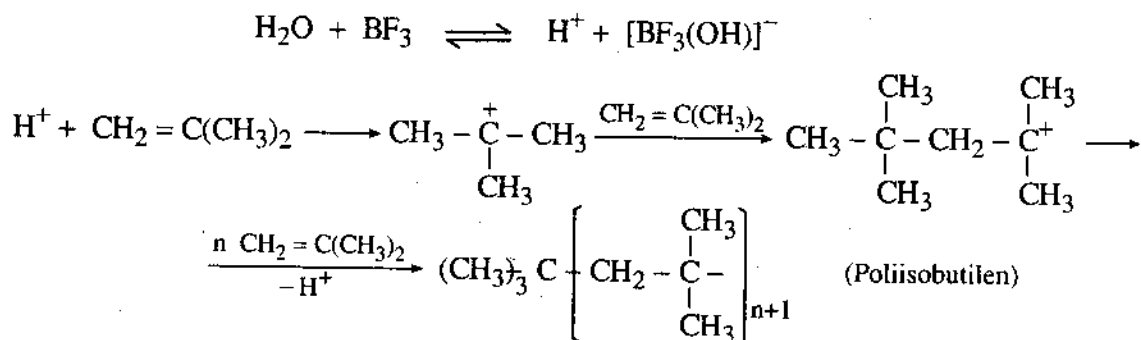


Vì thế polime tạo thành có cấu tạo đầu đuôi đều đặn. Phản ứng trùng hợp anken và dẫn xuất có thể viết gọn như sau :

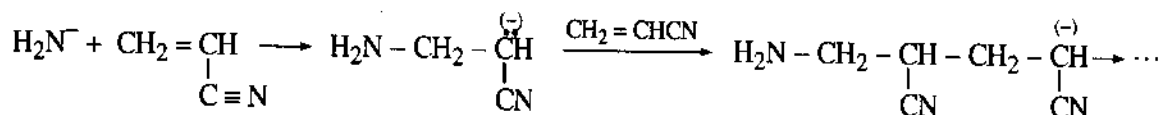


b) Trùng hợp ion

Các anken tạo được cacbocation bền, khi gặp các axit mạnh thì bị trùng hợp theo cơ chế giống như cộng electrophin gọi là *trùng hợp cation*. Xúc tác thường dùng là các axit Liuyt như BF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 ... với sự tham gia của một lượng rất nhỏ nước. Thí dụ :



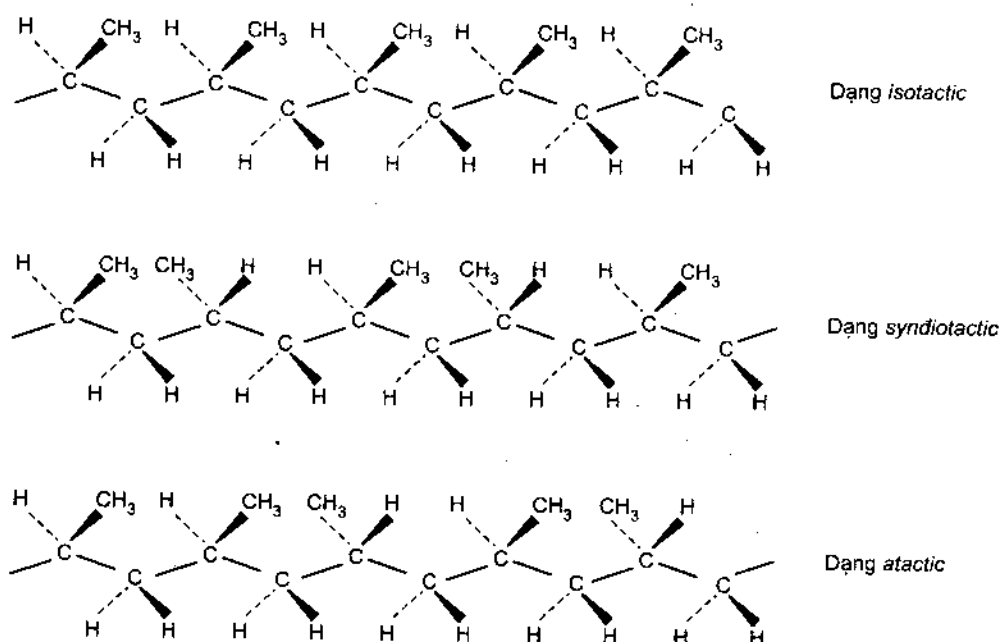
Một số anken có nhóm thế hút electron như $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{COOR}$... khi gặp các bazơ mạnh như anion amidua (NH_2^-), anion ancolat RO^- , thì chuyển thành cacbanion khơi mào cho sự *trùng hợp anion* xảy ra, thí dụ :



c) Trùng hợp phối trí

Polime thu được nhờ trùng hợp gốc hoặc trùng hợp ion thường không có cấu trúc điều hoà lập thể. Các phân tử polime không thể sắp xếp khít khao với nhau do đó polime có tỉ khối thấp và độ bền không cao. Khi dùng xúc tác là phức chất giữa TiCl_4 với $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, người ta thu được các polianken có cấu trúc điều hoà lập thể. Các phân tử

polime điều hoà lập thể sắp xếp khít khao với nhau làm cho lực liên kết giữa chúng được tăng cường. Chúng được gọi là *polianken mật độ cao*. Biểu hiện rõ ràng là chúng không còn trong suốt như polianken mật độ thấp. Đồng thời độ bền cơ lí cũng được nâng cao. Hình V.7. mô tả cấu trúc các dạng điều hoà lập thể và không điều hoà lập thể của polipropilen, $\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$

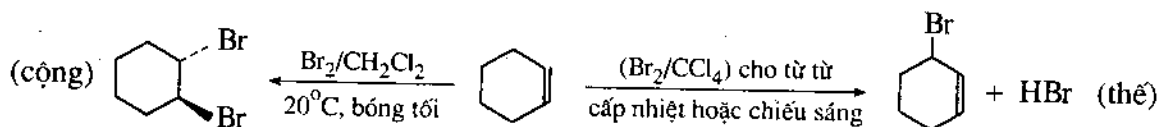
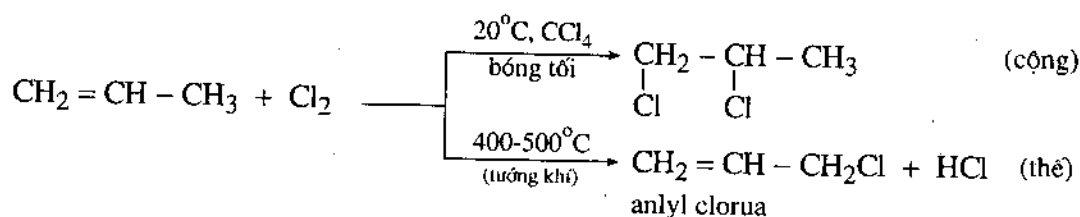


Hình V.8. Cấu trúc điều hoà lập thể : *isotactic* và *syndiotactic*
Cấu trúc không điều hoà lập thể : *atactic*

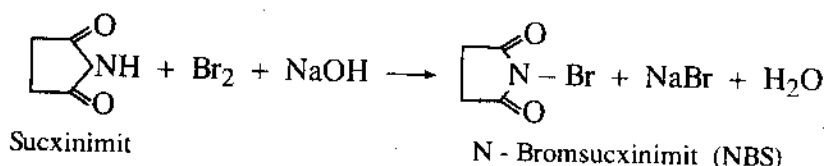
Sở dĩ trùng hợp với xúc tác $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ tạo ra được polime điều hoà lập thể là do cả monome và mạch polime đều phối trí với Ti (IV) và sự phát triển mạch polime xảy ra trong cấu phối trí theo một sự phân bố không gian xác định. Vì thế gọi là *trùng hợp phối trí*. Do phát minh và phát triển loại xúc tác điều hoà lập thể mà K. Ziegler (Đức) và G. Natta (Ý) đã được nhận giải Nôben hoá học năm 1963. Các xúc tác loại này được gọi là xúc tác Ziegler-Natta.

7. Phản ứng thế

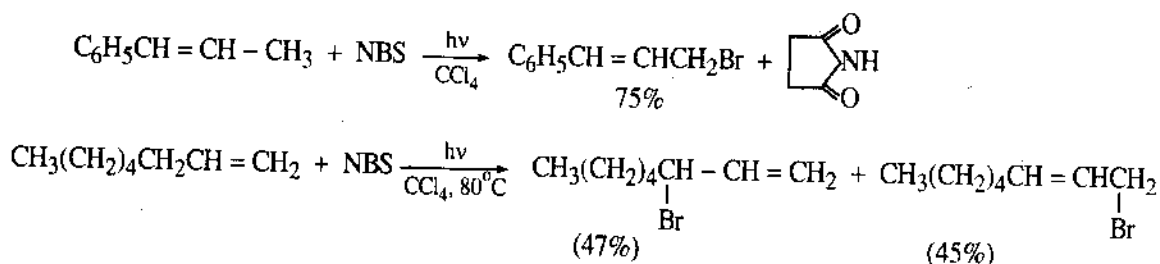
Dưới tác dụng của nhiệt độ cao, ánh sáng hoặc peoxit thì clo, brom có thể thế cho nguyên tử H ở vị trí β so với liên kết $\text{C}=\text{C}$. Thí dụ :



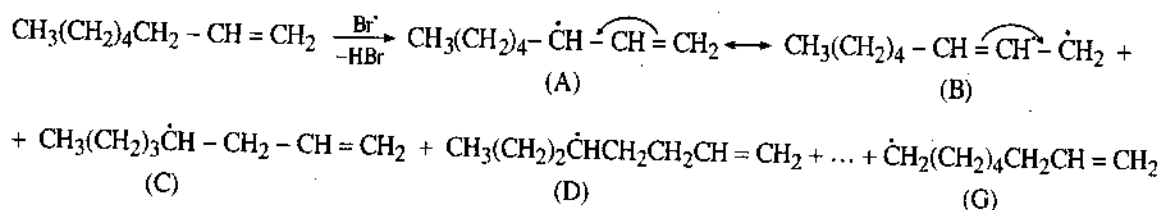
Để thực hiện phản ứng thế brom, thuận lợi hơn cả là dùng N-bromosuccinimit (viết tắt NBS) được điều chế như sau :



Khi đun nóng hoặc chiếu sáng, hoặc có mặt peoxit, NBS giải phóng nguyên tử Br từ từ, nhờ vậy mà tránh được phản ứng cộng Br₂ vào liên kết C=C. Thí dụ :

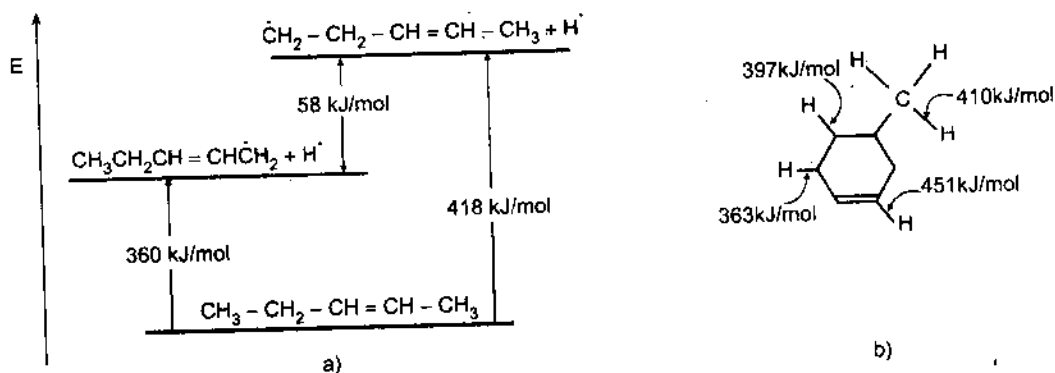


Phản ứng thế ở anken xảy ra theo cơ chế gốc. Giai đoạn tạo thành gốc cacbo tự do là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng. Phản ứng xảy ra ưu tiên theo hướng tạo ra gốc tự do bền hơn. Gốc tự do mà electron độc thân ở vị trí β do được liên hợp với liên kết π nên bền hơn các gốc khác. Nói một cách khác, gốc anlyl bền hơn gốc ankyl. Vì thế phản ứng thế xảy ra ở vị trí β đối với liên kết C=C. Chẳng hạn :



Ở các gốc C, D...G, electron độc thân không được liên hợp với liên kết C=C chúng đều kém bền hơn rất nhiều so với các gốc kiểu anlyl A và B. Vì thế, ở giai đoạn sau chỉ tạo ra sản phẩm tương ứng với hai gốc đó (47% và 45% như đã nêu ở trên).

Các số liệu về năng lượng liên kết hoặc về entanpi hình thành giúp minh họa một cách định lượng về độ bền của gốc anlyl so với gốc ankyl. Chẳng hạn, thực nghiệm cho thấy năng lượng cần để phân cắt đồng li liên kết C-H ở vị trí β nhỏ hơn so với ở vị trí γ , δ ... vào khoảng 30 ÷ 60 kJ/mol, tức là gốc anlyl bền hơn gốc ankyl vào khoảng 30 ÷ 60 kJ/mol (hình V.9, bảng IV.4).



Hình V.9. a) Từ năng lượng liên kết suy ra độ bền các gốc cacbo tự do.
b) Năng lượng liên kết C-H ở các vị trí khác nhau so với liên kết C=C.

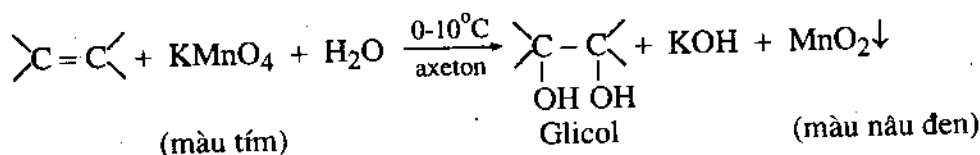
8. Phản ứng oxi hoá

Cấu trúc electron của liên kết π ở anken (mục §1.I) làm cho nó dễ bị tấn công bởi nhiều tác nhân oxi hoá khác nhau. Trong điều kiện êm dịu, tác nhân oxi hoá thường cộng vào liên kết C=C làm đứt liên kết π , để lại liên kết σ . Khi đó mạch cacbon của anken được giữ nguyên. Trong điều kiện khắc nghiệt, liên kết π và liên kết σ đều bị đứt và mạch cacbon bị phân cắt. Cả hai kiểu oxi hoá đều được ứng dụng rộng rãi để nhận biết, để xác định cấu tạo hoặc để biến anken thành các hợp chất chứa oxi hữu dụng hơn.

a) Oxi hoá giữ nguyên mạch cacbon

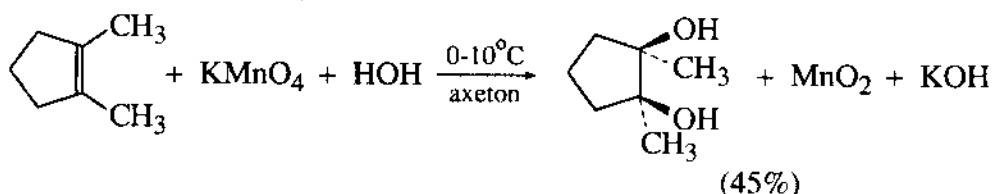
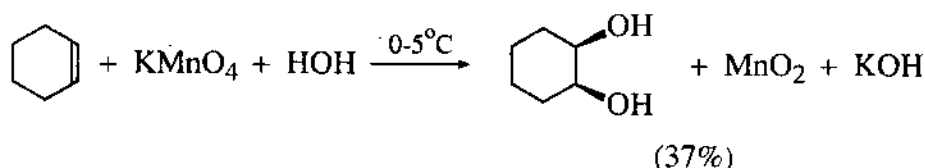
+ Oxi hoá anken thành glicol

Dung dịch kali pemanganat (lạnh) oxi hoá anken thành diol với 2 nhóm hiđroxi ở 2 nguyên tử C cạnh nhau nên được gọi là *vixinal diol* hoặc *glicol* :

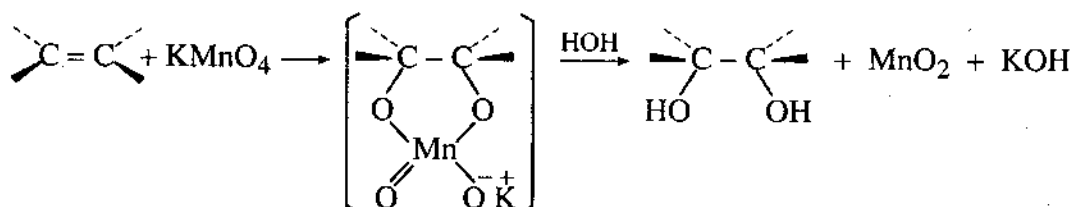


Phản ứng xảy ra làm mất màu tím của ion MnO_4^- đồng thời làm xuất hiện kết tủa MnO_2 màu nâu đen. Vì thế, phản ứng này được dùng để nhận biết anken (axeton dùng làm dung môi). Ankin, anđehit và một số ancol cũng cho kết quả dương với phép thử bằng dung dịch KMnO_4 .

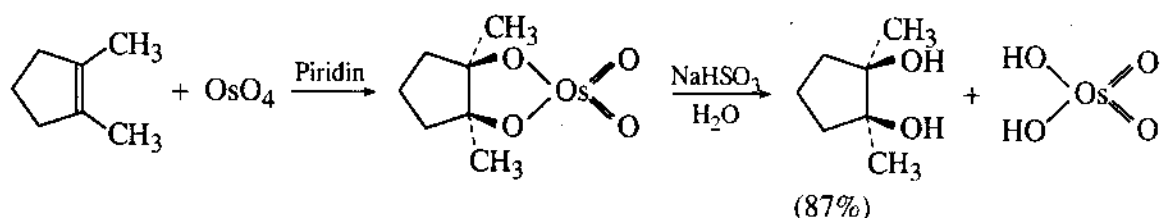
Để tránh cho glicol khỏi bị oxi hoá tiếp, cần thực hiện phản ứng ở $0-10^\circ\text{C}$ và sử dụng dung dịch KMnO_4 loãng ($\sim 1\%$), tuy vậy hiệu suất diol cũng chỉ đạt khoảng 30 ÷ 60%. Thí dụ :



Phản ứng oxi hoá bằng KMnO_4 xảy ra theo kiểu *cộng syn*, vì thế ở hai thí dụ trên glicol thu được đều có cấu hình *cis*. Các anken mạch hở trong phản ứng này cũng được “bảo toàn” cấu hình :

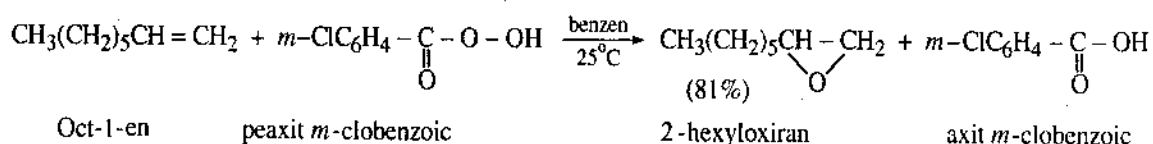


Để nâng cao hiệu suất tạo thành glicol, tránh phản ứng làm gãy mạch cacbon, trong tổng hợp hữu cơ người ta dùng osmi tetroxit, OsO_4 (tan được trong dung môi hữu cơ). Khi đó cũng xảy ra phản ứng *cộng syn* tạo ra este vòng 5 cạnh. Nhưng khác với trường hợp dùng KMnO_4 , este osmat bền, tạo thành kết tủa có thể lọc ra khỏi dung dịch rồi chế hoá với chất khử nhẹ để tạo ra glicol :

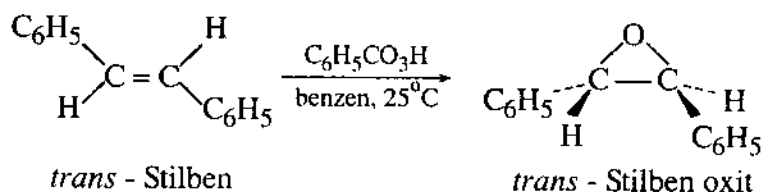
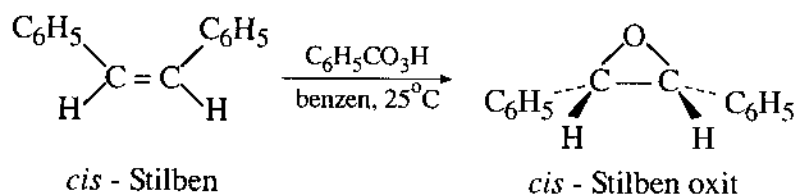


+ Oxi hoá anken thành anken oxi

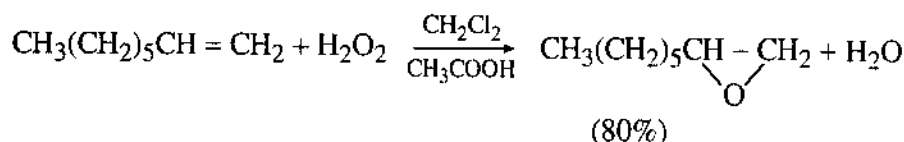
Peoxiakit còn gọi là peaxit, $R-CO_3H$, trong dung môi không phân cực oxi hoá anken thành anken oxi còn gọi là epoxit có chứa vòng 3 cạnh tạo bởi 2 nguyên tử C và 1 nguyên tử oxi. Vòng 3 cạnh đó theo danh pháp IUPAC gọi là oxiran. Thí dụ :



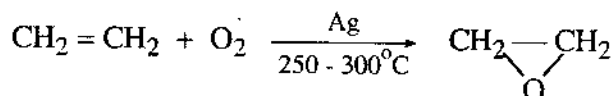
Phản ứng oxirah hoá (epoxi hoá) bằng peaxit là phản ứng cộng syn :



Peaxit có thể được tạo ra ngay trong hỗn hợp phản ứng từ axit cacboxylic và hidro peoxit 90% :

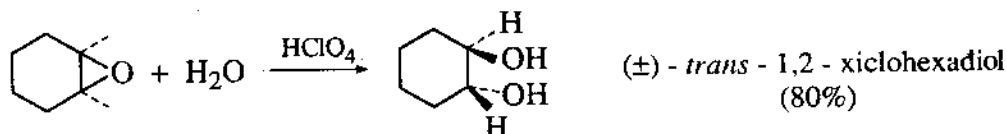
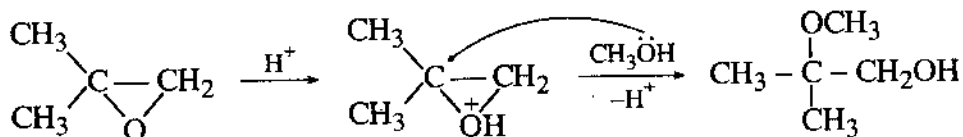


Etilen oxit và propilen oxit được điều chế trong công nghiệp bằng cách oxi hoá anken tương ứng bởi oxi không khí với xúc tác Ag ở 250 - 300°C. Trong điều kiện đó có một phần đáng kể anken bị oxi hoá gãy mạch. Thí dụ :



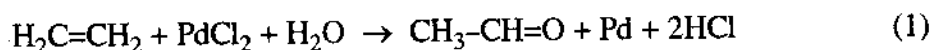
Giống với vòng xiclopropan, vòng oxiran có sức căng đáng kể nên rất dễ bị mở vòng. Khi có xúc tác axit, việc mở vòng xảy ra qua giai đoạn tạo thành ion oxoni vòng

giống với ion bromoni vòng khi cộng brom vào anken. Vì thế, sự mở vòng thường tuân theo quy tắc Markovnikov và có tính đặc thù lập thể giống như phản ứng cộng electrophin vào anken. Thí dụ :

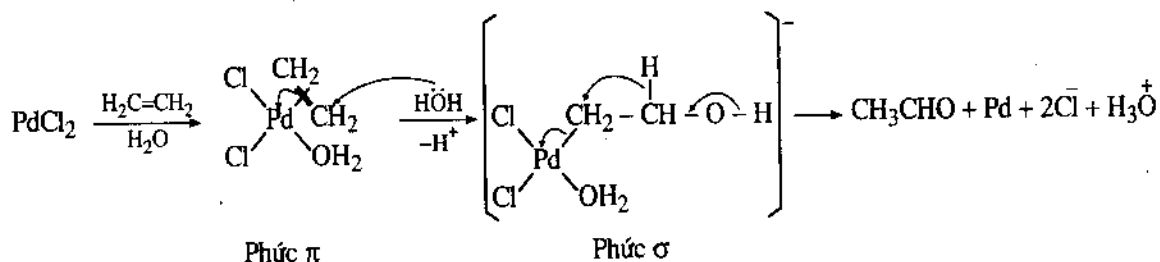


+ Oxi hoá anken thành hợp chất cacbonyl

Một bước tiến quan trọng của công nghiệp hoá chất ở nửa cuối của thế kỉ 20 là sử dụng etilen như một nguyên liệu dồi dào, rẻ tiền để sản xuất các hoá chất hữu cơ cơ bản khác như axetanđehit, vinyl axetat, acrilonitril... Thí dụ :



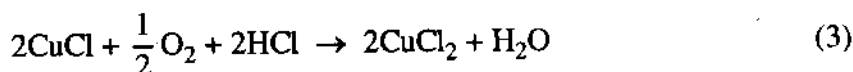
Phản ứng (1) xảy ra qua giai đoạn tạo thành phức π rồi phức σ . Nhờ đặc điểm của ion kim loại chuyển tiếp là dễ dàng thay đổi trạng thái oxi hoá (do mức năng lượng của phân lớp d rất gần với phân lớp s và p ngay sát nó) nên đã tạo ra sự dịch chuyển electron như chỉ bởi các mũi tên cong ở sơ đồ dưới đây :



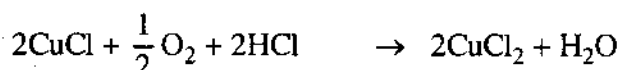
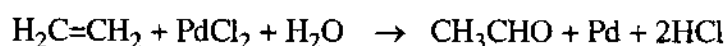
Để tái tạo lại PdCl_2 người ta dùng CuCl_2 :



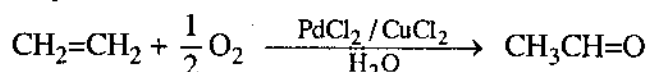
CuCl sinh ra được oxi hoá bằng oxi không khí thành CuCl_2 :



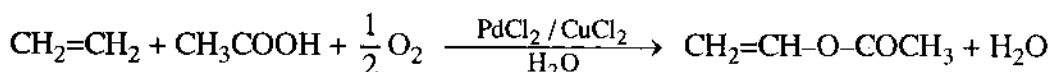
Cộng các phản ứng (1), (2) và (3) ta có :



Kết quả là dưới tác dụng xúc tác của PdCl_2 , etilen bị oxi hoá bởi oxi không khí thành andehit axetic. Đó là cơ sở của quá trình Wacker sản xuất axetandehit :



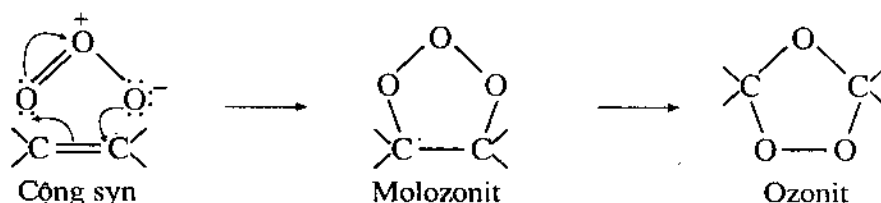
Nếu đưa axit axetic vào hỗn hợp phản ứng, thì sẽ thu được vinyl axetat :



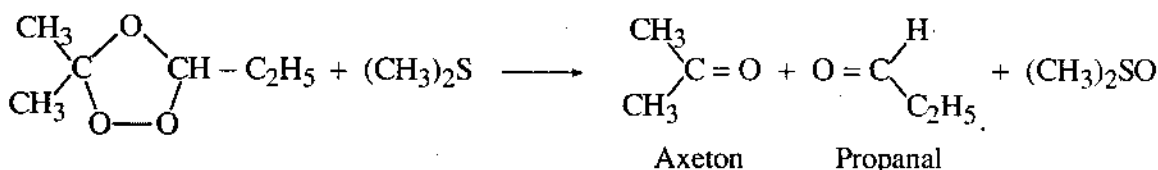
b) Oxi hoá cắt mạch

+ Phản ứng ozon phân

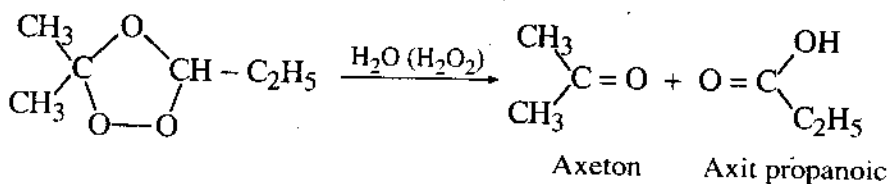
Ozon cộng vào liên kết $\text{C}=\text{C}$ theo kiểu *cộng syn* tạo thành hợp chất không bền gọi là molozonit. Molozonit tự chuyển thành hợp chất bền hơn là ozonit :



Tiếp theo nếu ozonit được xử lý bằng các chất khử như dimetyl sunfua, $\text{Zn} + \text{CH}_3\text{COOH}$ hoặc Na_2SO_3 , thì vòng ozonit bị phân cắt tạo ra hợp chất cacbonyl (andehit hoặc xeton). Quá trình này gọi là *phân cắt khử* :



Nếu chỉ xử lý bằng nước (thủy phân) thì H_2O_2 sinh ra sẽ oxi hoá andehit thành axit cacboxylic (xeton không bị oxi hoá). Đôi khi người ta cho thêm H_2O_2 vào hỗn hợp phản ứng. Quá trình này được gọi là *phân cắt oxi hoá* :



Cả hai giai đoạn, cộng ozon (ozon hoá) và phân cắt ozonit, được gọi chung là *ozon phân*. Có hai kiểu ozon phân : *ozon phân khử* và *ozon phân oxi hoá*. Sau khi ozon phân, nhóm $>\text{C}=\text{C}<$ của anken chuyển thành 2 nhóm $>\text{C}=\text{O}$. Tùy thuộc vào cấu tạo của anken và vào cách phân cắt khử, hay oxi hoá mà thu được andehit, xeton hay axit cacboxylic. Dựa vào cấu tạo các sản phẩm đó, ta xác định được cấu tạo của anken như sau :

Cấu tạo ở anken	Sản phẩm sau ozon phân	
	khử	oxi hoá
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{O} \text{ (Fomandehit)} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{O} \text{ (Axit fomic)} \\ \diagdown \\ \text{HO} \end{array} $
$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} = \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{O} \text{ (Andehit)} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{O} \text{ (Axit cacboxylic)} \\ \diagdown \\ \text{HO} \end{array} $
$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} = \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{O} \text{ (Xeton)} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{O} \text{ (Xeton)} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} $

Thí dụ : Hãy xác định công thức cấu tạo của anken X, biết rằng khi cho X tác dụng với ozon sau đó với dung dịch H_2O_2 thì thu được xiclohexanon và axit propanoic.

Từ xiclohexanon, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, suy ra trong anken X có nhóm $\text{C}_6\text{H}_{10}=\text{C}$

Từ axit propanoic, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, suy ra trong anken X có nhóm $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}=\text{H}$

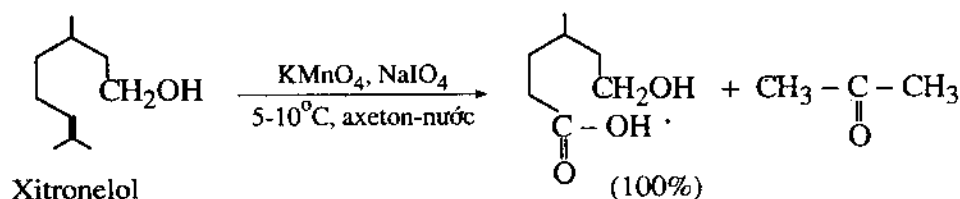
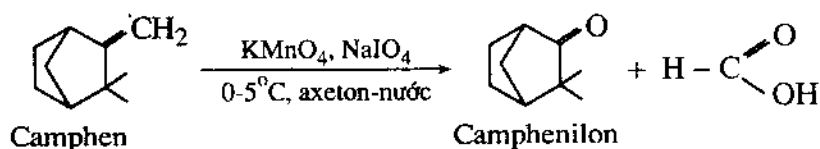
Ghép 2 nhóm đó lại được anken X : $\text{C}_6\text{H}_{10}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$

+ Oxi hoá bằng kali pemanganat

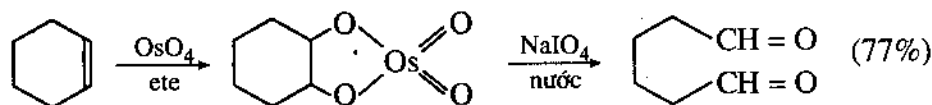
Phản ứng oxi hoá cắt mạch còn có thể được thực hiện bởi kali pemanganat trong môi trường axit. Khi đó nhóm $\text{RCH}=\text{C}$ bị oxi hoá thành axit cacboxylic $\text{R}-\text{COOH}$, nhóm $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ bị oxi hoá thành CO_2 và H_2O , nhóm $\text{R}_2\text{C}=\text{C}$ bị oxi hoá thành xeton $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$. Nếu

dùng KMnO_4 trong axit sunfuric nóng thì cả xeton sinh ra cũng bị oxi hoá tiếp thành axit. Các nhóm chức khác, như nhóm OH ancol, nếu có mặt ở anken ban đầu cũng bị oxi hoá. Vì thế sẽ gây khó khăn cho việc xác định cấu tạo anken.

Phương pháp ozon phân có nhược điểm là đòi hỏi phải có thiết bị chuyên dụng để điều chế ozon và để tránh xảy ra phản ứng nổ. Vì thế, từ những năm 1955 – 1956, R.Lamer và Johnson đã đưa ra phương pháp dùng KMnO_4 hoặc OsO_4 chuyển anken thành glicol (mục a) rồi phân cắt glicol bằng NaIO_4 (xem chương IX). Vì NaIO_4 oxi hóa được ion manganat và cả MnO_2 thành ion pemanganat, nên người ta chỉ cần sử dụng một lượng rất nhỏ KMnO_4 đồng thời với lượng dư NaIO_4 mà không phải tiến hành hai phản ứng riêng biệt. Thí dụ :

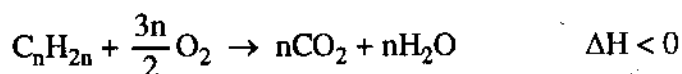


Khi dùng OsO_4 và NaIO_4 thì phải tiến hành 2 phản ứng kế tiếp nhau nhưng sản phẩm thu được không bị oxi hoá thành axit. Thí dụ :



c) Oxi hoá hoàn toàn

Anken cháy hoàn toàn (bị oxi hoá hoàn toàn) tạo thành CO_2 , H_2O và tỏa nhiệt mạnh :



Thí dụ :



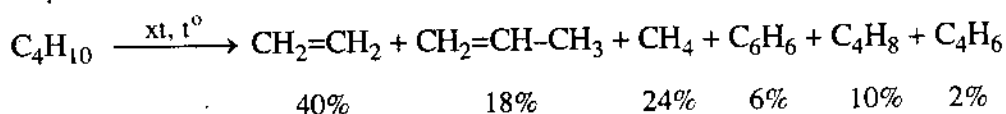
Tuy năng suất toả nhiệt của anken không thua kém ankan có cùng số nguyên tử cacbon là bao nhưng anken không bền như ankan. Xăng thu được bằng phương pháp cracking nhiệt thường chứa nhiều anken nên bị biến đổi trong quá trình bảo quản (màu sẫm dần). Đó là do kết quả của các phản ứng oxi hoá, oligome hoá dưới tác dụng của oxi không khí và ánh sáng. Vì thế, người ta phải đưa thêm vào các chất chống oxi hoá.

IV - ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

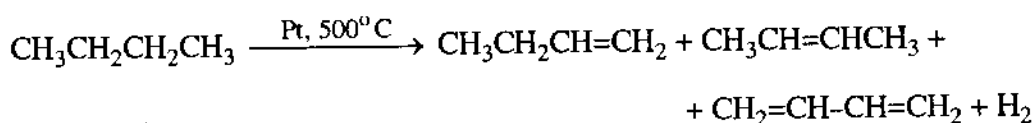
1. Điều chế

a) Trong công nghiệp

Etilen đứng thứ tư trong danh sách 20 hoá chất được sản xuất nhiều nhất, chỉ sau axit sunfuric, nitơ và oxi. Propilen đứng thứ chín trong bảng danh sách đó. Cả hai đều là sản phẩm của công nghiệp hoá dầu. Chúng được sản xuất bằng phương pháp *cracking nhiệt* phân đoạn nặng của dầu mỏ (chương IV, mục §1.III.4). Phần lỏng thu được dùng làm xăng. Phần khí cracking có chứa nhiều etilen, propilen, butilen (nhất là khi tiến hành cracking ở áp suất thấp, xem chương VII, mục §1.III.3). Để đáp ứng nhu cầu về etilen, người ta còn cracking các ankan thấp như butan :



Ngoài ra các anken thấp còn được điều chế bằng cách dehidro hoá ankan (chương IV, mục §1.III.4). Thí dụ :

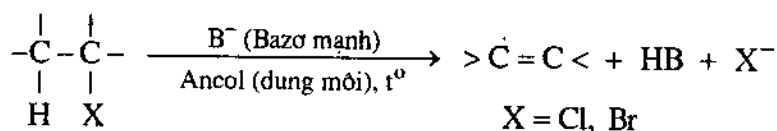


b) Trong phòng thí nghiệm

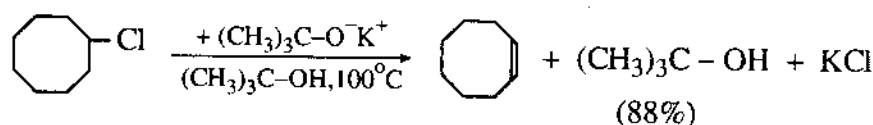
Có thể phân chia các phương pháp điều chế anken thành 3 nhóm dựa theo cách thức tạo liên kết C=C : Nhóm thứ nhất gồm các phản ứng tách 2 nhóm nguyên tử ở 2 nguyên tử C cạnh nhau (vixinal). Nhóm thứ hai gồm các phản ứng cộng vào liên kết C≡C. Nhóm thứ ba gồm các phản ứng ngưng tụ các hợp chất cacbonyl với các hợp chất có 2 nguyên tử H metilen (CH₂) linh động hoặc với hợp chất photphoylit mà sau đây sẽ giới thiệu sơ lược còn chi tiết sẽ được trình bày ở các chương VIII, IX và X.

• Tách hidro halogenua từ ankyl halogenua

Sơ đồ chung :

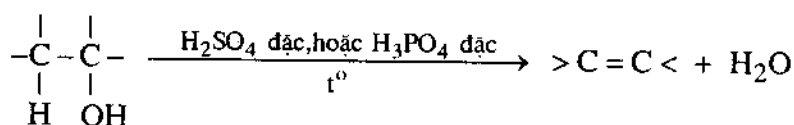


Thí dụ :

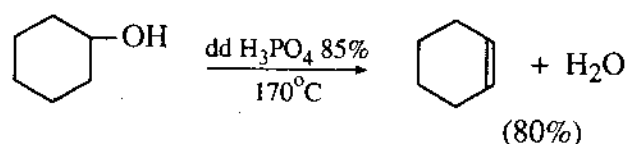


• Tách nước từ ancol

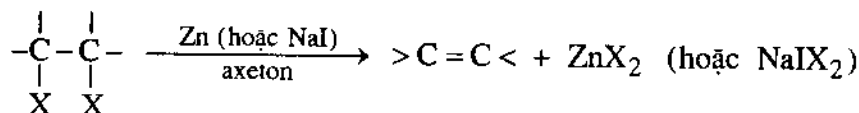
Sơ đồ chung :



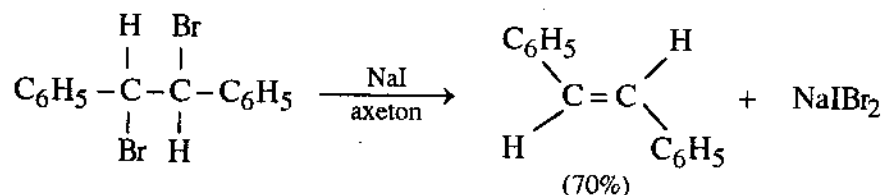
Thí dụ :



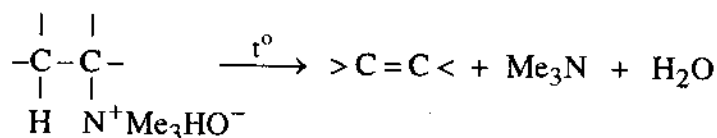
• Tách halogen từ vixinal dihalogen



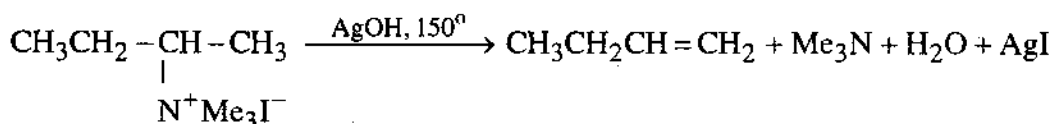
Thí dụ :



• Tách amin bậc III và nước từ tetraankyl amoni hidroxit

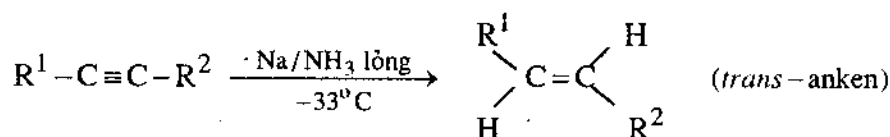
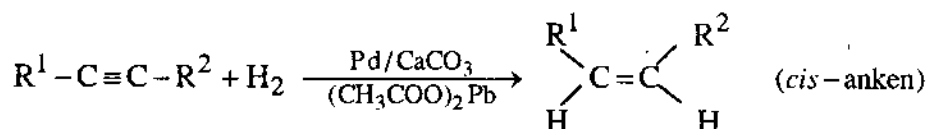


Thí dụ :

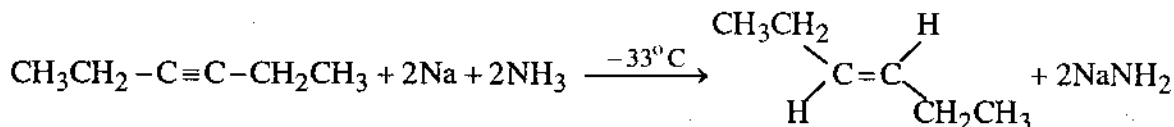
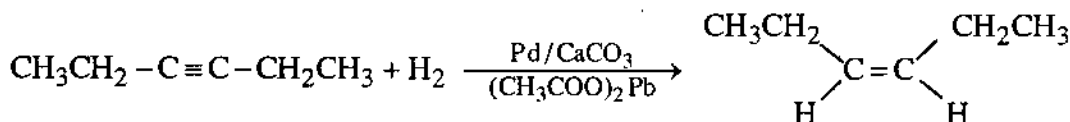


Cộng hidro vào ankin

Sơ đồ chung :

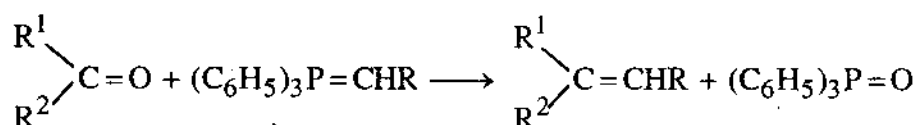


Thí dụ :



• Ngưng tụ hợp chất cacbonyl với photphoylit

Sơ đồ chung :



Phản ứng này được gọi là phản ứng Wittig (Wittig), nó đặc biệt ở chỗ dễ dàng điều chế được các anken mà các phản ứng khác khó có thể điều chế được. Thí dụ :



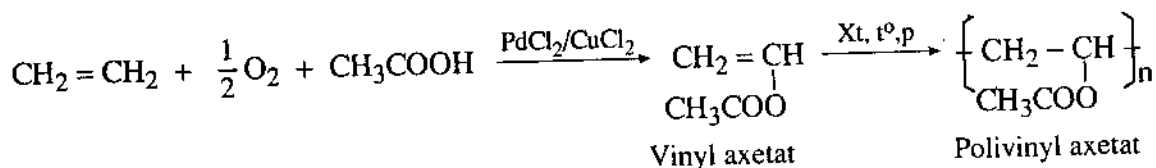
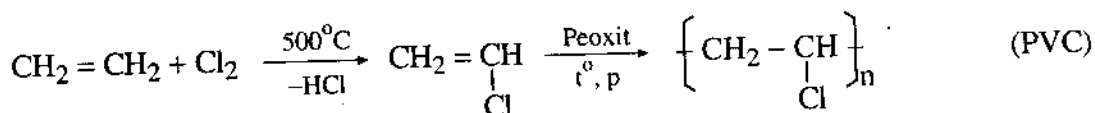
2. Ứng dụng

Sản xuất và sử dụng anken là nền tảng của công nghiệp hoá hữu cơ. Etilen, propilen và butilen có tầm quan trọng thương mại lớn lao bởi vì chúng là nguyên liệu để tổng hợp ra các polime được sử dụng nhiều nhất và các hóa chất hữu cơ thiết yếu khác.

a) Tổng hợp polime

Nhờ phản ứng trùng hợp, từ etilen và propilen người ta tổng hợp ra polietilen (PE) và polipropilen (PP) là những chất dẻo dùng chế tạo các bình chứa, các màng mỏng. Từ stiren $C_6H_5-CH=CH_2$ tổng hợp được polistiren (PS) là polime trong suốt, giòn, dùng chế các đồ đựng, đồ chơi, vật cách điện.

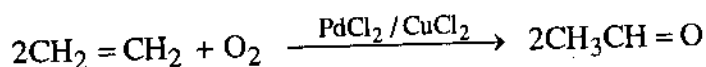
Người ta còn chuyển hoá anken thành các monome khác để tổng hợp ra hàng loạt polime đáp ứng nhu cầu phong phú của đời sống và kĩ thuật. Thí dụ :



b) Tổng hợp các hoá chất hữu cơ

Hầu hết lượng etanol dùng trong công nghiệp hoá chất (làm nguyên liệu, dung môi) được tổng hợp bằng cách hydrat hoá etilen (xem mục III.1). Một lượng lớn etilen sản xuất ra được dùng để điều chế etilen oxit, đây là một trong những chất trung gian quan trọng của công nghiệp tổng hợp hữu cơ. Phần lớn etilen oxit dùng để sản xuất etylenglicol làm chất chống đông cho nước dùng trong két nước làm mát động cơ ô tô và để sản xuất tơ polieste.

Nhờ xúc tác $PdCl_2/CuCl_2$ người ta đã oxi hoá được etilen thành andehit axetic (mục III.5) :



Phản ứng này là cơ sở cho phương pháp mới để sản xuất andehit axetic ưu việt hơn so với phương pháp đi từ axetilen.

Từ etilen người ta điều chế ra 1,2-dicloetan (dùng làm dung môi), etylbenzen rồi stiren, ...

Propilen dùng trong tổng hợp isopropanol, axeton, propilen oxit... Butilen dùng để điều chế ra butadien cho tổng hợp cao su Buna.

Etilen còn được dùng để kích thích cho trái cây mau chín. Một số anken tách được từ thực vật như α -pinen, β -pinen, camphen, ... được dùng để tổng hợp các chất làm hương liệu và dược liệu (xem mục §4).

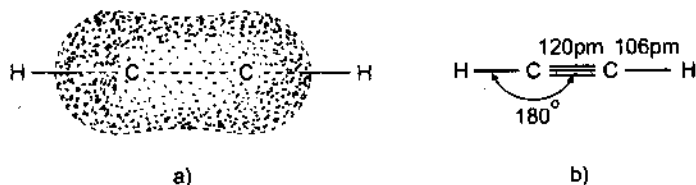
§2. ANKIN

Ankin là những hidrocarbon không no trong phân tử chứa 1 liên kết ba $C\equiv C$. Ankin đơn giản nhất là axetilen ($HC\equiv CH$). Dãy đồng đẳng của axetilen có công thức chung là C_nH_{2n-2} , trùng với công thức phân tử của ankadien (xem mục §3.I). Các thành viên tương ứng của hai dãy đó là đồng phân nhóm chức của nhau. Những hidrocarbon chứa 2 liên kết ba được gọi là *diin*..., nhiều liên kết ba gọi là *poliin*. Nếu liên kết $C\equiv C$ nằm trong vòng thì gọi là *xicloankin*.

I - CẤU TRÚC, ĐỒNG PHÂN VÀ DANH PHÁP

1. Cấu trúc

Hai nguyên tử C của liên kết ba ở trạng thái lai hoá sp . Sự hình thành liên kết σ và 2 liên kết π giữa chúng được mô tả ở hình II.9 (chương II, mục §1.II.2). Cần lưu ý thêm rằng do các obitan π phân bố cả ở 4 phía của trục liên kết C-C nên mật độ electron π ở liên kết ba được phân bố đối xứng tỏa tròn xung quanh trục liên kết (hình V.10a). Độ dài liên kết $C\equiv C$ là 120 pm ngắn hơn nhiều so với liên kết C-C (154 pm) và liên kết đôi $C=C$ (133 pm). Độ dài liên kết $H-C_{sp}$ cũng ngắn hơn so với liên kết $H-C_{sp^3}$ và $H-C_{sp^2}$ (hình V.10b). Hai nguyên tử C của liên kết ba và 2 nguyên tử khác liên kết trực tiếp với chúng tạo thành 1 đường thẳng.



Hình V.10. Axetilen a) Sự phân bố mật độ electron π ; b) Độ dài và góc liên kết

SECRET

SECRET

SECRET

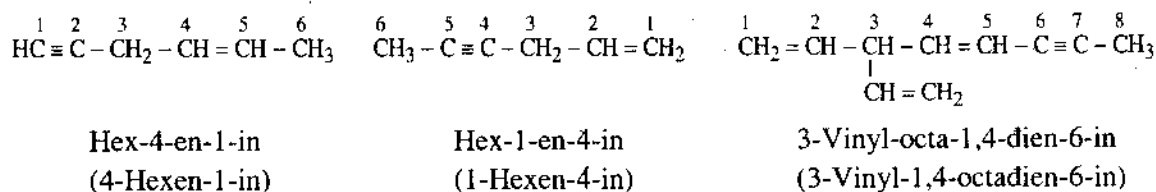
SECRET

SECRET

SECRET



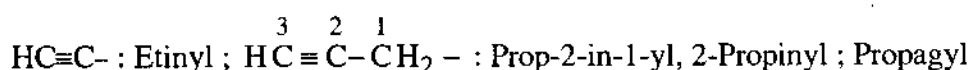
SECRET



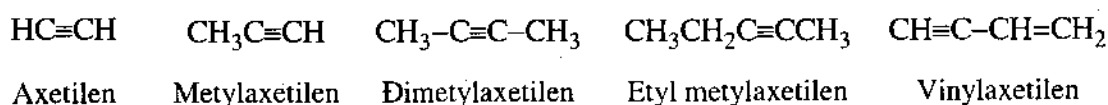
Khi hai phía của mạch chính đều gắn liên kết bội như nhau thì đánh số bắt đầu từ phía có liên kết đôi. Thí dụ :



Nhóm nguyên tử còn lại khi bớt 1 nguyên tử H khỏi phân tử ankin được gọi là nhóm *ankinyl* và được gọi tên như sau :



Một số ankin đơn giản được gọi như là dẫn xuất của axetilen :



II - TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1. Tính chất vật lý thông thường

Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, khối lượng riêng của một số ankin được liệt kê ở bảng V.3.

Bảng V.3. Tính chất vật lý thông thường của một số ankin

Ankin	Cấu tạo	$t_s^\circ, ^\circ\text{C}$	$t_{nc}^\circ, ^\circ\text{C}$	$d, \text{g/ml (}t^\circ\text{)}$
Etin	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	-75	-82	0,62 (-80°C)
Propin	$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	-23	-104	0,68 (-27°C)
But-1-in	$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$	8	-130	0,67
But-2-in	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	27	-28	0,69
Pent-1-in	$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	40	-106	0,695
Pent-2-in	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$	55	-101	0,71
3-Metylbut-1-in	$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	28	-	0,67

Ankin	Cấu tạo	$t_s^o, ^\circ C$	$t_{nc}^o, ^\circ C$	$d, g/ml (t^o)$
Hex-1-in	$HC \equiv CCH_2CH_2CH_2CH_3$	71	- 124	0,73
Hex-2-in	$CH_3C \equiv C-CH_2CH_2CH_3$	84	- 92	0,71
Hex-3-in	$CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3$	82	- 51	0,73
3,3-Đimetylbut-1-in	$HC \equiv C-C(CH_3)_3$	38	- 81	0,67

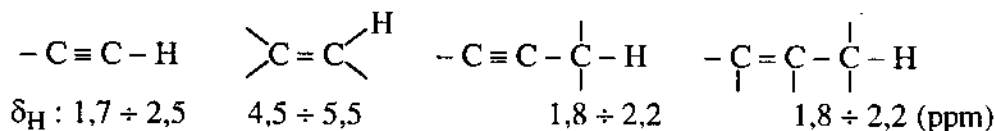
Các số liệu cho thấy nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy và tỉ khối của các ankin không khác nhiều lắm so với các anken và ankan tương ứng. Về tính tan cũng vậy, các ankin hầu như không tan trong nước, tan tốt trong các dung môi hữu cơ ít phân cực.

2. Tính chất phổ

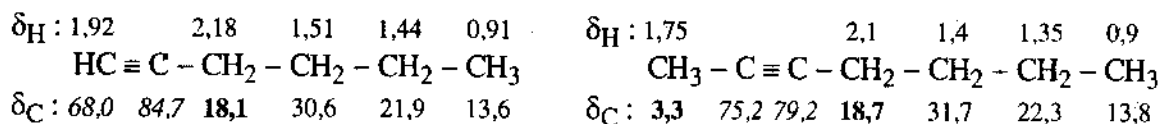
Các ankin đơn giản hấp thụ ở vùng tử ngoại xa. Khi trong phân tử có các liên kết ba liên hợp với nhau hoặc với các liên kết đôi thì cực đại hấp thụ chuyển về vùng tử ngoại gần.

Các ankin không đối xứng có vân hấp thụ yếu ở vùng $2100 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết $C \equiv C$. Các ankin mà liên kết ba ở đầu mạch rất dễ nhận ra nhờ vân hấp thụ trung bình ở khoảng 3300 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết $H-C_{sp}$ (cao hơn hẳn so với của liên kết $H-C_{sp^2}$ và $H-C_{sp^3}$) xem thí dụ ở hình III.17 (chương III, mục §2.VIII).

Độ chuyển dịch hoá học của proton dính trực tiếp với C_{sp} lớn hơn so với proton dính với C_{sp^3} nhưng nhỏ hơn nhiều so với proton dính với C_{sp^2} trong khi đó δ của proton ở vị trí β thì lại tương tự :

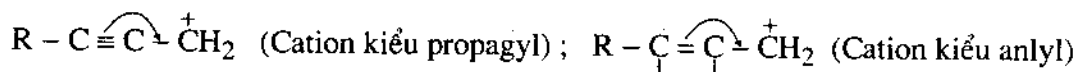


Độ chuyển dịch hoá học của ^{13}C mang liên kết ba và của cacbon dính trực tiếp với nó đều nhỏ hơn một cách bất thường so với ở anken và ankan tương ứng, mặc dù về độ âm điện thì $C_{sp} < C_{sp^2} < C_{sp^3}$.



Nguyên nhân làm cho các hạt nhân C và H ở gần liên kết ba cộng hưởng ở trường mạnh hơn (δ nhỏ hơn) so với ở anken và ankan là do chúng nằm vào *vùng chắn* gây ra bởi dòng điện vòng của các electron π phân bố hình trụ ở liên kết ba, trong khi đó các hạt nhân C và H ở liên kết đôi và đơn lại nằm ở *vùng phản chắn* (xem hình III.29).

Sự phân mảnh ưu tiên trên phổ khối lượng của ankin là tạo ra ion *kiểu propagyl*, vì nó bền tương đương ion *kiểu anlyl* :



III. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

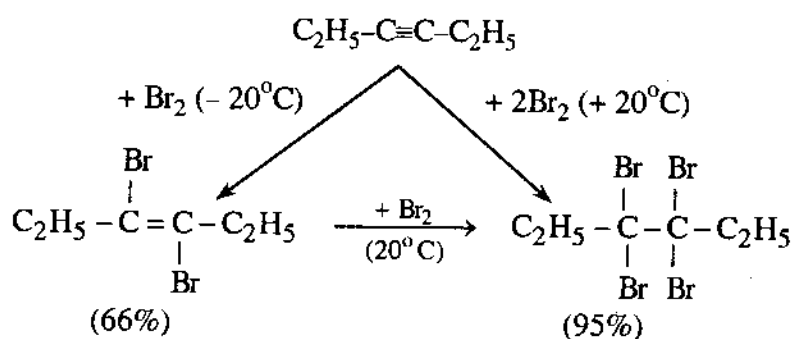
Cấu trúc electron của liên kết ba $C \equiv C$ và liên kết đôi $C = C$ có nhiều điểm tương đồng, vì thế tính chất hoá học của ankin cũng có nhiều điểm giống với anken, chẳng hạn ankin cũng có những phản ứng cộng giống như anken. Ngoài ra ankin còn có những phản ứng riêng biệt liên quan đến liên kết $\equiv C-H$.

1. Phản ứng cộng electrophin

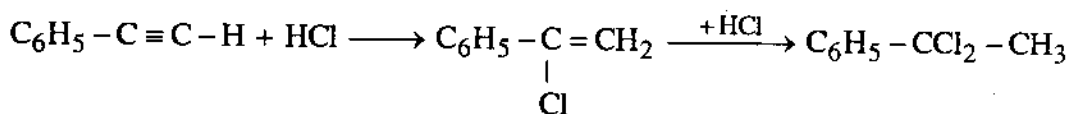
Giống như với anken, phản ứng cộng electrophin là một loại phản ứng điển hình và quan trọng nhất đối với ankin.

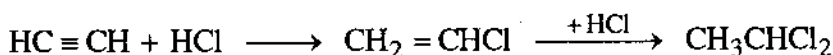
a) Cộng halogen và hidro halogenua

Cộng halogen và hidro halogenua vào liên kết $C \equiv C$ có thể thực hiện được từng bậc, thí dụ :

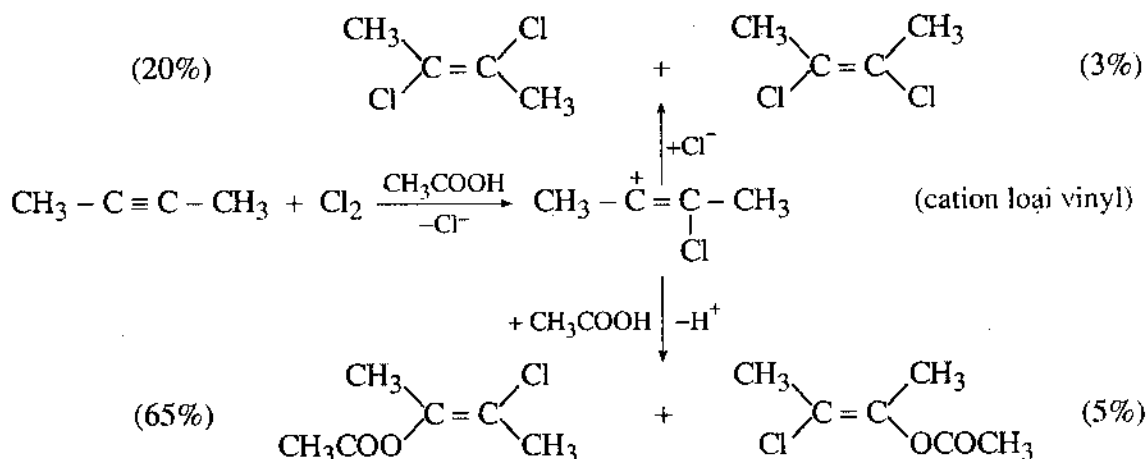


Hướng cộng vào liên kết $C \equiv C$ cũng tuân theo quy tắc Maccopnhicop, mà thực chất là ưu tiên theo hướng tạo ra cacbocation bền hơn :

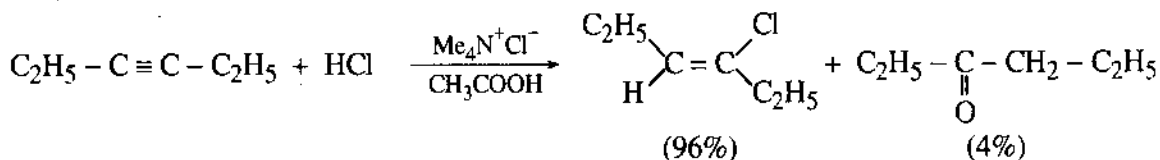




Sự tạo thành sản phẩm cộng với cả dung môi càng chứng tỏ phản ứng xảy ra qua giai đoạn tạo cacbocation.

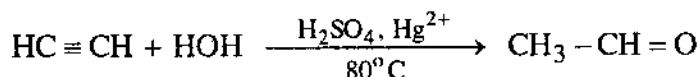


Khi cộng HCl, nước có mặt trong hỗn hợp phản ứng cũng cộng vào liên kết ba tạo ra xeton. Để tránh tạo ra xeton và để cho sản phẩm cộng *anti* chiếm ưu thế hoàn toàn, người ta thêm vào hỗn hợp phản ứng muối tetraankylamoni :

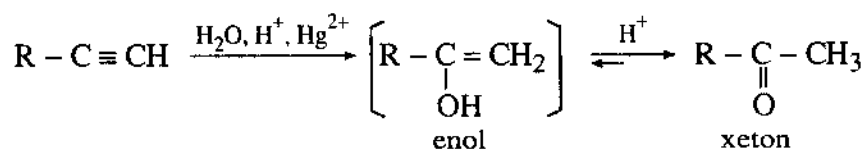


b) Cộng nước

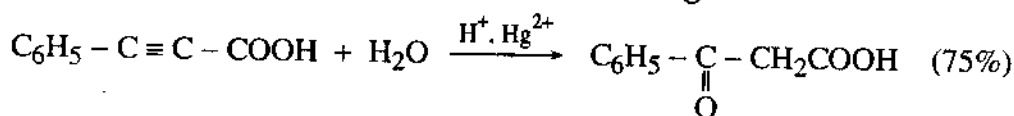
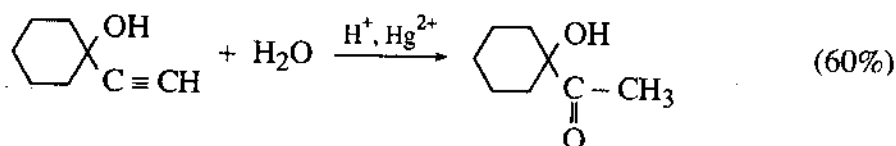
Phản ứng cộng nước vào ankin dưới tác dụng của xúc tác axit mạnh và ion Hg^{2+} tạo thành andehit hoặc xeton được M.G. Kucherop phát hiện và nghiên cứu từ 1881. Ông đã sử dụng để điều chế andehit axetic :



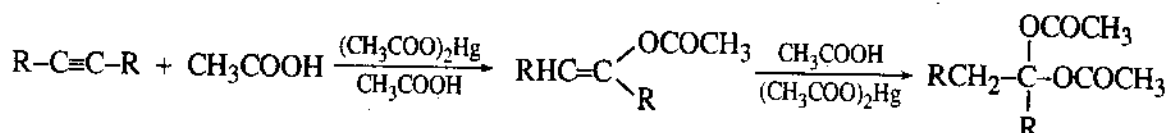
Phản ứng cộng H_2O vào ankin đầu tiên tạo ra enol (nhóm OH dính vào C anken). Enol không bền nên bị đồng phân hoá thành andehit hoặc xeton. Cả hai giai đoạn đều cần xúc tác axit :



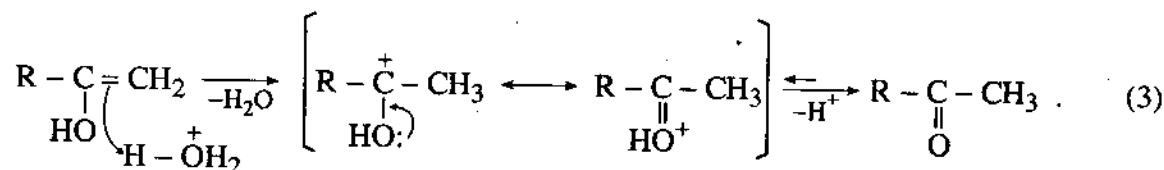
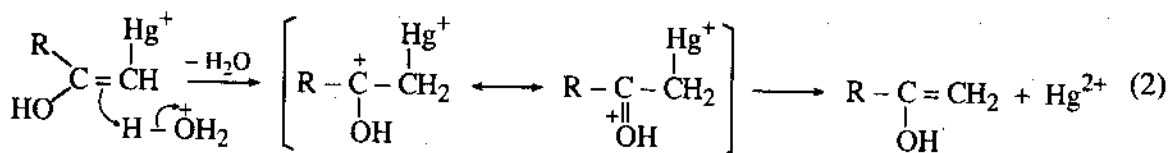
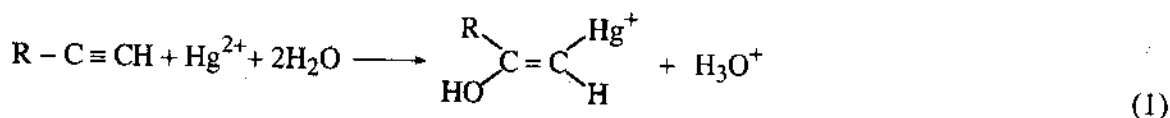
Giai đoạn cộng HOH tuân theo quy tắc Maccopnhicop, vì thế sản phẩm cộng nước vào ankin (trừ axetilen) là xeton, thí dụ :



Cơ chế phản ứng Kucherop đến nay vẫn còn nhiều điều chưa được sáng tỏ. Chẳng hạn phản ứng đòi hỏi vừa xúc tác axit mạnh lại vừa có mặt Hg^{2+} . Ngoài Hg^{2+} người ta còn thấy Au (III), Cu (I), Ru (III) cũng có tác dụng xúc tác. Ion Hg^{2+} còn xúc tác cho phản ứng cộng axit axetic vào ankin cũng theo quy tắc Maccopnhicop :



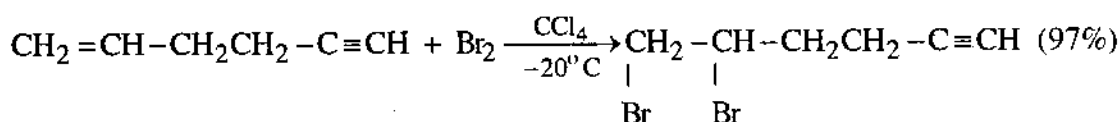
Ở mục §1.III.1c chúng ta đã thấy rằng Hg^{2+} cộng vào liên kết $\text{C}=\text{C}$ tạo điều kiện cho H_2O tấn công tiếp theo tạo ra hợp chất hidroxi cơ thủy ngân. Có thể cho rằng ở phản ứng Kucherop, giai đoạn đầu (1) xảy ra giống như phản ứng hidroxi thủy ngân hoá anken. Nhưng ion sinh ra ($\text{R}-\text{Hg}^+$) không bền, nên Hg^{2+} bị H^+ đẩy ra (phản ứng (2)) vì vậy cần phải dùng axit mạnh :



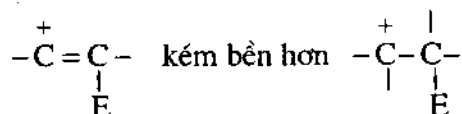
Khả năng phản ứng tương đối của ankin và anken trong phản ứng cộng A_E được thấy rõ qua tỉ số hằng số tốc độ phản ứng của chúng :

Phản ứng :	Brom hoá		Clo hoá		Hidrat hoá
$\frac{\text{Anken}}{\text{Ankin}}$	$\frac{\text{CH}_2=\text{CH}_2}{\text{CH}\equiv\text{CH}}$	$\frac{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}}$	$\frac{\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5}{\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}_2\text{H}_5}$	$\frac{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}}$	$\frac{\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}}$ $\frac{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}}$
$\frac{k_{(\text{anken})}}{k_{(\text{ankin})}}$	1,1.10 ⁴	2,6.10 ³	1.10 ⁵	7,2.10 ²	3,6 0,7

Như vậy tốc độ cộng brom, clo vào anken lớn hơn rất nhiều so với vào ankin, còn tốc độ cộng HOH (và có lẽ cả HX) thì hơn kém nhau không nhiều. Thực tế là có thể cộng brom một cách lựa chọn vào liên kết đôi khi có cả liên kết ba :



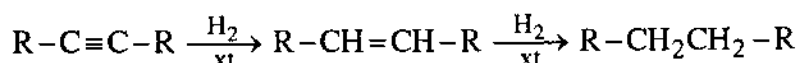
Sở dĩ tốc độ cộng electrophin vào ankin nhỏ hơn vào anken, thứ nhất là do HOMO của ankin nằm thấp hơn HOMO của anken tức là cách càng xa LUMO của tác nhân electrophin E⁺ (hình V.5) ; Thứ hai vì *cation vinyl* trung gian sinh ra khi E⁺ cộng vào nhóm C≡C kém bền hơn so với *cation ankyl* sinh ra khi cộng E⁺ vào liên kết C=C :



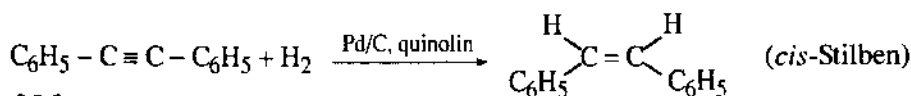
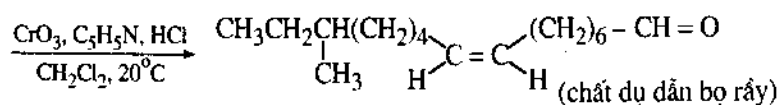
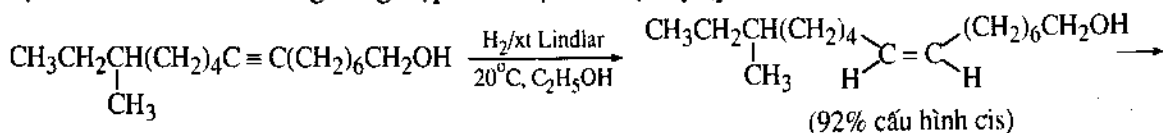
2. Phản ứng hidro hoá

a) Hidro hoá xúc tác

Khi có xúc tác kim loại như Ni, Pt, Pd, ankin cộng với hidro đầu tiên tạo ra anken, nhưng anken lại phản ứng ngay với hidro tạo thành ankan :

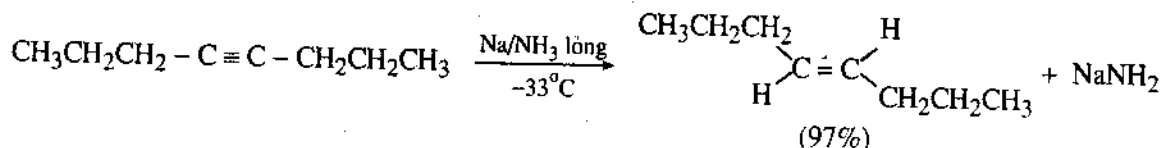


Muốn phản ứng dừng lại ở giai đoạn tạo ra anken, thì cần làm giảm hoạt tính của xúc tác, làm yếu xúc tác bằng những tác nhân thích hợp. Chẳng hạn Pd/CaCO₃ phản hoạt hoá bằng (CH₃COO)₂Pb (xúc tác Lindlar), hoặc Pd/C tẩm quinolin hay piridin đều xúc tác cho phản ứng chỉ đến giai đoạn tạo ra **anken cấu hình cis**. Thí dụ điển hình là việc tạo ra cấu hình *cis* trong tổng hợp chất dụ dẫn bộ rầy (pheromon), hoặc *cis*-stilben :

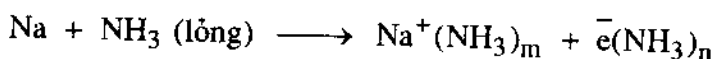


b) Khử bằng Na/NH₃ lỏng

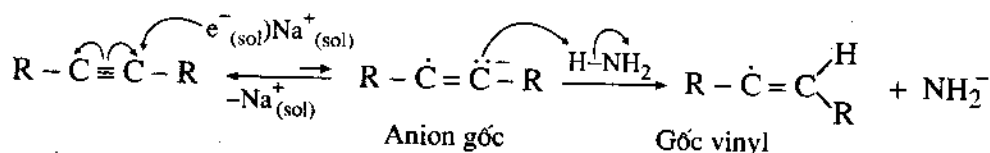
Để có anken cấu hình *trans* người ta khử ankin bằng Na trong amoniac lỏng, thí dụ :



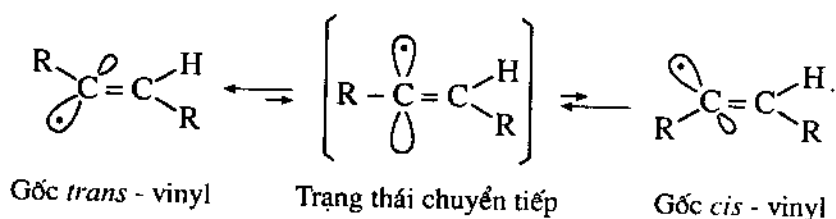
Tính đặc thù lập thể của phản ứng khử ankin bằng Na/NH₃ lỏng được giải thích bởi cơ chế phản ứng. Natri cũng như các kim loại kiềm khác khi hoà tan vào amoniac lỏng tạo ra dung dịch màu xanh thẫm là do tạo thành electron solvat hoá $\bar{e}(\text{NH}_3)_n$ (viết gọn là $e^-_{(\text{sol})}$).



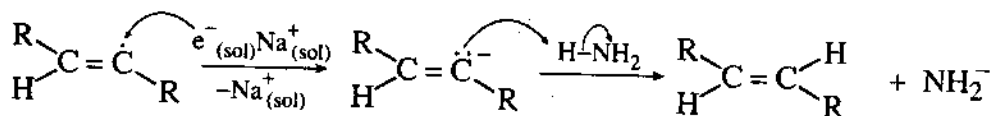
Electron solvat hoá (có bản chất như gốc tự do) cộng vào liên kết ba biến ankin thành *anion gốc* (vừa mang điện tích âm vừa mang electron độc thân). Anion gốc này “ngắt lấy” một proton từ NH₃ để tạo ra *gốc vinyl* bền hơn :



Dạng *cis* và dạng *trans* của gốc vinyl có thể chuyển đổi cho nhau qua trạng thái chuyển tiếp mà ở đó nguyên tử cacbon mang electron độc thân ở trạng thái lai hoá sp. Cũng giống như anken, gốc ở dạng *trans* bền hơn (mục §1.1.2) :



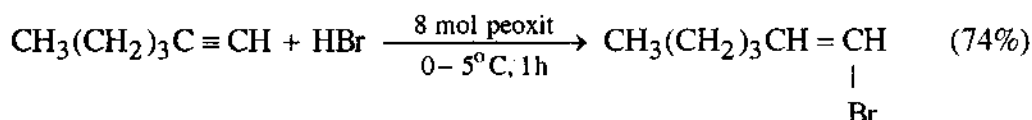
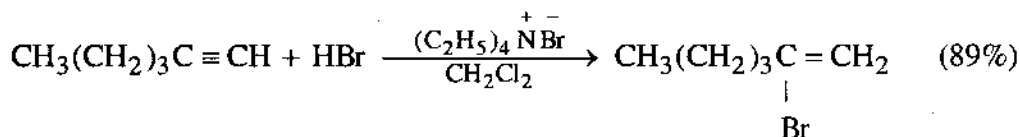
Gốc *trans*-vinyl nhận 1 electron từ electron solvat hoá (để ghép đôi electron) trở thành *anion trans-vinyl*. Tiếp theo anion vinyl ngắt lấy 1 proton từ amoniac và tạo thành *trans*-anken :



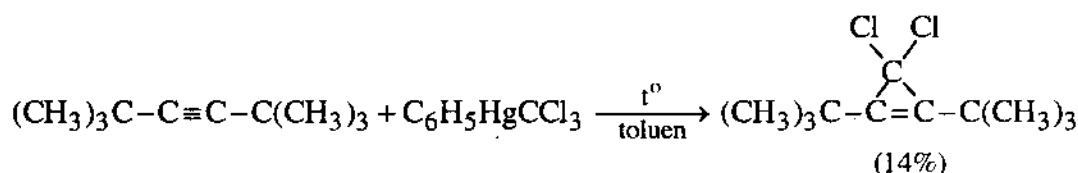
3. Một số phản ứng cộng khác

a) Cộng gốc

Khi có mặt peoxit hoặc chiếu sáng, HBr cộng vào ankin trái quy tắc Maccopnhicop. Hãy so sánh phản ứng cộng electrophin và phản ứng cộng gốc sau :

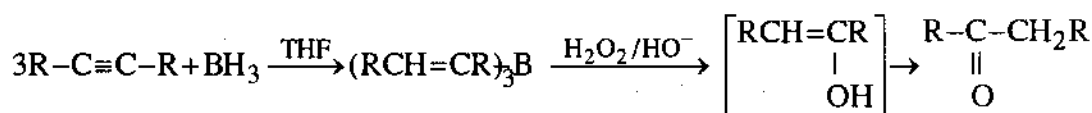


Điclocacben cộng vào liên kết ba giữa mạch tạo ra vòng xiclopropen. Hiệu suất rất thấp có lẽ là do sức căng lớn của vòng làm cho nó kém bền :

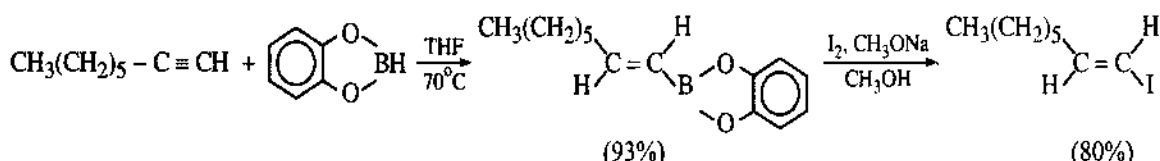
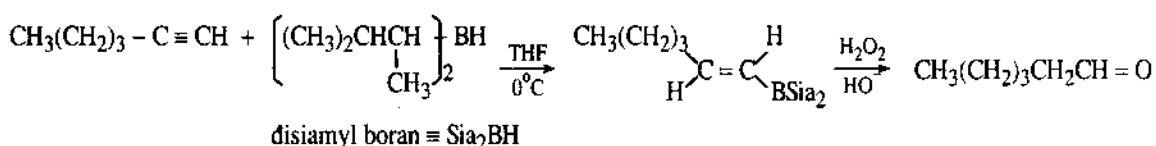


b) Cộng bohidrua

Hiđrobo hoá ankin xảy ra tương tự như hiđrobo hoá anken. Điểm khác biệt là sau khi chế hoá với $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^-$ thì không thu được enol mà thu được xeton :

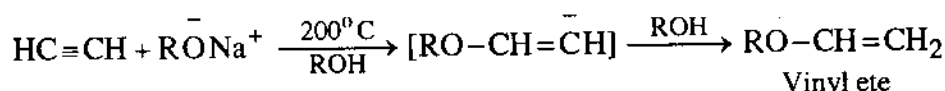


Ankin đầu mạch phản ứng với BH_3 tạo ra hỗn hợp các sản phẩm polime hoá, vì vậy người ta thay BH_3 bằng các dẫn xuất với các gốc hidrocacbon kích thước lớn để phản ứng dừng lại ở giai đoạn tạo thành vinyl boran. Từ vinyl boran người ta chuyển hoá thành andehit, *trans*-vinyl halogenua, anken,... Thí dụ :

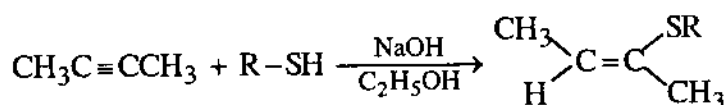


c) Cộng nucleophin

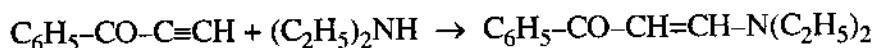
Do nguyên tử cacbon mang nối ba ở trạng thái lai hoá sp có độ âm điện lớn hơn C_{sp^2} vì vậy khác với anken, ở ankin có phản ứng cộng theo kiểu *cộng nucleophin* (A_N), khi đó tác nhân Nucleophil tấn công ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng. Thí dụ phản ứng của axetilen với ancolat kim loại kiềm ở nhiệt độ cao tạo ra *vinyl ete*.



Tương tự, ion thiolat cộng vào ankin tạo thành vinyl thioete :



Phản ứng cộng amin vào ankin hoạt hoá (nhờ nhóm hút electron) cũng thuộc loại cộng nucleophin, thí dụ :



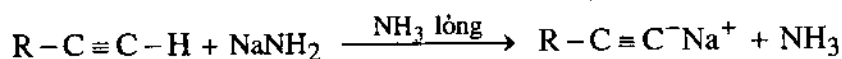
4. Phản ứng thế nguyên tử hiđro ankin

a) Tính axit của ankin đầu mạch (ank-1-in)

Axit hữu cơ được phân thành ba nhóm chính : *Axit oxi* (H liên kết với O) ; *Axit nitơ* (H liên kết với N) và *Axit cacbon* (H liên kết với C). Bằng thực nghiệm người ta xác định được lực axit của chúng :

Axit :	$RCOO-H$	$RO-H$	$HO-H$	H_2N-H	$RC \equiv CH$	$RCH=CH_2$	$R-H$
pK_a :	4 - 5	16 - 18	16	35	~ 25	~ 42	≥ 55

Theo độ âm điện thì axit oxi mạnh hơn axit nitơ và yếu nhất là axit cacbon. Số liệu trên cho thấy lực axit của ankin đầu mạch lớn nhiều so với anken, ankan và lớn hơn cả axit nitơ như NH_3 . Thật vậy, ankin đầu mạch có thể “đẩy” NH_3 khỏi natri amidua (natri amit) tạo thành *anion ankina*, còn anken, ankan thì không :

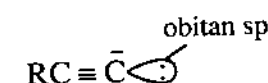


Ta hãy giải thích tính axit của ankin đầu mạch. Ta biết rằng obitan s có kích thước nhỏ hơn obitan p (gần hạt nhân hơn) nên bị hạt nhân hút mạnh hơn. Hàm lượng obitan s

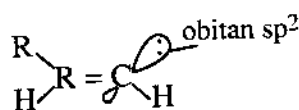
ở obitan lai hoá sp lớn hơn ở sp^2 và sp^3 làm cho bán kính cộng hoá trị $r(C_{sp}) < r(C_{sp^2}) < r(C_{sp^3})$ và làm cho độ âm điện của C_{sp} là lớn hơn cả :

Nguyên tử :	C_{sp^3}	C_{sp^2}	C_{sp}
Hàm lượng obitan s :	25%	33%	50%
Bán kính cộng hoá trị :	77 pm	67 pm	60 pm
Độ âm điện :	C_{sp^3}	$< C_{sp^2}$	$< C_{sp}$

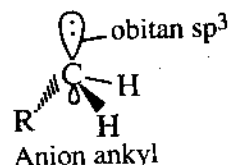
Chính độ âm điện lớn hơn của C_{sp} đã làm giảm ái lực với proton của nó so với C_{sp^2} và C_{sp^3} nhờ làm ổn định cặp electron chưa chia ở anion *ankinua* hơn so với anion *vinyl* và anion *ankyl*.



Anion ankinua



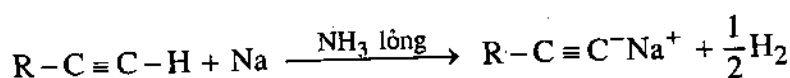
Anion vinyl



Anion ankyl

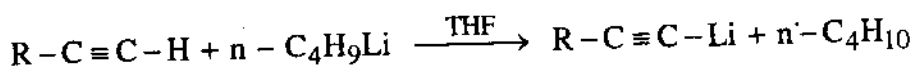
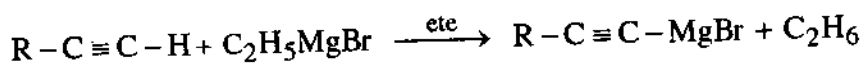
b) Phản ứng thế nguyên tử hiđro ankin

Nguyên tử H đính với C_{sp} (gọi là hiđro ankin) linh động hơn, “axit hơn” so với H_{anken} và H_{ankan} . Nó có thể bị thế bởi kim loại kiềm :



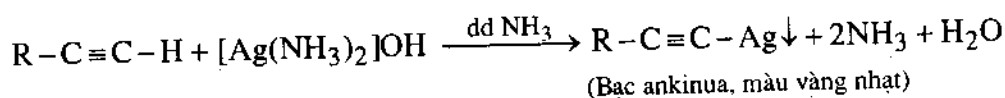
Natri ankinua thí dụ natri axetilenua, $HC \equiv C^-Na^+$, là hợp chất ion thực sự, nó chứa anion axetilenua và cation natri.

Lực axit của ankin đầu mạch lớn hơn anken và ankan nên ankin đẩy được anken và ankan khỏi các hợp chất cơ kim của chúng. Thí dụ :



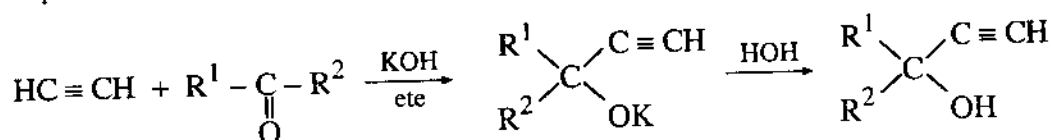
Ankin là axit yếu hơn nước, nên các ankinua kim loại kiềm và kiềm thổ bị thủy phân hoàn toàn trong nước. Các ankinua kim loại nặng không tan trong nước thì không

bị thủy phân bởi nước là do liên kết cacbon – kim loại chuyển tiếp không phải là liên kết ion mà là liên kết cộng hoá trị bền vững. Các ankina kim loại chuyển tiếp dễ dàng hình thành khi cho 1-ankin tác dụng với phức kim loại trong dung dịch amoniac. Thí dụ :

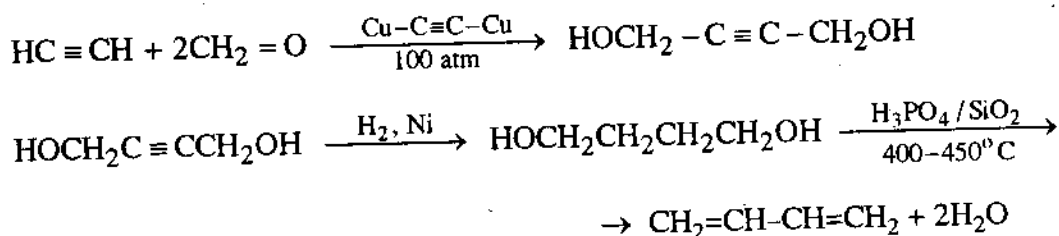


Phản ứng này được dùng để nhận biết ankina đầu mạch (ank-1-in).

Về hình thức có thể xem phản ứng của axetilen với andehit hoặc xeton như là sự thế H ở C_{sp} :



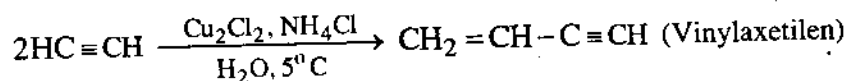
Phản ứng được phát hiện đầu tiên bởi E.Favorski vào năm 1890. Đến năm 1925 V.Reppe đã cải tiến làm cơ sở cho một phương pháp công nghiệp điều chế butadien thời bấy giờ như sau :



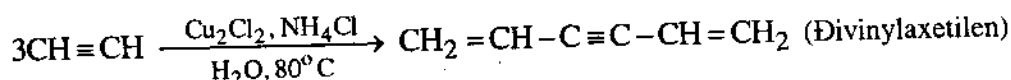
5. Phản ứng oligome hoá

Ankin không dễ dàng trùng hợp thành polime như anken. Khi có mặt xúc tác thích hợp chúng bị *oligome hoá* thành các đime, trime, tetrame...

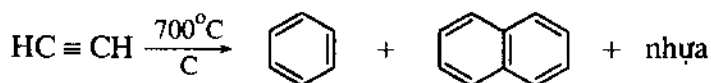
Trước đây, trong công nghiệp người ta đime hoá axetilen để có vinylaxetilen dùng sản xuất butadien và cloropren (xem mục §3.V.1) :



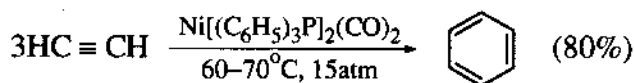
Ở nhiệt độ cao hơn có thể thu được trime :



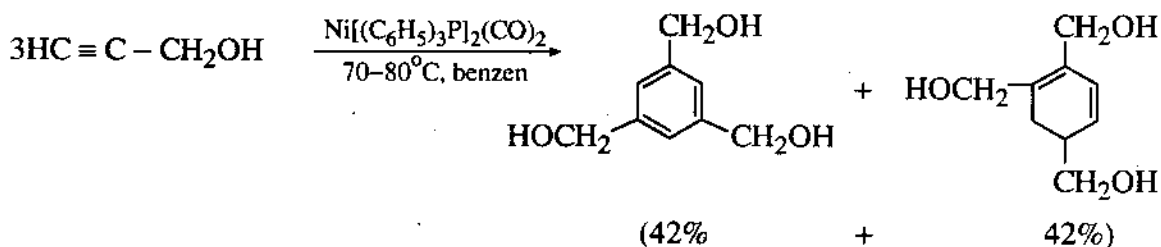
Xiclooligome hoá ankin thành hợp chất thơm là quá trình thuận lợi về mặt năng lượng (toả nhiệt, vì từ hợp chất kém bền tạo thành hợp chất bền hơn), tuy nhiên khi không có xúc tác thích hợp thì phản ứng chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao với hiệu suất rất thấp. Thí dụ :



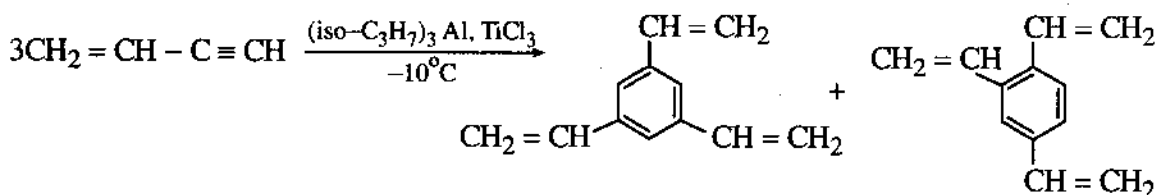
Phức chất cơ kim của kim loại chuyển tiếp là những xúc tác rất hữu hiệu. Chúng làm cho phản ứng xiclooligome hoá ankin xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn nhiều, với độ chọn lọc và hiệu suất cao một cách ngạc nhiên. Vì thế mà xiclooligome hoá ankin trở thành một phương pháp thuận tiện điều chế benzen với các nhánh phức tạp. Xúc tác thích hợp cho phản ứng xiclotrime hoá ankin là phức cơ kim của một số kim loại ở trạng thái hoá trị thấp, như $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2(\text{CO})_2$; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, ở đây C_5H_5^- là anion xiclopentadienyl. Thí dụ, năm 1948 V.Reppe đã thực hiện phản ứng tạo ra benzen như sau :



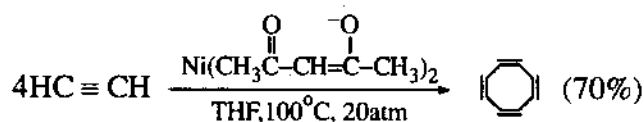
Các đồng đẳng của axetilen và cả dẫn xuất của chúng cũng bị xiclotrime hoá :



Xúc tác Ziegler-Natta cũng có tác dụng xiclotrime hoá ankin :



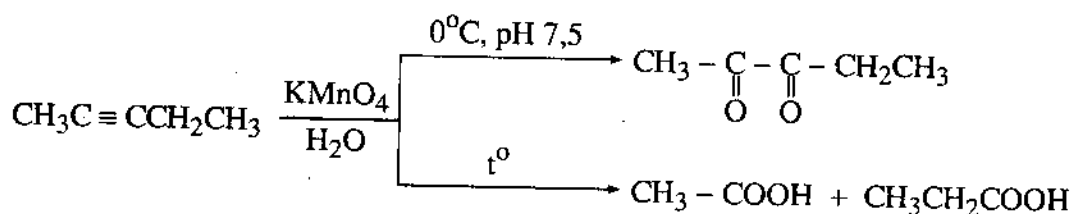
Xúc tác thích hợp cho phản ứng xiclotetrame hoá axetilen là phức của Ni (II). Thí dụ :



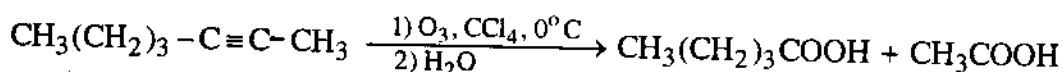
6. Phản ứng oxi hoá

a) Oxi hoá giữ mạch và cắt mạch cacbon

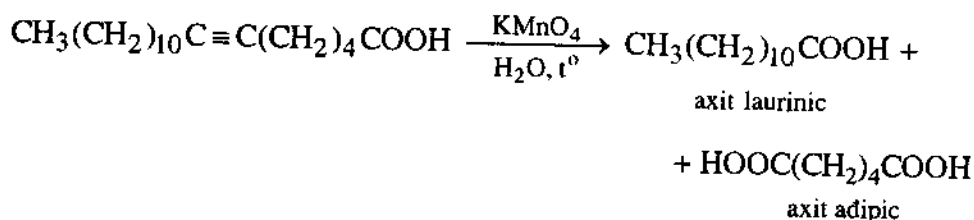
Ankin làm mất màu tím của dung dịch KMnO_4 giống như anken. Đầu tiên có lẽ tạo ra *vixinal diénol*. Nhưng phải ở nhiệt độ thấp và môi trường trung tính phản ứng mới dừng lại ở giai đoạn tạo thành α -dixeton (giữ nguyên mạch cacbon). Còn nếu không khống chế pH của môi trường và không làm lạnh thì mạch cacbon bị cắt tại chỗ có liên kết ba, tạo ra axit cacboxylic, thí dụ :



Phản ứng ozon phân ankin luôn dẫn tới sản phẩm là axit cacboxylic :

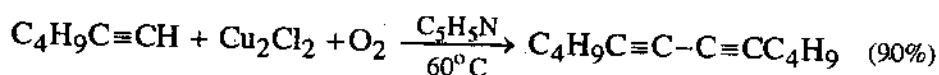
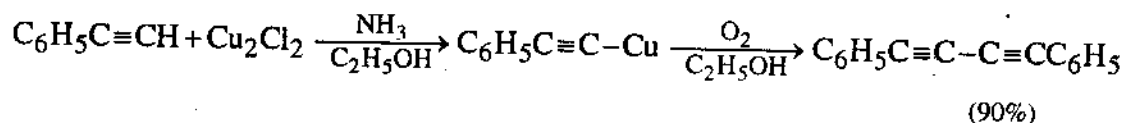


Phản ứng oxi hoá cắt mạch bằng KMnO_4 cũng như phản ứng ozon phân được dùng để xác định vị trí của liên kết ba trong mạch cacbon. Thí dụ khi oxi hoá một hợp chất thiên nhiên có công thức phân tử $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ người ta thu được axit laurinic và axit adipic. Suy ra hợp chất đó là axit octadeca-6-inoic :



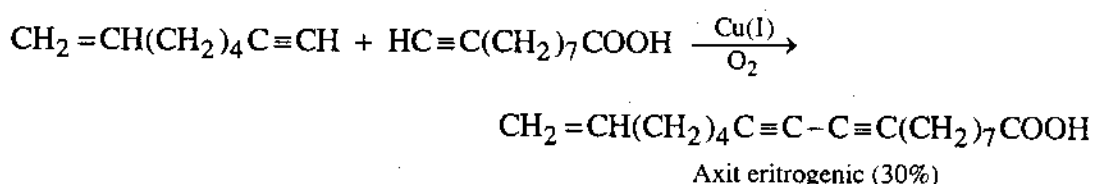
b) Oxi hoá tăng mạch

Năm 1870, Glazer phát hiện thấy rằng huyền phù của ankinua Cu(I) trong rượu bị oxi hoá bởi oxi không khí tạo thành *diin* liên hợp :



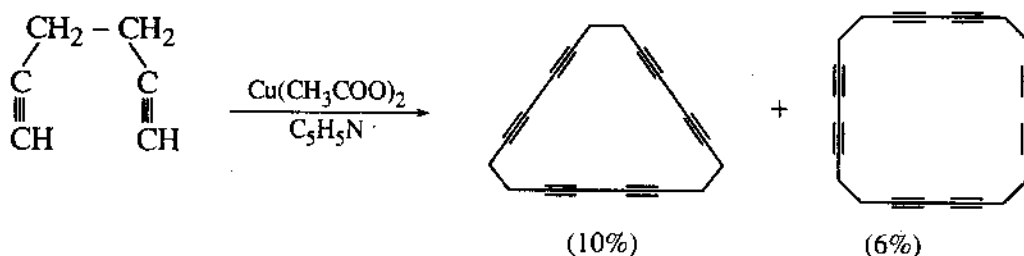
Oxi hoá tăng mạnh ankin là một phương pháp rất có giá trị trong tổng hợp các hợp chất thiên nhiên loại *diin* và *dien liên hợp*.

Thí dụ :



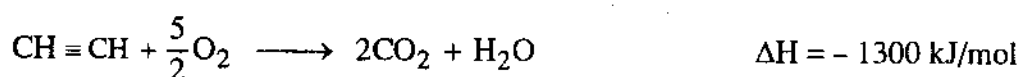
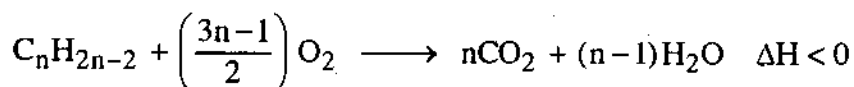
Năm 1959, Eglinton cải tiến bằng cách dùng xúc tác là đồng (II) axetat trong piridin ở 60 – 70°C.

Nhờ có xúc tác loại này mà vào những năm sau đó người ta đã tổng hợp được các xiclopoliin vòng lớn, thí dụ :



c) *Phản ứng cháy*

Ankin cháy hoàn toàn tạo thành CO_2 , H_2O và toả nhiệt mạnh :



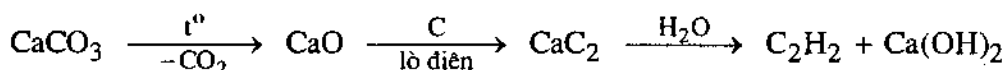
Thiêu nhiệt của axetilen nhỏ hơn của etilen và etan (xem chương IV mục §1.III.5) nhưng nhiệt độ ngọn lửa đạt được cao hơn, vì thế người ta dùng nó trong đèn xì axetilen-oxi để hàn và cắt kim loại.

IV - ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

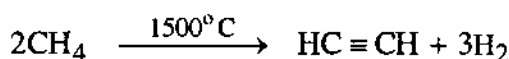
a) *Trong công nghiệp*

Trước những năm năm mươi của thế kỉ XX, axetilen được sản xuất từ đá vôi và than đá theo sơ đồ sau :

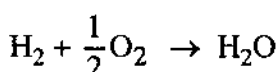
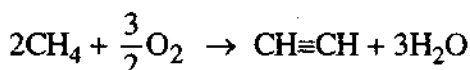
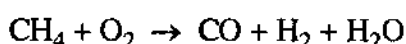


Phương pháp này rất tốn điện năng đồng thời phát thải nhiều chất độc hại cho môi trường (tù tập chất trong đá vôi và than đá).

Ngày nay, người ta sản xuất axetilen từ nguyên liệu rẻ tiền là metan và bằng công nghệ có lợi hơn đối với môi trường :



Phản ứng này thu nhiệt mạnh ($\Delta H = 380 \text{ kJ/mol}$). Để cung nhiệt cho nó, người ta có thể thực hiện phản ứng trong lò hồ quang điện hoặc thêm một lượng oxi vào hỗn hợp phản ứng để thực hiện các phản ứng toả nhiệt, thí dụ :



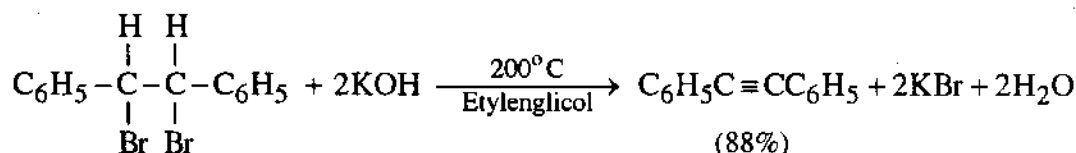
Để tránh sự phân huỷ axetilen thành cacbon và hidro, người ta thực hiện phản ứng chỉ trong khoảng 0,1 s.

b) Trong phòng thí nghiệm

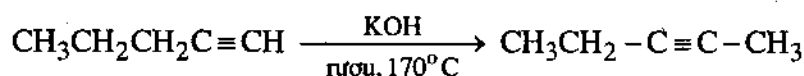
Để điều chế một lượng nhỏ axetilen, người ta thường dùng phản ứng thủy phân canxi cacbua (CaC_2). Để điều chế các đồng đẳng của axetilen, có rất nhiều phương pháp. Chúng dựa trên hai phản ứng chính là :

+ Tách loại bốn nguyên tử dính với 2 nguyên tử cacbon cạnh nhau ; và *ankyl* hoá *ankinua* kim loại.

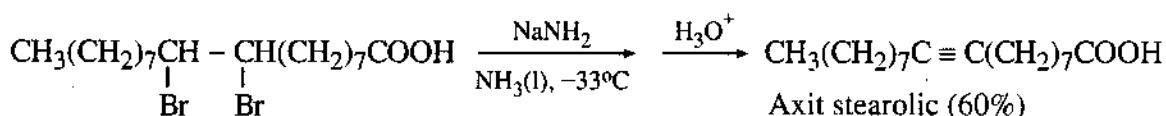
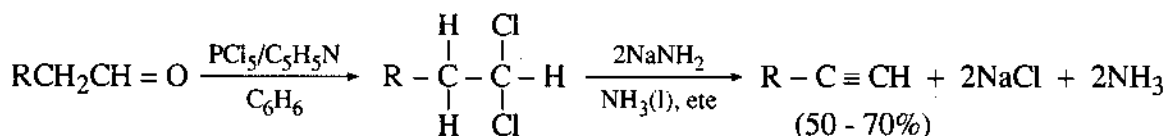
+ Tách *hidrohalogenua* từ dẫn xuất *dihalogen*



Ở nhiệt độ cao, môi trường kiềm mạnh “ankin đầu mạch” bị đồng phân hoá thành “ankin giữa mạch” :

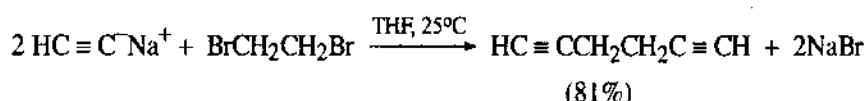
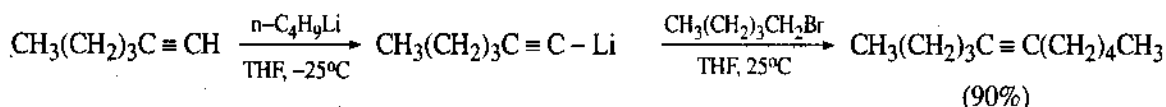
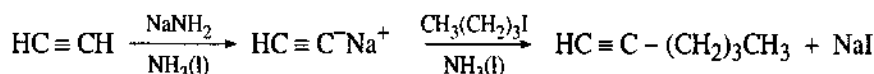


Vì thế để điều chế ankin, phương pháp thuận lợi hơn cả là dùng natri amide (natri amit) trong amoniac lỏng. Thí dụ :



+ Ankin hoá ankinua

Natri axetilenua, ankinua (xem mục III.4) có chứa nguyên tử cacbon mang điện tích âm nên rất dễ dàng tương tác với nguyên tử cacbon mang điện tích dương ở dẫn xuất halogen. Khi đó, ta đã “nối” được nhóm ankyl vào liên kết ba vì thế gọi là ankyl hoá. Đây là một phương pháp rất thuận lợi để tăng mạch cacbon điều chế ra các ankin phức tạp đi từ axetilen. Thí dụ :



2. Ứng dụng

a) Làm nhiên liệu

Khi axetilen cháy trong oxi, nhiệt độ ngọn lửa có thể đạt tới 3000°C, vì thế đèn xì axetilen-oxi được dùng để hàn và cắt kim loại. Nguồn cấp axetilen cho đèn xì có thể là một thùng phản ứng đơn giản để thủy phân canxi cacbua kĩ thuật (gọi là đất đèn) hoặc có thể là các bình thép chứa chất xốp và axeton hoà tan axetilen ở áp suất 12 ÷ 15 atm (ở áp suất đó 1 thể tích axeton hoà tan được 300 thể tích axetilen).

Axetilen cháy trong không khí cho ngọn lửa sáng chói. Vì thế trước kia người ta dùng canxi cacbua kĩ thuật nạp vào bình thép có van cho nước nhỏ xuống từ từ rồi đốt

khí axetilen sinh ra để thắp sáng. Canxi cabua kĩ thuật chứa nhiều tạp chất, có màu đen, nên được gọi là đất đèn.

Khi đất đèn phản ứng với nước, ngoài C_2H_2 , còn tạo ra H_2S , PH_3 , NH_3 ... chúng tạo ra một mùi hôi gọi là mùi đất đèn.

b) Làm nguyên liệu cho công nghiệp tổng hợp hữu cơ

Trước những năm năm mươi của thế kỉ 20, công nghiệp tổng hợp hữu cơ dựa trên nguyên liệu chính là axetilen. Từ axetilen người ta điều chế được axetandehit (cộng nước), vinyl clorua (cộng HCl), vinyl axetilen (đime hoá) rồi butadien và cloropren, acrilonitril (cộng HCN), vinyl axetat (cộng CH_3COOH), ankyl vinyl ete (cộng ancol)... Các chất này dùng để sản xuất hoá chất hữu cơ cơ bản khác và quan trọng hơn là để tổng hợp các polime sản xuất ra các chất dẻo và cao su tổng hợp.

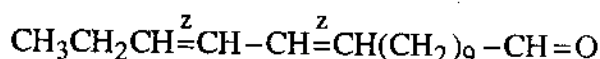
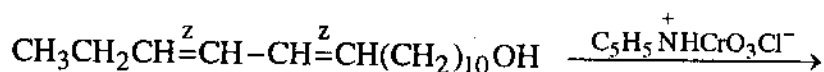
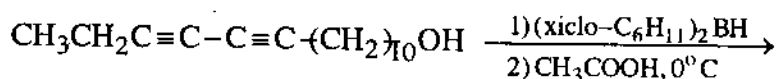
Ngày nay, nhờ sự phát triển vượt bậc của công nghệ hoá dầu, các hoá chất hữu cơ cơ bản trên đều được sản xuất từ etilen hoặc từ các hidrocacbon thu được khi cracking dầu mỏ bằng các phương pháp kinh tế hơn và ít ảnh hưởng đến môi trường hơn (xem mục §1 và §3).

c) Tổng hợp các hợp chất có hoạt tính sinh học

Nếu như ngành công nghiệp hoá học trên cơ sở axetilen ngày nay hầu như đã bị thay thế bởi công nghiệp hoá học trên cơ sở etilen thì việc tổng hợp các hợp chất có hoạt tính sinh học từ axetilen lại có những bước phát triển mạnh mẽ và thu được những thành tựu to lớn.

Dẫn chứng tiêu biểu là việc tổng hợp các *pheromon*. Đó là các hợp chất hoá học do sinh vật tiết ra để thông tin cho nhau. *Pheromon* có tính chất hấp dẫn, lôi cuốn đồng loại khác giới gọi là *pheromon* giới hay là chất dụ dẫn giới. Sử dụng chất dụ dẫn giới người ta có thể tập trung côn trùng (chẳng hạn bướm đục) đến địa điểm đặt thuốc để tiêu diệt chúng mà không cần phải phun thuốc tràn lan trên đồng ruộng.

Rất nhiều *pheromon* giới của côn trùng có chứa trong phân tử những liên kết đôi biệt lập hoặc liên hợp có cấu hình xác định (E hoặc Z). Phương pháp thuận lợi để tổng hợp ra chúng là điều chế ra các ankin tương ứng bằng phương pháp tăng mạch nhờ phản ứng ankyl hoá ankinua (mục §2.IV.1) rồi khử bằng các phương pháp khử lựa chọn lập thể (mục §2.III.2). Hãy xem một thí dụ về tổng hợp *pheromon* giới dụ dẫn bướm sâu hại cam quýt với 2 liên kết đôi cấu hình Z :



Ngoài việc sử dụng trong tổng hợp pheromon (xem thêm ở các mục §3.III.2), axetilen và các ankin khác còn được dùng trong tổng hợp một số hoạt chất tương tự hormon dùng trong y dược.

§3. POLIEN

Polien là những hidrocarbon mà phân tử có từ 2 liên kết đôi trở lên. Hidrocarbon mà phân tử chứa 2 liên kết đôi được gọi là *dien*, chứa 3 liên kết đôi gọi là *trien*...

Polien mà các liên kết đôi ở liền nhau được gọi chung là *anlen* (allen). Polien mà các liên kết đôi xen kẽ với các liên kết đơn (luân phiên với các liên kết đơn) được gọi là *polien liên hợp*. Polien mà các liên kết đôi ở cách xa nhau từ 2 liên kết đơn trở lên được gọi là *polien biệt lập* hoặc *polien thường*.

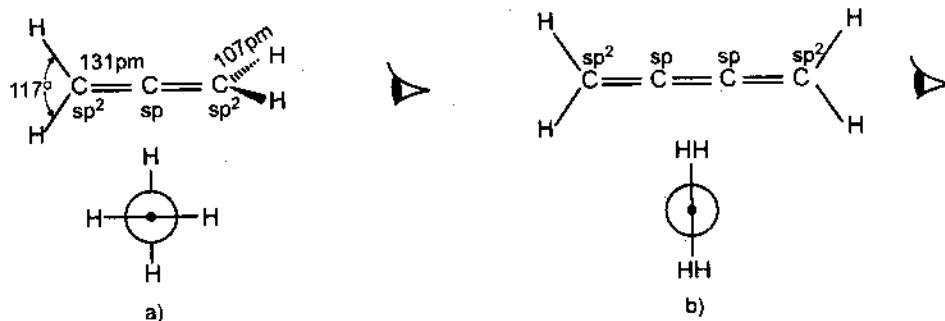
Quan trọng hơn cả là các polien liên hợp, đặc biệt là *dien liên hợp*, công thức phân tử là $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

I - CẤU TRÚC, ĐỒNG PHÂN VÀ DANH PHÁP

1. Cấu trúc

Cấu trúc của các anlen và polien liên hợp có những nét rất khác biệt so với anken và polien biệt lập.

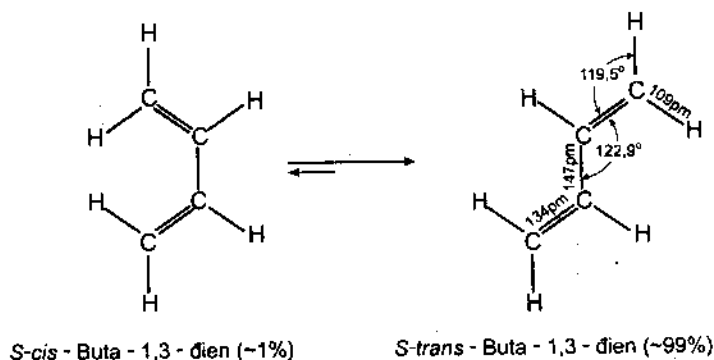
Ở các anlen, 2 nguyên tử C mang nối đôi đầu mạch ở trạng thái lai hoá sp^2 còn các nguyên tử C giữa mạch thì ở trạng thái lai hoá sp. Các nguyên tử C đó nằm trên một đường thẳng. Nguyên tử C này liên kết với nguyên tử C kia bởi 1 liên kết σ và một liên kết π . *Mặt phẳng π* ở liên kết đôi này vuông góc với mặt phẳng π ở liên kết đôi liền với nó. Giống như ở liên kết đôi của anken, các nhóm nguyên tử dính với nhau bởi các nối đôi liên không quay tự do được quanh trục chứa các liên kết đôi liền đó. Cấu trúc 2 thành viên đầu của dãy anlen được trình bày ở hình V.9.



Hình V.11. Công thức phối cảnh (trên) và công thức chiếu Niumen (dưới) của propadien (anlen) ; b) của butatrien

Ở polien liên hợp, tất cả các nguyên tử C mang nối đôi đều ở trạng thái lai hoá sp^2 . Những nguyên tử C_{sp^2} này và tất cả các nguyên tử liên kết trực tiếp với chúng nằm trên cùng 1 mặt phẳng gọi là mặt phẳng phân tử. Trục của các obitan p ở mỗi C_{sp^2} đều song song nhau. Các obitan p đó không chỉ xen phủ với nhau từng đôi một để tạo ra các liên kết π riêng rẽ, mà còn xen phủ liên tiếp với nhau tạo thành obitan π chung cho toàn hệ liên hợp. Sự tạo thành các obitan π và sự liên hợp ở buta-1,3-đien, tiêu biểu cho polien liên hợp, đã được trình bày ở mục §3.II.1, hình II.39.

Sự liên hợp làm cho hệ bền hơn, làm cho liên kết đơn C-C xen giữa 2 liên kết đôi ngắn hơn so với bình thường và làm cho liên kết đôi C=C dài hơn so với khi nó ở biệt lập. Số liệu đối với buta-1,3-đien được ghi ở hình V.10. Hai liên kết đôi liên hợp có thể ở cấu dạng *S-cis* (cùng phía so với liên kết đơn xen giữa) hoặc cấu dạng *S-trans* (khác phía so với liên kết đơn xen giữa). Ở hợp chất không vòng hai cấu dạng đó dễ dàng chuyển đổi lẫn nhau nhưng cấu dạng *S-trans* bền hơn cấu dạng *S-cis* khoảng 12 kJ/mol nên có xác suất tồn tại lớn hơn (hình V.12).



Hình V.12. Cấu trúc của buta-1,3-đien (1,3-butadien)

Ở mục §2.III.4, chúng ta đã thấy rằng dùng nhiệt hidro hoá có thể so sánh định lượng độ bền của các anken. Điểm quan trọng cần phải chú ý là sự so sánh chỉ hoàn toàn chính xác khi các anken bị hidro hoá đều tạo thành cùng một ankan. Vận dụng nguyên tắc đó cho các polien, ta có thể suy đoán rằng nhiệt hidro hoá một polien với n liên kết C=C sẽ lớn gấp n lần nhiệt hidro hoá anken tương ứng (với 1 liên kết C=C). Ta hãy so sánh các số liệu thực nghiệm và số liệu tính theo cách suy đoán đó như ở bảng V.4.

Bảng V.4. Entanpi hidro hoá một số anken và dien, kJ/mol

Số TT	Phản ứng	$\Delta H_{th.ngh}^0$	$\Delta H_{tính}^0$	$\Delta (\Delta H^0)$
1	$CH_2=CH-CH_2-CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$	-126,5	-	-
2	$CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$	-238,5	-253,0	14,5
3	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	-124,5	-	-
4	$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2 + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	-252,5	-249,0	-3,5
5	$CH_2=CH-\overset{ }{CH}=CH-CH_3 + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	-232,8	-249,0	16,2
6	$CH_2=C-CH-CH_2-CH_3 + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	-293,0	-249,0	-44,0
7	$CH_3-CH=C-CH-CH_3 + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	-280,0	-249,0	-31,0
8	$CH_2=CH-CH_2CH_2CH_2CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	-125,5	-	-
9	$CH_2=CH-CH_2-\overset{ }{CH}=CH-CH_3 + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	-248,5	-251,0	2,5
10	$CH_2=CH-\overset{ }{CH}=\overset{ }{CH}-CH_2-CH_3 + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	-229,0	-251,0	22,0

Các số liệu ở bảng V.4 cho thấy :

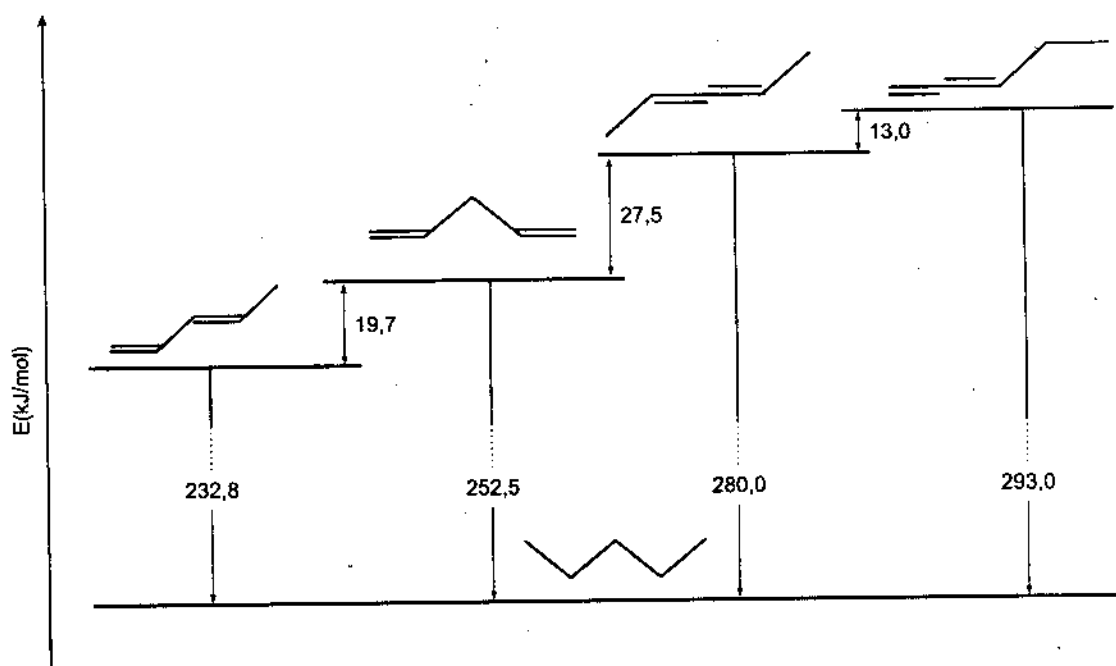
- Nhiệt hidro hoá 1 liên kết đôi C=C biệt lập, đầu mạch biến đổi trong khoảng -124,5 ÷ -126,5 kJ/mol nghĩa là thay đổi rất ít từ hợp chất này qua hợp chất khác (phản ứng 1, 3, 8).

- Sự chênh lệch giữa giá trị thực nghiệm và giá trị tính đối với nhiệt hidro hoá 2 liên kết C=C biệt lập là không đáng kể (-3,5 kJ/mol ở phản ứng 4 ; 2,5 kJ/mol ở phản ứng 9).

- Nhiệt hidro hoá 2 liên kết C=C liên hợp (phản ứng 2, 5, 10) nhỏ hơn so với tính cho 2 liên kết C=C biệt lập là 14,5 ; 16,2 và 22,0 kJ/mol. Tức là 2 liên kết đôi liên hợp bền hơn 2 liên kết đôi biệt lập khoảng 17,5 kJ/mol (tính bình quân). Giá trị chênh lệch đó được gọi là *năng lượng liên hợp* (hoặc *năng lượng cộng hưởng*).

– Nhiệt hidro hoá 2 liên kết đôi liên (anken) (phản ứng 6, 7), ngược lại, lớn hơn so với tính cho 2 liên kết đôi biệt lập là $-44,0$ và $-31,0$ kJ/mol. Tức là hai liên kết đôi liên kém bền hơn 2 liên kết đôi biệt lập khoảng 37 kJ/mol (bình quân).

Độ bền tương đối của 2 liên kết đôi biệt lập, liên hợp và liên có thể thấy rõ ở các pentadien trên hình V.13.

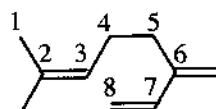
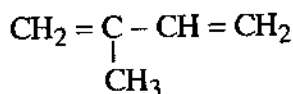


Hình V.13. Nhiệt hidro hoá và độ bền tương đối của penta-1,3-dien, penta-1,4-dien, penta-2,3-dien và penta-1,2-dien.

Sở dĩ dien liên hợp bền hơn dien không liên hợp là do mật độ electron π không khu trú ở 2 liên kết đôi riêng rẽ, mà giải toả ra cả 3 liên kết. Ngược lại, ở dien với 2 liên kết đôi liên nhau, mật độ electron π tập trung vào 2 liên kết cạnh nhau, do đó kém bền hơn trường hợp 2 liên kết đôi biệt lập.

2. Đồng phân và danh pháp

Cách chọn mạch chính đối với polien cũng tuân theo những nguyên tắc giống như đối với anken. *Phần nền* chỉ tên mạch chính của polien phải thêm chữ a, thí dụ : prop+a = propa ; but+a = buta ; pent+a = penta... Vì thế dien được gọi là *ankadien*, trien được gọi là *ankatrien*. Số chỉ vị trí nối đôi đặt sau *phần nền*. Ngoài ra một số tên thông thường cũng vẫn được lưu dùng. Thí dụ :

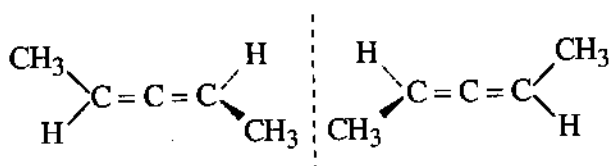


Isopren
2-Metylbuta-1,3-dien

Xiclopentadien
Xiclopenta-1,3-dien

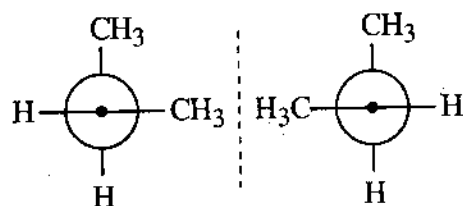
Mirxen
6-Metylen-2-metylocta-2,7-dien

Đối với các anlen chứa số chẵn liên kết đôi, nếu ở mỗi nguyên tử cacbon đầu mạch có 2 nhóm thế khác nhau thì phân tử trở thành bất đối (không có mặt phẳng và tâm đối xứng) tức là có tính không trùng vật - ảnh. Khi đó sẽ xuất hiện đồng phân quang học, thí dụ :



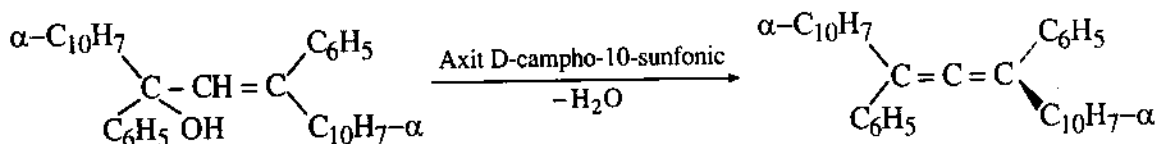
(S)-1,3-Đimetylanlen (R)-1,3-Đimetylanlen

[(S)-1,3-đimetylpropadien] [(R)-1,3-đimetylpropadien]

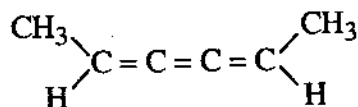


(Công thức chiếu Niumen)

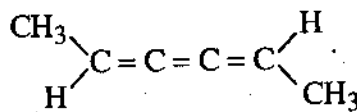
Khả năng tồn tại đồng phân quang học kiểu anlen như trên đã được Van Hôp tiên đoán từ 1874, nhưng mãi tới năm 1935 E.Koller và G.Mills mới điều chế được những anlen quang hoạt đầu tiên, chẳng hạn :



Đối với các anlen chứa số lẻ liên kết đôi thì sẽ có đồng phân hình học nếu ở mỗi nguyên tử cacbon đầu mạch có 2 nhóm thế khác nhau, thí dụ :

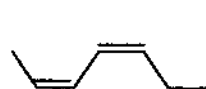


cis-Hexa-2,3,4-trien

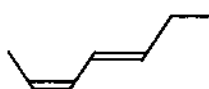


trans-Hexa-2,3,4-trien

Đối với các polien liên hợp hoặc polien biệt lập chứa n liên kết $C=C$ thì số đồng phân hình học sẽ nhỏ hơn hoặc bằng 2^n tùy thuộc cấu tạo của chúng, thí dụ hepta-2,4-đien có 4 đồng phân hình học như sau :



2-(*cis*)-4-(*cis*)



2-(*cis*)-4-(*trans*)



2-(*trans*)-4-(*cis*)



2-(*trans*)-4-(*trans*)

II - TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1. Tính chất vật lý thông thường

Sự biến đổi các tính chất vật lý thông thường của polien cũng tuân theo những quy luật như đối với anken và ankan, chẳng hạn :

Polien :	$CH_2=C=CH_2$	$CH_2=C=CH-CH_3$	$CH_2=CH-CH=CH_2$	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$
$t_s^\circ, ^\circ C$	- 34,3	10,8	- 4,7	+ 34
$t_{nc}^\circ, ^\circ C$	- 146	- 136	- 108,9	- 145,9
$d, g/ml$	0,662 ($-35^\circ C$)	0,676 ($0^\circ C$)	0,650 ($-6^\circ C$)	0,681 ($20^\circ C$)

2. Tính chất phổ

Phổ electron của các polien liên hợp được nghiên cứu khá kĩ và rất có ích trong việc xác định cấu tạo của các polien thiên nhiên cũng như tổng hợp. Khi mạch liên hợp kéo dài, cả λ_{max} và ϵ_{max} đều tăng mạnh (bảng III.3, chương III, mục §1.V). Các nhóm thế gắn vào hệ liên hợp làm tăng λ_{max} theo những số gia riêng có tính chất cộng tính. Chẳng hạn, mỗi nhóm ankyl làm tăng λ_{max} thêm 5 nm, mỗi nhóm RO- làm tăng 6 nm, nhóm RS- làm tăng tới 30 nm.

Giá trị $\nu_{C=C}$ của các polien liên hợp nhỏ hơn $\nu_{C=C}$ ở polien thường cũng như $\nu_{C=C}$ anken, tất cả chúng đều nằm ở vùng $1600 - 1650\text{ cm}^{-1}$. $\nu_{C=C}$ của anlen thì lên tới 1950 cm^{-1} tức là nằm trung gian giữa $\nu_{C=C}$ anken và $\nu_{C=C}$ ankin ($2100 - 2300\text{ cm}^{-1}$). Dao động hoá trị của liên kết $C_{sp^2}-H$ ở polien thường và polien liên hợp giống như ở anken ($3000 - 3100\text{ cm}^{-1}$).

Độ chuyển dịch hoá học của proton gắn với C_{sp^2} ở polien thường và polien liên hợp không khác mấy so với ở anken (vào cỡ 4,5 – 6 ppm) còn của proton anlen thì thấp hơn hẳn (vào cỡ 4 – 5 ppm).

III - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

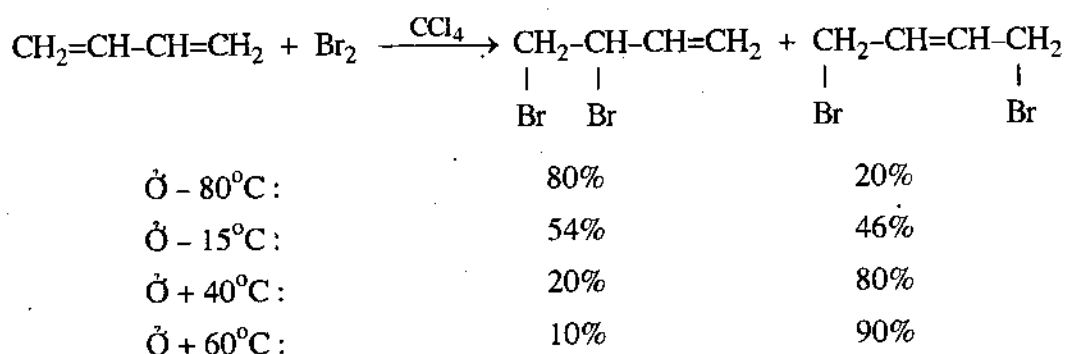
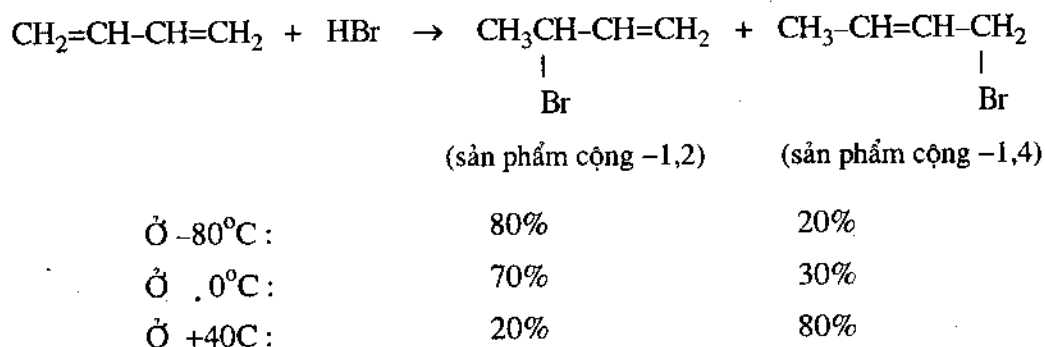
Tính chất hoá học của polien thường (polien biệt lập) hoàn toàn tương tự như anken. Do đặc điểm cấu trúc electron, tính chất của các anlen khác hẳn các anken và có phần nào giống với các ankin. Còn polien liên hợp thì về cơ bản tương tự như anken, nhưng có những nét độc đáo riêng.

Polien liên hợp, nhất là dien liên hợp có ý nghĩa thực tế và lí thuyết quan trọng hơn cả, vì thế sau đây sẽ chủ yếu xem xét các phản ứng của chúng.

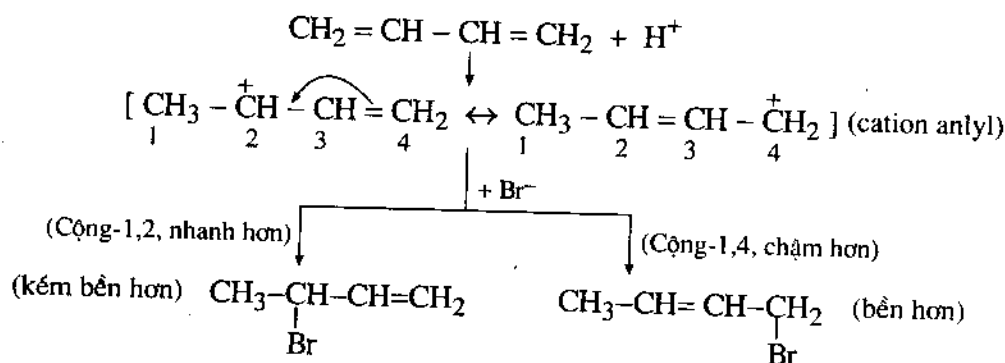
1. Phản ứng cộng -1,2 và cộng - 1,4 vào dien liên hợp

a) Cộng electrophin vào dien liên hợp

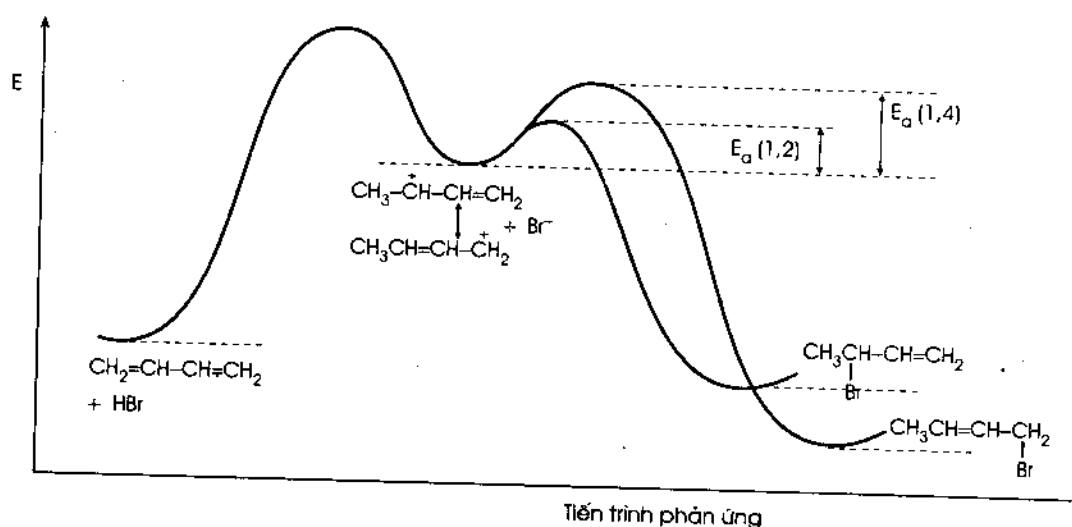
Các halogen (clo, brom), hidro halogenua và một số tác nhân khác cộng vào dien theo cơ chế cộng electrophin tạo ra hỗn hợp các sản phẩm cộng -1,2 và cộng -1,4. Tỷ lệ giữa các sản phẩm đó phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ. Thí dụ :



Sở dĩ tạo ra vừa sản phẩm cộng -1,2, vừa sản phẩm cộng -1,4 là vì phản ứng xảy ra theo cơ chế cộng electrophin. Ở *cacbocation anlyl* trung gian, điện tích dương không tập trung ở nguyên tử C2 mà giải toả sang nguyên tử C4 do sự liên hợp π -p. Cũng chính vì vậy mà cation anlyl được ổn định :

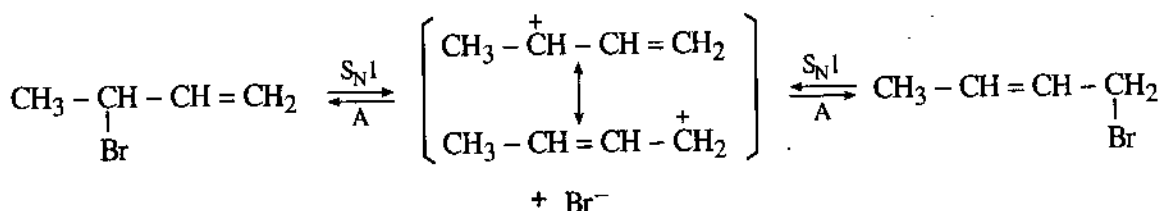


Phản ứng cộng Br^- vào C2 có năng lượng hoạt hoá nhỏ hơn cộng vào C4 vì trạng thái chuyển tiếp với điện tích dương ở C2 (cacbocation bậc II) bền hơn trạng thái chuyển tiếp với điện tích dương ở C4 (cacbocation bậc I). Vì thế, ở nhiệt độ thấp phản ứng xảy ra theo hướng ưu tiên tạo ra sản phẩm cộng -1,2 (*không chế động học*, xem chương II, mục §4.VI.2). Tuy nhiên, sản phẩm cộng -1,2 không bền bằng sản phẩm cộng -1,4 (vì liên kết C=C ở đầu mạch, hiệu ứng siêu liên hợp nhỏ hơn). Vì thế ở nhiệt độ cao, cân bằng chuyển dịch sang phía tạo ra sản phẩm cộng -1,4 bền hơn (*không chế nhiệt động học*). Sự giải thích trên được minh họa bằng giản đồ năng lượng ở hình V.14.



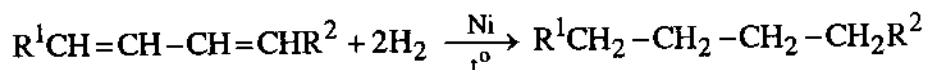
Hình V.14. Giản đồ năng lượng của phản ứng cộng HBr vào butadien

Khi đun nóng sản phẩm cộng -1,2 hoặc sản phẩm cộng -1,4, hay chế hoá riêng rẽ chúng với axit Liuyt (như AlCl_3) thì từ một sản phẩm ta luôn thu được hỗn hợp cả 2 sản phẩm mà tỉ lệ giữa chúng phụ thuộc vào nhiệt độ. Thí dụ, ở 40°C ta được hỗn hợp 20% sản phẩm cộng -1,2 và 80% sản phẩm cộng -1,4, tức là đúng bằng tỉ lệ 2 đồng phân tạo ra khi cộng vào butadien ở nhiệt độ đó. Thực nghiệm trên chứng tỏ phản ứng cộng vào dien liên hợp xảy ra qua giai đoạn tạo cation anlyl trung gian và sự cộng tác nhân nucleophin vào cation anlyl là thuận nghịch : chiều nghịch giống như giai đoạn đầu của phản ứng $\text{S}_{\text{N}}1$, chiều thuận là phản ứng cộng (A) :



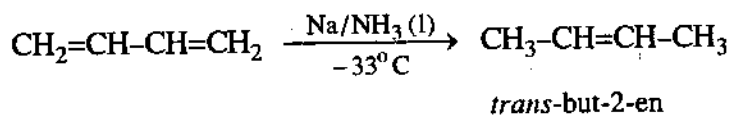
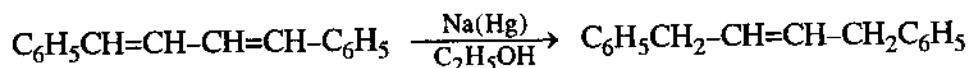
b) Cộng hidro vào dien liên hợp

Khi dùng dư hidro, dien bị khử hoàn toàn thành ankan tương ứng, thí dụ :



Nhiệt hidro hoá dien liên hợp nhỏ hơn dien biệt lập khoảng 17,5 kJ/mol nói lên độ bền tương đối của chúng (xem mục I.1, hình V.11, bảng V.4).

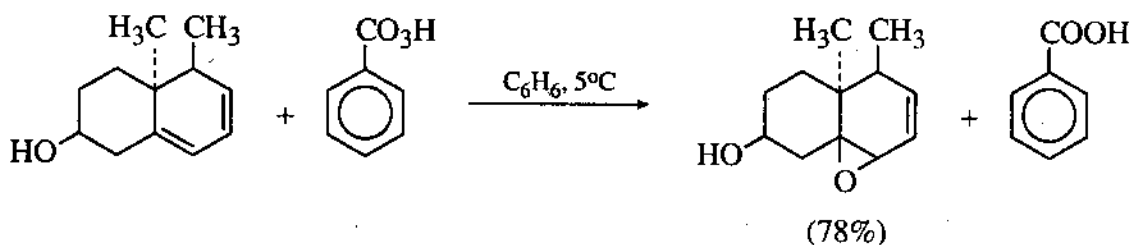
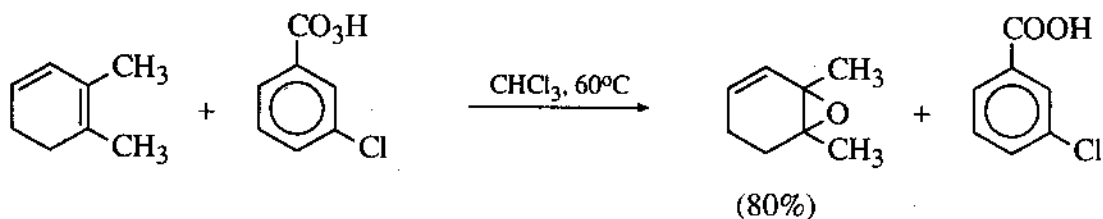
Khi dùng 1 mol hidro cho 1 mol dien liên hợp ở nhiệt độ thấp có thể khử chỉ 1 liên kết đôi nhưng tạo ra hỗn hợp sản phẩm cộng -1,2 và cộng -1,4. Để thực hiện phản ứng cộng chọn lọc vào vị trí 1,4 người ta dùng tác nhân khử là Na ở dạng hỗn hống hoặc trong amoniac lỏng, thí dụ :



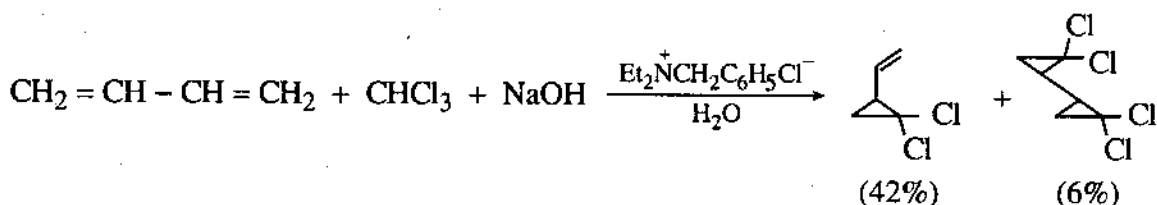
c) Cộng đóng vòng [2+1]

Có một số tác nhân cộng vào dien liên hợp chỉ theo kiểu cộng đóng vòng [2+1]. Thí dụ :

Phản ứng của dien liên hợp với peaxit xảy ra trước tiên ở liên kết đôi bị ankyl hoá nhiều hơn :

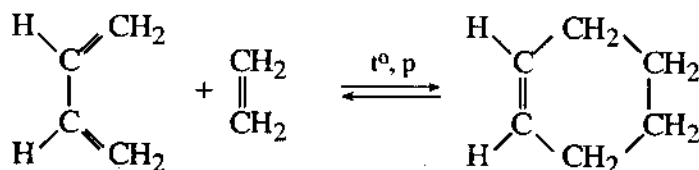


Cacbenoit cũng cộng vào dien theo kiểu đóng vòng [2+1] :



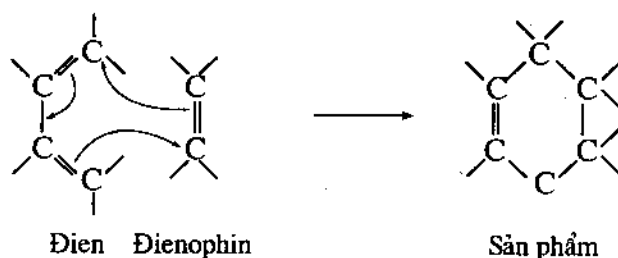
2. Phản ứng cộng đóng vòng [4+2] (phản ứng Đinxơ-Andơ)

Năm 1928, Otto Diels và Kurt Alder phát hiện ra rằng nhiều dien liên hợp tham gia phản ứng cộng đóng vòng với anken hoặc ankin. Thí dụ đơn giản nhất là phản ứng giữa butadien với etilen :

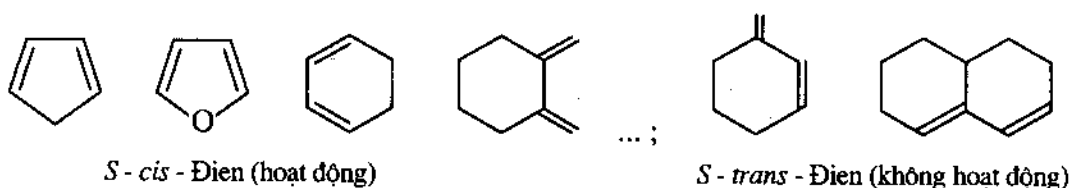


Loại phản ứng cộng đóng vòng [4+2] này được gọi là phản ứng Đinxơ-Andơ, và hai tác giả của nó được nhận giải Noben về hoá học năm 1950.

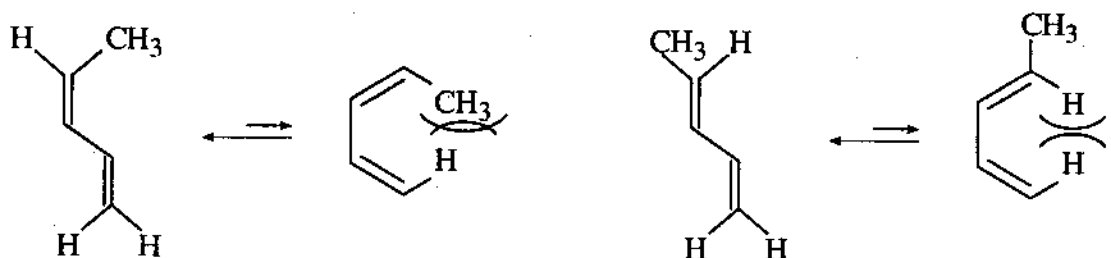
Ở phản ứng Đinxơ-Andơ, dien liên hợp được gọi đơn giản là **dien**, còn anken phản ứng với nó thì được gọi là **dienophin**. Sự cộng dien với dienophin xảy ra một cách đồng thời (một giai đoạn) với sự tham gia của 4 electron π thuộc dien và 2 electron π thuộc dienophin như là một vòng electron :



Về hình thức, phản ứng Đinxơ-Andơ thuộc kiểu cộng -1,4 vào đien. Tuy nhiên, vì nó xảy ra đồng thời nên đòi hỏi *hợp phần đien* phải ở cấu dạng *S-cis* lúc tham gia phản ứng. Những đien không chuyển thành dạng *S-cis* được thì không hoạt động trong phản ứng Đinxơ-Andơ :

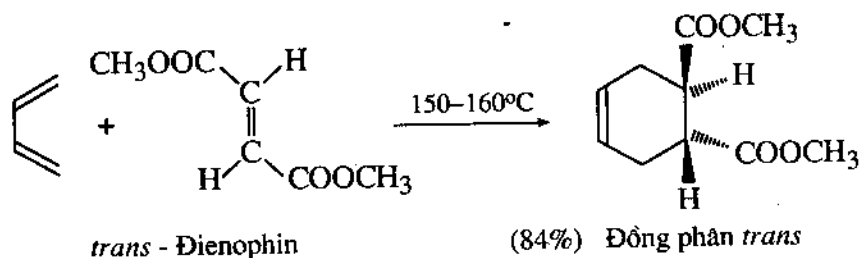
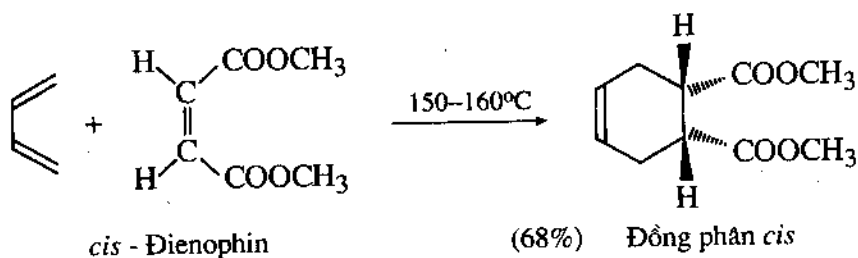


Những đien khó chuyển về cấu dạng *S-cis* thì phản ứng rất kém. Thí dụ, *cis*-penta-1,3-đien phản ứng với tetraxianetilen $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ chậm hơn đồng phân *trans* tới 12600 lần là do lực đẩy Van de Van đã làm nó khó chuyển về dạng *S-cis*.

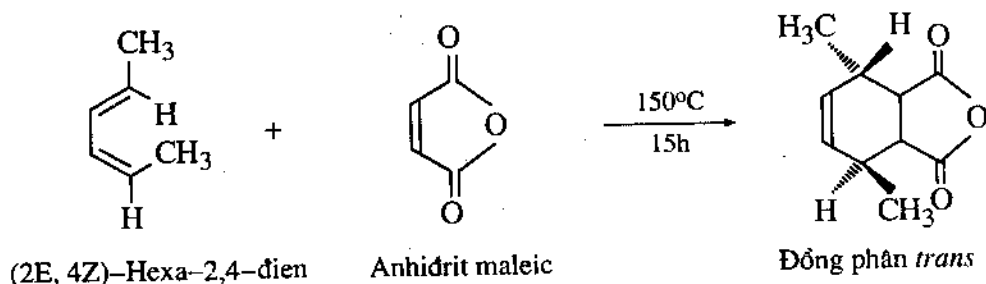
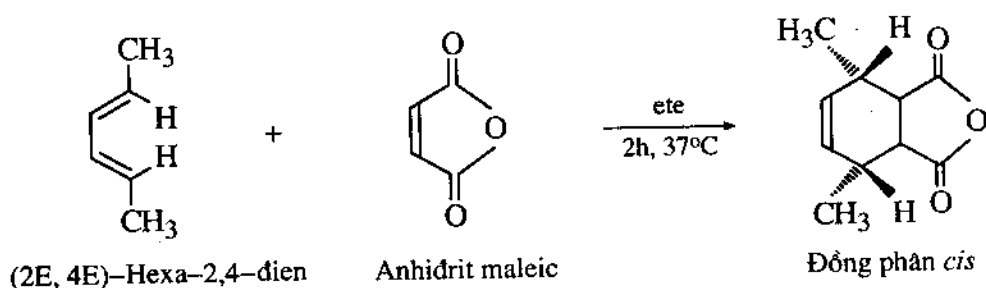


Thường thì các nhóm đẩy electron ở đien nếu không cản trở việc tạo ra cấu dạng *S-cis* thì làm tăng tốc độ phản ứng, còn các nhóm hút electron thì làm giảm tốc độ phản ứng. Điều kiện thuận lợi nhất đối với phản ứng Đinxơ-Andơ là hợp phần đien có nhóm đẩy electron còn hợp phần dienophin thì có nhóm hút electron. Tuy nhiên, trường hợp ngược lại cũng có thể thực hiện được.

Phản ứng Đinxơ-Andơ có *tính đặc thù lập thể* : Phản ứng xảy ra theo kiểu *cộng syn*, vì thế cấu hình của dienophin được bảo toàn khi tạo thành sản phẩm, thí dụ :



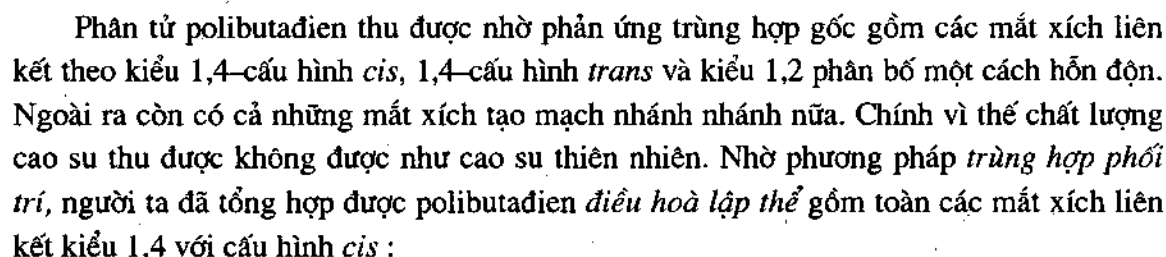
Đối với dien cũng có sự bảo toàn cấu hình ở 2 nguyên tử C1 và C4, thí dụ :



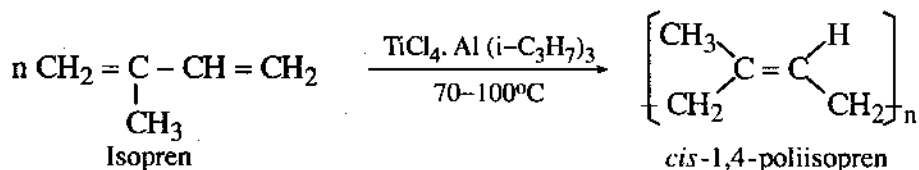
Phản ứng Đinxơ-Andơ là một trong những phản ứng phổ biến và quan trọng trong tổng hợp hữu cơ hiện đại. Phạm vi áp dụng của phản ứng rất rộng rãi. Các dien và dienophin có thể ở dạng mạch hở, mạch vòng với các nhóm thế rất đa dạng. Có cả một số hợp chất thơm và dị vòng cũng có thể đóng vai trò hợp phần dien. Nhờ phản ứng Đinxơ-Andơ có thể tạo ra các hợp chất monocyclic (một vòng), bixyclic (2 vòng) hoặc polixyclic (đa vòng) với những cấu trúc từ đơn giản đến phức tạp. Phản ứng lại có tính đặc thù lập thể cao, vì vậy nó trở thành một phương pháp không thể thay thế trong tổng hợp các hợp chất đồng vòng, dị vòng và hợp chất thiên nhiên.

4-10-68

Cao su tổng hợp đầu tiên được sản xuất bằng cách trùng hợp butadien với chất khơi mào là Na hoặc K nghiền nhỏ ở nhiệt độ 60 – 80°C (S.V. Lebedev, 1930). Ngày nay, người ta dùng những chất khơi mào tạo gốc tự do như benzoyl peoxit, *tert*-butyl peoxit, $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$, ... Khi đó phản ứng polime hoá xảy ra theo cơ chế gốc :



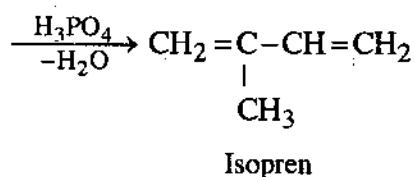
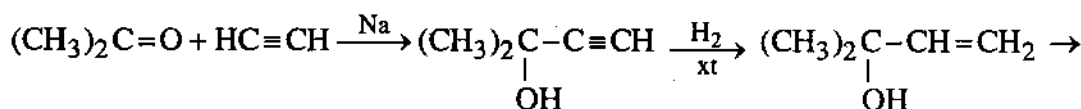
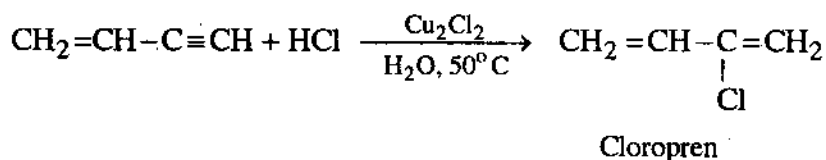
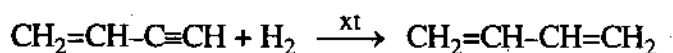
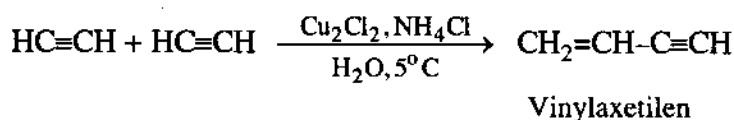
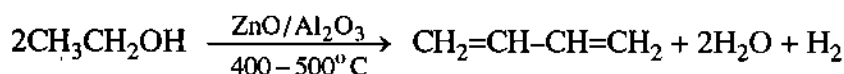
Cũng nhờ phương pháp trùng hợp phối trí, từ isopren người ta đã tổng hợp được cao su isopren điều hoà lập thể có cấu trúc và tính chất không khác mấy so với cao su thiên nhiên.



IV - ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

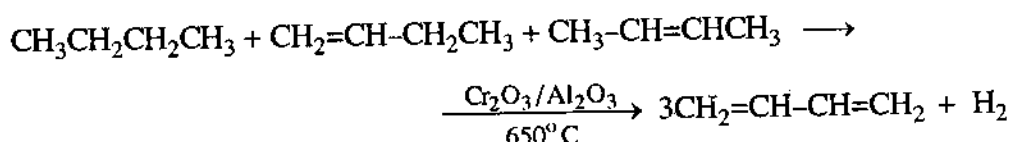
1. Trong công nghiệp

Trước đây (vào nửa đầu của thế kỉ XX), khi ngành công nghiệp hoá dầu còn chưa phát triển, các diên dùng để sản xuất cao su tổng hợp được điều chế như sau :



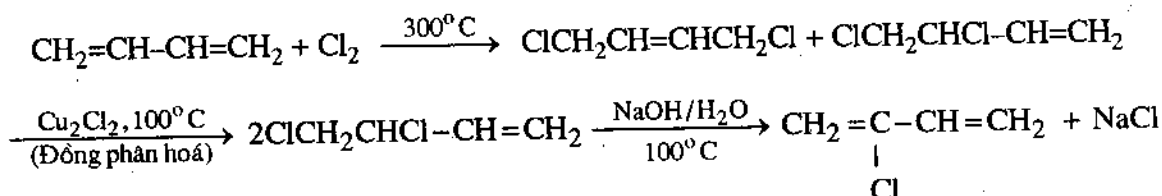
Ngày nay, các phương pháp trên đã được thay thế bằng các phương pháp khác rẻ hơn trên cơ sở nguyên liệu lấy từ sản phẩm của quá trình cracking dầu mỏ.

Butadien được điều chế từ hỗn hợp butan-buten lấy từ khí cracking bằng phản ứng dehidro hoá xúc tác :



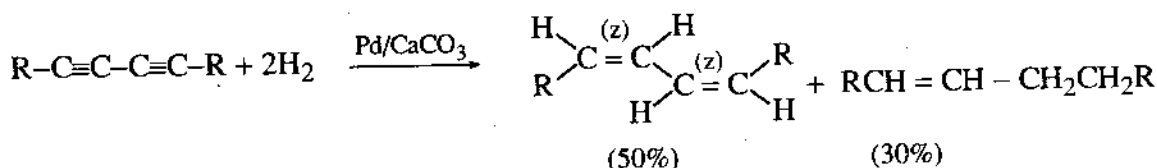
Isopren điều chế tương tự từ hỗn hợp pentan-penten tách được từ quá trình cracking.

Cloropren được điều chế từ butadien như sau :

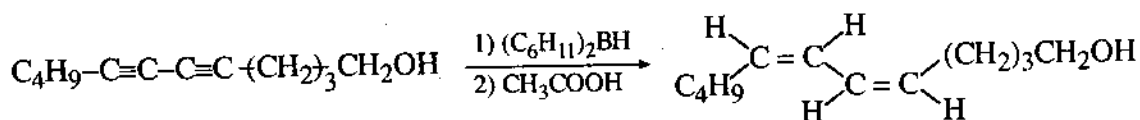


2. Trong phòng thí nghiệm

a) Khử 1,3-diin

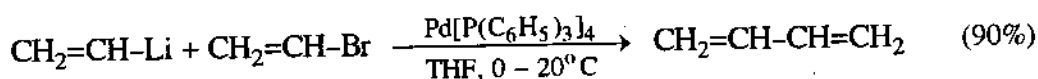


Để khử 1,3-diin một cách chọn lọc thành (Z, Z)-1,3-dien, người ta dùng xúc tác đặc biệt hoặc dùng tác nhân khử lựa chọn là dioxiclohexyl boran như trong trường hợp tổng hợp pheromon dụ dẫn bướm :

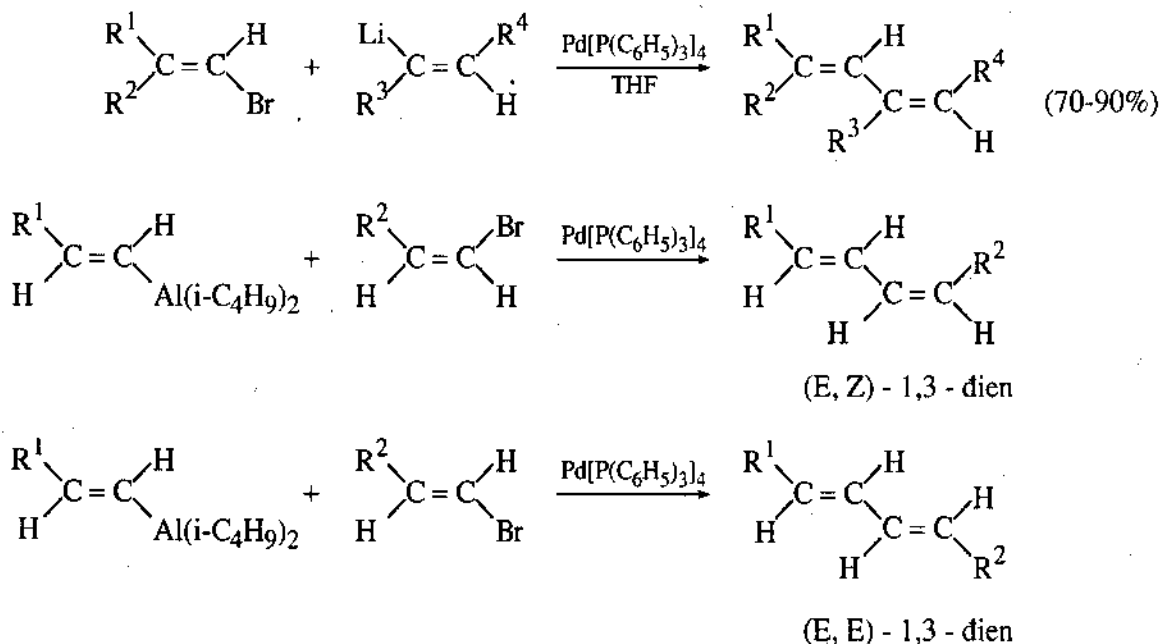


b) Đi từ hợp chất vinyl cơ kim

Các phương pháp hiện đại tổng hợp 1,3-dien thường dựa trên phản ứng ghép của hợp chất vinyl cơ kim dưới tác dụng xúc tác của phức chất các kim loại chuyển tiếp như Pd, Ni. Thí dụ :



Phản ứng ghép loại này có tính đặc thù lập thể : cấu hình của diên được quy định bởi cấu hình của vinyl halogenua và vinyl cơ kim.



Tương tự như ở phản ứng trùng hợp phối trí, ở các phản ứng trên, sự ghép xảy ra trong cấu phối trí, tức là trong một khuôn mẫu xác định (phản ứng trên khuôn) vì thế tính đặc thù lập thể rất cao.

3. Ứng dụng

Trong dãy polien thì các diên liên hợp có ứng dụng quan trọng hơn cả. Diên liên hợp như butadien, isopren, cloropren được dùng để điều chế cao su tổng hợp (xem mục III.3). Cao su tổng hợp thường không đàn hồi bằng cao su thiên nhiên, nhưng lại có thể điều chỉnh thành phần để tạo ra những tính chất khác vượt trội hơn cao su thiên nhiên. Chẳng hạn cao su butadien-acrilonitril, cao su silicon bền với dầu mỡ, cao su butadien-stiren có độ bền cơ học cao...

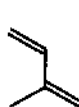
Trong thiên nhiên, các hidrocarbon loại polien và các dẫn xuất của chúng rất phổ biến ở giới thực vật. Thí dụ, các tecpenoit chứa trong phân tử hai hay nhiều nối đôi có trong thực vật và động vật thường dùng làm các chất hương liệu hoặc dược liệu quý (xem mục §4). Chính cao su thiên nhiên là một polien cao phân tử có vai trò quan trọng trong nền kinh tế.

§4. TECPEN

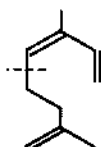
I - KHÁI NIỆM CHUNG VỀ TECPEN

Từ cổ xưa, loài người đã ưa thích và quan tâm tới dầu thơm tách được từ thực vật. Tuy nhiên, mãi tới đầu thế kỉ XIX mới có những nghiên cứu đầu tiên về thành phần hoá học của tinh dầu. Vào năm 1818, người ta đã xác định được rằng tỉ lệ nguyên tử C : H ở tinh dầu là 5 : 8. Tiếp theo đó một số hidrocarbon không no, không vòng hoặc có vòng đã được tách ra. Chúng có công thức chung là $(C_5H_8)_n$ ($n \geq 2$) và được gọi là *tecpen*, do nhiều chất loại đó đã được tách ra từ dầu thông (*turpentine*).

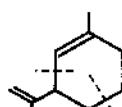
Ngay từ năm 1887, Otto Wallach đã nhận thấy đặc điểm chung trong cấu trúc của tecpen là gồm từ các mắt xích giống như *isopren* hợp thành. Sau đó, nhờ những nghiên cứu tổng kết các tecpen đã biết, L. Rugiska (1921) đã nêu ra *quy tắc isopren* nói rằng “tecpen dường như được tạo thành do isopren kết hợp với nhau theo kiểu “đầu nối với đuôi”. Thí dụ :



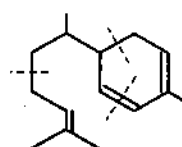
C_5H_8 , Isopren ;



$C_{10}H_{16}$, Oximen ;



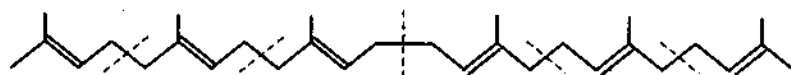
$C_{10}H_{16}$, Silvestren ;



$C_{15}H_{24}$, Xingiberen

Các dẫn xuất chứa oxi của tecpen như *ancol tecpen*, *andehit* và *xeton tecpen*, *este tecpen* và cả *axit cacboxylic*, *peoxit tecpen* cũng được tách ra từ tinh dầu. Chúng thường có mùi thơm hấp dẫn hơn là các *hidrocarbon tecpen*. Chúng cũng có bộ khung cacbon như tecpen nên được gọi là *tecpenoit*. Tecpen và tecpenoit thường được gọi đơn giản là tecpen, đôi khi còn được gọi là *isoprenoit* để nhấn mạnh rằng nó gồm các mắt xích có khung cacbon giống với isopren.

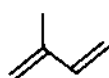
Người ta cũng đã tìm ra nhiều hợp chất thiên nhiên mà bộ khung cacbon gồm từ các mắt xích giống isopren nhưng có chỗ kết hợp với nhau không theo kiểu “đầu nối với đuôi” nhưng cũng vẫn được xếp vào loại tecpen, thí dụ :



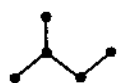
$C_{30}H_{50}$
Squalen

Không theo kiểu đầu nối với đuôi

Vậy theo nghĩa rộng, tecpen là những hợp chất chứa C, H và O mà bộ khung cacbon gồm nhiều mắt xích giống với khung cacbon của isopren, tức là có thể biểu diễn bởi công thức $(iso-C_5)_n$ với ($n \geq 2$).



Isopren



Khung cacbon isopren (iso-C₅)

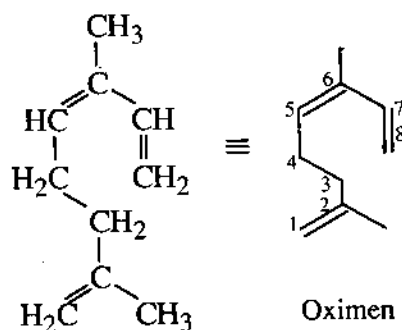
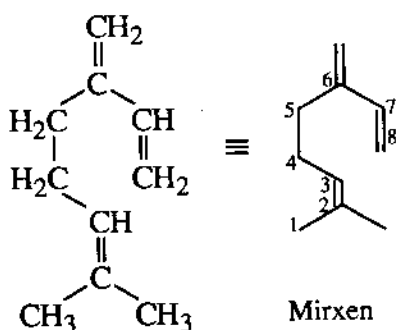
Tecpen được phân loại theo số lượng mắt xích *iso-C₅* như sau :

Loại tecpen	Khung cacbon	Số lượng C	Thí dụ
Monotecpen	(<i>iso-C₅</i>) ₂	10	C ₁₀ H ₁₆ , C ₁₀ H ₁₈ O, C ₁₀ H ₁₆ O
Secquitecpen	(<i>iso-C₅</i>) ₃	15	C ₁₅ H ₂₄ , C ₁₅ H ₂₄ O, C ₁₅ H ₂₂ O
Đitecpen	(<i>iso-C₅</i>) ₄	20	C ₂₀ H ₃₂ , C ₂₀ H ₃₂ O, C ₂₀ H ₃₀ O
Tritecpen	(<i>iso-C₅</i>) ₆	30	C ₃₀ H ₅₀ , C ₃₀ H ₅₀ O
Tetratecpen	(<i>iso-C₅</i>) ₈	40	C ₄₀ H ₅₆

II - MONOTECPEN, (*iso-C₅*)₂

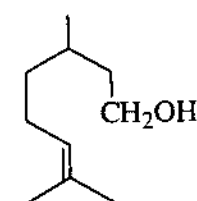
1. Axyclic monotecpen (Monotecpen không vòng)

Trong thiên nhiên người ta tìm được hai hidrocarbon loại axyclicmonotecpen là mirxen và oximen, công thức phân tử đều là C₁₀H₁₆ và đều có 3 liên kết đôi. Cách đánh số mạch cacbon được quy định riêng :

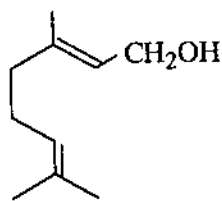


Mirxen tách được từ tinh dầu cây *Myria acris* (nguyệt quế) còn oximen tách được từ lá cây *Ocimum basilicum* (một loài húng quế).

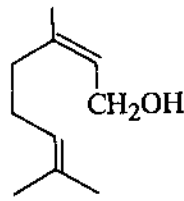
Tương ứng với 2 khung *hidrocarbon tecpen* đó có những *ancol tecpen* chứa một hoặc hai liên kết C=C và đều là những chất có mùi thơm đặc trưng, những đơn hương quý tách được từ tinh dầu hoa hồng, tinh dầu sả...



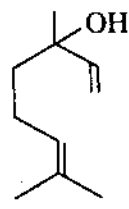
$t_g, ^\circ\text{C}$:
Xitronelol



229-230
Geraniol

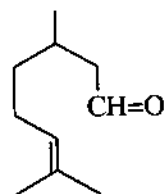


225-226
Nerol

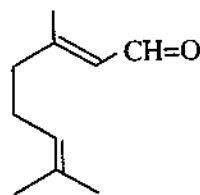


198-199
Linalol

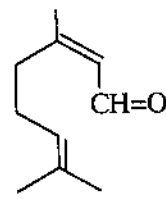
Tương ứng với chúng có các *andehit tecpen* cũng là những chất có mùi thơm đặc trưng của tinh dầu chanh, tinh dầu sả...



Xitronelal



Geranial
(Xitral-a)



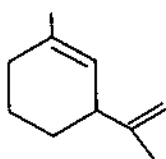
Neral
(Xitral-b)

2. Xiclic monotecpen (monotecpen vòng)

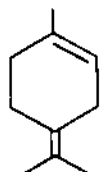
Monotecpen vòng lại được phân chia thành loại 1 vòng (*Monoxiclic monotecpen*) và loại 2 vòng (*bixiclic monotecpen*).

a) Monoxiclic monotecpen

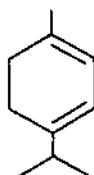
Các *hidrocacbon tecpen* loại monoxiclic monotecpen đều ở dạng vòng 6 cạnh với một nhóm metyl và một nhóm isopropyl.



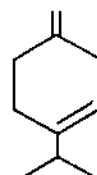
Silvestren
(từ dầu *Pinus Silvestris*)



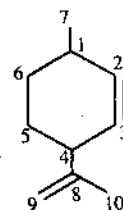
Limonen
(từ vỏ cam, chanh...)



α -Tecpinen
(từ dầu thông)

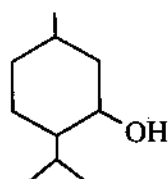


β -Tecpinen

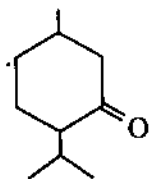


Menta- $\Delta^{2,8}$ -dien
(có trong tinh dầu bạc hà)

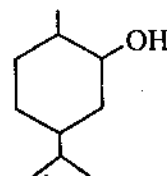
Ancol và xeton tecpen loại monoxiclic monotecpen tiêu biểu là :



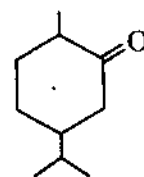
Menton
(tách từ tinh dầu bạc hà)



Menton



Carvomentol



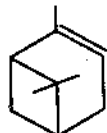
Carvomenton

b) Bixiclic monotecpen

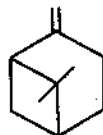
Tecpen loại này có chứa 2 vòng : một vòng 6 cạnh còn vòng kia có thể là 3 cạnh, 4 cạnh, 5 cạnh có chung với vòng 6 cạnh 2 nguyên tử cacbon (xem chương IV, mục §2.1.2). *Hidrocarbon tecpen* tiêu biểu cho loại này là :



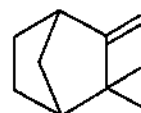
Sabinen
(tách từ dầu
Juniperus sabina)



α -Pinen
(tách từ dầu thông,
70-90% α -pinen)

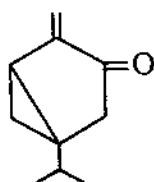


β -Pinen

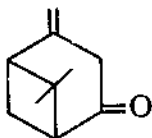


Camphen
(có trong nhiều tinh
dầu như long não)

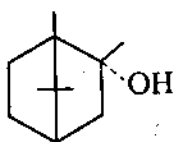
Ancol tecpen, xeton tecpen thuộc nhóm này rất đa dạng, một số tách được từ thực vật, số khác được điều chế từ hidrocarbon tecpen tương ứng. Thí dụ :



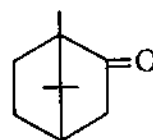
Tuion
(từ dầu *Thiia*
occidentalis)



Verbenon
(từ dầu *Verbena*
triphylla)



Borneol
(từ dầu *Blumea*
babsamifera)



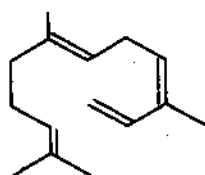
Campho
(từ dầu long não,
cinnamomum camphora)

III - SECQUITECPEN, $(iso-C_5)_3$

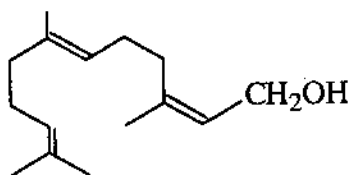
Secquitecpen có mạch cacbon là $(iso-C_5)_3$. Chúng có loại mạch hở, loại mạch vòng thường gặp trong thiên nhiên ở dạng hidrocarbon, ancol hoặc xeton.

1. Axiclic secquitecpen (secquitecpen không vòng)

Secquitecpen không vòng gặp trong thiên nhiên ít hơn so với loại có vòng. Tiêu biểu cho loại axiclicsecquitecpen là farnezen và ancol tương ứng là farnezol (tách được từ tinh dầu cam quýt).

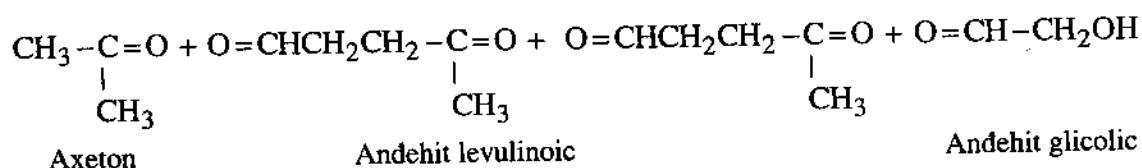
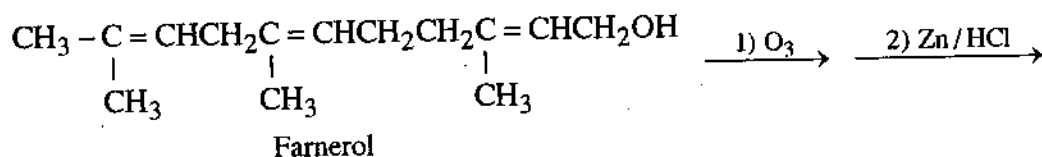


Farnezen ($C_{15}H_{24}$)



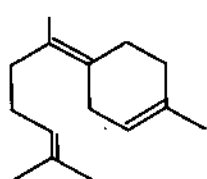
Farnesol ($C_{15}H_{26}O$)

Fanezol tách được từ tinh dầu một số loài hoa. Công thức cấu tạo của nó được thiết lập nhờ dựa vào sản phẩm phản ứng ozon phân, vào quy tắc isopren, và được khẳng định bằng quá trình tổng hợp từ geraniol.

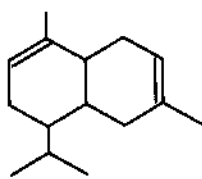


2. Xiclic secquitecpen (secquitecpen vòng)

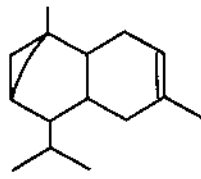
Hidrocarbon secquitecpen có vòng gấp rất phổ biến trong giới thực vật. Chúng có cấu tạo khá phức tạp, phân tử gồm các vòng từ 3 đến 9 cạnh, hoặc lớn hơn. Thí dụ :



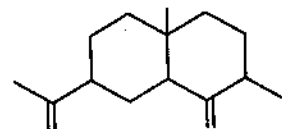
Bisabolen



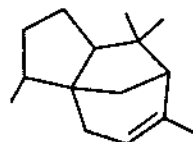
Cadinen



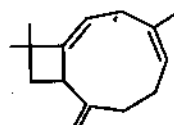
Copaen



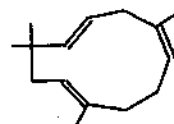
Selenen



Cedren
(từ cây Hoàng đàn)

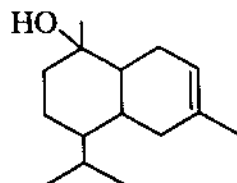


Cariophylen
(từ dầu Eugenia
Caryophyllata)

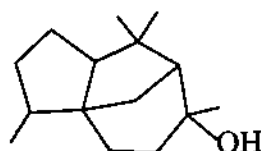


Gumulen
(từ dầu Khmele)

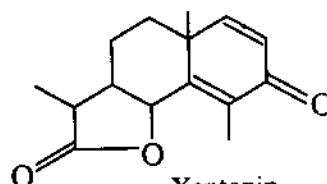
Các dẫn xuất chứa oxi của hidrocarbon xiclic secquitecpen rất phong phú. Có những chất có hoạt tính sinh học cao như xantonin đã được dùng làm thuốc trị giun đũa rất hiệu nghiệm.



α -Cadinol



Cedrol

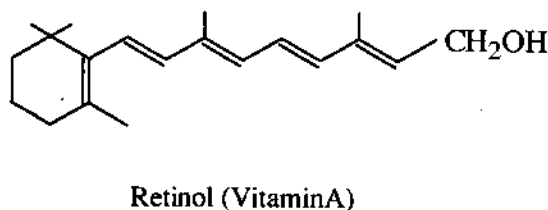
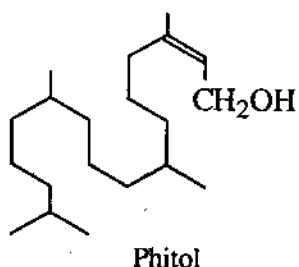


Xantonin

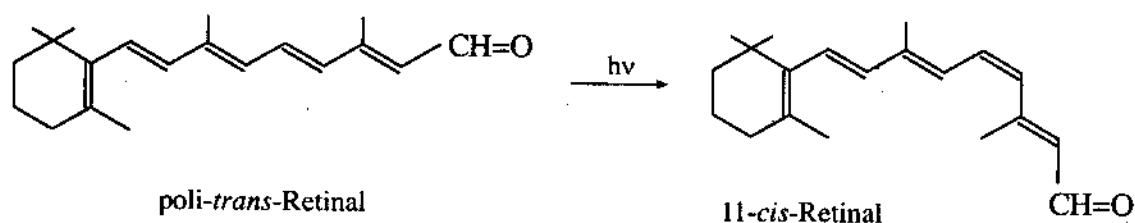
IV - CÁC TECPEN KHÁC

1. Ditecpen, (iso-C₅)₄

Có giá trị quan trọng là hai ancol ditecpen : phitol (C₂₀H₃₉OH) và retinol (C₂₀H₂₉OH). Phitol ở dạng este tạo thành một nhánh của clorophin có trong chất diệp lục ở cây xanh. Retinol hay là vitamin A có trong lòng đỏ trứng, dầu gan cá...

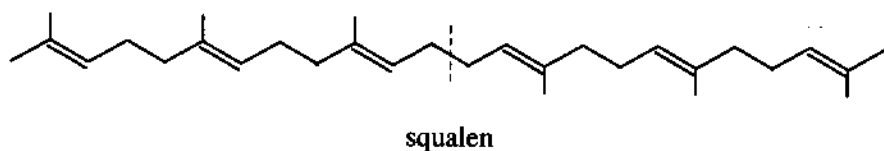


Gốc phityl có trong thành phần của vitamin E và vitamin K₁ và trong clorophinal (chất diệp lục). Retinol (vitamin A) khi vào trong cơ thể sẽ bị dehidro hoá thành poli-*trans*-retinal. Ở võng mạc, poli-*trans*-retinal kết hợp với protein và trở thành tác nhân tiếp nhận ánh sáng để đồng phân hoá thành 11-*cis*-retinal. Chính phản ứng quang đồng phân hoá retinal làm cơ sở hoá học của thị giác (xem chương III, mục §1.VII).

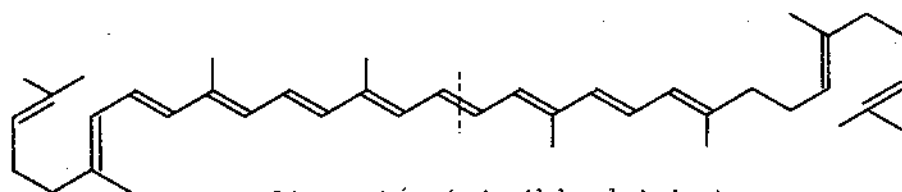


2. Tritecpen, (iso-C₅)₆, và tetratecpen, (iso-C₅)₈

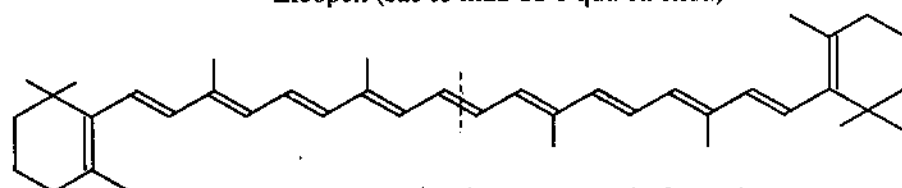
Hidrocarbon tritecpen quan trọng nhất là squalen (C₃₀H₅₀) (có nhiều trong dầu gan cá mập), được dùng làm nguyên liệu trong sinh tổng hợp nhiều steroid.



Hidrocarbon tetratecpen, C₄₀H₅₆, gặp rất phổ biến trong thiên nhiên. Chúng có màu từ vàng đến đỏ và tạo ra sắc tố của hoa quả. Thí dụ :



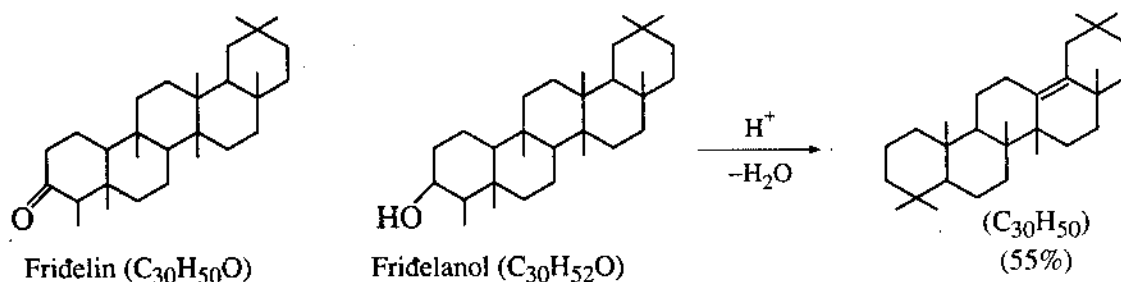
Licopen (sắc tố màu đỏ ở quả cà chua)



β -caroten (sắc tố màu da cam ở củ cà rốt)

Ở giữa mỗi phân tử squalen, licopen và β -caroten đều có 1 liên kết mà sự hình thành chúng không theo quy tắc isopren “đầu nối với đuôi”. Trong cơ thể, dưới tác dụng của enzym carotenaza, mỗi phân tử caroten được chuyển hoá thành 2 phân tử vitamin A. Liên kết duy nhất bị đứt là liên kết trái quy tắc isopren.

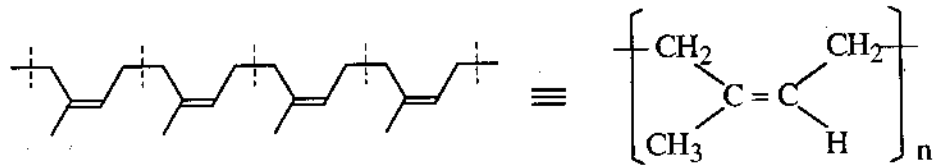
Các dẫn xuất chứa oxi của tritecpen và tetratecpen có khá nhiều và thường ở dạng đa vòng. Chẳng hạn, dạng 5 vòng sáu cạnh rất hay gặp trong tự nhiên mà đại biểu là fridelin. Khi cho fridelanol tác dụng với axit, người ta thấy xảy ra sự chuyển vị cacbocation nhiều lần rất thú vị, với hiệu suất tới 55%.



Cần chú ý rằng các tritecpen 5 vòng kể trên trông gần giống với loại hợp chất gọi là steroid (xem chương XII). Tuy nhiên, bộ khung cacbon của steroid không phân thành các mắt xích iso- C_5 theo quy tắc isopren được.

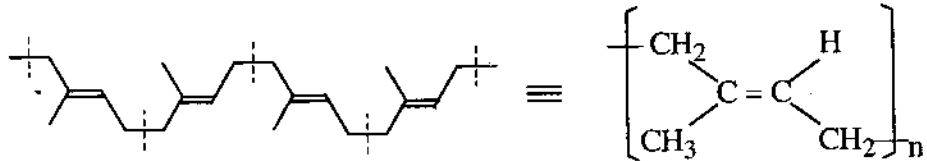
3. Politecpen

Trong thiên nhiên, người ta gặp một số polime mà phân tử của chúng gồm hàng chục ngàn mắt xích iso- C_5 tạo thành. Đó là các *politecpen*. Quen thuộc nhất là cao su thiên nhiên mà mỗi mắt xích iso- C_5 có một liên kết đôi đều ở cấu hình cis :



Cao su thiên nhiên chính là poli-*cis*-isopren

“Đồng phân cấu hình” của cao su thiên nhiên là nhựa *gutapecha*, mà mỗi mắt xích iso-C₅ có một liên kết đôi ở cấu hình trans :



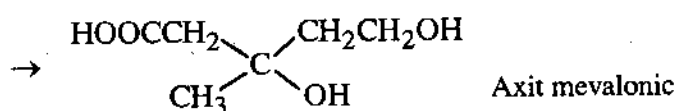
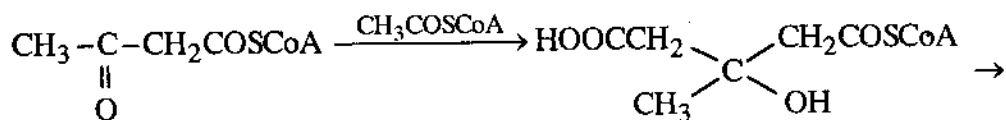
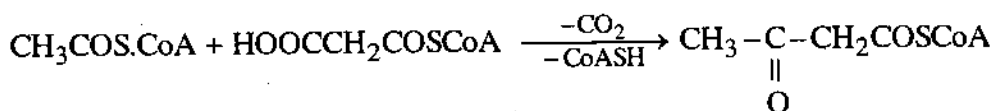
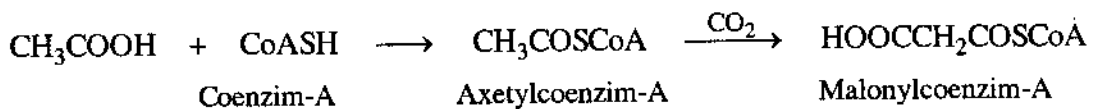
Gutapecha được coi như là poli-*trans*-isopren

Chính do sự khác nhau về cấu hình của các mắt xích iso-C₅ mà cao su thiên nhiên thì đàn hồi còn gutapecha thì giòn.

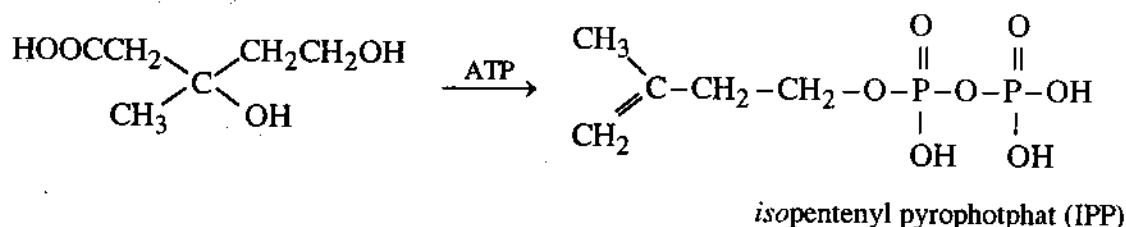
V - SINH TỔNG HỢP TECPENOID

Dưới tác dụng của ánh sáng, nhờ có chất diệp lục, từ CO_2 và H_2O cây xanh tổng hợp được các chất hữu cơ đơn giản. Sau đó nhờ có các enzym, các phân tử đơn giản được biến đổi và kết hợp với nhau thành những phân tử phức tạp hơn. Sự tổng hợp tecpenoit ở cây xanh cũng diễn ra theo cách thức đó.

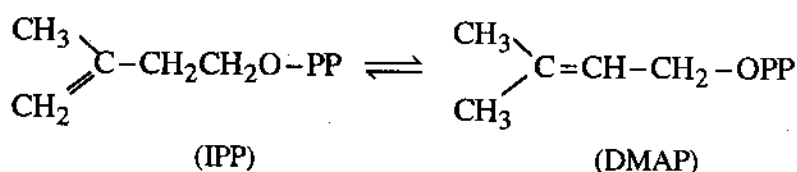
Những nghiên cứu nhờ nguyên tử đánh dấu đã cho thấy rằng trong quá trình sinh tổng hợp, axit axetic được hoạt hoá bởi coenzim - A (CoASH) do tạo thioeste với nhóm thiol (-SH). Nhờ đó mà tạo ra axit mevalonic :



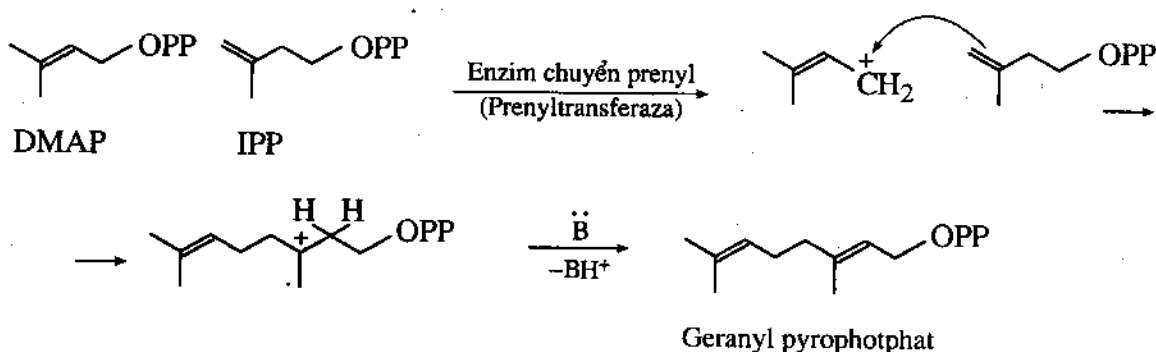
Dưới tác dụng của adenosine triphotphat (ATP), axit mevalonic bị decarboxyl và dehidrat hoá thành mắt xích iso-C₅, đó là isopentenyl pyrophotphat (IPP) :



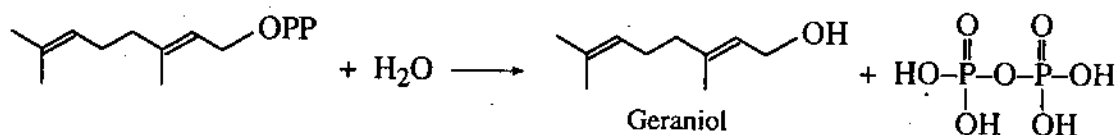
Isopentenyl pyrophotphat bị đồng phân hoá tương hỗ thành γ,γ-dimetyl anlyl pyrophotphat (viết tắt là DMAP, gốc pyrophotphat viết tắt là PP) :



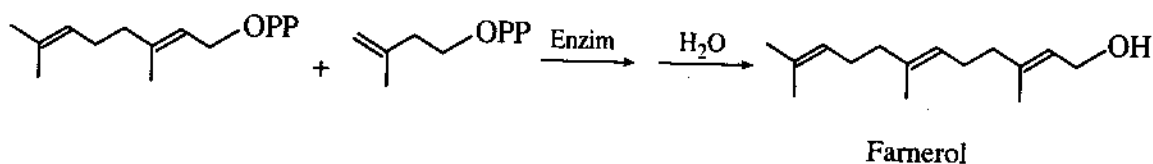
Từ dimetyl anlyl pyrophotphat (DMAP) rất dễ hình thành cacbocation anlyl để “nối ghép” với isopentenyl pyrophotphat theo kiểu phản ứng A_E :



Geraniol (mùi thơm hoa hồng) được hình thành khi geranyl pyrophotphat bị thủy phân :

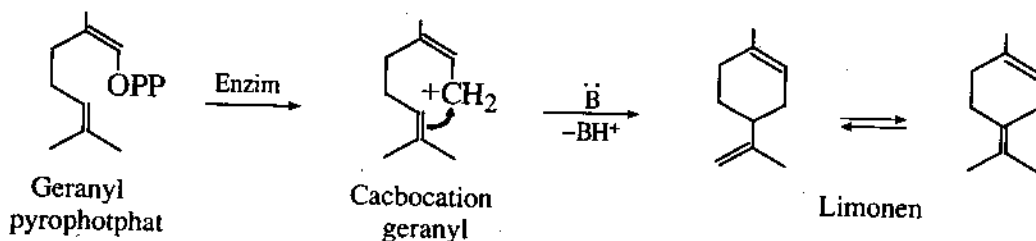


Geranyl pyrophotphat có thể tiếp tục đóng vai trò tạo ra cacbocation kiểu anlyl, tiếp tục phản ứng với IPP rồi thủy phân thành secquitecpen farnesol :



Nếu quá trình cứ tiếp tục tương tự như trên, sẽ tạo ra các diterpen và politerpen.

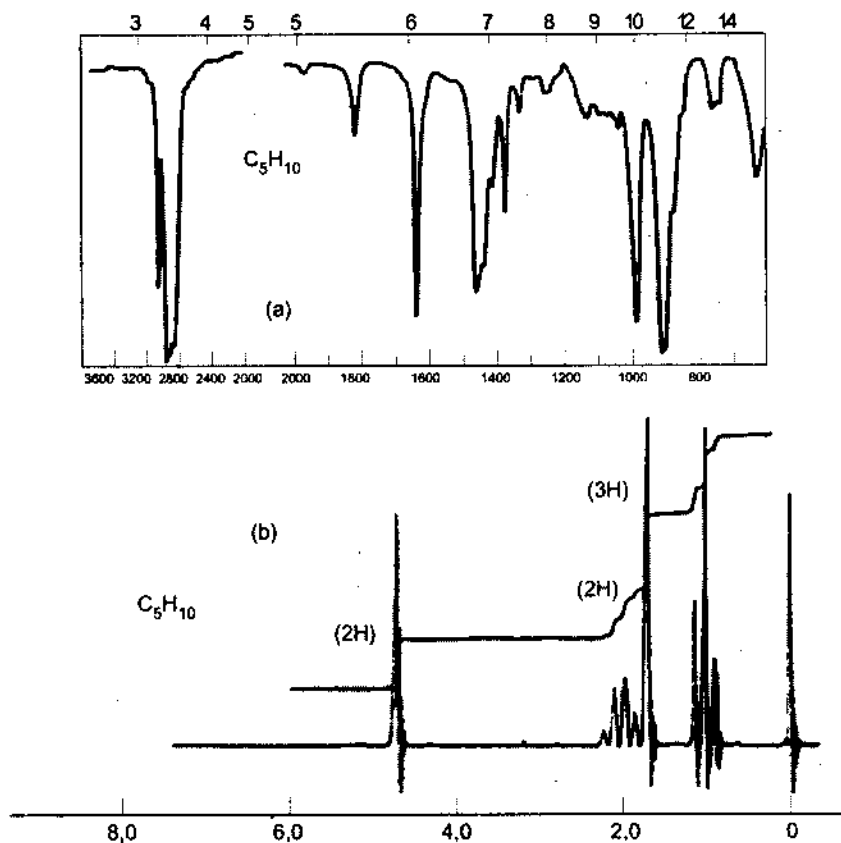
Cacbocation kiểu anlyl như geranyl còn có thể cộng A_E nội phân tử để tạo vòng 6 cạnh, nhờ vậy mà tạo ra các monotecpen vòng như limonen chẳng hạn :



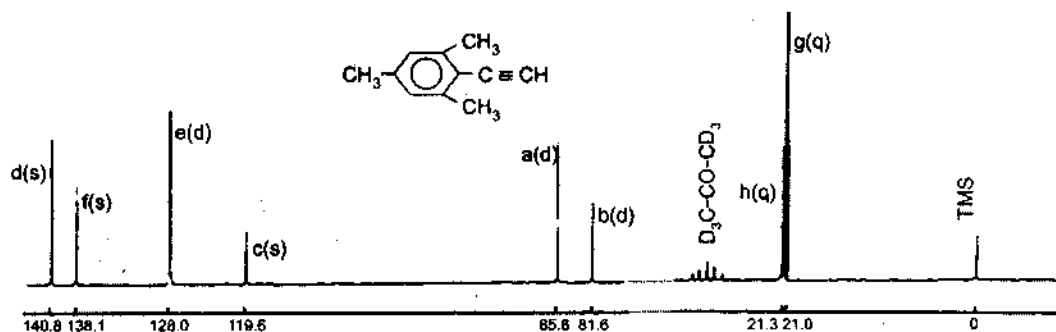
Như vậy, chúng ta có thể giải thích được vì sao các tecpen có thành phần là $(\text{iso-C}_5)_n$ và được cấu tạo theo kiểu “đầu nối với đuôi”. Mặt khác chúng ta cũng nhận thấy rằng những phản ứng hoá học diễn ra trong các cơ thể sống cũng có những điểm tương đồng với những phản ứng tiến hành trong phòng thí nghiệm.

Câu hỏi ôn tập

1. Nhóm chức của anken, ankin, ankadien là nhóm nguyên tử nào ? Trình bày cấu trúc và đặc tính của chúng (cấu trúc electron, cấu trúc không gian, năng lượng, độ dài và góc liên kết, độ bền nhiệt động).
2. So sánh tính chất hoá học của anken, ankin và ankadien.
3. Hãy đưa ra bằng chứng thực nghiệm để chứng tỏ rằng lực axit của axetilen, etilen, etan và amoniac được sắp xếp như sau : $\text{CH}\equiv\text{CH} > \text{NH}_3 > \text{CH}_2=\text{CH}_2 > \text{CH}_3-\text{CH}_3$. Giải thích.
4. Hãy lập sơ đồ nói lên mối quan hệ giữa ankan, anken, ankin và ankadien.
5. Hãy nêu phương pháp thực nghiệm để phân biệt ankan, anken, ankin và ankadien (phương pháp hoá học và phương pháp vật lý).
6. Hãy dùng 3 sơ đồ phản ứng với axetilen, etilen và metan lần lượt là ô trung tâm để giải thích thế nào là nền công nghiệp hoá chất hữu cơ dựa trên axetilen, dựa trên etilen và dựa trên metan.
7. Hãy xác định công thức cấu tạo của anken C_5H_{10} mà phổ IR và ^1H NMR của nó cho ở hình V.15. Chú ý quy kết các vân phổ.
8. Hãy quy kết các tín hiệu cộng hưởng trên phổ ^{13}C NMR của 2,4,6-trimetyl phenylaxetilen ở hình V.16.



Hình V.15. Phổ ^1H NMR của anken C_5H_{10}



Hình V.16. Phổ ^{13}C NMR của 2,4,6-trimetylphenyl axetilen

9. a) Tecpen là gì ? Phân loại tecpen ?
b) Hãy phát biểu quy tắc isopren và minh họa bằng các trường hợp sau : α -pinen, camphen, cedren, xantonin và vitamin A.
10. a) Hãy trình bày sơ đồ sinh tổng hợp tecpenoit và cho biết giai đoạn nào giống với phản ứng trong phòng thí nghiệm, giai đoạn nào khác.
b) Theo em, thực vật tổng hợp ra hidrocarbon tecpen trước rồi đến ancol tecpen hay ngược lại, vì sao ?

Chương VI

HIĐROCACBON THƠM

Sự khác nhau về cấu tạo và khả năng phản ứng của hidrocacbon no và không no đã rõ ràng. Những hidrocacbon với liên kết đơn không có khả năng phản ứng với đại bộ phận tác nhân ngoại trừ phản ứng thế hiđro bằng halogen trong điều kiện nghiêm ngặt. Trong khi đó các anken và ankin phản ứng với axit, với chất oxi hoá, kết hợp với halogen và các tác nhân khác. Hidrocacbon thơm (loại hidrocacbon thứ ba) không thể xếp vào loại hợp chất chứa liên kết đôi và ba. Tên gọi “thơm” xuất phát từ chỗ những hợp chất đầu tiên tìm được thuộc loại đó có mùi thơm khác nhau. Tên thơm vẫn được giữ cho đến ngày nay, mặc dầu hoá học của hidrocacbon thơm bao gồm cả những hợp chất không có mùi thơm. Chúng thể hiện tính chất thơm tương tự benzen. Hidrocacbon thơm là loại hidrocacbon mạch vòng có tính chất thơm mà benzen là điển hình và quan trọng nhất.

§1. BENZEN VÀ ĐỒNG ĐẲNG (C_nH_{2n-6})

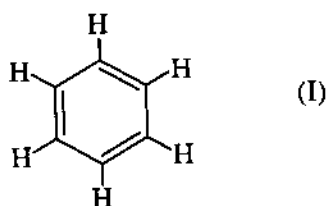
Benzen thu được vào năm 1825 bởi Faraday khi ngưng tụ khí thấp. Nó là chất lỏng không màu, sôi ở 80°C , là nguyên liệu quan trọng của công nghệ Hoá học. Công thức cấu tạo mà ta vẫn dùng ngày nay đã được Kekule (August Kekulé) đề nghị từ năm 1865. Tuy nhiên mãi đến khoảng năm 1931 (sau sự xuất hiện của lí thuyết về obitan phân tử), người ta mới hiểu tương đối đầy đủ về bản chất liên kết, về cấu trúc của benzen.

I - CẤU TRÚC CỦA BENZEN

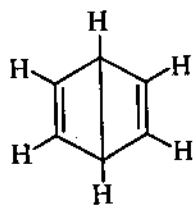
1. Công thức phân tử, đồng phân, cấu trúc phân tử theo Kekule

Công thức phân tử của benzen được xác định là C_6H_6 dựa vào việc xác định phân tử khối và phân tích nguyên tố. Năm 1858, Kekule đã cho rằng các nguyên tử cacbon có

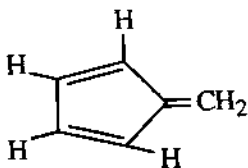
thể kết hợp với nhau để tạo thành mạch. Sau đó vài năm (1865), ông bổ sung thêm là mạch cacbon cũng có thể đóng thành vòng. Ông đưa ra cấu trúc của benzen như sau :



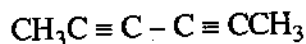
Song, công thức phân tử C_6H_6 cũng còn có thể ứng với những cấu trúc khác :



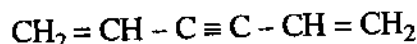
(II) Công thức Đuoa



(III)



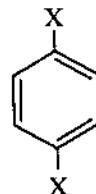
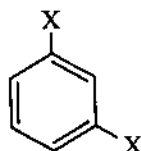
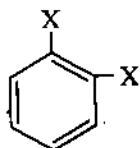
(IV)



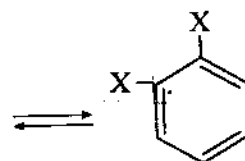
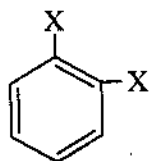
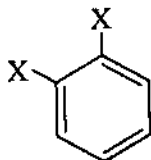
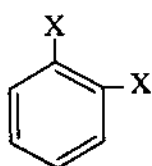
(V)

Trong số những cấu trúc trên thì cấu trúc của Kekule là tương đối hợp lí, nhưng để thuyết phục hơn cần phải xem xét về số đồng phân.

Đối với benzen thế một lần thì chỉ có một sản phẩm duy nhất nhưng nếu thế hai lần thì cho ba đồng phân. Như vậy, chỉ có công thức của Kekule là phù hợp :

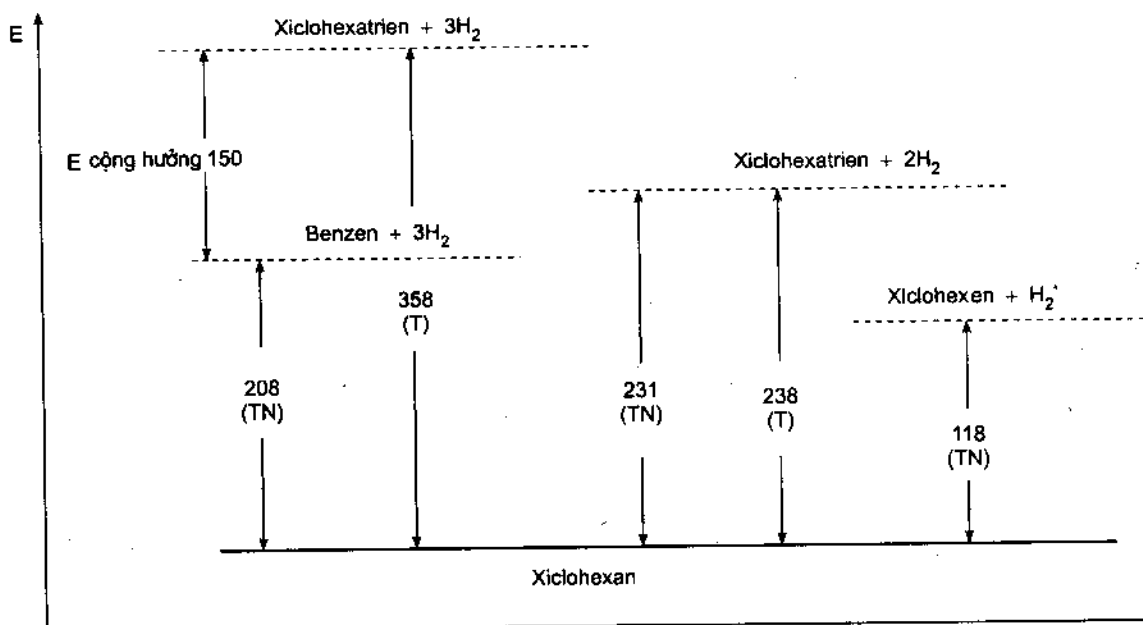


Tuy nhiên, khi nghiên cứu chi tiết cấu trúc của Kekule thì thấy có khả năng có hai đồng phân thế 1,2. Để giải quyết vấn đề này, Kekule cho rằng phân tử benzen luôn luôn chuyển hoá và ở trong một trạng thái cân bằng không thể phân chia :



2. Sự ổn định vòng benzen

Còn lại một số vấn đề mà cấu trúc của Kekule không giải quyết được. Chẳng hạn, cấu trúc này thể hiện sự không no rất lớn, nghĩa là nó phải dễ dàng tham gia phản ứng cộng và khó tham gia phản ứng thế như anken. Nhưng ngược lại, benzen tương đối trơ với các tác nhân oxi hoá, thực hiện phản ứng thế dễ dàng nhưng rất khó tham gia phản ứng cộng. Ngoài ra, người ta còn xác định vòng benzen bền vững hơn nhiều so với những gì có thể dự đoán từ xiclohexatrien. Như chúng ta đã biết, nhiệt hidro hoá của xiclohexen là 118 kJ/mol, của xiclohexa-1,3-đien là 231 kJ/mol nghĩa là lớn hơn hai lần. Vậy thì đối với xiclohexatrien phải là 358 kJ/mol, song hidro hoá benzen chỉ toả ra 208 kJ/mol, ít hơn 150 kJ/mol theo dự đoán. Điều đó có nghĩa benzen bền hơn xiclohexatrien 150 kJ/mol (xem hình VI.1).



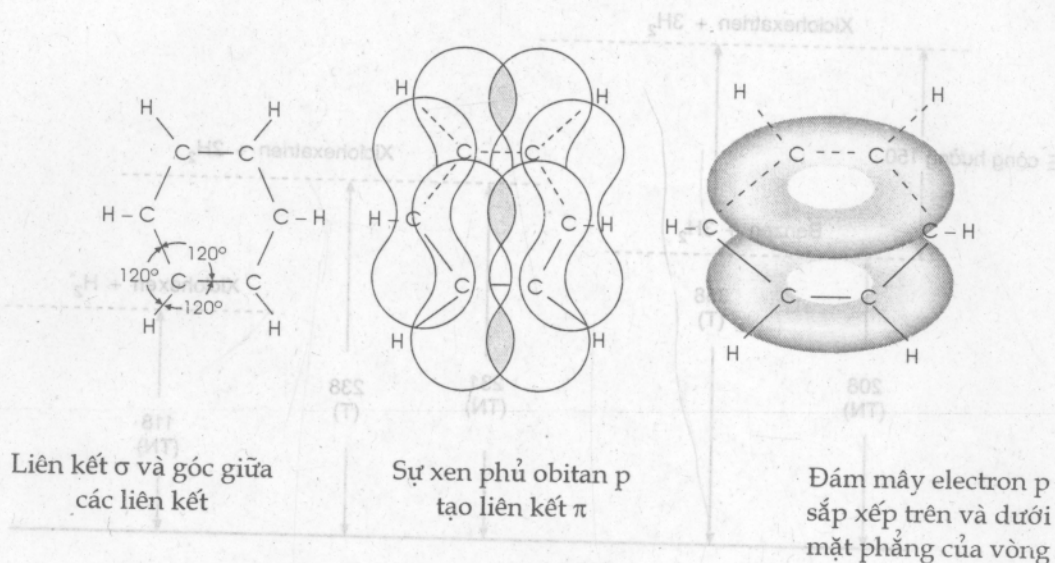
Hình VI.1. Nhiệt hidro hoá (T : tính, TN : thực nghiệm)

3. Độ dài liên kết trong benzen

Độ dài liên kết C-C trong benzen giống nhau và có trị số trung gian giữa liên kết đơn và đôi. Trong nhiều hợp chất khác nhau, độ dài của liên kết đôi C=C bằng 134 pm. Liên kết đơn C-C có độ dài 154 pm trong etan, 150 pm trong propilen và 148 pm trong buta-1,3-đien. Nếu theo cấu trúc Kekule thì benzen phải có 3 liên kết ngắn (134 pm) và 3 liên kết dài (148 pm), nhưng các số liệu phân tích ronghen cho thấy rằng tất cả 6 liên kết trong benzen bằng nhau (139 pm), nghĩa là trung gian giữa liên kết đơn và đôi.

4. Khái niệm obitan

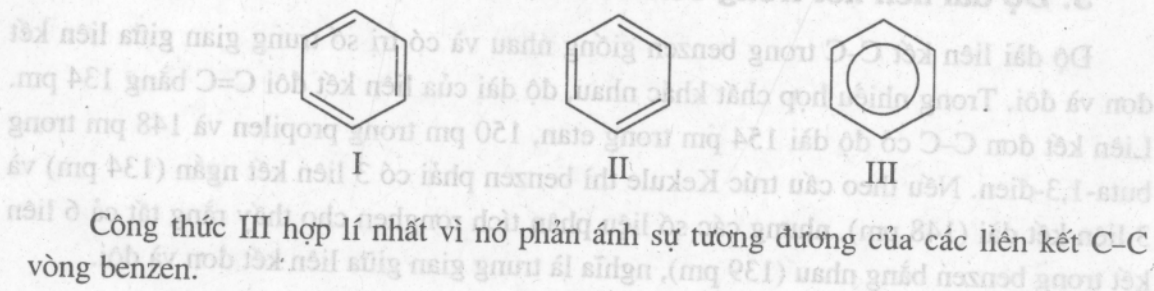
Benzen là phân tử có cấu tạo phẳng, tất cả 6 nguyên tử cacbon và 6 nguyên tử hidro đều nằm trong một mặt phẳng. Mỗi nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp^2 (tương tự như cacbon trong etilen), ba obitan lai hoá tạo ba liên kết σ với 2 nguyên tử bên cạnh và nguyên tử H. Obitan còn lại, obitan thứ 4, là obitan p. Những obitan p này gồm 2 phần giống nhau, một nửa ở trên và một nửa ở dưới mặt phẳng vòng, mỗi obitan có 1 electron. Obitan p của mỗi nguyên tử cacbon xen phủ với hai obitan p của 2 nguyên tử cacbon bên cạnh, tạo liên kết π , kết quả tạo thành obitan phân tử như 2 đám mây electron liên tục trên và dưới mặt phẳng vòng. Như vậy, những electron p này được phân phối đều trong vòng benzen làm cho liên kết bền vững và phân tử ổn định hơn.



Hình VI.2. Sự tạo thành liên kết σ và π ở benzen

Cấu tạo như trên cho phép giải thích những phần còn tồn tại của công thức Kekule.

Để diễn tả công thức cấu tạo của benzen, ta có thể dùng một trong ba công thức sau :



II - ĐỒNG PHÂN VÀ DANH PHÁP

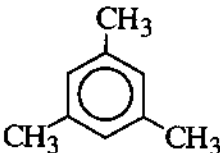
1. Đồng phân

Khi benzen có từ 2 nhóm thế trở lên sẽ có các đồng phân về vị trí tương đối giữa các nhóm thế với nhau. Chẳng hạn, dimetylbenzen có các đồng phân 1,1- ; 1,2- và 1,3-dimetylbenzen hoặc còn gọi là các đồng phân *ortho*-, *meta*- và *para*-dimetylbenzen.

2. Danh pháp

a) Tên benzen là tên riêng được IUPAC lưu dùng và là hidrua nền để gọi tên các đồng đẳng và dẫn xuất khác theo danh pháp thay thế. Nhiều ankyl và ankenylbenzen có tên riêng (tên thường) (xem bảng VI.1).

Bảng VI.1. Tên của một số benzen có nhóm thế

Hợp chất	Tên thay thế	Tên thường
$C_6H_5-CH_3$	Metylbenzen	Toluen*
$C_6H_5-C_2H_5$	Etylbenzen	
$C_6H_5-CH(CH_3)_2$	Isopropylbenzen	Cumen**
$o-C_6H_4(CH_3)_2$, (3 đồng phân <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -)	<i>o</i> -Dimetylbenzen hay 1,2-Dimetylbenzen	<i>o</i> -Xilen**
$p-CH_3-C_6H_4-CH(CH_3)_2$ (3 đồng phân <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -)	4-Isopropyl-1-metyl benzen hay 4-Isopropyltoluen	<i>p</i> -Ximen**
	1,3,5-Trimetylbenzen	Mesitilen**
$C_6H_5-CH=CH_2$	Etenylbenzen hay Vinylbenzen	Stiren*
$C_6H_5-C\equiv CH$	Etinylbenzen	

* Tên được dùng khi không có nhóm thế hoặc có nhóm thế ở trong vòng dưới dạng tiền tố.

Thí dụ : $p-(CH_3)_2-CH-C_6H_4-CH_3$, *p*-Isopropyltoluen ; $p-C_2H_5-C_6H_4-CH=CH_2$; *p*-Etylstiren

** Các tên chỉ được dùng khi không có nhóm thế.

b) Tên các gốc

- Các tên được dùng khi có hoặc không có nhóm thế :



Phenyl



Phenylen (*o*-, *m*-, *p*-)

– Các tên được dùng khi không có hoặc chỉ có nhóm thế ở trong vòng :



– Các tên được dùng khi không có nhóm thế :



III - TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1) Benzen và các đồng đẳng có 1, 2, 3 nhóm thế R nhỏ thường ở trạng thái lỏng, không màu, có mùi thơm dễ chịu nhưng lại gây độc cho cơ thể. Chúng dễ bay hơi nên dễ bắt lửa, cháy với ngọn lửa sáng, khói đen do có nhiều muội than. Các aren loại này không tan trong nước và nhẹ hơn nước. Điểm sôi của chúng hầu như tăng đều đặn theo khối lượng phân tử, còn điểm nóng chảy phụ thuộc nhiều vào tính đối xứng của phân tử. Chẳng hạn, điểm nóng chảy của benzen cao hơn toluen $100^\circ C$, *para*-xilen có điểm nóng chảy cao hơn các đồng phân *ortho* và *meta* từ $40^\circ C$ đến $60^\circ C$ (bảng VI.2).

Bảng VI.2. Các hằng số vật lý của một số aren có một vòng benzen

Hợp chất	Công thức	$t_{nc}^\circ (^\circ C)$	$t_s^\circ (^\circ C)$	d_4^{20}	n_D^{20}
Benzen	C_6H_6	5,5	80,1	0,879	1,5011
Toluen	C_7H_8	- 95,00	110,6	0,867	1,4969
Etylbenzen	C_8H_{10}	- 95,00	136,2	0,867	1,4958
n-Propylbenzen	C_9H_{12}	- 99,5	159,3	0,862	1,4920
Cumen	C_9H_{12}	- 96,0	152,4	0,862	1,4912
<i>o</i> -Xilen	C_8H_{10}	- 25,2	144,4	0,880	1,5052
<i>m</i> -Xilen	C_8H_{10}	- 47,9	139,1	0,864	1,4972
<i>p</i> -Xilen	C_8H_{10}	13,2	138,3	0,861	1,4958
Mesitilen	C_9H_{12}	- 44,7	164,6	0,865	1,4993
1,2,3,4-Tetrametylbenzen	$C_{10}H_{14}$	- 6,2	205,0	0,905	1,520
1,2,4,5-Tetrametylbenzen	$C_{10}H_{14}$	79,3	196,0	0,889	-
Pentametylbenzen	$C_{11}H_{16}$	54,3	230,0	0,847	1,5049
Hexametylbenzen	$C_{12}H_{18}$	165,5	264,0	-	-
<i>o</i> -Etyltoluen	C_9H_{12}	- 80,8	165,1	0,881	1,5045
<i>m</i> -Etyltoluen	C_9H_{12}	- 95,5	161,3	0,864	1,4966
<i>p</i> -Etyltoluen	C_9H_{12}	- 62,3	162,0	0,861	1,4950
<i>p</i> -Ximen	$C_{10}H_{14}$	- 68,0	177,2	0,857	1,4909
Stiren	C_8H_8	- 33,0	146,0	0,904	-
Etilnylbenzen	C_8H_6	- 56,0	139	0,9295	-

2. Tính chất phổ của benzen

Khác với các dien liên hợp mạch hở, phổ hấp thụ của benzen tương đối phức tạp.

Trong phổ tử ngoại, benzen thể hiện 3 vân hấp thụ đặc trưng : vân B ở 254 nm có cường độ yếu, vân K ở 204 nm có cường độ mạnh hơn và vân ở 184 nm có cường độ mạnh. Cả 3 vân hấp thụ đều liên quan đến sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$. Tuy nhiên, vân 184 nm ở vùng khó đo nên ít được chú ý. Các vân hấp thụ này sẽ chuyển về phía sóng dài hơn nếu hệ liên hợp của vòng được mở rộng hơn khi vòng có các nhóm thế không no (như $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{O}$) hoặc các nhóm thế có cặp electron chưa liên kết (như $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, ...), trong đó vân K chuyển nhanh hơn, có khi che lấp cả vân B.

Trong phổ hồng ngoại, các dao động của vòng xuất hiện ở vùng $1500 \text{ cm}^{-1} \div 1600 \text{ cm}^{-1}$, dao động hoá trị của liên kết $=\text{C}-\text{H}$ xuất hiện ở khoảng trên 3000 cm^{-1} và một số vân khác.

Trong phổ cộng hưởng từ hạt nhân, độ chuyển dịch hoá học (δ) của proton là 7,27 ppm (phần triệu), còn của ^{13}C là 128,5 ppm. Các giá trị của δ này có sự thay đổi khi trong vòng benzen có nhóm thế. Hằng số tương tác spin-spin ($J_{\text{H}_i\text{H}_j}$) giữa các nguyên tử H trong vòng rất được chú ý. Trong khi $J_{\text{H}_1\text{H}_2} = 5 - 8 \text{ Hz}$ thì $J_{\text{H}_1\text{H}_3} = 1 - 3 \text{ Hz}$ và $J_{\text{H}_1\text{H}_4} = 0 - 1 \text{ Hz}$.

IV - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

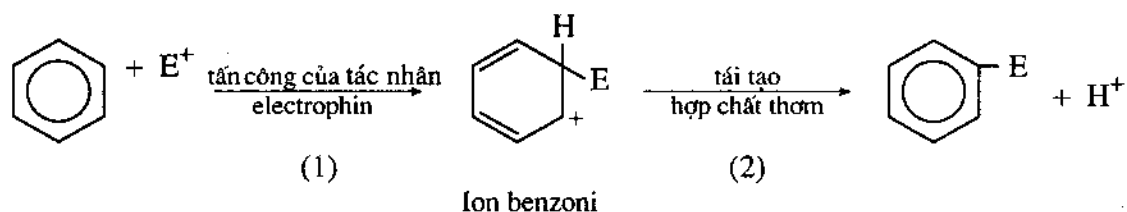
Do cấu trúc của benzen nên phản ứng đặc trưng của nó là sự thế electrophin vào nhân thơm ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$), còn phản ứng cộng và oxi hoá có thể xảy ra nhưng với điều kiện thật nghiêm ngặt. Đồng đẳng của benzen ngoài phản ứng thế ở nhân thơm còn có phản ứng đặc trưng đối với nhóm ankyl : phản ứng thế gốc và phản ứng oxi hoá.

1. Phản ứng thế electrophin vào nhân thơm ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$)

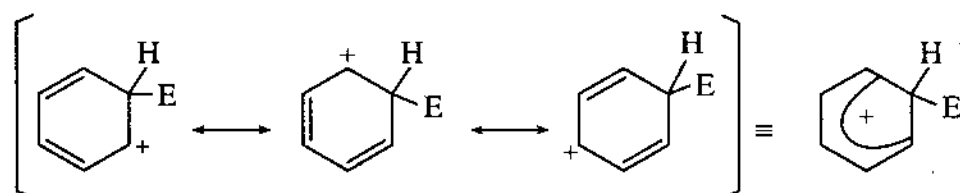
a) Cơ chế chung :

Phản ứng thế electrophin vào nhân thơm là phản ứng chủ yếu để biến benzen thành những dẫn xuất của nó. Tất cả các phản ứng $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ đều diễn ra theo cùng một con đường và bắt đầu bằng sự tấn công của tác nhân electrophin (cation hay đầu mang điện tích

dương của liên kết phân cực mạnh) vào hệ thống electron π thơm, khi đó tạo thành phức σ không thơm, sau đó proton bị thế tách ra và tạo ra hợp chất thơm có mặt của nhóm mới tấn công vào :

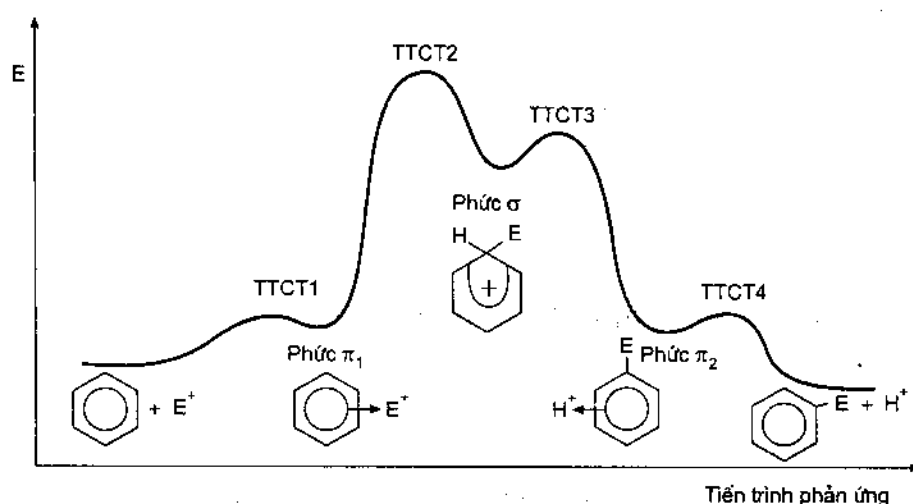


Cơ chế này gồm hai giai đoạn, giai đoạn (1) diễn ra chậm còn giai đoạn (2) diễn ra nhanh chóng. Các cấu tạo giới hạn của phức σ trên có thể được biểu diễn bởi 1 công thức chung :



Sơ đồ 2 giai đoạn mô tả ở trên là sơ đồ đã đơn giản hoá. Thực tế hợp chất thơm và tiểu phân electrophin có thể tạo phức yếu trước lúc tạo phức σ . Phức yếu này gọi là phức π . Trong phức π , hệ thống electron π tham gia như là chất cho electron còn tác nhân electrophin là chất nhận. Sự tạo thành và phân li phức π xảy ra rất nhanh, không ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng cũng như bản chất của hợp chất tạo thành.

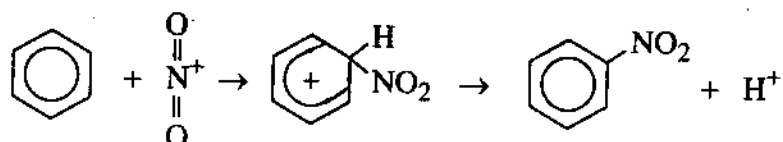
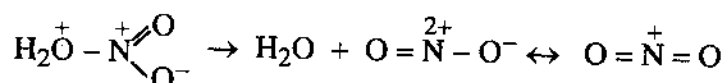
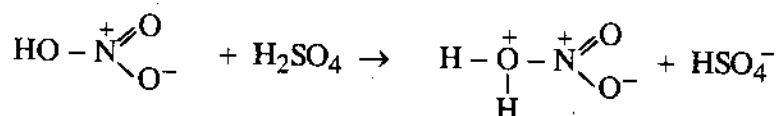
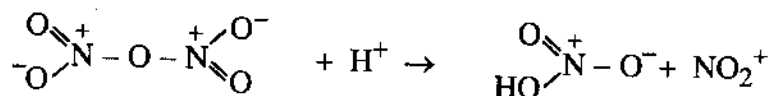
Giản đồ năng lượng quá trình phản ứng có thể mô tả như sau :



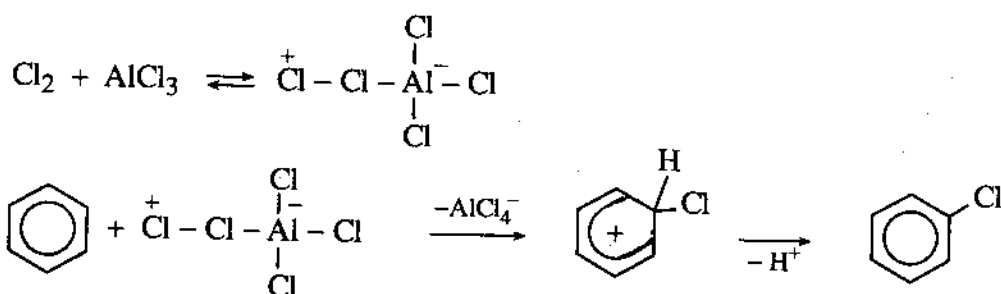
Hình VI.3. Giản đồ năng lượng của quá trình phản ứng thế $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$

b) Một số phản ứng thế electrophin

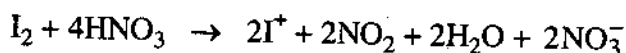
• **Nitro hoá** : Benzen và HNO_3 đậm đặc phản ứng rất chậm, để tăng tốc độ phản ứng người ta thêm H_2SO_4 đặc và gọi nó là hỗn hợp nitro hoá ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 2$). Tác nhân nitro hoá có thể là nitro tetraflo borat ($\text{NO}_2\text{Cl} + \text{AgBF}_4 \rightarrow \text{NO}_2^+\text{BF}_4^- + \text{AgCl}$) hoặc axetyl nitrat ($\text{CH}_3\text{COONO}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NO}_2^+$) hoặc N_2O_5 .



• **Halogen hoá** : Benzen tham gia phản ứng với clo, brom có mặt xúc tác axit Liuyt. Flo và iot không phản ứng trực tiếp với benzen vì flo phản ứng quá mạnh nên lượng sản phẩm chính rất ít, ngược lại iot quá thụ động nên phải dùng cách khác. Cơ chế clo hoá và brom hoá benzen như sau :



Để iot hoá benzen, ta phải dùng iot monoclorua (ICl) hoặc dùng $\text{I}_2 + \text{HNO}_3$ để tạo ra I^+ (phản ứng oxi hoá - khử).

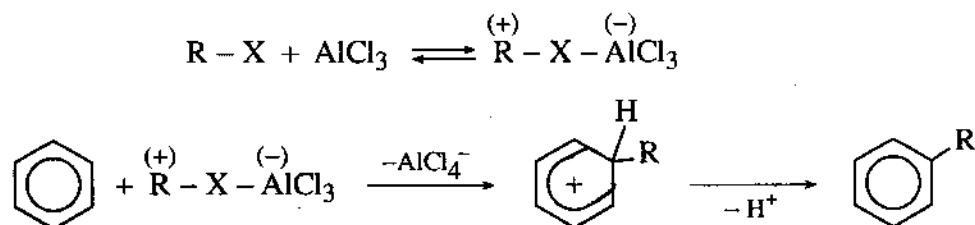


Để flo hoá người ta phải dùng tali tristrifloaxetat $Tl(CF_3COO)_3$ và hỗn hợp $KF + BF_3$, ở đây có quá trình oxi hoá - khử.

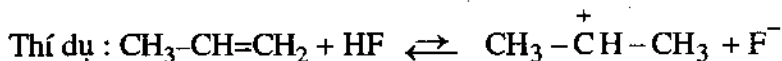


Tl^+ và $F^+ [BF_3.CF_3COO]^-$ là các tác nhân electrophin như $Cl^+ [AlCl_4]^-$.

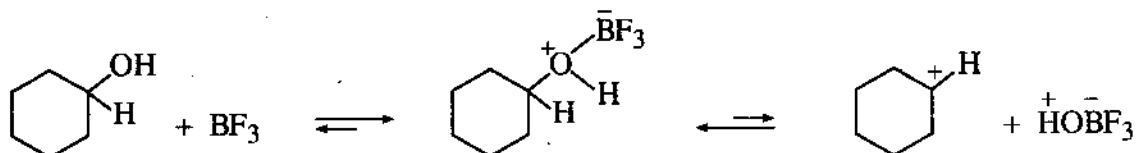
• *Ankyl hoá* : Phương pháp đơn giản nhất để điều chế ankylbenzen là cho benzen tác dụng với ankyl halogenua có mặt xúc tác nhôm clorua. Phương pháp này được gọi là ankyl hoá theo Friden - Crap.



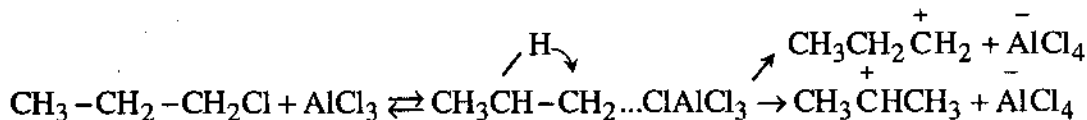
Những tác nhân bất kì nào có khả năng tạo ion cacboni đều có thể ankyl hoá benzen, chẳng hạn : anken, ancol, v.v... Proton hoá anken bằng HF ta được ion cacboni.



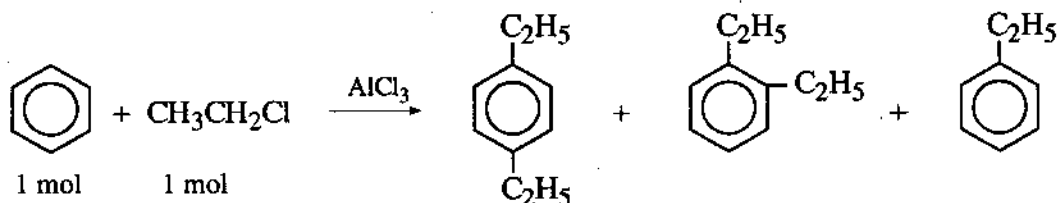
Với ancol, người ta thường dùng BF_3 :



Phản ứng ankyl hoá theo Friden - Crap có 2 nhược điểm. Thứ nhất là ion cacboni dễ bị đồng phân hoá thành ion bền hơn, nên ta thường thu được hỗn hợp sản phẩm. Thí dụ :

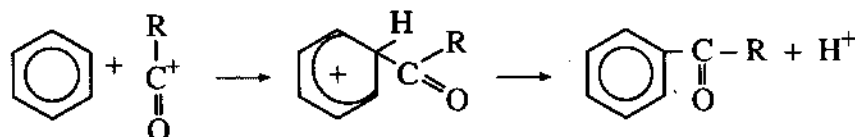
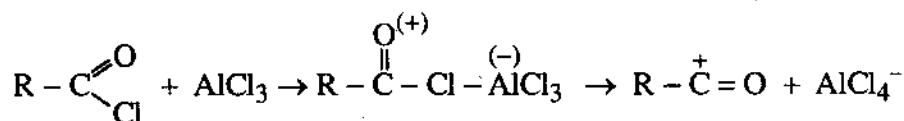


Thứ hai là phản ứng thường không dừng lại ở bước thế một lần vì ankyl benzen tạo thành hoạt động hơn benzen chưa thế. Vì vậy, ta cũng được hỗn hợp các sản phẩm thế 1,2 hoặc nhiều lần. Thí dụ như phản ứng etyl hoá benzen :



Để khống chế phản ứng thế một lần thường phải dùng dư benzen.

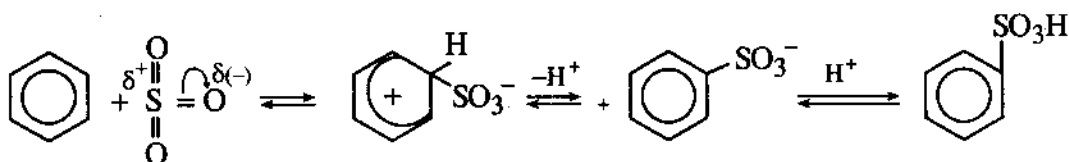
• *Axyl hoá* : Tác nhân thường dùng là dẫn xuất của axit với xúc tác nhôm clorua :



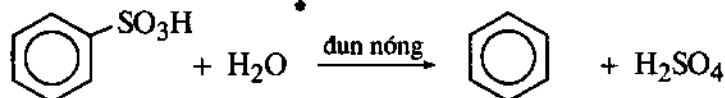
Đây là phản ứng axyl hoá theo Friden - Crap.

Xeton tạo thành là bazơ mạnh có thể tạo hợp chất cộng bền với AlCl_3 . Chính phức này làm giảm khả năng phản ứng của hệ thống electron π thơm, ngăn ngừa sự axyl hoá tiếp.

• *Sunfo hoá* : Sunfo hoá benzen được thực hiện khi dùng axit sunfuric bốc khói. Tác nhân sunfo hoá là anhidrit sunfuric.



Phản ứng này thuận nghịch, vì thế sản phẩm tạo thành cũng dễ bị loại nhóm thế khi đun nóng với hơi nước đến nhiệt độ cao hơn 100°C :



Phản ứng này gọi là tách sunfo.

c) *Ảnh hưởng của cấu trúc đến sự thế electrophin nhân thơm*

Mỗi nhóm thế có mặt trong vòng đều ảnh hưởng đến sự thế electrophin. Ảnh hưởng này được phản ánh trong hai hiện tượng :

- Làm tăng hay giảm tốc độ thế (khả năng phản ứng).

- Hướng tác nhân thế vào vị trí nhất định đối với nhóm thế đã có sẵn (sự định hướng).

Khả năng phản ứng : Trong phức hoạt động xảy ra trước lúc tạo thành phức σ (π -complex), hệ thống electron π của nhân thơm có một phần diện tích dương và chúng ta giả sử phức này gần như ion benzonium được tạo thành thì những yếu tố làm ổn định ion benzonium cũng phải làm ổn định cả phức hoạt động và do đó làm tăng tốc độ phản ứng thế đã cho. Ngược lại, những yếu tố làm phản ổn định ion benzonium cũng phản ổn định phức hoạt động và làm giảm tốc độ phản ứng thế. Vì vậy, những nhóm thế có trong vòng benzen có thể làm hoạt động hoá hoặc phản hoạt động hoá vòng. Ảnh hưởng này của nhóm thế dao động từ yếu đến rất mạnh phụ thuộc vào đặc tính nhóm thế. Có thể phân chia các nhóm thế thành 2 loại nhóm định hướng như sau :

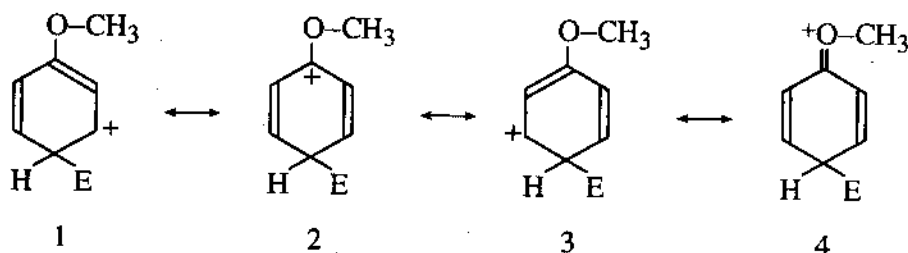
- Định hướng ortho và para, hoạt động hoá : $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{NHCOR}$, $-\text{alkyl}$, $-\text{aryl}$.

Chú ý rằng nhóm halogen định hướng ortho và para nhưng lại phản hoạt hoá.

- Định hướng meta, phản hoạt hoá : $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}^+\text{R}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$.

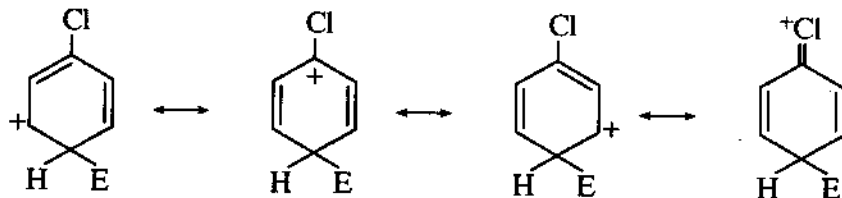
Để giải thích cho sự phân chia trên, ta lấy 2 thí dụ :

Anizol tham gia phản ứng thế electrophin tạo phức σ với các cấu trúc cộng hưởng như sau :



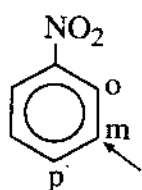
Nhóm metoxy thể hiện 2 hiệu ứng đối lập, hiệu ứng cảm ứng âm ($-I$) và hiệu ứng liên hợp dương ($+C$) nhưng ($+C$) lớn hơn ($-I$) rất nhiều do đó nó giải toả điện tích dương trong vòng benzen và làm ổn định các cấu trúc đó, đặc biệt cấu trúc 4 rất bền vì các nguyên tử cacbon đều chứa 8 electron ở ngoài cùng.

Đối với clobenzen, các cấu trúc cộng hưởng của phức σ của nó có thể diễn tả như sau :

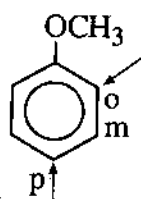


Bản thân clo trong clobenzen thể hiện hai hiệu ứng đối lập (-I) và (+C) khác với nhóm metoxi, ở đây (-I) > (+C), như vậy nguyên tử clo làm giảm mật độ electron trong vòng nghĩa là làm cho phức không ổn định.

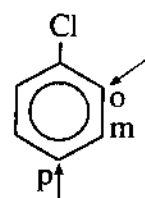
Sự định hướng : Những nhóm thế làm hoạt hoá vòng benzen định hướng sự thế electrophin tiếp theo vào vị trí ortho và para. Những nhóm thế phản hoạt hoá vòng benzen định hướng sự thế electrophin tiếp theo vào vị trí meta. Đặc biệt halogen định hướng ortho, para nhưng phản hoạt hoá nhân thơm.



Phản hoạt hoá
định hướng *m*



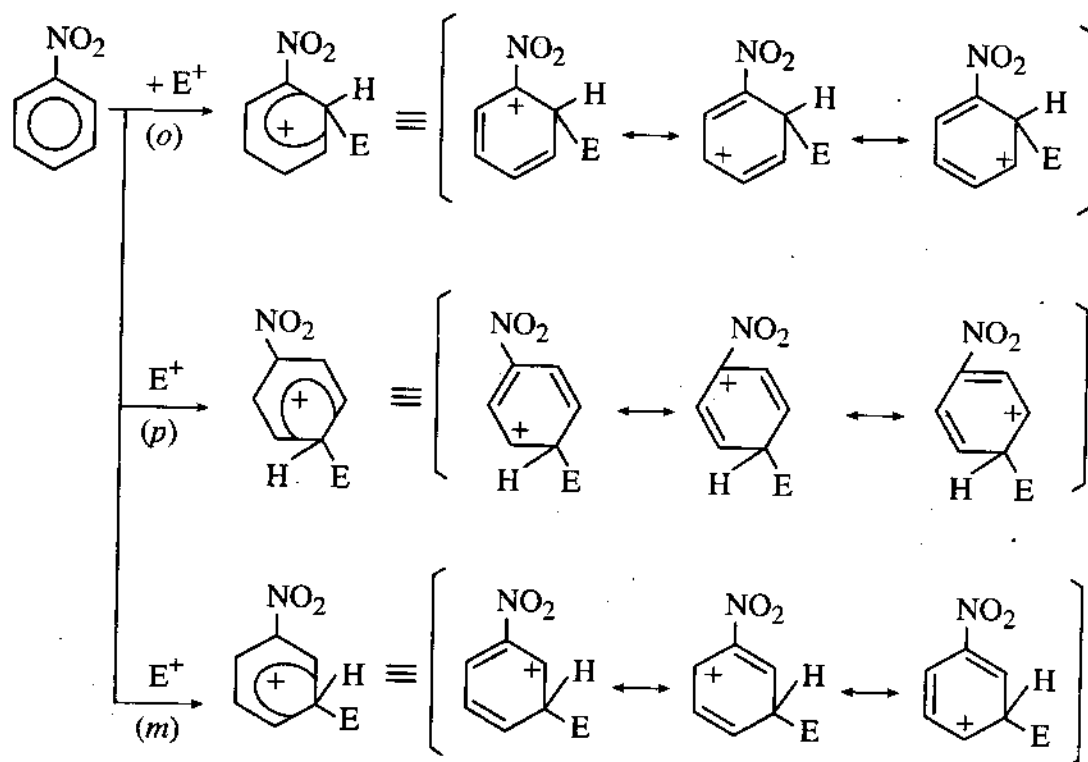
Hoạt hoá
định hướng *o, p*



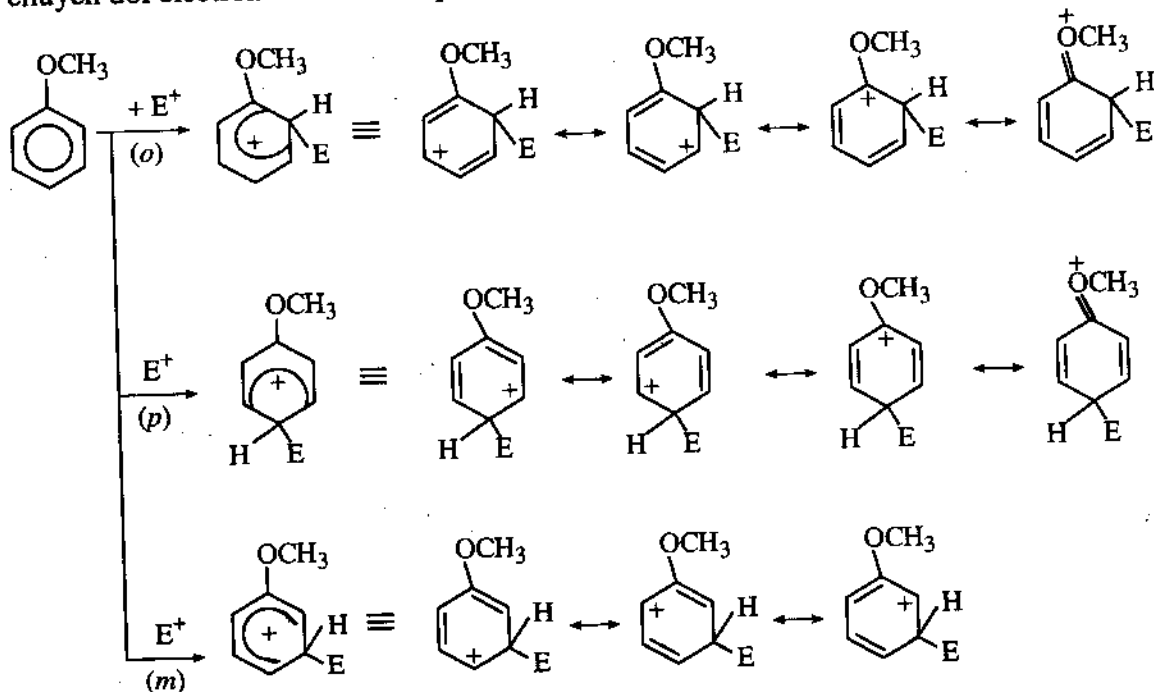
Phản hoạt hoá
định hướng *o, p*

Thí dụ, nhóm nitro định hướng *m* và nhóm metoxi định hướng *o, p*.

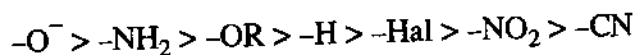
Nếu nhóm nitro định hướng *o, p* thì nó sẽ gây điện tích dương ngay ở cacbon mà nó liên kết, điều đó rất không thuận lợi. Sự định hướng *m* là ưu thế không phải vì nó được hoạt hoá mà chính vì nó phản hoạt hoá kém hơn ở vị trí *o, p*.



Nhóm hoạt động hoá như nhóm metoxi (OCH_3) sẽ làm ổn định điện tích dương xuất hiện trong phức hoạt động khi điện tích ở trong nguyên tử cacbon mang nhóm metoxi. Cấu trúc như thế chỉ có khả năng tấn công vị trí o, p. Những nhóm thế khác chuyển đổi electron của mình về phía vòng benzen cũng sẽ định hướng o, p.



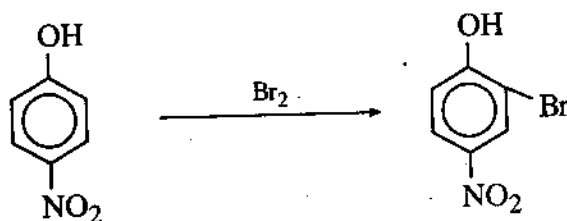
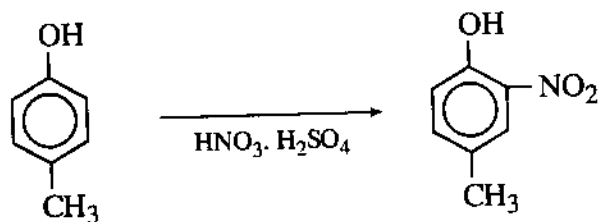
Khả năng định hướng o, p của các nhóm giảm theo thứ tự sau :



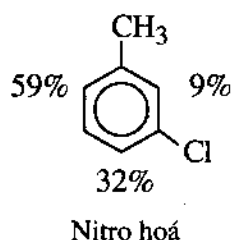
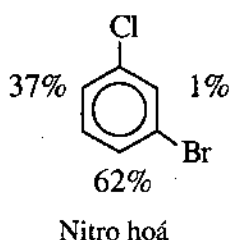
Sự định hướng trong benzen có hai nhóm thế :

Sự tồn tại hai nhóm thế trong vòng benzen làm phức tạp hoá vấn đề định hướng, nhưng cũng có thể tiên đoán hướng của phản ứng dựa theo nguyên tắc sau :

a) Nếu trong vòng benzen tồn tại hai nhóm thế cùng hoạt hoá vòng hoặc có tác dụng định hướng khác nhau thì nhóm hoạt hoá mạnh sẽ không chế hướng của nhóm thứ ba.



b) Sự thể hướng đến vị trí giữa hai nhóm thế meta chỉ xảy ra ở mức độ rất ít.



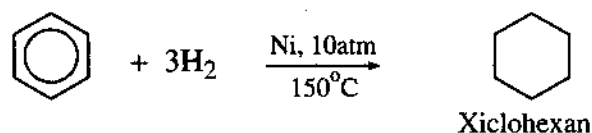
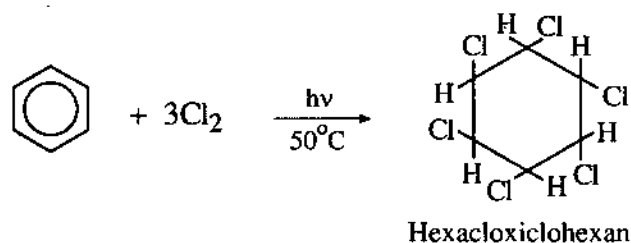
Lực định hướng của các nhóm sắp xếp như sau :

$-\text{NH}_2 \approx -\text{OH} > -\text{OCH}_3 \approx -\text{NHCOCH}_3 > -\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{CH}_3 > \text{nhóm thế định hướng meta.}$

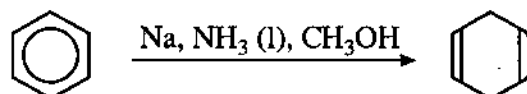
2. Phản ứng cộng vào vòng benzen

Khuynh hướng cộng vào vòng benzen để thành các hợp chất vòng no sáu cạnh là không lớn, nên ta chỉ gặp ở một số rất ít trường hợp.

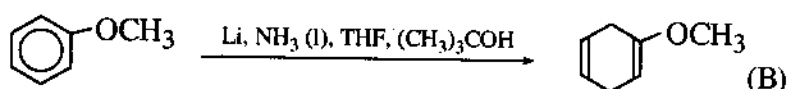
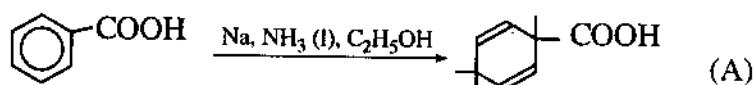
a) Benzen cộng clo dưới tác dụng của ánh sáng tử ngoại và cộng H_2 có Ni làm xúc tác :



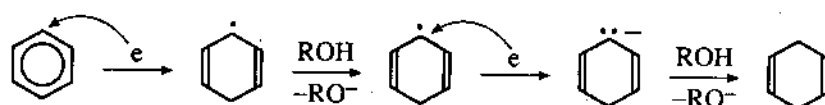
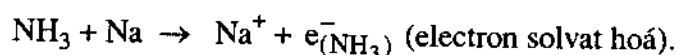
b) Phản ứng khử Bơt (Birch) : khi cho benzen tác dụng với Na (hay Li) trong hỗn hợp NH_3 lỏng và CH_3OH , Bơt thu được 1,4-xiclohexadien :



Metanol có thể được thay thế bằng các rượu khác. Khi trong vòng benzen có nhóm thế thì sự khử sẽ diễn ra ở hai nguyên tử cacbon 1 và 4 nếu nhóm thế có sẵn là nhóm hút điện tử, còn nếu nhóm thế có sẵn là nhóm cho điện tử thì sự khử sẽ diễn ra ở vị trí 2 và 5 :



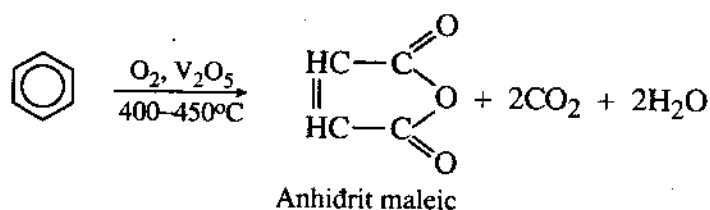
Phản ứng khử Bôt diễn ra theo cơ chế tạo anion gốc :



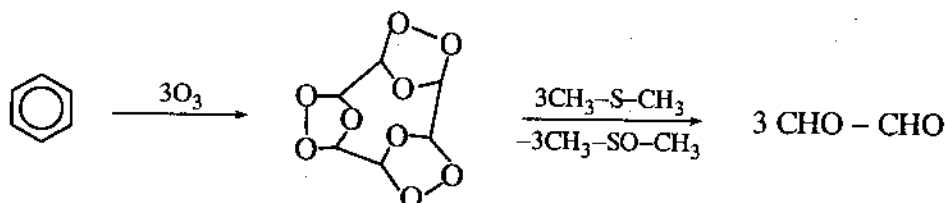
Các nhóm thế góp phần làm ổn định ion gốc, nên sự khử được định hướng vào các vị trí 1,4 (A) và 2,5 (B) như trên.

3. Phản ứng oxi hoá vòng benzen

Các chất oxi hoá thường dùng để oxi hoá anken như CrO_3 , H_2O_2 , OsO_4 , KMnO_4 thông thường không tấn công vào benzen. Tuy nhiên, ở điều kiện đặc biệt vòng benzen vẫn bị oxi hoá, như khi cho O_2 không khí tác dụng với benzen có mặt V_2O_5 ở 400°C :



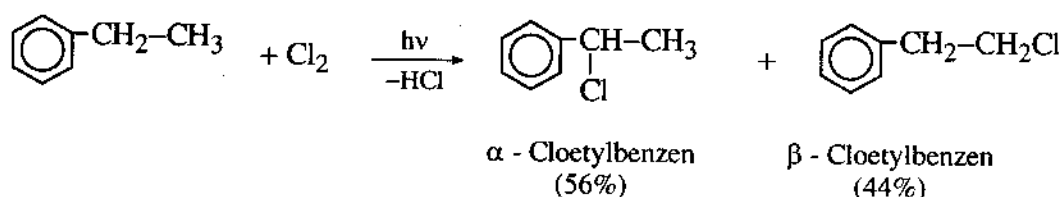
Đặc biệt là ozon cũng tấn công vào nhân benzen (dường như vào 3 liên kết $\text{C}=\text{C}$) :



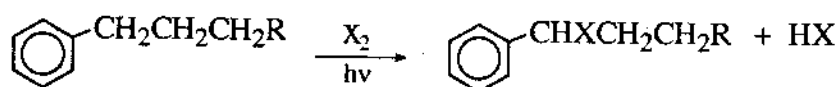
4. Các phản ứng của mạch nhánh

a) Halogen hoá nhóm ankyl

Dưới tác dụng của ánh sáng, clo (hoặc brom) phản ứng với ankylbenzen ở nhóm ankyl theo cơ chế gốc. Vị trí α (vị trí benzylic) có khả năng phản ứng cao nhất, vì gốc tạo ra được ổn định hoá bởi vòng benzen, thí dụ clo hoá etylbenzen :

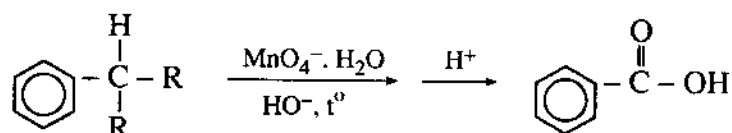


Phản ứng brom hoá diễn ra không mạnh bằng phản ứng clo hoá, nhưng phản ứng brom hoá có sự chọn lọc cao hơn. Chẳng hạn, nếu clo hoá etylbenzen ta thường thu được hỗn hợp α - và β -cloethylbenzen, còn nếu brom hoá thì hầu như chỉ thu được α -brometylbenzen mà thôi. Chiều hướng thế ưu tiên ở vị trí α càng thấy rõ khi mạch nhánh kéo dài :

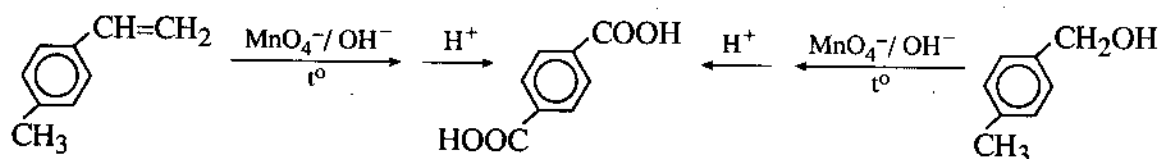


b) Oxi hoá mạch nhánh

Nhóm ankyl liên kết với nhân thơm bị oxi hoá đến nhóm cacboxyl trong những điều kiện thích hợp (đun sôi khoảng vài giờ với KMnO_4 trong dung dịch kiềm).



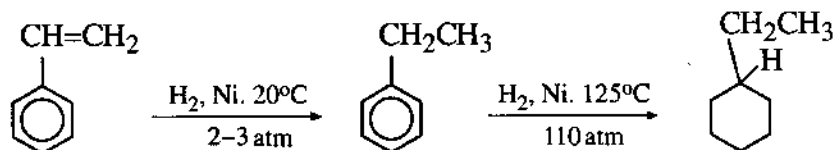
Các nhóm thế khác trong điều kiện như thế cũng bị oxi hoá đến nhóm cacboxyl, có nhóm bị oxi hoá trong điều kiện êm dịu hơn



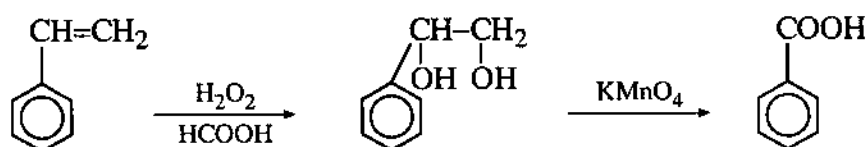
• Ankenylbenzen

Ankenylbenzen được đặc trưng bởi hai dạng phản ứng : thế trong vòng và cộng vào liên kết đôi của mạch nhánh. Vòng benzen và liên kết đôi đều là các phân cho electron, nên đối với một vài tác nhân electrophin có khả năng cạnh tranh giữa 2 phân của phân tử, nhưng liên kết đôi có khả năng phản ứng cao hơn.

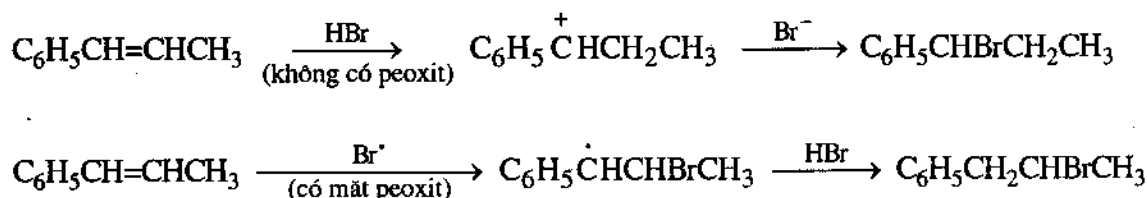
– Vòng benzen và liên kết đôi đều có khả năng tham gia phản ứng hidro hoá có mặt xúc tác, nhưng điều kiện hidro hoá liên kết đôi êm dịu hơn nhiều.



– Oxi hoá liên kết đôi trong điều kiện êm dịu tạo thành glicol. Sự oxi hoá trong điều kiện khắc nghiệt hơn dẫn tới đứt liên kết đôi và tạo thành nhóm cacboxyl :

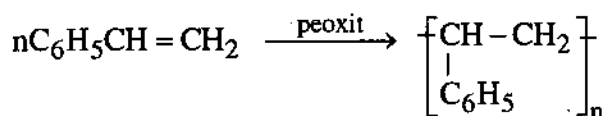


– Sự kết hợp tác nhân bất đối vào liên kết đôi liên hợp với vòng benzen có thể diễn ra theo cơ chế ion hay gốc nhưng giai đoạn đầu sẽ tạo thành tiểu phân bền vững hơn.



Khả năng phản ứng này lớn hơn nhiều so với anken.

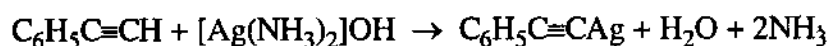
– Phản ứng polime hoá cũng đặc trưng đối với loại hợp chất này.



• Ankinylbenzen

Tính chất của ankinylbenzen tương tự như dự đoán trên cơ sở tính chất của benzen và ankin.

Phenylaxetilen phản ứng với bạc amoniacat cho bạc phenylaxetilua :



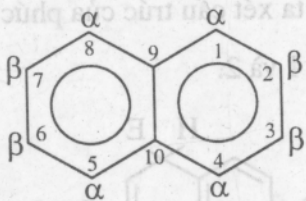


§2. HIDROCARBON THƠM NHIỀU NHÂN

Hai vòng thơm có hai nguyên tử cacbon chung gọi là vòng ngưng tụ. Hidrocarbon thơm ngưng tụ tiêu biểu nhất là naphtalen, antraxen, phenantren. Cả ba hidrocarbon này đều được tách từ nhựa than đá, hàm lượng naphtalen trong nhựa than đá là 5%, vượt các cấu tử khác.

I - NAPHTALEN

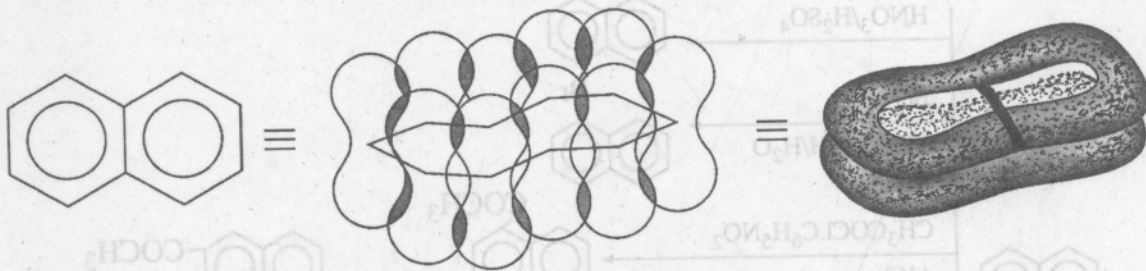
Trong công thức phân tử naphtalen các vị trí được đánh dấu như chỉ dẫn sau đây :



1. Cấu trúc phân tử

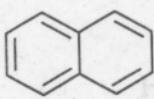
Naphtalen được xem như là hợp chất thơm vì tính chất của nó giống benzen. Với công thức $C_{10}H_8$, naphtalen có thể tồn tại mức độ chưa no lớn nhưng nó bền đối với phản ứng kết hợp. Phản ứng điển hình của nó là thế electrophin.

Về lí thuyết, naphtalen có cấu trúc của một hợp chất thơm, nó có cấu tạo vòng phẳng với cấu trúc cho phép tạo những đám mây electron π gồm 10 electron (mạng thơm). Những electron π này tạo những đám mây xen phủ trên và dưới mặt phẳng chứa 10 nguyên tử cacbon. Mỗi nguyên tử cacbon liên kết với 3 nguyên tử khác bằng liên kết σ .

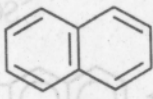


Hình VI.4. Sự sắp xếp electron trong phân tử naphtalen

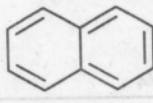
Theo phương pháp liên kết hoá trị, naphtalen được xem như là lai hoá của ba cấu trúc I, II, III.



I

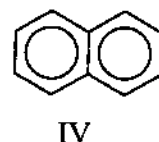


II



III

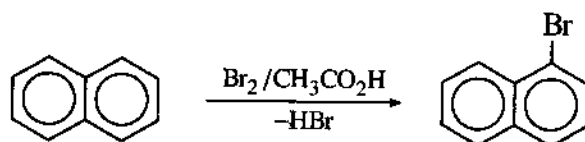
Để thuận tiện, có thể diễn tả naphthalen ở dạng cấu trúc IV.



2. Tính chất hoá học

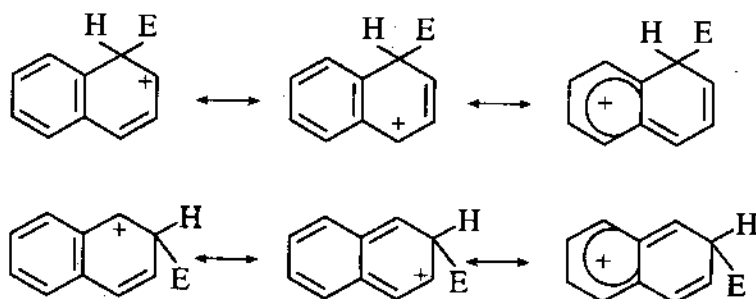
a) Sự thế electrophin

Naphthalen cho sản phẩm với nhóm thế ở vị trí 1 hay α . Thí dụ, brom hoá naphthalen :



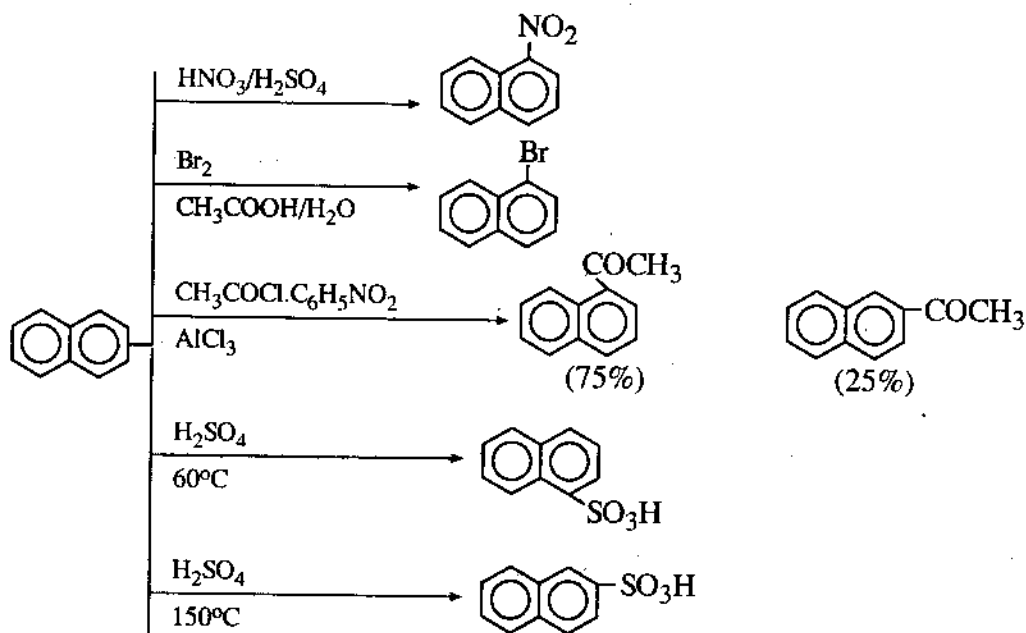
Để giải thích sự định hướng, ta xét cấu trúc của phức σ .

Giả sử tác nhân thế vào vị trí 1 và 2.



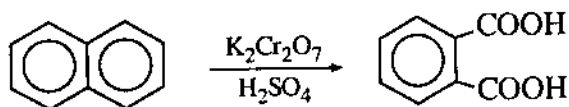
Sự thế vào C_1 có số cấu trúc chứa vòng benzen lớn hơn thế vào C_2 .

Dưới đây trình bày sơ đồ tổng hợp một vài dẫn xuất của naphthalen :

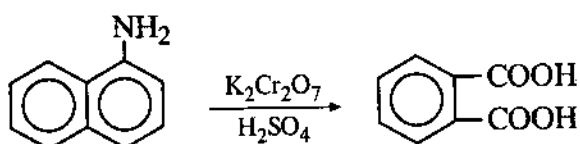
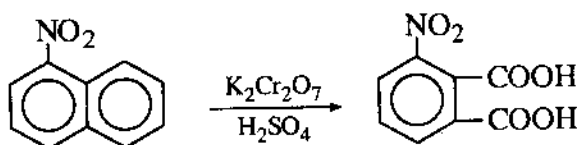


b) Phản ứng oxi hoá

Thông thường hợp chất thơm nhiều nhân có khả năng phản ứng cao hơn benzen. Điều đó được giải thích bởi năng lượng ổn định của hệ ngưng tụ thấp hơn của một vòng.

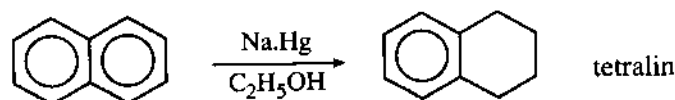
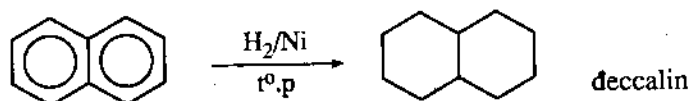


Nếu trong phân tử naphthalen có nhóm thế thì vòng nào được hoạt hoá hơn sẽ bị oxi hoá



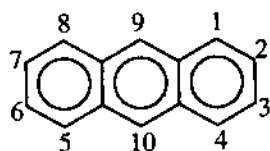
c) Phản ứng khử

Cũng như benzen, sự khử naphthalen có mặt xúc tác chỉ xảy ra trong những điều kiện nghiêm ngặt. Sự khử từng phần naphthalen đến tetralin có thể đạt được bằng tác dụng của hỗn hợp natri trong etanol.

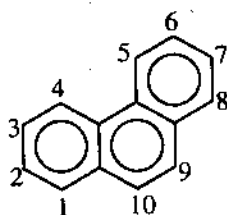


II - ANTRAXEN VÀ PHENANTREN

Trong phân tử antraxen và phenantren, các vị trí được đánh số như sau :



Anthracen

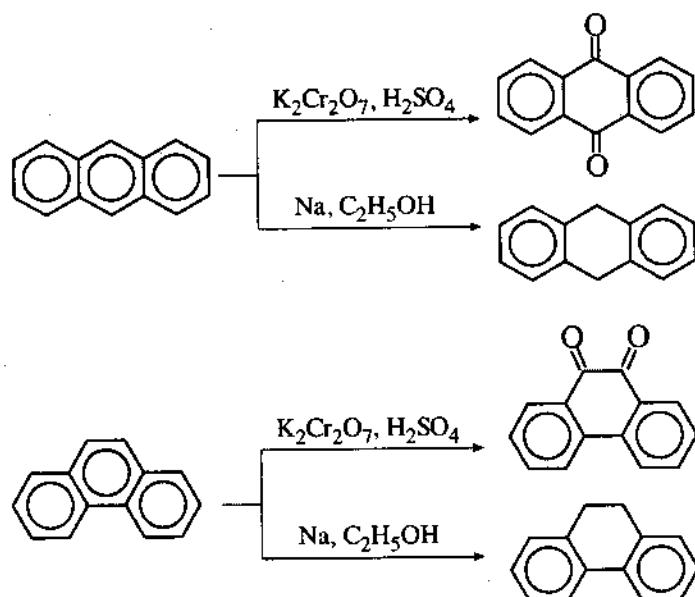


Phenantren

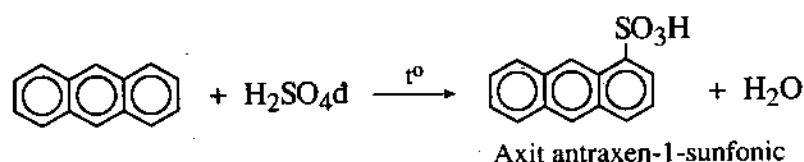
Tính chất hoá học của antraxen và phenantren

Antraxen và phenantren kém bền đối với phản ứng oxi hoá - khử so với naphtalen.

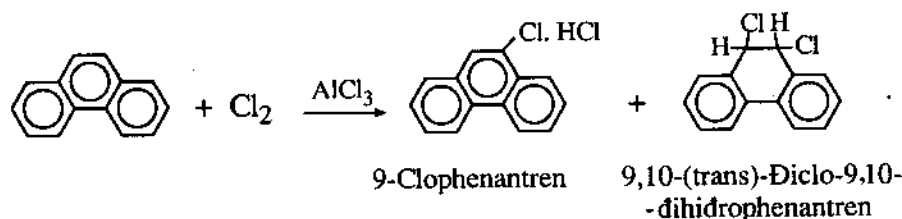
Cả hai hợp chất bị oxi hoá đến 9,10-quinon và bị khử đến 9,10-dihidro :



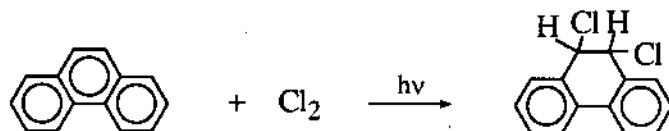
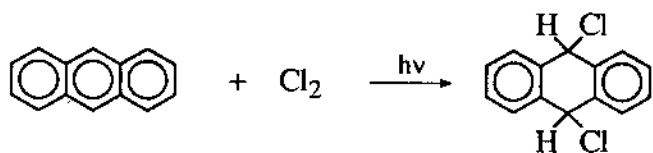
Antraxen và phenantren cùng tham gia phản ứng thế electrophin nhưng nó không có ý nghĩa về tổng hợp vì sản phẩm tạo thành hoặc là hỗn hợp hoặc là bị thế nhiều lần. Vị trí số 1 của antraxen tham gia phản ứng thế dễ dàng. Thí dụ :



Phenantren phản ứng với clo (hoặc brom) khi có mặt AlCl_3 cho sản phẩm thế ở vị trí số 9 hoặc 10 kèm theo sản phẩm cộng do phức σ cộng Cl^- bên cạnh việc tách H^+ :



Antraxen và phenantren còn tham gia phản ứng cộng clo hoặc brom dưới tác dụng của ánh sáng cho 9,10-dihalogen-9,10-dihidroaren :

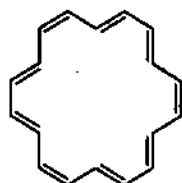


§3. HỢP CHẤT THƠM KHÔNG CHỨA VÒNG BENZEN

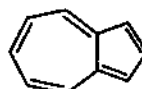
I - MỘT SỐ HỢP CHẤT THƠM KHÔNG CHỨA VÒNG BENZEN

Ngoài các hợp chất thơm chứa vòng benzen, người ta còn nhận thấy nhiều hợp chất vòng khác và ion vòng khác có những đặc điểm của hợp chất thơm.

1. Các hợp chất thơm :



[18] Annulen



Azulen

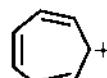
2. Các ion thơm :



Cation
xiclopropenyl



Anion
xiclopentadienyl

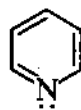


Cation xiclo-
heptatrienyl
(ion tropoli)



Đianion
xiclooctatrienyl

3. Các hợp chất dị vòng thơm :



Piridin



Pirol



Furan



Thiophen

II - ĐẶC ĐIỂM CỦA HỢP CHẤT THƠM, QUY TẮC HUCKEN

Đặc điểm của hợp chất thơm :

- 1) Là hợp chất vòng chứa một số liên kết π liên hợp.
- 2) Mỗi nguyên tử của vòng phải có obitan p không lai hoá (mỗi nguyên tử của vòng ở trạng thái lai hoá sp^2 hay sp).
- 3) Các obitan p đó song song với nhau, xen phủ nhau tạo vòng chung. Để đạt được điều đó, cấu trúc vòng phải phẳng (hoặc gần phẳng).
- 4) Sự giải toả (hay không khu trú) của các electron π trong vòng phải dẫn tới việc làm giảm năng lượng electron của hệ ; thường gọi là năng lượng thơm (ở benzen là 150 kJ/mol).

Quy tắc Hucken (Hückel)

Nghiên cứu hoá học lượng tử các hợp chất vòng, E.Hucken nhận thấy các hệ thống vòng annulen và vòng tương tự có độ bền đặc biệt khi chúng có $4n+2$ electron π trong vòng với n là các số tự nhiên. Năm 1931, ông công bố quy tắc mà sau này gọi là quy tắc Hucken :

Nếu số electron π ở trong hệ thống vòng là $4n + 2$, với n là các số tự nhiên thì hệ thống đó là thơm. Hệ thống vòng có $4n$ electron π là phản thơm.

Quy tắc Hucken là căn cứ quan trọng để xét các hợp chất thơm và phản thơm, trong đó cần hiểu rằng các hệ thống vòng xem xét phải có vòng xen phủ các obitan p khép kín và có cấu dạng phẳng.

III - HỢP CHẤT PHẢN THƠM VÀ KHÔNG THƠM

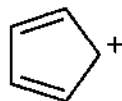
1. Hợp chất phản thơm

Hợp chất phản thơm là hợp chất thoả mãn 3 tiêu chuẩn đầu của hợp chất thơm và không đạt tiêu chuẩn thứ tư : sự giải toả electron π trong vòng dẫn tới việc giảm năng lượng electron.

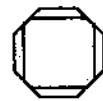
Các hợp chất annulen có $4n$ electron π phần lớn thuộc loại phản thơm như A, B và C, nếu C phẳng (nhưng thực tế C không phẳng).



Xiclobutadien
(A)



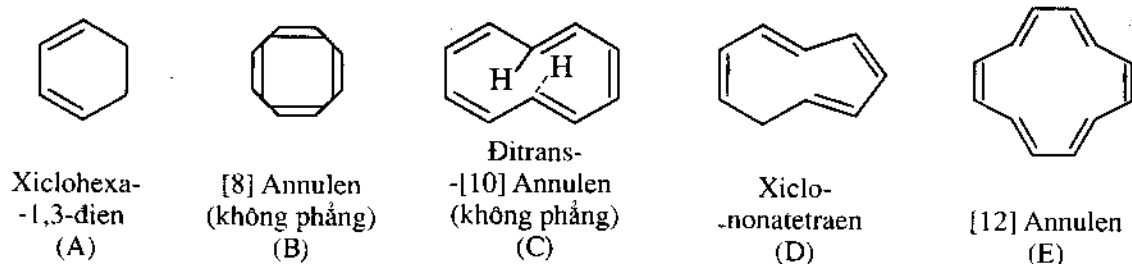
Cation xiclo-
pentadienyl
(B)



[8]-Annulen
(nếu phẳng)
(C)

2. Hợp chất không thơm

Hợp chất không thơm là những hợp chất vi phạm một trong 3 tiêu chuẩn đầu của hợp chất thơm. Đó là các hợp chất có nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp^3 trong vòng, các hợp chất annulen có $4n$ electron π và các hợp chất annulen có $4n+2$ electron π nhưng không phẳng, như các hợp chất dưới đây :



A có 2 nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp^3 , B có cấu dạng thuyền, C có $4n+2$ electron π nhưng có 2 nguyên tử hydro hướng vào phía trong vòng nên đẩy nhau làm phân tử không phẳng, D có 1 nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp^3 , E có $4n$ electron π và không phẳng. Tất cả các hợp chất không thơm tham gia phản ứng như các polien.

Câu hỏi ôn tập

- Hãy nêu đặc điểm cấu tạo của vòng benzen. Benzen có tính chất thơm điển hình, đó là những tính chất nào ?
- Hãy trình bày cơ chế của phản ứng thế electrophin, hiệu ứng nhóm thế và quy tắc thế trong vòng benzen, giải thích.
- Tính chất không no của vòng benzen cũng biểu hiện tính chất bền của vòng. Các phản ứng nào biểu hiện tính chất đó ?
- Vị trí α của ankylbenzen có khả năng phản ứng đặc biệt gì ? Hãy giải thích phản ứng thế halogen ở vị trí benzylic bằng thuyết cộng hưởng.
- Hãy giải thích tại sao ở naphthalen khả năng thế vào vị trí $\alpha > \beta$. Trình bày khả năng phản ứng đặc biệt ở vị trí 9 và 10 của antraxen và phenantren.

Chương VII

NGUỒN HIĐROCACBON THIÊN NHIÊN

§1. DẦU MỎ

I - NGUỒN GỐC CỦA DẦU MỎ

Dầu mỏ là một chất lỏng, sánh có trong lòng đất, màu từ nâu sẫm đến đen, có mùi đặc trưng, nhẹ hơn nước, không tan trong nước và cháy được. Thành phần chủ yếu của dầu mỏ là hỗn hợp các ankan, xicloankan, aren. Ngoài ra còn có một lượng nhỏ dẫn xuất chứa oxi, lưu huỳnh, nitơ.

Dầu lửa và khí đốt đã được con người biết đến từ hàng nghìn năm trước. Sáu nghìn năm trước đây, nghề dầu lửa và nhựa đường đã tồn tại trên bờ sông Orat, vào thời đại đó, sự phát hiện ra dầu lửa, sự thoát ra của hơi đốt có lẽ đã là lí do thờ phụng thần lửa huyền bí. Nhưng chỉ đến giữa thế kỉ XIX, khi xuất hiện kĩ thuật khoan dầu và các loại động cơ đốt trong, người ta mới nói đến dầu lửa như một nguồn năng lượng. Cũng từ thời gian này, việc nghiên cứu thăm dò dầu mỏ và khí đốt phát triển mạnh. Những năm 20 – 30 của thế kỉ XX, việc khai thác dầu lửa được tiến hành rầm rộ. Việc xử lí khí đốt được chú ý muộn hơn, vì vậy công nghiệp khí đốt đến năm 40 của thế kỉ XX mới được tích cực giải quyết.

Cho đến nay, vấn đề nguồn gốc dầu mỏ vẫn chưa được giải thích một cách thoả đáng. Các giả thuyết về nguồn gốc dầu mỏ được hình thành trên hai hướng : nguồn gốc vô cơ và nguồn gốc hữu cơ. Một số nhà bác học tiếp tục các công trình theo hướng vô cơ như thuyết cacbon kim loại của Mendeleep (1877), thế nhưng chính ông cũng thừa nhận dầu mỏ Baku thuộc nguồn gốc hữu cơ. Hiện nay, đa số các nhà khoa học đều cho rằng dầu mỏ có nguồn gốc hữu cơ. Thuyết này dựa trên cơ sở nhiều loại dầu mỏ có chứa hợp chất của nitơ như clorophin, hemin cũng như các hidrocarbon hoạt động quang học. Điều này chứng tỏ dầu lửa không thể chịu tác dụng của nhiệt độ trên 250°C.

Như vậy, dầu mỏ được tạo thành từ động vật hoặc thực vật tích lũy lâu ngày nằm sâu dưới đáy đại dương, đầm hồ ở dạng bùn và chịu tác dụng của vi khuẩn trong điều kiện thiếu không khí.

Hội nghị Quốc tế về Hóa dầu ở Matxcova năm 1958 cũng phải công nhận sự song song tồn tại của hai giả thuyết vô cơ và hữu cơ về nguồn gốc dầu mỏ.

II - THÀNH PHẦN VÀ PHÂN LOẠI DẦU MỎ

1. Thành phần

a) *Thành phần nguyên tố* : Thành phần nguyên tố của dầu mỏ như sau

Cacbon : 82 – 87%, hidro : 11 – 14%, lưu huỳnh : 0,01 – 7%, nitơ : 0,01 – 2%, oxi từ 0,01 – 7%, ngoài ra còn có một số nguyên tố khác chiếm hàm lượng không đáng kể.

b) *Các hợp chất hóa học* : Dầu mỏ là hỗn hợp phức tạp của các chất hữu cơ. Thành phần của nó thay đổi phụ thuộc vào nguồn gốc và địa chất từng vùng, song đều cấu thành từ hai loại hợp chất chính : hợp chất hidrocarbon và các hợp chất không thuộc loại hidrocarbon có chứa các nguyên tố oxi, lưu huỳnh, nitơ, trong đó các hợp chất hidrocarbon là chủ yếu và quan trọng nhất của dầu mỏ.

- Các hợp chất hidrocarbon trong dầu mỏ gồm :

- Hidrocarbon loại parafin.
- Hidrocarbon loại mạch vòng (xicloankan hay naphten)
- Hidrocarbon loại thơm (aren đơn vòng hoặc đa vòng ngưng tụ).
- Hidrocarbon loại hỗn tạp naphten thơm.

Trong dầu mỏ không có anken và ankin. Bằng các phương pháp phân tích hiện đại, cho đến nay đã phát hiện được khoảng 425 hidrocarbon trong dầu mỏ.

- Các hợp chất không thuộc loại hidrocarbon trong dầu mỏ gồm :

- Các hợp chất chứa lưu huỳnh như : mecaptan, sunfua, thiophen...
- Những hợp chất chứa oxi như axit, phenol, xeton, este, lacton.
- Các hợp chất chứa nitơ thuộc loại piridin, quinolin, isoquinolin, các chất có 4 nguyên tử nitơ thuộc nhóm porphirin dưới dạng phức chất với V hoặc Ni.

- Nhựa và atphan :

- Các chất nhựa là những chất lỏng nhớt, quánh, màu nâu đen. Về cấu trúc, trong phân tử nhựa có chứa những hệ đa vòng ngưng tụ trong đó có bộ phận là vòng thơm, bộ

phận là vòng naphthen. Những hệ vòng ngưng tụ này có mang các nhánh bao quanh, liên kết với nhau qua các dị tố (S, O).

– Atphan là hợp chất rắn của dầu mỏ có màu nâu thẫm hoặc đen, đó là các sản phẩm ngưng tụ oxi hoá và trùng hợp hoá, các hidrocarbon thơm cao. Tỷ lệ cacbon/hidro trong atphan khá lớn, chứng tỏ mức độ ngưng tụ rất cao. Khối lượng phân tử từ 2500 – 3500. Atphan được kết tủa từ mazut.

2. Phân loại

Có nhiều cách phân loại dầu mỏ :

a) *Phân loại dựa trên cơ sở tỉ khối*

- Loại dầu nhẹ, tỉ khối $d_{4}^{15} \leq 0,828$.
- Loại dầu trung bình, tỉ khối $d_{4}^{15} = 0,829 - 0,884$. Dầu mỏ đảo Bạch Hổ Việt Nam thuộc loại này.
- Loại dầu nặng, tỉ khối $d_{4}^{15} \geq 0,885$.

b) *Phân loại theo thành phần hoá học*

Theo thành phần trội hơn, người ta phân ra các loại dầu :

- Dầu parafin có thành phần parafin trên 61% như dầu Cận Đông, Nam Bocneo, Việt Nam, Grozonui (Liên Xô cũ).
- Dầu naphthen có thành phần xicloparafin khoảng từ 61 đến 76%.
- Dầu aren có thành phần hidrocarbon thơm khoảng 40% như ở Bocneo.
- Dầu atphan, loại dầu có nhiều hợp chất chứa oxi và khi chế biến nó bị nhựa hoá nhiều.

III - HOÁ HỌC CỦA QUÁ TRÌNH CHẾ BIẾN DẦU MỎ

1. Xử lí ban đầu và chế biến sơ cấp

a) *Giai đoạn xử lí ban đầu chuyển dầu thô thành dầu gốc*

Trước khi đưa vào chế biến sơ cấp, dầu mỏ được xử lí ban đầu, khử nước, phá huỷ nhũ nước bằng cách đun nóng đến 50 – 160°C dưới áp suất 5 – 10 atm, dùng các chất hoạt động bề mặt, chất phá huỷ nhũ để phá nhũ tương. Khi khử nước, các muối clorua vẫn còn hoà tan trong dầu nên phải dùng các thiết bị khử muối bằng điện. Sau khi tách nước và các tạp chất ta được dầu gốc để đưa vào chế biến sơ cấp.

b) Giai đoạn chế biến sơ cấp

Chế biến sơ cấp là giai đoạn chưng cất dầu mỏ bằng nhiệt qua các phân đoạn. Quá trình chưng cất được tiến hành trong các tháp hình ống hoạt động liên tục theo nguyên tắc chưng cất phân đoạn. Những phân đoạn tách được có thể được sử dụng trực tiếp để chế biến thành các sản phẩm tương ứng : Phân đoạn xăng được sử dụng sản xuất xăng ô tô hoặc máy bay, phân đoạn dầu hoả để sản xuất nhiên liệu cho động cơ phản lực hoặc dầu hoả dân dụng, phân đoạn dầu diezen để sản xuất nhiên liệu diezen, phân đoạn mazut để sản xuất các loại dầu nhờn. Phần cặn mazut (500°C) còn lại chiếm khoảng 30 – 45% dầu thô để sản xuất parafin, atphan. Quá trình chưng cất phân đoạn các sản phẩm được ghi ở bảng VII.1.

Bảng VII.1. Các sản phẩm dầu mỏ khi chưng cất

Các sản phẩm	Nhiệt độ sôi, $^{\circ}\text{C}$	Số nguyên tử C
Khí dầu mỏ	Dưới 20	$\text{C}_1 - \text{C}_4$
Ete dầu hoả	20 – 60	$\text{C}_5 - \text{C}_6$
Xăng	40 – 250	$\text{C}_5 - \text{C}_{14}$
Dầu hoả	170 – 270	$\text{C}_{10} - \text{C}_{15}$
Dầu diezen	220 – 360	$\text{C}_{12} - \text{C}_{20}$
Mazut, cặn mazut	từ 360 trở lên	$\text{C}_{20} - \text{C}_{60}$

2. Nhiên liệu

a) Phân đoạn xăng

Xăng là nhiên liệu dùng cho động cơ đốt trong có bộ chế hoà khí. Yêu cầu quan trọng là cháy đều đặn, không bị kích nổ.

– Nguyên nhân của hiện tượng kích nổ có liên quan tới cấu tạo của hidrocarbon trong xăng. Bởi vì các hidrocarbon dưới tác dụng nhiệt của xi lanh bị oxi hoá do oxi của không khí tạo thành các hidro peoxit ($\text{R}-\text{OOH}$). Hợp chất này không bền, rất dễ phân huỷ thành các gốc tự do, tạo điều kiện để phát triển nhanh phản ứng cháy, làm tăng đột ngột áp suất và kích nổ. Nghiên cứu hiện tượng này cho thấy, các hidrocarbon không nhánh (n-parafin) rất dễ tạo các peoxit. Các naphten và olefin nằm ở trung gian. Bởi vậy, khi sử dụng xăng cần phải chống tính kích nổ của xăng.

– Chỉ số octan : Tính chống kích nổ được đặc trưng bằng chỉ số octan. Về trị số nó được biểu thị bằng số phần trăm thể tích isooctan (2,2,4-trimetylpentan) trong hỗn hợp với n-heptan. Thực tế cho thấy isooctan chống kích nổ tốt nhất, được quy ước là 100,

còn n-hepten kém nhất có chỉ số là không (0). Như vậy, một loại xăng có khả năng chống kích nổ tương đương với hỗn hợp gồm 70% isooctan và 30% n-heptan thì có chỉ số octan là 70.

Xăng thu được từ phân đoạn chưng cất trực tiếp dầu mỏ có chỉ số octan thấp vì có nhiều n-parafin và naphten, có rất ít hidrocarbon thơm và isoparafin.

– Để nâng cao chỉ số octan của xăng, người ta phải dùng xăng cracking nhiệt và cracking xúc tác hoặc pha thêm vào xăng các cấu tử có chỉ số octan cao hay chất chống kích nổ khác như rượu etylic, ete diisopropylic, anilin, toluidin và tốt hơn là chì tetraetyl $(C_2H_5)_4Pb$. Chì tetraetyl chống kích nổ hiệu quả nhất vì chỉ cần thêm vào xăng 0,5% khối lượng là đã tăng chỉ số octan lên 12 – 20 đơn vị. Song, tính độc của chì cũng cần lưu ý. Người ta phải pha màu đỏ hoặc xanh vào xăng để nhận biết và đề phòng. Hiện nay đã có lệnh cấm sản xuất và dùng loại xăng này. Thay vào đó là các loại xăng pha các chất có chỉ số octan cao khác như parafin phân nhánh, hidrocarbon thơm, ancol, etc...

b) Phân đoạn dầu hoả

Phân đoạn dầu hoả được sử dụng làm nhiên liệu cho các động cơ máy bay phản lực và làm nhiên liệu sinh hoạt (dầu hoả).

Năng suất toả nhiệt và hiệu quả cháy lớn là tiêu chuẩn rất quan trọng và cơ bản để đánh giá chất lượng nhiên liệu phản lực. Năng suất toả nhiệt phụ thuộc vào hàm lượng hidro và tỉ số C/H của phân tử, song ít phụ thuộc vào khối lượng phân tử. Vì vậy, các anken hoặc xiclan có năng suất toả nhiệt dao động trong một giới hạn hẹp (gần bằng nhau). Đối với các hidrocarbon thơm, khi tăng khối lượng phân tử, năng suất toả nhiệt tăng, còn đối với các ankan thì ngược lại. Tiêu chuẩn quy định năng suất toả nhiệt của nhiên liệu phản lực không được dưới 10250 kcal/kg (tức 42916 kJ/kg).

Về mặt hiệu quả cháy (tức cháy hoàn toàn), kinh nghiệm cho thấy nhiên liệu có nhiều hidrocarbon thơm thường rất kém. Như vậy, để thoả mãn được yêu cầu trên chỉ có hỗn hợp các hidrocarbon parafin mạch nhánh và các naphtenic có nhánh ankyl là thích hợp nhất. Thí dụ, thành phần nhiên liệu phản lực của Liên Xô (cũ) là :

– Giới hạn sôi 155 – 271°C.

– Thành phần : thơm 19,4%, naphten có nhánh 38,2%, parafin có nhánh 41,4%, olefin 1,0%.

Để nâng cao khả năng bốc cháy của nhiên liệu phản lực, khi sử dụng thường cho thêm nhôm bohđrua $Al(BH_4)_3$.

Dầu hoả thấp đèn và bếp : Dầu hoả thường lấy ở phân đoạn trong khoảng nhiệt độ từ 170 – 270°C gồm từ C_{10} – C_{15} . Yêu cầu dầu phải dễ dàng lên theo bắc, ngọn lửa sáng,

không khói và tàn. Các hidrocarbon thơm 2 vòng ngưng tụ, hợp chất chứa lưu huỳnh, nitơ không đảm bảo yêu cầu chất lượng. Ngược lại, các parafin góp phần nâng cao chất lượng dầu. Chất lượng dầu hoả được đánh giá bằng chiều cao của ngọn lửa không khói tính bằng mm.

c) Phân đoạn dầu diezen

Dầu diezen được sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình cracking và nhiệt phân. Đồng thời bản thân nó được trực tiếp sử dụng làm nhiên liệu cho động cơ diezen.

Chỉ số xetan : Yêu cầu của nhiên liệu diezen là nhiệt độ tự bốc cháy thấp, thời gian chậm bốc cháy càng ngắn, động cơ làm việc càng tốt. Các hidrocarbon có nhiệt độ tự bốc cháy cao do đó không thích hợp. Các parafin có nhiệt độ tự bốc cháy thấp làm tăng chất lượng của nhiên liệu. n-Xetan $C_{16}H_{34}$ là nguyên liệu lí tưởng cho động cơ diezen nên người ta quy ước lấy xetan làm chuẩn và quy định chỉ số là 100, còn β -metylnaphtalen là tồi nhất, quy định bằng 0. Để đánh giá chất lượng của nhiên liệu diezen, người ta dùng chỉ số xetan, là hàm lượng phần trăm (tính theo thể tích) của xetan trong hỗn hợp với β -metylnaphtalen. Một nhiên liệu có chỉ số xetan 80 tức là nó có chất lượng như một nhiên liệu chuẩn có 80% xetan.

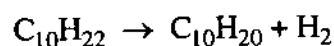
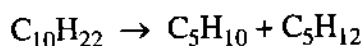
3. Các phương pháp chế biến thứ cấp

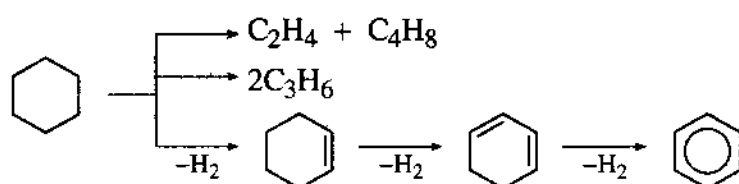
a) Cracking

– Khái niệm : Cracking, về mặt nghĩa của từ là sự cắt. Về mặt hoá học dầu mỏ, là phản ứng cắt phân tử hidrocarbon thành các phân tử nhỏ hơn. Về mặt kĩ thuật chế biến dầu mỏ, là phương pháp điều chế xăng từ các phân đoạn có nhiệt độ sôi cao hơn.

– Có hai phương pháp cracking : Cracking nhiệt và cracking xúc tác. Cracking nhiệt tiến hành ở khoảng trên 500°C với áp suất thay đổi từ 10 đến 70 atm. Cracking xúc tác tiến hành ở nhiệt độ khoảng dưới 500°C và áp suất thấp từ 1,0 đến 1,5 atm, với xúc tác như hệ $\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$.

– Phản ứng cracking : trong quá trình cracking, các phản ứng hoá học xảy ra phức tạp, thường là phân huỷ, dehidro hoá, vòng hoá, mở vòng, thí dụ như :





Các sản phẩm tạo ra ở thể khí chiếm từ 10 đến 15%, ở thể lỏng là xăng từ 30 đến 55%, còn lại là chất lỏng nhớt và rắn.

Xăng cracking có chỉ số octan cao, nhưng kém ổn định vì chứa nhiều hidrocarbon không no, khi dùng cần phải loại ra. Thành phần khí cracking nhiệt, thành phần của xăng được ghi ở bảng VII.2 và VII.3.

Bảng VII.2. Thành phần khí cracking nhiệt (% khối lượng)

Các cấu tử khí	Cracking ở áp suất cao	Cracking ở áp suất thấp
H ₂	5	9
CH ₄	37	27
C ₂ H ₆	18	22
C ₃ H ₈	16	2,5
n-C ₄ H ₁₀	4	1
iso-C ₄ H ₁₀	2	—
C ₂ H ₄	4	25
C ₄ H ₈	9	7
iso-C ₄ H ₈	1	—
C ₄ H ₆ (divinyl)	—	—
C ₃ H ₆	9	15

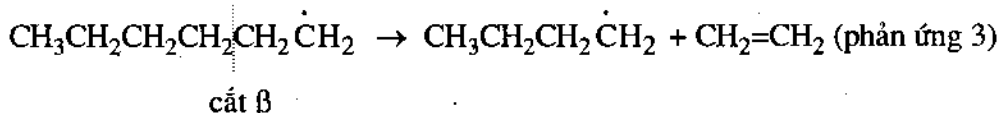
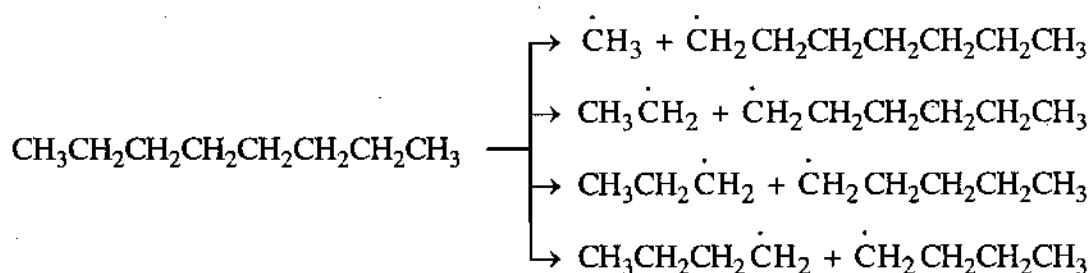
Bảng VII.3. Thành phần của xăng cracking và chưng cất trực tiếp

Loại xăng	Hàm lượng hidrocarbon (% khối lượng)			
	Không no	Thơm	Naphten	Parafin
Xăng chưng cất	0	4	53	43
Xăng cracking nhiệt, dầu diezen ở áp suất cao	30	15	25	30
Xăng cracking nhiệt ở áp suất thấp	45	20	15	20

– Cơ chế phản ứng cracking

+ Cracking nhiệt :

Cracking nhiệt xảy ra theo cơ chế gốc. Gốc hình thành do sự cắt liên kết C-C ở các ankan cao thành các gốc tự do nhỏ hơn. Các gốc tự do này biến đổi theo 3 cách : gốc này lấy H của gốc kia thành một ankan và một anken (phản ứng 1), hoặc hai gốc kết hợp với nhau thành ankan (phản ứng 2), hoặc gốc lớn bị phân cắt β thành etilen và gốc nhỏ hơn rồi gốc này lại chuyển hoá tiếp (phản ứng 3). Thí dụ : với n-octan

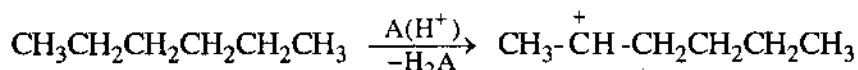


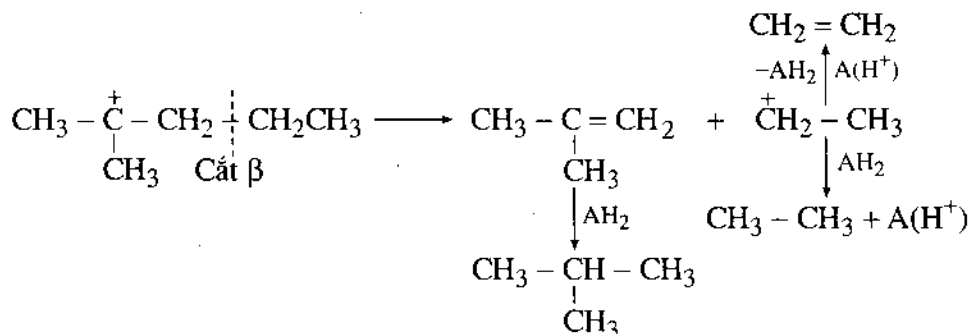
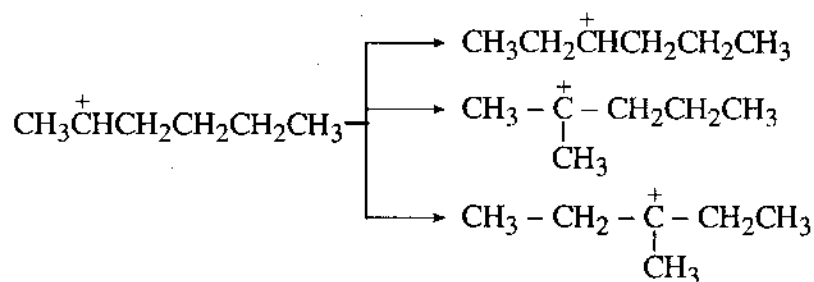
.....

Như vậy, cracking nhiệt tạo ra một lượng lớn metan, etilen, các ankan không phân nhánh nên xăng thu được có chỉ số octan thấp.

+ Cracking xúc tác :

Còn có nhiều ý kiến khác nhau về cơ chế cracking xúc tác, song nhiều ý kiến cho rằng phản ứng này xảy ra theo cơ chế ion. Ta lấy thí dụ cracking xúc tác n-ankan. Ion cacboni được tạo thành khi n-ankan tác dụng với trung tâm axit của xúc tác, sau đó là quá trình đồng phân hoá ion cacboni, cuối cùng là sự cắt mạch ở vị trí β của ion và hình thành sản phẩm. Thí dụ:





.....

Như vậy, quá trình cracking xúc tác tạo ra các ankan và anken có mạch phân nhánh và không phân nhánh, ngoài ra còn có các quá trình vòng hoá và thơm hoá nên sản phẩm có chỉ số octan cao hơn sản phẩm cracking nhiệt.

– Hidrocracking : khi cracking nhiệt hoặc xúc tác, ngoài thành phần khí và lỏng còn tạo ra các sản phẩm phân tử lớn nghèo hidro.

Như vậy, để có thể chế biến dầu mỏ thành các loại nhiên liệu dùng cho động cơ mà không còn cặn dầu, cần phải đưa vào quá trình chế biến một lượng hidro từ ngoài vào. Lượng hidro mới đưa vào làm no tất cả các mảnh phân tử bị phân huỷ, dẫn đến hiệu suất sản phẩm lỏng tăng. Thêm vào đó, khi có mặt hidro thì các phản ứng ngưng tụ bị hạn chế. Đối với loại nguyên liệu có nhiều lưu huỳnh thì lưu huỳnh sẽ bị khử và được làm sạch, như vậy lại càng có ý nghĩa.

Thực tế là, phương pháp cracking dưới áp suất hidro có hiệu quả cao về mặt lí thuyết cũng như về kinh tế. Song, mặt hạn chế của nó là vốn đầu tư lớn gấp 2, 3 lần so với cracking xúc tác. Phương pháp này dùng để chế biến phân đoạn nặng nhằm thu nhiên liệu cho các lò, nhiên liệu xăng hoặc nguyên liệu cho quá trình cracking tiếp theo.

b) Nhiệt phân (pyrolyse)

Nhiệt phân là sự phân huỷ các hidrocarbon hoặc phân đoạn của dầu mỏ dưới tác dụng của nhiệt độ ở trên 650°C trong áp suất thấp (khoảng áp suất của khí quyển). Nhiệt

phân cho các sản phẩm khí là các anken và ankan từ C_1 đến C_4 cùng H_2 và sản phẩm lỏng, trong đó các hidrocarbon thơm chiếm tới 70%. Từ các phân đoạn sản phẩm khí và lỏng này người ta sẽ tách được các hoá chất tinh khiết là các chất đầu quan trọng của ngành Hoá dầu.

c) Refoming xúc tác

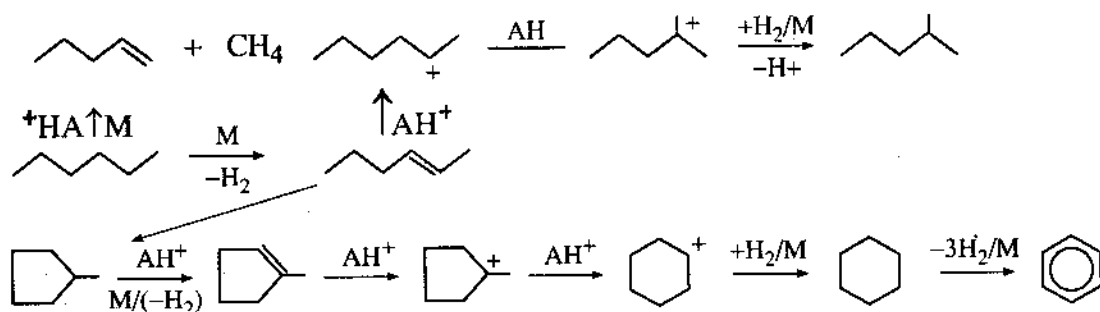
Phương pháp này nhằm thay đổi cấu trúc của hidrocarbon theo hướng đồng phân hoá (tăng chỉ số octan) mà không gây ra những thay đổi đáng kể về khối lượng phân tử. Nguyên liệu là các phân đoạn xăng đã chưng cất được. Quá trình được tiến hành ở áp suất hidro từ 35 – 65 atm, nhiệt độ 450 – 500°C trên các xúc tác đa chức năng như Pt, Pd, Ir, Ni hoặc các oxit kim loại gắn trên chất mang là nhôm oxit hoặc nhôm silicat.

Khi dùng hệ xúc tác platin – nhôm oxit (Pt/Al_2O_3) người ta gọi là phương pháp platforming.

Chất xúc tác cho refoming phải đảm nhiệm được 2 chức năng, hidro hoá, dehidro hoá và đồng phân hoá. Những chất xúc tác này giúp cho phản ứng đồng phân hoá n-ankan thành isoankan, vòng hoá n-ankan thành naphten, dehidro hoá naphten thành hidrocarbon thơm. Thêm vào đó, các hợp chất chứa lưu huỳnh trong xăng bị khử hoá đến H_2S bay đi.

Nói chung, refoming đã làm cho chỉ số octan của xăng tăng lên từ 50 đến 80, với platforming có thể lên tới 90. Mặt khác, sau refoming ta cũng thu được một số hidrocarbon thơm cho công nghiệp hoá chất.

Cơ chế phản ứng refoming n-ankan : Phản ứng refoming bắt đầu bằng sự dehidro hoá ankan thành anken, sau đó diễn ra theo 2 hướng : hướng thứ nhất là đồng phân hoá tạo các ankan mạch phân nhánh, hướng thứ 2 là vòng hoá rồi thơm hoá. Thí dụ, refoming n-hexan :



Như vậy, từ n-hexan, sau quá trình refoming đã thu được isohexan, methylxiclopentan, xiclohexan và benzen. Tất cả các hợp chất này đều là các cấu tử có trị số octan cao từ 80 đến 111 (benzen).

IV - DẦU MỎ Ở VIỆT NAM

1. Thềm lục địa Việt Nam, rộng 1,3 triệu km², đã được chia thành hàng trăm lô, mỗi lô hàng nghìn km² để tìm kiếm, thăm dò dầu khí. Khả năng là có dầu khí suốt dọc thềm lục địa này. Hiện tại, những khảo sát ban đầu cho thấy, vùng triển vọng có dầu tập trung ở thềm lục địa phía nam. Trên đất liền, vùng đồng bằng sông Hồng và đồng bằng sông Cửu Long đang tiếp tục được thăm dò.

Năm 1986, ngọn lửa - tín hiệu có dầu đầu tiên - bùng cháy trên dàn khoan mỏ Bạch Hổ. Tính đến nay, ba mỏ đã xác định có dầu là Bạch Hổ, Đại Hùng và Rồng. Sản lượng dầu ở mỏ Bạch Hổ năm 1992 khoảng 5 triệu tấn, và tính đến năm 1992 đã sản xuất khoảng 14 triệu tấn dầu thô. Mỏ Rồng và Đại Hùng đã đi vào khai thác. Đây là những mỏ có trữ lượng lớn.

Ngoài liên doanh Việt Xô, tới nay ta đã kí nhiều hợp đồng tìm kiếm, khai thác với hầu hết các công ti dầu khí lớn trên thế giới như Shell, BP (Anh), Total (Pháp), EOE (Anh), Statoil (Na Uy), Petrocanada (Canada), BHP (Úc), Petrofia (Bỉ), Petronas Carigali (Malaixia), Pedeco (Nam Triều Tiên), AEDC, Indemetsu (Nhật Bản)...

Năm 2000, ta đã sản xuất được trên 20 triệu tấn dầu thô, sau năm 2000, sản lượng dầu thô có thể đạt trên 34 triệu tấn. Ngành Dầu khí Việt Nam đã chọn phương án và kí hợp đồng thiết kế tổng thể công trình dầu khí với một nhóm các công ti nước ngoài. Đây là việc làm cấp thiết bởi vì hàng ngày trên vùng biển Bạch Hổ phải xả đi 200 ngàn mét khối khí đốt có giá trị tương đương 3 - 4 chục ngàn đô la Mỹ. Nhà máy lọc dầu và hóa dầu đang được khẩn trương xây dựng tại Dung Quất (Quảng Ngãi). Theo dự kiến đến cuối năm 2005 sẽ đưa vào hoạt động.

2. Tiềm năng dầu khí Việt Nam

Bách khoa toàn thư Dầu khí thế giới năm 1994 đã đưa con số có thực về trữ lượng dầu và khí quy đổi của các nước vùng Tây Thái Bình Dương thì Việt Nam đứng hàng thứ 6 (1,9 tỉ thùng, 1 thùng = 150 lít), sau các nước Malaixia (18,5), Indônêxia (18), Ôxtrâylia (5,3), Brunây (4,0) và Singapo (3,1), trên Thái Lan và các nước khác.

Dầu khí Việt Nam, căn cứ vào kết quả khảo sát của các công ti nước ngoài, dự kiến trữ lượng tiềm năng có thể từ 5 đến 6 tỉ tấn.

3. Đặc điểm của dầu thô Việt Nam và khả năng chế biến

Trong số các mỏ dầu đang khai thác, sản lượng dầu của 2 mỏ Bạch Hổ và Đại Hùng chiếm 80 đến 90% tổng sản lượng dầu thô của Việt Nam, nên có thể xem dầu thô của

2 mỏ Bạch Hổ và Đại Hùng là tiêu biểu của Việt Nam. Dầu thô Việt Nam có các đặc điểm sau :

a) Dầu thô Việt Nam thuộc họ dầu parafinic, chứa nhiều n-parafin $C_{10} \div C_{40}$. Trong dầu Đại Hùng có 17,8% parafin, còn trong dầu Bạch Hổ có tới 29% parafin làm cho độ đông đặc của dầu hơi cao. Điểm đông đặc của dầu Đại Hùng là 27°C , còn của dầu Bạch Hổ là 33°C . Do vậy, có khó khăn trong việc bốc rót, tồn chứa, truyền dẫn trong đường ống, nên phải có thêm phụ gia hạ điểm đông. Mặt khác, do hàm lượng n-parafin cao mà dầu thô Việt Nam có chỉ số octan thấp (từ 45 đến 62), nên để sản xuất xăng cần phải tiến hành refoming hoặc pha thêm các chất phụ gia để làm tăng chỉ số octan. Việc sản xuất dầu diezen lại thuận lợi vì chỉ số xetan cao (47 đến 65,85, tiêu chuẩn là 45). Về phương diện nhiên liệu dân dụng (dầu hoả), dầu mỏ Việt Nam lại có lợi thế : dầu hoả cho ngọn lửa không khói dài từ 20 mm đến 30 mm. Phân đoạn làm nhiên liệu cho phản lực của dầu Bạch Hổ lại không thuận lợi bằng của dầu Đại Hùng vì điểm đông đặc cao : -39°C đối với nhiên liệu lấy từ dầu Bạch Hổ và -47°C đối với nhiên liệu lấy từ dầu Đại Hùng (tiêu chuẩn là $\leq -47^{\circ}\text{C}$).

Dầu mỏ Việt Nam còn có giá trị trong việc sản xuất dầu nhờn, sáp, các hoá chất hữu cơ phục vụ cho nhiều ngành công nghiệp, hàng tiêu dùng.

b) Dầu thô Việt Nam thuộc loại dầu nhẹ vừa phải

Tỉ khối của dầu thô Việt Nam nằm trong khoảng $0,830 \div 0,850$ (dầu nặng có $d \geq 0,865$, dầu nhẹ có $d \leq 0,830$). Dầu càng nhẹ, tổng hiệu suất các sản phẩm trắng càng cao và dầu càng có giá trị. Dầu thô Việt Nam cho tổng hiệu suất các sản phẩm trắng trong khoảng $50 \div 60\%$.

c) Dầu thô Việt Nam là loại dầu sạch, chứa rất ít các hợp chất chứa lưu huỳnh, nito, kim loại nặng, chứa ít nhựa và atphan. Các chất bẩn sẽ đầu độc xúc tác, gây cản trở cho quá trình chế biến và làm bẩn các sản phẩm chế biến, gây ô nhiễm môi trường.

Dầu thô Việt Nam chứa rất ít lưu huỳnh ($0,03 \div 0,08\%$, tiêu chuẩn dầu sạch là $0,5\%$). Hàm lượng nito ở khoảng $0,03 \div 0,04\%$, hàm lượng vanadi khoảng $0,09 \text{ ppm} \div 0,15 \text{ ppm}$, hàm lượng niken khoảng $2,54 \div 2,64 \text{ ppm}$ (dầu thô Venezuela chứa khoảng 1350 ppm).

Do chứa rất ít chất bẩn như vậy, nên dầu thô Việt Nam thuộc loại dầu có giá trị cao trên thị trường thế giới. Tuy nhiên, dầu thô Việt Nam có ít nhựa và atphan nên không thể sử dụng để sản xuất nhựa đường (bitum) hoặc than cốc có chất lượng được.

V - TỔNG HỢP NHIÊN LIỆU LỎNG

Nhiên liệu tổng hợp có thể thu được bằng cách hidro hoá than đá và những phần còn lại của dầu mỏ cũng như khử cacbon oxit. Phương pháp này được phát triển với những nước không có mỏ dầu mà lại giàu về than.

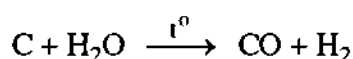
1. Sản xuất nhiên liệu bằng cách hidro hoá phân huỷ than đá : hidro hoá phân huỷ than là phương pháp quý giá không chỉ dừng ở mức độ nghiên cứu phản ứng hoá học cơ bản mà còn tạo ra kĩ thuật mới về áp suất cao.

Năm 1924, người ta đã tổng hợp được xăng từ nhựa bán cốc của than bùn bằng cách hidro hoá có xúc tác molipden ở 450°C và 200 atm. Quá trình hidro hoá diễn ra theo hai giai đoạn : Bắt đầu người ta nghiền than hay nhựa với dầu nặng thành hỗn hợp đặc sánh, sau đó hidro hoá ở nhiệt độ 450°C dưới áp suất từ 200 – 700 atm với sắt oxit làm xúc tác. Người ta cất sản phẩm tương tự như dầu mỏ và phần có nhiệt độ sôi cao hơn 350°C được dùng lại. Còn sản phẩm có nhiệt độ sôi thấp được chuyển thành xăng khi nó đi qua xúc tác ($\text{Mo-Zn-Mg-Al}_2\text{O}_3$ hay $\text{WS}_2\text{-NiS-Al}_2\text{O}_3$) ở nhiệt độ gần 400°C và áp suất 200 – 300 atm.

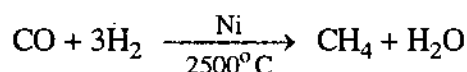
Nếu dùng 3,6 tấn than người ta thu được 0,8 tấn xăng (tốt) và nhiên liệu diesel cùng với 0,2 tấn khí đốt.

2. Sản xuất nhiên liệu bằng cách khử hoá khí than ướt (phương pháp Fiser-Trop) :

Khí than ướt là hỗn hợp cacbon monooxit và hidro được điều chế bằng cách cho tác dụng của hơi nước lên than cốc ở nhiệt độ cao :

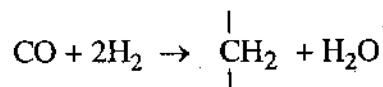


Năm 1902, Xabati nhận thấy rằng cacbon oxit có thể biến thành metan bằng cách hidro hoá có xúc tác ở nhiệt độ cao :



Năm 1923, Fiser và cộng sự đã cho khí than ướt qua xúc tác sắt oxit hoặc coban thu được một hỗn hợp hidrocarbon gồm chủ yếu là n-parafin. Quá trình có thể thực hiện dưới áp suất bình thường (hoặc khoảng 10 – 15 atm), ở nhiệt độ khoảng 200°C . Do thành phần chủ yếu là n-parafin từ $\text{C}_5 - \text{C}_6$ và $\text{C}_{13} - \text{C}_{17}$ nên xăng thu được có chỉ số octan thấp, vào khoảng 40. Do đó cần phải tiến hành refoming tiếp theo và thêm chì tetraetyl để tăng chỉ số octan mới dùng được.

Trường hợp lí tưởng là sự khử cacbon oxit diễn ra theo phương trình :



Gốc metylen sẽ được polime hoá trên xúc tác coban. Khi dùng xúc tác sắt và ở dưới áp suất 10 atm thì thu được các sản phẩm phụ là hợp chất chứa oxi.

Về chất lượng sử dụng và hiệu quả kinh tế, phương pháp này không thể cạnh tranh được với công nghệ dầu mỏ.

§2. KHÍ THIÊN NHIÊN

I - NGUỒN KHÍ THIÊN NHIÊN, PHÂN LOẠI, THÀNH PHẦN VÀ QUY LUẬT PHÂN BỐ CÁC CẤU TỬ TRONG CÁC KHÍ

1. Nguồn khí thiên nhiên

Khí thiên nhiên là nguồn nhiên liệu và nguyên liệu quý giá trong đời sống và trong Công nghệ Hoá học hiện nay.

Về nguồn gốc, cho đến nay vẫn tồn tại hai giả thuyết cho rằng khí được hình thành do nguồn gốc hữu cơ và vô cơ như dầu mỏ. Khí thiên nhiên có ở các mỏ riêng biệt với áp suất rất lớn, khoảng 200 atm. Khí cũng có ở phần trên các mỏ dầu tạo thành các mũ khí, những mũ khí này rất linh động để điều hoà, ổn định áp suất trong mỏ dầu. Khi khai thác dầu, khí phun ra, cho nên người ta còn gọi là khí đồng hành trong Công nghệ Dầu khí. Ngay trong dầu lửa cũng có một lượng nhỏ khí hoà tan.

Khí thiên nhiên còn hoà tan trong nước ngầm với trữ lượng rất lớn ở khắp nơi trên Trái Đất. Người ta ước tính trữ lượng khí trong thuỷ quyển ngầm còn lớn gấp ba bốn lần trữ lượng dầu lửa và khí mỏ. Việc khai thác nguồn năng lượng này không phải là đơn giản.

Ngoài các mỏ, trong thuỷ quyển ngầm, khí thiên nhiên còn chứa ở các chỗ trống trong các mỏ than, đặc biệt giữa các vỉa than. Hỗn hợp khí thiên nhiên này (chủ yếu là metan) với không khí, khi đạt tới tỉ lệ thích ứng là nguyên nhân gây ra sự cố nổ ở các hầm lò khi khai thác.

Khí thiên nhiên có ngay cả dưới đáy hồ ao. Người ta gọi là khí bùn ao.

Khí metan là thành phần quan trọng của khí quyển Hành tinh Hệ Mặt Trời. Đó là lớp sương mù metan bao quanh hành tinh thứ 7 Uranus, do các nhà du hành vũ trụ khám phá ra trong những năm gần đây. Ở đuôi sao chổi cấu tạo phần lớn bởi metan rắn.

Như vậy, khí thiên nhiên có ở trong lòng đất, trong thủy quyển ngầm, trong Vũ Trụ với trữ lượng khổng lồ. Khí thiên nhiên ở trong lòng đất dưới dạng mỏ khí và dầu mỏ được nghiên cứu nhiều và đã đưa vào sử dụng.

2. Phân loại và thành phần

Để nghiên cứu về nguồn khí thiên nhiên trong lòng đất, người ta phân biệt ba loại khí sau :

Khí thiên nhiên : là những khí thoát ra từ các mỏ khí. Thành phần chủ yếu là metan từ 90 – 99%, còn lại là các đồng đẳng của metan, CO_2 , N_2 , đôi khi còn có H_2S . Những loại khí thiên nhiên nào có chứa nhiều nito thường lại có kèm theo heli và agon.

Khí ngưng tụ : là những khí thoát ra từ những mỏ khí ngưng tụ, khác với khí thiên nhiên, ngoài metan ở đây còn có đồng đẳng của nó cho đến C_5 và trên nữa với một lượng khá lớn. Những hidrocarbon này khi thoát ra ngoài do áp suất giảm, chúng sẽ ngưng tụ và có thành phần như khí thiên nhiên. Sự tạo thành các mỏ khí ngưng tụ chủ yếu xảy ra trong các điều kiện áp suất cao và nằm sâu trong lòng đất (lúc này một số hidrocarbon như etan, propan sẽ chuyển sang trạng thái lỏng, trong điều kiện đó những hidrocarbon lỏng của dầu mỏ sẽ hoà với khí đã bị nén lỏng đó và tạo nên các mỏ khí ngưng tụ).

Khí mỏ dầu : là những khí hoà tan trong dầu và thoát ra cùng với dầu từ các mỏ dầu khai thác. Thành phần khí mỏ dầu khác với khí thiên nhiên ở chỗ hàm lượng etan, propan, butan và các hidrocarbon nặng chiếm một số lớn.

Thí dụ : có thể thấy rõ sự khác nhau qua những số liệu về thành phần khí của mỏ khí (khí thiên nhiên) và khí mỏ dầu ở Liên Xô (cũ) (xem bảng VII.4).

Bảng VII.4. Thành phần khí ở vài mỏ của Liên Xô (cũ)
(theo % khối lượng)

Tên mỏ	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	CO_2	N_2	H_2S
Khí mỏ khí ở mỏ Dusavơ	97,8	0,5	0,2	0,1	0,05	0,05	1,3	0,1
Khí mỏ dầu ở mỏ Romaskinski	39,1	18,7	21,4	9,5	4,1	0,4	6,7	0,2

II - ỨNG DỤNG CỦA KHÍ THIÊN NHIÊN

Trong công nghệ dầu khí, người ta phân biệt làm 3 loại khí như trên, nhưng trong đời thường thì người ta gọi khái quát tất cả là “khí thiên nhiên”. Có thể nói rằng, về

nhiều phương diện khí thiên nhiên đã chứng tỏ là dạng nhiên liệu hấp dẫn và hiệu quả nhất. Người ta đang nghiên cứu sử dụng metanol và khí thiên nhiên hoá lỏng làm nhiên liệu ô tô. Nó được dùng làm nhiên liệu để sản xuất điện ở các nhà máy điện cũng như nhiên liệu để đun nấu, thắp sáng ở nhà và đường phố. Tương tự như điện, khí có thể nạp vào và lấy ra theo ý muốn, có thể kiểm tra kỹ lưỡng khi cần thiết và có thể giữ lâu dài. Đặc biệt thuận tiện và có hiệu quả cao khi dùng trong sản xuất thủy tinh và đồ gốm.

– Khí thiên nhiên còn được dùng như là nguyên liệu ban đầu để tổng hợp các sản phẩm hoá học khác (xem phản ứng ở chương IV, mục §1.IV.2). Metan là thành phần chính của khí thiên nhiên dùng để sản xuất amoniac, phân bón, metanol, chất dẻo cũng như bột hóng và cao su tổng hợp. Etan, propan, butan là các hidrocarbon nhẹ có trong khí thiên nhiên đã được đưa vào sản xuất eten, propen và đem polime hoá để được các vật liệu quan trọng. Những thành phần còn lại trong khí thiên nhiên được tách ra và ứng dụng rất đa dạng. Do đó, nhu cầu về khí thiên nhiên trên thế giới càng ngày càng lớn. Ở Mĩ, từ 1930, khí đã đảm bảo tới 33%, còn ở Liên Xô (cũ) tới 25% về nhu cầu năng lượng. Ở các nước Đông và Tây Âu, Trung Quốc, Ấn Độ, Nhật Bản,... hàng năm tiêu thụ tới hàng trăm tỉ mét khối khí. Nhu cầu sử dụng khí thiên nhiên ngày càng tăng song việc vận chuyển cũng khó khăn. Từ cuối thế kỉ XIX đầu thế kỉ XX, người ta đã sản xuất được ống dẫn khí chịu được áp lực lớn, thiết kế các mạng lưới dẫn khí trong quốc gia và xuyên quốc gia, mở ra một triển vọng mới, đáp ứng được nhu cầu của con người. Ngoài ra đã chế được các téc bằng thép dung tích lớn chịu áp lực cao để chở khí hoá lỏng tới các vùng chưa có hệ thống dẫn khí.

III - KHÍ THIÊN NHIÊN Ở NƯỚC TA

Nước ta có thêm lục địa rộng, có cả dải đất ven biển theo chiều dài của đất nước với nhiều dấu hiệu có mỏ khí và mỏ dầu.

Ở vùng thêm lục địa nước ta có cả 3 loại khí, đó là khí thiên nhiên (mỏ khí), khí ngưng tụ, khí mỏ dầu. Từ năm 1985, trên các vùng mỏ Bạch Hổ, Đại Hùng và Rồng có hàng chục giàn khoan làm việc tìm kiếm và khai thác. Với gần 50 giếng khoan khai thác, song song với lượng dầu thu được, trước đây hàng ngày có khoảng 200 ngàn m³ khí thoát ra đốt đi làm lãng phí tới 3 – 4 chục ngàn đô la Mĩ. Ngày nay ta đã có hệ thống dẫn khí về đất liền. Nhà máy xử lý khí Dinh Cố ở Vũng Tàu ngoài việc cung cấp khí hoá lỏng còn cung cấp khí metan cho nhà máy điện, cho nhà máy sản xuất phân đạm (xem chương IV, mục §1.IV.2). Đó là khu công nghiệp Khí – Điện – Đạm đầu tiên ở nước ta. Ở khu mỏ Rồng có giếng khoan sâu tới 3411 – 3476 m đã nhận được dòng khí tự phun 520,7 m³/ngày và 194,7 m³ khí ngưng tụ trong ngày.

Sau 30 năm khảo sát hàng chục ngàn cây số vuông tuyến địa - vật lí vùng đồng bằng sông Hồng, đã khoan hàng chục giếng thăm dò, có giếng sâu tới 4.300 mét, nhiều nơi đã cho những tín hiệu có mỏ khí và mỏ dầu. Đặc biệt, năm 1970 đã tìm được mỏ khí ở Tiền Hải (Thái Bình) và đã đưa vào khai thác với quy mô 40 triệu m³/năm. Thái Bình đã dùng khí thiên nhiên này để phục vụ cho công nghiệp địa phương như chạy tua-bin máy phát điện, làm nhiên liệu cho các nhà máy gốm, sứ, thủy tinh.

Về trữ lượng khí thiên nhiên ở nước ta, Saclo Gioxon, người làm việc cho các chương trình tài nguyên của Trung tâm Đông - Tây ở Ha-oai (EWCRSI) đã đánh giá : Hơi đốt tự nhiên ở Việt Nam có thể nhiều, trữ lượng có thể tới 300 ÷ 400 tỉ m³ hoặc hơn thế nữa.

Khí thiên nhiên ở nước ta còn có thể khai thác ở các vùng mỏ than kéo dài 200 km từ đảo Cái Bàu (Cẩm Phả) lên Bắc Giang, Quán Triều, Phấn Mễ... Công nghệ chung than đá, luyện cốc cũng là nguồn cung cấp khí đáng kể.

§3. CHUNG CẤT THAN ĐÁ (THAN MỠ)

Ngoài khí hidrocarbon trong các túi khí ở các mỏ than, khi chung cất than mỡ, người ta thu được một lượng đáng kể hidrocarbon và dẫn xuất của chúng.

I - CHUNG CẤT THAN MỠ

Than mỡ (than béo) được chung cất trong lò cốc không có không khí ở khoảng 1000°C. Các chất hữu cơ có trong than mỡ sẽ bị phân hủy, thoát ra cùng hơi nước. Phần rắn còn lại trong lò là than cốc, dùng cho công nghiệp luyện kim, điều chế canxi cacbua hoặc làm chất đốt.

Phần các chất thoát ra được làm lạnh, phần lỏng ngưng đọng lại, còn lại là phần khí, gọi là khí than đá hay khí lò cốc. Khí lò cốc là một hỗn hợp khí gồm : metan (khoảng 20%), các hidrocarbon sau metan dạng khí (khoảng 7%), hidro (khoảng 55%), các khí cacbon oxit CO, cacbon đioxit CO₂, cacbon disunfua CS₂, hidro sunfua H₂S, amoniac NH₃, ... Sau khi loại bỏ các khí độc, khí lò cốc được dùng vào các mục đích sau :

- Tách lấy từng loại hidrocarbon riêng biệt như metan, etan, eten, ... và hidro.
- Làm nhiên liệu trong công nghiệp hay thắp sáng.
- Tổng hợp amoniac.

Phân lỏng tự tách ra thành 2 lớp :

- Lớp nước là dung dịch amoniac, thường được axit hoá để điều chế phân bón amoni.
- Lớp nhựa màu đen hoặc nâu sẫm, chủ yếu là hỗn hợp hidrocarbon thơm, dị vòng thơm và dẫn xuất của chúng, gọi là nhựa than đá.

II - XỬ LÝ NHỰA THAN ĐÁ

Người ta đem cất lớp nhựa than đá thành từng phân đoạn rồi xử lý các phân đoạn để được các chất tinh khiết hoặc sử dụng cả hỗn hợp của phân đoạn vào một mục đích nào đó.

Thí dụ, người ta có thể chưng cất được các phân đoạn sau :

- Từ 80 đến 170°C được dầu nhẹ, chủ yếu chứa benzen, toluen ...
- Từ 170 đến 240°C được dầu trung, chủ yếu chứa phenol, crezol, naphtalen...
- Từ 240 đến 270°C được dầu nặng, chủ yếu chứa antraxen, phenantren...

Chất bã còn lại là hắc ín, thường dùng để rải đường hoặc làm điện cực.

Từng phân đoạn được xử lý riêng. Như phân đoạn dầu nhẹ được đem xử lý với axit để loại các chất bazơ như anilin, piridin, sau đó xử lý với bazơ để loại các chất có tính axit như phenol, crezol. Cuối cùng, đem cất phân đoạn để được các chất tinh khiết như benzen, toluen...

Trung bình từ 1 tấn than mỡ qua lò cốc có thể thu được 780 kg than cốc, 30 kg nhựa than đá và 190 kg (325 m³) khí lò cốc. Từ 30 kg nhựa than đá đem xử lý và cất phân đoạn được 2,5 kg naphtalen, 0,1 kg antraxen, 6 kg benzen, 1,2 kg toluen, 0,1 kg xilen, 15 kg hắc ín.

Câu hỏi ôn tập

1. Trên Thế Giới có các nguồn hidrocarbon thiên nhiên quan trọng nào ? Có bao nhiêu cách phân loại dầu mỏ ? Dầu mỏ Việt Nam thuộc loại nào ?
2. Phân biệt các khái niệm : dầu thô, dầu gốc, hoá dầu, chỉ số octan và chỉ số xetan.
3. Phân biệt các phản ứng cracking, reforming và nhiệt phân. Các sản phẩm chính của các phản ứng trên là gì ? Thế nào là phản ứng platforming ?
4. Trình bày cơ chế các phản ứng cracking nhiệt, cracking xúc tác và reforming.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. T. W. GRAHAM SOLOMONS ; *Fundamentals of Organic Chemistry* ; John Wiley Sons ; inc ; 1994.
A. STEITWIESER, C. H. HEATHCOCK ; E. KOSOVER ; *Introduction to Organic Chemistry* ; Macmillan Publishing Company ; 1992.
2. NEIL ISAACS ; *Physical Organic Chemistry* ; Longman Scientific Technical ; 1995.
3. WILLIAM ; B. SMITH ; *Introduction to Theoretical Organic Chemistry and Molecular Modeling* ; VCH Publisher ; Inc ; 1999.
4. R. J. FESSENDEN ; J. S. FESSENDEN ; *Organic Chemistry* ; Ed. Brooks / Cole ; 1990.
5. PETER SYKES ; *A Primer to Mechanism in Organic Chemistry* ; Longman Scientific Technical ; 1995.
6. G. MAR LOUDON ; *Organic Chemistry* ; Benjamin ; inc ; 1995.
7. S. J. WEININGER ; F. R. STERMITZ ; *Organic Chemistry* ; Academic Press ; inc ; 1984.
8. L. G. WADE ; *Organic Chemistry* ; Prentice – Hall Inc ; Englewood Cliffs ; 1987.
9. K. P. C. VOLHARDT ; *Organic Chemistry* ; W. H. Freeman and Co. N. Y ; 1987.
10. MARTIN S. SILBERBERG ; *Chemistry* ; Mc Graw Hill ; 2000.
11. F. ALBERT COTTON AND GEOFFREY WILKISON ; *Advanced Inorganic Chemistry* ; John Wiley and sons ; 1988.
12. PHAN TỔNG SƠN ; TRẦN QUỐC SƠN ; ĐẶNG NHU TẠI ; *Cơ sở hóa học hữu cơ* ; Nxb. ĐH & THCN ; tập 1 ; 1980.
13. ĐỖ ĐÌNH RĂNG ; NGUYỄN HỒ ; ... ; *Hóa học Hữu cơ* ; Nxb. ĐHQG Hà Nội, tập 1 ; 1997.
14. NGUYỄN HỮU ĐÌNH ; TRẦN THỊ ĐÀ ; *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử* ; Nxb. Giáo dục ; Hà Nội ; 1999.
15. А. Н. Неспеянов ; Н. А. Несмеянов ; *Начала органической химии* ; Изд. ХИМИЯ ; Москва ; Т. 1. 1969 ; Т. 2. 1970.
16. О. А. Реутов ; А. Л. Курщ ; К. П. Бутин ; *Органическая химия* ; Изд. Московского университета ; часть 1 ; 1999.
17. А. Терней ; *Современная органическая химия* ; Изд. МИР ; Москва ; 1981.
18. Ф. Кери, Р. Сандверт ; *Углубленный курс органической химии* ; Изд. ХИМИЯ ; Москва ; книга 1 ; книга 2 ; 1981.
19. К. Д. Ненишеску ; *Органическая химия* ; Изд. Иностранной литературы ; Т.1, Т 2 ; 1962.

INDEX

A

ánh sáng phân cực 36
anion ankinua 309
anion ankyl 309
anion gốc 195, 307
anion vinyl 307
ankadien 318, 330
ankan 215, 216
anken 155, 258, 298
anken oxit 289
ankenylbenzen 361
ankin 99
ankinua 310
ankinylbenzen 362
ankyl 219
ankyl hoá 354
anlen 318
anlyl 303
annulen 367
antraxen 365
aren 132
atactic 286
atphan 371
axetilen 299
axetylcoenzim-A 341
axi - nitro 54
axit adipic 257, 313
axit cacbon 309
axit lactic 40
axit laurinic 313
axit levulinoic 338
axit mevalonic 341
axit nitơ 309
axit oxi 309
axit tactic 39

B

bán kính cộng hoá trị 65, 66
bán kính Van de Van 75, 76
bậc C 218
bậc H 218
bậc phản ứng 107
benzen 131, 345
benzyl 350

benzyliden 350
biến thể raxemic 43, 44
bisabolen 338
bo hiđrua 307
borneol 337
butadien 227, 231
butan 216, 217, 219, 221
buten 259, 261
butilen 261, 265
butin 301
bước sóng 121, 122
bức xạ 121, 122

C

cacbanion 96
cacben 278
cacbocation 96
campho 337
camphen 294, 337
camphenilon 294
caroten 340
carvonrentol 336
cấp của nhóm thế 32
cấu dạng 47
cấu dạng anti 217
cấu dạng đối 217
cấu dạng ghé 48
cấu dạng nửa ghé 243
cấu dạng khuất 47
cấu dạng lệch 217
cấu dạng syn 217
cấu dạng xen kẽ 47
cấu dạng xoắn 217
cấu hình 44
cấu hình cis-trans 260
cấu hình tương đối 44
cấu hình tuyệt đối 44
cấu tạo hoá học 20
cấu trúc 318
cấu trúc electron 28
cấu trúc hoá học 28
chấn bất đẳng hướng 170
chấn màn electron 168

chặn tại chỗ 167
 chặn xa 168, 205
 chất dụ dẫn 317
 chất đầu 107
 chất đối quang 41
 chirality 38
 chỉ số octan 373
 chỉ số xetan 375
 chỉ thị màu 135
 chiết 13
 chiều phản ứng 115
 chung cất 12
 chung cất áp suất thấp 13
 chung cất dầu mỏ 373
 chung cất lôi cuốn hơi nước 13
 chung cất phân đoạn 12
 chuyển mức electron 126, 129
cis – *trans* 33, 35
 cloropren 332
 coenzim – A 341
 công thức cấu tạo 21
 công thức cấu tạo khai triển 21
 công thức cấu tạo thu gọn 21
 công thức cấu tạo thu gọn nhất 22
 công thức cấu trúc 28
 công thức đơn giản nhất 16
 công thức cộng hưởng 53
 công thức Fisor 30
 công thức kinh nghiệm 16
 công thức Kekule 346
 công thức lập thể 28
 công thức Liuyt 50
 công thức Niemen 29
 công thức phân tử 15, 19
 công thức phối cảnh 28
 cộng anti 268
 cộng cacben 278
 cộng electrophin 269, 303
 cộng gốc 276, 308
 cộng nucleophin 309
 cộng syn 277
¹³C NMR 190
 cơ chế cộng electrophin 269
 cơ chế gốc 277, 278
 cơ chế gốc dây chuyền 277
 cơ chế ion 233
 cơ chế phản ứng 106
 cơ chế nucleophin 108

390

cracking 231, 375
 cường độ hấp thụ 123, 125
 cumen 349

D

danh pháp 261, 321, 349
 dao động 140
 dao động biến dạng 142
 dao động con lắc 143
 dao động điều hoà 140
 dao động hoá trị 142
 dao động lưới kéo 143
 dao động quạt 146
 dao động xoắn 146
 dầu diezen 375
 dầu gốc 373
 dầu hỏa 373, 374
 dầu mỏ 370
 dầu nặng 372
 dầu nhẹ 372
 dầu thô 373, 381
 dầu trung bình 372
 DEPT 192
 dị vòng 133

Đ

đậm màu 127
 decalin 248, 251
 decan 219
 decen 265
 dehiđro hoá 231
 dien 129, 318, 327
 dienophin 327
 điện tích quy ước 51
 định luật hấp thụ 122
 đỉnh phổ 125
 đitacpen 339
 dodecan 219
 đóng vòng đồng bộ 100
 độ chuyển dịch hoá học 165
 độ dài liên kết 54, 65, 347
 độ hấp thụ 123
 độ hơn cấp 32
 độ không no 25

độ phân cực hoá 70
độ quay cực 36
đối quang 41
đồng đẳng 22
đồng phân 22, 23, 321, 349
đồng phân cấu tạo 20, 23, 259
đồng phân địa 44
đồng phân đối quang 42
đồng phân hình học 31, 259, 263
đồng phân hồ biến 24
đồng phân lập thể 23, 28
đồng phân mạch cacbon 259
đồng phân nhóm chức 24, 259
đồng phân quang học 36, 41
đồng phân vị trí nhóm chức 27
đồng vị 198, 200

E

eicozan 219
electrophin 99
entanpi 64, 108, 116
entanpi hình thành 108, 116, 273
epoxit 290
enzim 114
erithrozơ 42
etan 47, 216
etanpi hiđro hoá 279
eten, etilen 259, 265
etin 299
entropi 116
E-Z (Z-E) 33, 35

F

farneren 338, 341
farnerol 338, 341
flo hoá 228
fridelanol 340
fridelin 340

G

geminal 183
geraniol 336, 342
glicol 288
glixerandehit 30

góc liên kết 67
gốc cacbo 99, 277
gốc tự do 99
gốc vinyl 307

H

halogen hoá 225, 353
hằng số nghiệm sôi 18
hằng số nghiệm lạnh 18
hằng số Plank 122
hằng số tách 178
hằng số tương tác spin-spin 178
hình dạng phân tử 76, 78
heptan 219
hấp phụ hoá học 114
hexan 219
hệ liên hợp 90
hệ số hấp thụ 123
hệ số trùng hợp 284
hiđrat hoá 271
hiđro bo hoá 308
hiđro hoá 279, 282
hiđrocacbon 215
hiđrocacbon không no 258
hiđrocacbon no 215
hiđrocacbon thơm 345
hiđrocacbon thơm ngưng tụ 363
hiđrocracking 378
hiđroxi thuỷ ngân hoá 271
hiệu ứng cảm ứng 88, 90
hiệu ứng cộng hưởng 94, 208
hiệu ứng đậm màu 127
hiệu ứng electron 87
hiệu ứng không gian 79, 80
hiệu ứng Kharat 277
hiệu ứng liên hợp 92, 94
hiệu ứng mái nhà 185
hiệu ứng mesomer 94
hiệu ứng nhạt màu 127
hiệu ứng nhợt màu 127
hiệu ứng ortho 209
hiệu ứng siêu liên hợp 95
hiệu ứng thẩm màu 127
¹H NMR 179
hoá học hữu cơ 5
hoá lí hữu cơ 8

hoạt tính sinh học 317
HOMO 126
hốc tiếp nhận 80, 81
hợp chất cacbonyl 130
hợp chất dị vòng thơm 133
hợp chất hữu cơ 9
hợp chất không thơm 369
hợp chất meso 42
hợp chất phản thơm 368
hợp chất thơm 155, 367, 368
hướng phản ứng 115

I

ion gốc 202, 203
ion mảnh 199, 210
ion phân tử 198, 210
IR 138
isopren 332
isotactic 286
IUPAC 225

K

kết tinh 14
khống chế động học 119
khống chế nhiệt động học 120
khí đồng hành 383
khí hoá lỏng 385
khí lò cốc 386
khí mỏ dầu 381, 384
khí ngưng tụ 384
khí than đá 386
khí thiên nhiên 383

L

lai hoá 56
lai hóa sp 60
lai hóa sp^2 59
lai hóa sp^3 57
licopen 340
liên hợp $\pi - p$ 91
liên hợp $\pi - \pi$ 89
liên kết ba 55, 61
liên kết bội 60, 61

392

liên kết đôi 55, 60
liên kết đơn 55, 58
liên kết cộng hoá trị 50
liên kết hiđro 72, 82, 174
liên kết hiđro liên phân tử 84
liên kết hiđro nội phân tử 85
liên kết ion 50
liên kết Van der Waals 72
liên kết yếu 72
liên kết σ 55, 56
liên kết π 55, 56
limonen 336, 343
linalol 282
lipopin 253
LUMO 126
lượng cực 73

M

màu sắc 133
mật độ electron 87
mật độ quang 123
mentol 336
menton 336
mesitilen 349
metan 219, 222
mesityl 350
mixen 335
momen lưỡng cực 68
monome 284
monoterpene 238, 335
mô hình đặc 76
mô hình phân tử 76
mô hình rỗng 76
mùi 82

N

naphtalen 363
năng lượng cộng hưởng 320
năng lượng ổn định 365
năng lượng hoạt hoá 108
năng lượng liên kết 61
năng lượng tự do (năng lượng Gíp) 115
nhạt màu 127
nhiên liệu 238, 316, 382
nhiệt độ nóng chảy 78, 85, 86

nhiệt độ sôi 78, 85, 86
 nhiệt cháy 235
 nhiệt hiđro hoá 347
 nhóm cacbonyl 130
 nhóm chức 10, 11
 nhóm mang màu 127
 nhóm trợ màu 127
 nhọt màu 127
 nitro-axi 24
 nitro hoá 353
 NMR 161
 nonan 219, 222
 nucleophin 98

O

obitan 55, 56, 348
 obitan giới hạn 267
 obitan lai hoá 57
 obitan π 56
 octan 219, 222
 olefin 258
 oxi hóa tăng mạch 313
 oximen 335
 oxiran 290
 ozonit 292
 ozon phân 292

P

parafin 215, 224
 PE 298
 peaxit 290
 pentan 219, 222
 penten 259
 pentin 299
 phân cắt đồng li 99
 phân cắt dị li 277
 phân cực 68
 phân cực hoá 68, 70
 phân loại hợp chất hữu cơ 10
 phân loại phản ứng 100
 phân mảnh 108, 203
 phân tử khối 17
 phân tử số phản ứng 107
 phân tích hữu cơ 8

phân tích nguyên tố 15
 phản chấn 171
 phản ứng cháy 314
 phản ứng cộng 101, 359
 phản ứng cộng cacben 278
 phản ứng cộng đóng vòng [2+1] 326
 phản ứng cộng đóng vòng [4+2] 327
 phản ứng cộng electrophin 267, 324
 phản ứng cộng gốc 276, 308
 phản ứng cộng nucleophin 267, 309
 phản ứng dị li 97
 phản ứng Đinxơ-Andơ 327
 phản ứng đồng li 99
 phản ứng đồng phân hóa 102
 phản ứng đơn phân tử 109
 phản ứng Friden - Grap 355
 phản ứng hiđro hoá 279, 306
 phản ứng hữu cơ 97
 phản ứng không phân cực 99
 phản ứng Kucherop 305
 phản ứng khử Bơt 359
 phản ứng lưỡng phân tử 107
 phản ứng một giai đoạn 106
 phản ứng oligome hoá 311
 phản ứng nhiều giai đoạn 108
 phản ứng oxi hoá - khử 102
 phản ứng phân cực 97
 phản ứng phân hủy 101
 phản ứng sunfo hóa 355
 phản ứng tách 101
 phản ứng tạo phức π 282
 phản ứng thế 286
 phản ứng thế electrophin 353
 phản ứng thế nucleophin 109
 phản ứng thu nhiệt 108
 phản ứng tỏa nhiệt 108
 phản ứng trùng hợp 284, 330
 phản thơm 368
 phổ ^1H NMR 179
 phẩm màu 135
 phenantren 365
 phenyl 349
 phenylen 349
 pheromon 317
 phitol 339
 phổ cộng hưởng từ hạt nhân 161
 phổ dao động 142
 phổ electron 126

phổ hồng ngoại 138
 phổ khối lượng 19, 198
 phổ tử ngoại - khả kiến 121
 phức chất hoạt động 107
 phức hoạt động 107
 phức kim loại chuyển tiếp 113
 phức σ 283, 291
 phức π 283
 α - pinen 299, 337
 β - pinen 299, 337
 polime 284
 polime điều hoà lập thể 286
 polien 318
 polien liên hợp 129
 polietilen 284
 poliisobutilen 285
 poliisopren 331
 polipropilen 286
 polistiren 285
 politecpen 340
 polivinyliclorua 284
 PP 298
 propagyl 303
 propan 219, 222
 PVC 298

Q R

quang hoạt 36
 quy tắc bát tử 272
 quy tắc cộng 273, 277
 quy tắc isopren 334
 quy tắc chặn electron 202
 quy tắc Hucken 368
 quy tắc Maccopnhicop 273
 quy tắc nitơ 200, 209
 quy tắc thế 287
 raxemic 44
 reforming 379
 retinal 339
 retinen 134
 retinol 134, 339
 rodopsin 134

S

sắc kí 14
 sắc kí khí - khối phổ 211

sắc kí lỏng - khối phổ 212
 sắc kí lỏng - tử ngoại 124
 secquitecpen 337
 sinh nhiệt 108, 116
 số oxi hoá của C 103
 số sóng 121
 spin hạt nhân 161
 squalen 334, 339
 S-sis 319, 328
 S-trans 319
 steroid 251
 stilben 289, 306
 stilben oxit 289
 stiren 349
 sunfo hoá 355
 sunfoclo hoá 229
 sức căng Bayer 244
 sức căng góc 244
 sức căng Pitze 240
 sức căng Prelog 244
 syn - anti 33, 35
 syndiotactic 286

T

tác nhân electrophin 98
 tác nhân nucleophin 98
 tách hiđro 230
 tần số 121
 tần số đặc trưng nhóm 143
 tecpen 334
 tecpenoit 241
 tetrathecpen 339
 thẩm màu 127
 thể electrophin 353
 thiêu nhiệt 235
 threozơ 42
 thuyết cacbon tứ diện 7, 28
 thuyết cộng hưởng 53
 thuyết cấu tạo hoá học 7, 20
 thuyết MO 60, 90
 thuyết nhiễu loạn MO 267
 thuyết sức căng 90
 tiểu phân trung gian 99
 tính không trùng vật - ảnh 37
 tính quang hoạt 36
 tính tan 86
 toluen 349, 350

tổng hợp hữu cơ 8
trạng thái chuyển tiếp 107
trùng hợp 284, 330
trùng hợp gốc 284
trùng hợp ion 285
trùng hợp phối trí 285
tritecpen 339
tương tác lưỡng cực 73
tương tác khuếch tán 74
tương tác spin-spin 176
tử ngoại 121
tử ngoại gần 122
tử ngoại-khả kiến 121
tử ngoại xa 122

U V

undecan 222
UV-vis 124
vai phổ 125
vân phổ 125, 139
vinyl 307
vinyl cơ kim 333
vinyl halogenua 333
vixinal 183, 296, 313

X

xăng 373, 376
xen phủ 55
xiclan 215, 244
xicloankan 215, 240
xiclobutan 241
xiclođecan 244
xicloheptan 244
xiclohexan 47, 242
xiclononan 244
xiclooctan 244
xiclooligome hoá 312
xicloanken 258
xiclopentan 241
xiclopropan 240
xilen 349
ximen 349, 350
xitronelol 294
xúc tác 110
xúc tác đồng thể 111, 112
xúc tác dị thể 112, 113
xúc tác enzym 114
xúc tác Lindlar 306
xúc tác sinh học 114
xúc tác Ziegler, Natta 256, 312

MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu.....	3
Chương I. HOÁ HỌC HỮU CƠ VÀ HỢP CHẤT HỮU CƠ	
§1. Hoá học hữu cơ	5
I. Đối tượng và vai trò của Hoá học hữu cơ	5
II. Sơ lược lịch sử phát triển của Hoá học hữu cơ	6
§2. Hợp chất hữu cơ	9
I. Đặc điểm và phân loại hợp chất hữu cơ	9
II. Phương pháp tách biệt và tinh chế hợp chất hữu cơ	12
§3. Cấu tạo phân tử hợp chất hữu cơ	15
I. Công thức phân tử hợp chất hữu cơ	15
II. Cấu tạo hoá học và đồng phân cấu tạo	20
§4. Cấu trúc phân tử và đồng phân lập thể	28
I. Cấu trúc phân tử và các công thức biểu diễn cấu trúc	28
II. Đồng phân hình học	31
III. Đồng phân quang học	36
IV. Cấu dạng	47
Chương II. LIÊN KẾT VÀ SỰ BIẾN ĐỔI LIÊN KẾT Ở HỢP CHẤT HỮU CƠ	
§1. Liên kết cộng hoá trị	50
I. Biểu diễn liên kết cộng hoá trị	50
II. Liên kết cộng hoá trị theo cơ học lượng tử	55
III. Tính chất của liên kết cộng hoá trị	61
§2. Các liên kết yếu	72
I. Liên kết Van der Waals	72
II. Liên kết hiđro	82
§3. Sự chuyển dịch mật độ electron ở phân tử hợp chất hữu cơ	87
I. Hiệu ứng cảm ứng	87
II. Hiệu ứng liên hợp và siêu liên hợp	89
§4. Phản ứng hữu cơ	96
I. Phản ứng phân cực (phản ứng dị li)	97
II. Phản ứng không phân cực (phản ứng đồng li)	99
III. Phân loại phản ứng hữu cơ theo sự biến đổi phân tử chất phản ứng	100
IV. Phản ứng oxi hoá khử trong Hoá học hữu cơ	102
V. Khái niệm về cơ chế phản ứng	106
VI. Chiều và hướng của phản ứng hữu cơ	115
Câu hỏi ôn tập	120

Chương III. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHỔ THƯỜNG DÙNG TRONG HOÁ HỮU CƠ

§1. Phương pháp phổ tử ngoại - khả kiến.....	121
I. Bức xạ và hấp thụ bức xạ.....	121
II. Ghi và biểu diễn phổ tử ngoại - khả kiến.....	124
III. Chuyển mức electron ở các phân tử hữu cơ.....	126
IV. Hấp thụ của các nhóm mang màu không liên hợp.....	127
V. Hấp thụ của các nhóm mang màu liên hợp.....	129
VI. Hấp thụ của các nhóm mang màu kiểu nhân thơm.....	131
VII. Hoá học Hữu cơ và màu sắc.....	133
VIII. Phân tích phổ UV-Vis.....	136
§2. Phương pháp phổ hồng ngoại.....	138
I. Ghi và biểu diễn phổ hồng ngoại.....	138
II. Nguyên nhân phát sinh phổ hấp thụ hồng ngoại.....	140
III. Tần số hấp thụ của các liên kết đơn với hiđro.....	145
IV. Tần số hấp thụ của các nhóm liên kết ba và liên kết đôi liên.....	149
V. Tần số hấp thụ của các nhóm cacbonyl.....	150
VI. Tần số hấp thụ của các liên kết đôi C=C, C=N, N=N và N=O.....	155
VII. Hấp thụ trong vùng vân ngón tay.....	157
VIII. Phân tích phổ hồng ngoại.....	158
§3. Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân.....	161
I. Spin hạt nhân và cộng hưởng từ hạt nhân.....	161
II. Độ chuyển dịch hoá học.....	165
III. Tương tác spin-spin.....	176
IV. Phân tích phổ ^1H NMR.....	179
V. Phân tích phổ ^{13}C NMR.....	190
§4. Phương pháp phổ khối lượng.....	194
I. Ghi và biểu diễn phổ khối lượng.....	194
II. Đồng vị trong phương pháp phổ khối lượng.....	198
III. Những yếu tố chi phối sự phân mảnh.....	201
IV. Sự phân mảnh ở các hợp chất béo.....	203
V. Sự phân mảnh ở các hợp chất thơm.....	206
VI. Phân tích phổ khối lượng.....	209
Câu hỏi ôn tập.....	213

Chương IV. HIĐROCACBON NO

§1. Ankan.....	216
I. Cấu trúc, đồng phân và danh pháp.....	216
II. Tính chất vật lí.....	221
III. Tính chất hóa học.....	224
IV. Điều chế và ứng dụng.....	237

§2. Xicloankan	240
I. Cấu trúc, đồng phân và danh pháp	240
II. Tính chất vật lí	252
III. Tính chất hoá học	253
IV. Điều chế và ứng dụng	255
Câu hỏi ôn tập	257

Chương V. HIĐROCACBON KHÔNG NO

§1. Anken	258
I. Cấu trúc, đồng phân và danh pháp	258
II. Tính chất vật lí	264
III. Tính chất hoá học	266
IV. Điều chế và ứng dụng	295
§2. Ankin	299
I. Cấu trúc, đồng phân và danh pháp	299
II. Tính chất vật lí	301
III. Tính chất hoá học	303
IV. Điều chế và ứng dụng	314
§3. Polien	318
I. Cấu trúc, đồng phân và danh pháp	318
II. Tính chất vật lí	323
III. Tính chất hoá học	324
IV. Điều chế và ứng dụng	331
§4. Tecpen	334
I. Khái niệm chung về tecpen	334
II. Monotecpen	335
III. Secquitecpen	337
IV. Các tecpen khác	339
V. Sinh tổng hợp tecpenoit	341
Câu hỏi ôn tập	343

Chương VI. HIĐROCACBON THƠM

§1. Benzen và đồng đẳng	345
I. Cấu trúc của benzen	345
II. Đồng phân và danh pháp	349
III. Tính chất vật lí	350
IV. Tính chất hoá học	351
§2. Hidrocacbon thơm nhiều nhân	363
I. Naphtalen	363
II. Anthraxen và phenatren	365

§3. Hợp chất thơm không chứa vòng benzen.....	367
I. Một số hợp chất thơm không chứa vòng benzen	367
II. Đặc điểm của hợp chất thơm, quy tắc Hucken	368
III. Hợp chất phản thơm và không thơm	368
Câu hỏi ôn tập	369

CHƯƠNG VII. NGUỒN HIĐROCACBON THIÊN NHIÊN

§1. Dầu mỏ	370
I. Nguồn gốc của dầu mỏ	370
II. Thành phần và phân loại dầu mỏ.....	371
III. Hoá học của quá trình chế biến dầu mỏ	372
IV. Dầu mỏ Việt Nam	380
V. Tổng hợp nhiên liệu lỏng	382
§2. Khí thiên nhiên.....	383
I. Nguồn khí thiên nhiên, phân loại, thành phần và quy luật phân bố các cấu tử trong các khí.....	383
II. Ứng dụng của khí thiên nhiên.....	384
III. Khí thiên nhiên ở nước ta.....	385
§3. Chung cất than đá (than mỡ).....	386
I. Chung cất than mỡ	386
II. Xử lí than đá	387
Câu hỏi ôn tập	387
Tài liệu tham khảo	388
Index.....	389

Chịu trách nhiệm xuất bản :
Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Tổng biên tập VŨ DƯƠNG THUY

Biên tập nội dung :
NGUYỄN BÍCH LAN

Biên tập mỹ thuật :
PHAN THU HƯỜNG

Trình bày bìa :
TẠ THANH TÙNG

Sửa bản in :
PHÒNG SỬA BÀI (NXB GIÁO DỤC)

Chế bản :
PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

HOÁ HỌC HỮU CƠ 1

Mã số : 7K547M3

In 2.000 bản (QĐ 05 ĐH), khổ 19 x 27cm, tại Công ty In Phú Thọ.

Số in: 207. Số xuất bản : 829/32-03.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 8 năm 2003.

TÌM ĐỌC SÁCH ĐẠI HỌC VÀ CAO ĐẲNG - BỘ MÔN HÓA HỌC

của Nhà xuất bản Giáo dục

- | | |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Hóa học Vô cơ - Tập 1,2,3 2. Hóa học Đại cương - Tập 1,2,3 3. Cơ sở lý thuyết Hóa học <ul style="list-style-type: none"> - Phần I : Cấu tạo chất - Phần II : Nhiệt động hóa học 4. Cơ sở lý thuyết các quá trình Hóa học 5. Hóa học các hợp chất dị vòng 6. Hóa lí - Tập 1,2,3 <ul style="list-style-type: none"> - Tập 4 7. Hóa học Đại cương <ul style="list-style-type: none"> (khối Nông - Lâm - Ngư) - Tập 1 8. Ăn mòn và bảo vệ kim loại 9. Phản ứng điện hóa và ứng dụng 10. Hóa học phân tích <ul style="list-style-type: none"> - Phần I : Phản ứng của ion trong dung dịch nước - Phần II : Các phương pháp định lượng hóa học 11. Giáo trình Hóa lí - Tập 1,2 12. Hóa học - Năm thứ nhất, năm thứ hai <ul style="list-style-type: none"> (Giáo trình đào tạo kĩ sư chất lượng cao) 13. Bài tập Hóa học Hữu cơ 14. Thuyết lượng tử về nguyên tử và phân tử - Tập 1,2 15. Động học và xúc tác 16. Bài tập Hóa lí 17. Hóa học Đại cương (CĐSP) - Tập 1,2 18. Thực hành Hóa học Đại cương (CĐSP) 19. Hóa học Vô cơ (CĐSP) - Tập 1,2 20. Hóa học Phân tích (CĐSP) 21. Cơ sở Hóa học Hữu cơ (CĐSP) - Tập 1,2,3 22. Phương pháp dạy học Hóa học (CĐSP) - Tập 1,2,3 23. Hóa học Công nghệ và Môi trường (CĐSP) | <p>HOÀNG NHÂM
RENÉ DIDIER (Vũ Đương Độ ...
<i>dịch từ bản tiếng Pháp</i>)</p> <p>NGUYỄN ĐÌNH CHI
NGUYỄN HẠNH
VŨ ĐƯƠNG ĐỘ
NGUYỄN MINH THẢO
TRẦN VĂN NHÂN (<i>Chủ biên</i>)
NGUYỄN VĂN TUẾ
NGUYỄN VĂN TẤU (<i>Chủ biên</i>)</p> <p>NGUYỄN VĂN TUẾ
TRẦN HIỆP HẢI
NGUYỄN TINH DUNG</p> <p>NGUYỄN ĐÌNH HUẾ
ANDRÉ DURUPHTY, ... (<i>Đào Quý Chiếu,
Từ Ngọc Ánh dịch từ bản tiếng Pháp</i>)
NGUYỄN VĂN TÔNG
NGUYỄN ĐÌNH HUẾ
NGUYỄN ĐỨC CHUY
NGUYỄN ĐÌNH HUẾ
TRẦN HIỆP HẢI
TRẦN THÀNH HUẾ
HÀ THỊ NGỌC LOAN
NGUYỄN THẾ NGÓN, TRẦN THỊ ĐÀ
NGUYỄN TINH DUNG
TRẦN QUỐC SON, NGUYỄN VĂN TÔNG
ĐẶNG VĂN LIỄU
NGUYỄN CUONG, NGUYỄN MẠNH DUNG
NGUYỄN THỊ SỬU
PHÙNG TIẾN ĐẠT (<i>Chủ biên</i>)</p> |
|--|--|

Bạn đọc có thể tìm mua tại các Công ti Sách và Thiết bị trường học ở địa phương hoặc các Cửa hàng giới thiệu sách của Nhà xuất bản Giáo dục : 81 Trần Hưng Đạo, 57 Giảng Võ - Hà Nội; 15 Nguyễn Chí Thanh - TP. Đà Nẵng; 231 Nguyễn Văn Cừ (Quận 5) - Thành phố Hồ Chí Minh.



Giá: 45.500^d