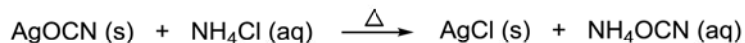


Chương 1: Cấu trúc của các hợp chất hữu cơ

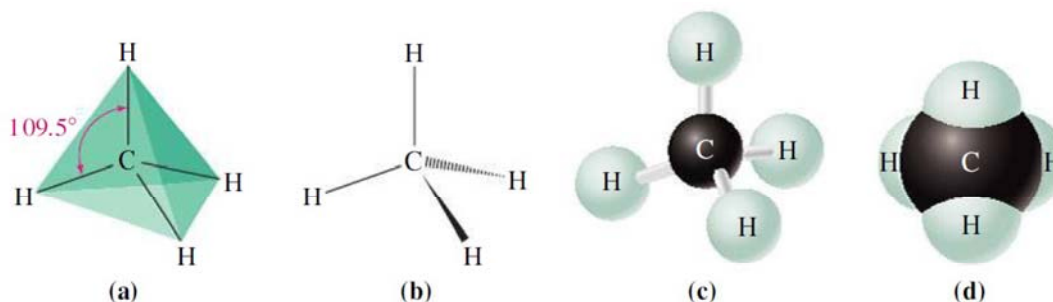
1. Tổng quan về hợp chất hữu cơ và cấu trúc
2. Alkane
3. Cycloalkane
4. Đồng phân lập thể
5. Alkene và alkyne
6. Hydrocarbon thơm
7. Các nhóm chức hữu cơ
8. Từ công thức phân tử đến cấu trúc phân tử

Đối với các nhà hóa học đầu thế kỷ 19, danh từ "hóa học hữu cơ" có nghĩa là ngành khoa học nghiên cứu các hợp chất thu được từ vật liệu sống, và người ta nghĩ rằng các sinh vật này có một sinh lực cần thiết cho việc tạo thành các hợp chất hữu cơ. Năm 1828, Friedrich Wöhler đã tổng hợp được hợp chất ammonium cyanate, theo phản ứng dưới đây:



Tinh thể rắn màu trắng thu được từ dung dịch không có các tính chất của muối ammonium cyanate mặc dù nó có thành phần cấu tạo tương tự. Hợp chất này không phải là NH_4OCN mà là $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ -urea, một hợp chất hữu cơ.

Kể từ thời điểm đó, các nhà hóa học đã tổng hợp hàng triệu hợp chất hữu cơ, và ngày nay các hợp chất hữu cơ chiếm khoảng 98% trong tất cả các hợp chất đã biết. Trong chương này, chúng tôi giới thiệu một số loại hợp chất hữu cơ chính. Chúng tôi tập trung vào cấu trúc và tính chất của các hợp chất hữu cơ cũng như việc điều chế và công dụng của chúng. Trong chương tiếp theo, chúng tôi sẽ trình bày các phản ứng chuyển đổi qua lại những hợp chất hữu cơ này.



Hình 1.1: Cấu trúc phân tử methane

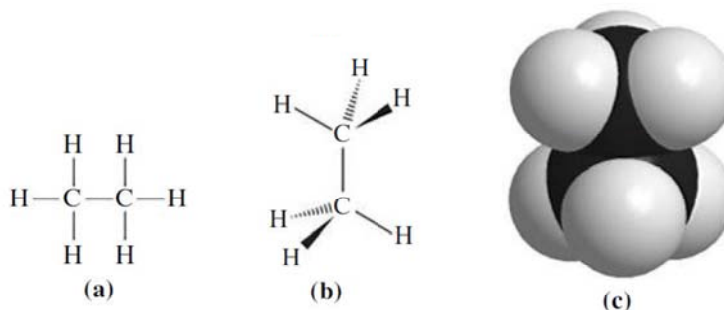
(a) Cấu trúc tứ diện. (b) Cấu trúc phối cảnh (dashed-wedged line structure) biểu diễn cấu trúc không gian ba chiều từ công thức cấu tạo. Đường nét liền (solid line) biểu diễn nối nằm trong mặt phẳng tờ giấy. Hình nêm nét đứt (dashed wedge) hướng ra xa người quan sát, ở sau mặt phẳng tờ giấy. Hình nêm nét đậm (heavy wedge) hướng về phía người quan sát, phía trước mặt phẳng tờ giấy. (c) Mô hình ball-and-stick. (d) Mô hình space-filling.

1. Tổng quan về hợp chất hữu cơ và cấu trúc

Như chúng ta đã học trong phần trước, hợp chất hữu cơ chứa nguyên tử carbon và hydrogen hoặc carbon, hydrogen kết hợp với một vài nguyên tử khác như oxygen, nitrogen và sulfur. Carbon được chọn ra để nghiên cứu đặc biệt vì các nguyên tử carbon có khả năng tạo liên kết cộng hóa trị mạnh với nguyên tử carbon khác cho phép chúng kết hợp với nhau tạo thành mạch thẳng (straight chain), mạch nhánh (branched chain) và mạch vòng (ring). Số lượng cách sắp xếp nối gần như vô hạn của carbon giải thích cho sự phong phú và đa dạng của các hợp chất hữu cơ.

Hợp chất hữu cơ đơn giản nhất là hydrocarbon, chứa hydrogen và carbon - và hydrocarbon đơn giản nhất là methane, CH_4 , thành phần chính của khí thiên nhiên.

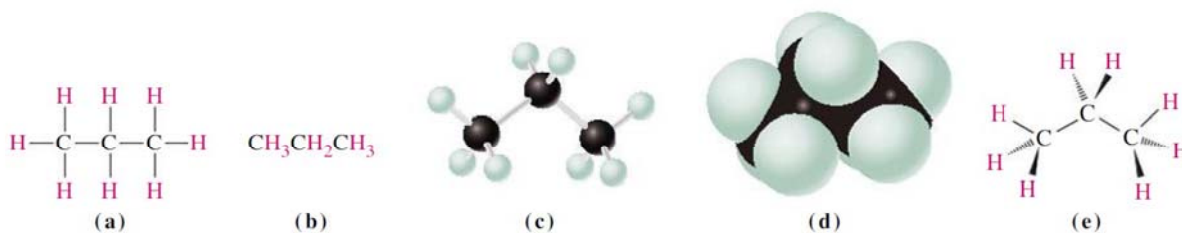
Từ thuyết VSEPR, hình học nhóm electron xung quanh nguyên tử trung tâm C trong hợp chất CH_4 là hình tứ diện (Hình 1.1a). Bốn nguyên tử H tương đương nhau. Chúng cách đều nguyên tử C và liên kết cộng hóa trị với C mạnh như nhau. Góc tạo bởi hai nối C-H bất kỳ là $109,5^\circ$. Trong phân tử CH_4 , mỗi nối C-H là một nối σ được tạo thành bởi sự xen phủ một orbital $1s$ của hydrogen với một orbital sp^3 của carbon.



Hình 1.2: Phân tử ethane C_2H_6

(a) Công thức cấu tạo. (b) Cấu trúc phối cảnh. (c) Mô hình space-filling.

Loại bỏ một nguyên tử H trong phân tử CH_4 tạo thành nhóm $-\text{CH}_3$. Hai nhóm $-\text{CH}_3$ liên kết cộng hóa trị với nhau tạo thành phân tử ethane (Hình 1.2). Bằng cách gia tăng số nguyên tử C trong chuỗi dây tạo ra nhiều hydrocarbon. Hình 1.3 mô tả phân tử gồm 3 carbon C_3H_8 propane.



Hình 1.3: Phân tử propane

(a) Công thức cấu tạo. (b) Công thức cấu tạo thu gọn. (c) Mô hình ball-and-stick. (d) Mô hình space-filling. (e) Cấu trúc phối cảnh.

Đồng phân cấu tạo (constitutional isomer, structural isomer) trong hợp chất hữu cơ

Đồng phân (isomer): là những hợp chất có cùng công thức phân tử (molecular formula) nhưng có công thức cấu trúc khác nhau.

Có rất nhiều dạng đồng phân trong hóa học hữu cơ. Chương này đề cập đến đồng phân cấu tạo và đồng phân lập thể. **Đồng phân cấu tạo** (constitutional isomer, structural isomer) có các nối liên kết khác nhau nên có cấu trúc khung khác nhau. Ví dụ C_4H_{10} có 2 đồng phân cấu tạo như sau:



Butane gồm một mạch có bốn nguyên tử carbon. Methylpropane gồm một mạch có ba nguyên tử carbon, với nhóm $-CH_3$ nối với carbon số hai. Butane được gọi là hydrocarbon mạch thẳng (mặc dù phân tử này không có hình dạng thẳng) và methylpropane là hydrocarbon mạch nhánh. Bởi vì butane và methylpropane có công thức cấu tạo khác nhau nên chúng là những hợp chất khác nhau và có tính chất vật lý khác nhau. Ví dụ, nhiệt độ sôi của butane là $-0.5^\circ C$ và của methylpropane là $-11.7^\circ C$.

Số lượng đồng phân cấu tạo tăng lên nhanh chóng cùng với số lượng nguyên tử carbon. Ví dụ, C_5H_{12} chỉ có ba đồng phân, trong khi $C_{10}H_{22}$ có 75 và $C_{20}H_{42}$ có trên 300000 đồng phân.

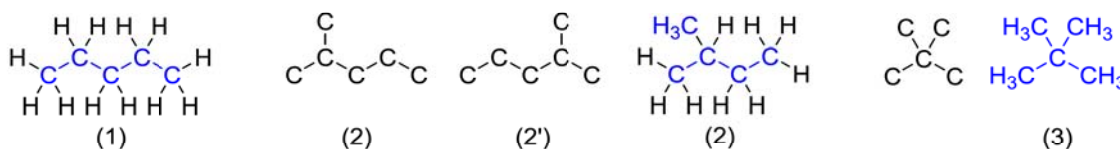
Ví dụ 1.1: Xác định đồng phân

Viết tất cả đồng phân cấu tạo ứng với công thức phân tử C_5H_{12}

☺ Vẽ mạch carbon dài nhất có năm nguyên tử carbon. Thêm nguyên tử H vào để mỗi nguyên tử C có bốn nối, tạo thành cấu trúc (1).

Tiếp theo, tìm các đồng phân với mạch carbon dài nhất gồm bốn nguyên tử C và một nguyên tử C ở mạch nhánh (tổng là năm nguyên tử C). Chỉ có một trường hợp xảy ra, cấu trúc (2) và (2') giống hệt nhau. Thêm các nguyên tử H để hoàn thiện cấu trúc đồng phân (2).

Cuối cùng, xét mạch carbon gồm ba nguyên tử C với hai mạch nhánh chứa một nguyên tử C. Chỉ có một trường hợp.



Số đồng phân của C_5H_{12} là ba.

Ví dụ A: Viết 5 đồng phân cấu tạo ứng với công thức phân tử C_6H_{14}

Ví dụ B: Viết 9 đồng phân cấu tạo ứng với công thức phân tử C_7H_{16}

Danh pháp

Ban đầu, các nhà hóa học hữu cơ đặt tên theo nguồn gốc hoặc tính chất của các chất mới. Acid citric được tìm thấy trong trái cây cam quýt (citrus), acid uric hiện diện trong nước tiểu (urine), acid formic được tìm thấy ở kiến (theo tiếng Latin, kiến là *formica*), morphine gây ngủ (xuất phát từ *Morpheus*, vị thần giấc ngủ Hy Lạp cổ đại). Với việc hàng ngàn hàng ngàn hợp chất mới được tổng hợp, thì một hệ thống tên thường rõ ràng không thể đáp ứng được. Sau nhiều hệ thống tạm thời, hệ thống danh pháp IUPAC ra đời bởi Liên minh Quốc tế về Hóa học thuần túy và Hóa học ứng dụng (International Union of Pure and Applied Chemistry -IUPAC).

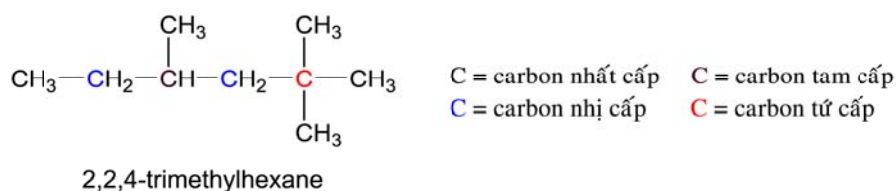
Phần giới thiệu danh pháp này chỉ xem xét các hợp chất hydrocarbon mà các nguyên tử carbon nối với nhau bằng nối đơn C-C (**hydrocarbon bão hòa**, hay alkane).

Với các hydrocarbon đơn giản: CH₄ methane, C₂H₆ ethane, C₃H₈ propane. Với C₄H₁₀, có hai đồng phân cấu tạo, *butane* cho đồng phân mạch thẳng CH₃CH₂CH₂CH₃, và *isobutane* cho đồng phân mạch nhánh CH₃CH(CH₃)₂.

Để đặt tên cho các phân tử phức tạp hơn, đầu tiên chúng ta xét bản chất của một số mạch bên (side chain) có thể có. Sự loại bỏ một nguyên tử H của alkane tạo mạch bên là nhóm **alkyl**. Tên alkyl được tạo thành bằng cách thay thế phần đuôi *-ane* trong alkane tương ứng bằng *-yl*. Ví dụ -CH₃ là methyl, -CH₂CH₂CH₃ là propyl. Một mạch bên alkyl cũng được gọi là một nhóm thế alkyl (substituent alkyl group) bởi vì nó thay thế một nguyên tử H trong mạch chính. Bảng 1.1 trình bày một số nhóm alkyl thông dụng.

Tiếp đầu ngữ *sec-* là viết tắt của secondary, *tert-* là viết tắt của tertiary. Các thuật ngữ *primary*, *secondary* và *tertiary* cung cấp các thông tin về bản chất của nguyên tử carbon trong phân tử hữu cơ. **Carbon nhất cấp** (primary carbon) nối với một nguyên tử carbon khác. Carbon ở cuối dây alkane luôn là carbon nhất cấp. **Carbon nhị cấp** (secondary carbon) nối với hai nguyên tử carbon khác và **carbon tam cấp** (tertiary carbon) nối với ba nguyên tử carbon khác. **Carbon tứ cấp** (quaternary carbon) nối với bốn nguyên tử carbon khác.

Nguyên tử hydrogen nối với carbon nhất cấp gọi là **hydrogen nhất cấp** (primary hydrogen), và nhóm alkyl được tạo thành bằng cách bỏ một nguyên tử hydrogen nhất cấp gọi là nhóm nhất cấp. Tương tự cho hydrogen nhị cấp và tam cấp; nhóm alkyl nhị cấp và tam cấp. (Hình 1.4).



Hình 1.4: Phân loại nguyên tử carbon và hydrogen

Hợp chất 2,2,2-trimethylhexane có 5 carbon nhất cấp (màu đen), 2 carbon nhị cấp (màu xanh), 1 carbon tam cấp (màu xám) và 1 carbon tứ cấp (màu đỏ). Nguyên tử hydrogen nối với carbon nhất cấp là hydrogen nhất cấp. Tương tự hydrogen nhị cấp và tam cấp lần lượt nối với carbon nhị cấp và tam cấp.

Bảng 1.1: Một số nhóm alkyl thông dụng

Tên thông thường	Tên IUPAC	Công thức cấu tạo
Methyl	Methyl	—CH ₃
Ethyl	Ethyl	—CH ₂ CH ₃
Propyl ^a	Propyl	—CH ₂ CH ₂ CH ₃
Isopropyl	1-Methylethyl	$\begin{array}{c} \text{—CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Butyl ^a	Butyl	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
Isobutyl	2-Methylpropyl	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<i>sec</i> -Butyl ^b	1-Methylpropyl	$\begin{array}{c} \text{—CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<i>tert</i> -Butyl ^c	1,1-Dimethylethyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—C—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

^a Tiếp đầu ngữ *normal* hoặc *n*- dùng cho alkyl mạch thẳng, như *n*-propyl hay *n*-butyl
^b *sec* = secondary
^c *tert* = tertiary

Để gọi tên hydrocarbon mạch nhánh, phải tuân theo các quy tắc theo thứ tự sau đây:

1. Chọn dây carbon liên tục dài nhất trong phân tử làm dây chính và sử dụng tên hydrocarbon của dây này làm tên cơ sở. Ngoại trừ các tên thông thường là methane, ethane, propane, butane, tiếp đầu ngữ Hy Lạp chuẩn tương quan với số nguyên tử carbon của dây như *pentane* (C₅), *hexane* (C₆), *heptane* (C₇), *octane* (C₈)...

2. Xem mỗi nhánh của dây chính là một nhóm thế alkyl. Với nhóm thế phức tạp hơn, sử dụng quy tắc đề cập trước đó để đặt tên cho nhóm phụ, chú ý đổi đuôi *-ane* thành *-yl*.

3. Đánh số nguyên tử C trên dây chính sao cho các nhóm thế có số chỉ vị trí thấp nhất có thể.

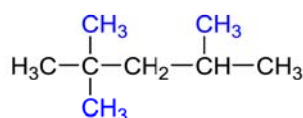
4. Gọi tên mỗi nhóm thế kèm theo số chỉ vị trí carbon mà nhóm thế đó nối vào. Đối với các nhóm thế giống nhau sử dụng *di*, *tri*, *tetra*, ... và viết số chỉ vị trí thích hợp của mỗi nhóm thế.

5. Tách các chữ số với nhau bằng dấu phẩy nhưng không có khoảng cách. Tách chữ số và chữ cái bằng dấu gạch nối.

6. Liệt kê tên các nhóm thế theo thứ tự bảng chữ cái. Khi xét thứ tự tên theo bảng chữ cái, bỏ qua các tiếp đầu ngữ *di-*, *tri-*, *sec-*, và *tert-* nhưng tiếp đầu ngữ *iso-* không được bỏ qua. Như vậy, *tert*-butyl đứng trước methyl trong tên 4-*tert*-butyl-2-methylheptane.

Ví dụ 1.2: Gọi tên hợp chất hydrocarbon alkane

Gọi tên IUPAC cho hợp chất sau, một thành phần quan trọng trong xăng.



☺ Dây carbon dài nhất là năm và các nguyên tử C được đánh số sao cho hai nhóm thế methyl gắn vào carbon thứ hai (thay vì thứ tư theo cách đánh số từ phải qua trái) và một nhóm methyl gắn vào carbon thứ tư. **Tên IUPAC của hợp chất này là 2,2,4-trimethylpentane.**

Ví dụ A: Gọi tên IUPAC cho hợp chất $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Ví dụ B: Gọi tên IUPAC cho hợp chất $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Nhóm chức

Nhóm chức (functional group) là những nguyên tử riêng biệt hoặc nhóm các nguyên tử nối với mạch carbon hay vòng của hợp chất hữu cơ và tạo nên tính chất đặc trưng của hợp chất hữu cơ.

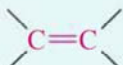





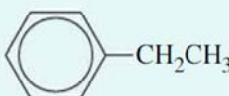
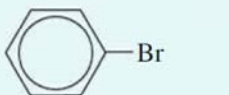

Bảng 1.2 trình bày các loại hợp chất hữu cơ chính với các nhóm chức hóa học được tô đỏ. Tính chất vật lý và hóa học của phân tử hữu cơ nói chung phụ thuộc vào nhóm chức hóa học riêng của nó. Các hợp chất có cùng nhóm chức nói chung có tính chất hóa học tương tự nhau. Vì vậy, một cách thuận tiện để nghiên cứu hóa học hữu cơ là tìm hiểu đặc tính của các nhóm chức cụ thể.

Trong một số trường hợp, một nhóm chức thay thế một nguyên tử H của hydrocarbon, như alcohol và alkyl halide (còn gọi là haloalkane). Khi gọi tên các alcohol và alkyl halide, phải xác định vị trí của nhóm -OH hay nguyên tử halogen trong phân tử.

Ví dụ: Ba hợp chất monobromopentane này có cùng khung sườn carbon và chỉ khác nhau ở vị trí nguyên tử bromine trên dây carbon.



Bảng 1.2: Một số nhóm chức của hợp chất hữu cơ

Công thức cấu tạo chung ^a		Ví dụ	Tên gọi
Alkane	$R-H$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Hexane
Alkene		$CH_2=CHCH_2CH_2CH_3$	1-Pentene
Alkyne	$-C\equiv C-$	$CH_3C\equiv CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	2-Octyne
Alcohol	$R-OH$	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	1-Butanol
Alkyl halide	$R-X^b$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Br$	1-Bromohexane
Ether	$R-O-R'$	$CH_3-O-CH_2CH_2CH_3$	1-Methoxypropane (methyl propyl ether) ^c
Amine	$R-NH_2$	$CH_3CH_2CH_2-NH_2$	1-Aminopropane (propylamine) ^c
Aldehyde		$CH_3CH_2CH_2C(=O)H$	Butanal (butyraldehyde) ^c
Ketone		$CH_3CH_2C(=O)CH_2CH_2CH_3$	3-Hexanone (ethyl propyl ketone) ^c
Carboxylic acid		$CH_3CH_2CH_2C(=O)OH$	Butanoic acid (butyric acid) ^c
Ester		$CH_3CH_2CH_2C(=O)OCH_3$	Methyl butanoate (methyl butyrate) ^c
Amide		$CH_3CH_2CH_2C(=O)NH_2$	Butanamide (butyramide) ^c
Arene	$Ar-H^d$		Ethylbenzene
Aryl halide	$Ar-X^b$		Bromobenzene
Phenol	$Ar-OH$		4-Chlorophenol (p-chlorophenol) ^c

^a Nhóm chức được biểu diễn bằng màu đỏ. R, R' là nhóm alkyl.

^b X là nguyên tử halogen: F, Cl, Br, I

^c Tên thông thường

^d Ar là nhóm thơm (aryl), ví dụ vòng benzene.

Ví dụ 1.3: Viết công thức ứng với hợp chất hydrocarbon alkane

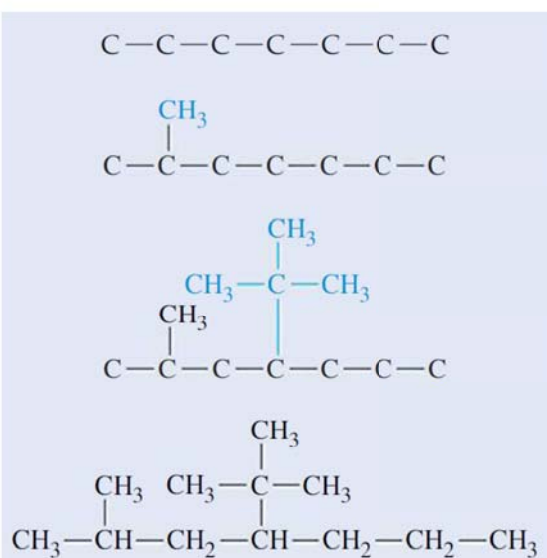
Viết công thức cấu tạo rút gọn của hợp chất 4-*tert*-butyl-2-methylheptane.

☺ Vì hợp chất là heptane, nên dây carbon dài nhất là bảy.

Bắt đầu từ trái qua, gắn nhóm methyl vào carbon thứ hai.

Tiếp theo, gắn nhóm *tert*-butyl vào carbon thứ tư.

Cuối cùng thêm nguyên tử hydrogen vào để mỗi C có bốn nối.



Ví dụ A: Viết công thức cấu tạo rút gọn của 3-ethyl-2,6-dimethylheptane.

Ví dụ B: Viết công thức cấu tạo rút gọn của 3-isopropyl-2-methylpentane.

2. Alkane

Trong phần này, chúng ta sẽ tìm hiểu một số tính chất của alkane. Các phân tử hydrocarbon alkane chỉ có nối cộng hóa trị đơn và được gọi là hợp chất *bão hòa* (saturated).

Alkane có công thức tổng quát $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, và mỗi alkane khác alkane phía trước trong chuỗi một nhóm $-\text{CH}_2-$, nhóm *methylene*. Các chất mà phân tử chỉ khác nhau bởi một nhóm không đổi ví dụ như $-\text{CH}_2-$ được gọi là **dãy đồng đẳng** (homologous serie). Mỗi thành viên của dãy đồng đẳng như vậy thường có liên quan gần với nhau về tính chất hóa học và vật lí. Alkane không phân cực, không tan trong nước và có nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi tương đối thấp. Bảng 1.3 cho thấy nhiệt độ sôi của alkane có liên quan tới khả năng phân cực và hình dạng của chúng. Sự hấp dẫn liên phân tử giữa các phân tử mạch thẳng là mạnh nhất và những phân tử này có nhiệt độ sôi cao nhất. Những đồng phân có cấu trúc nhỏ gọn hơn có nhiệt độ sôi thấp hơn.

Bảng 1.3: Nhiệt độ sôi của một số alkane đồng phân

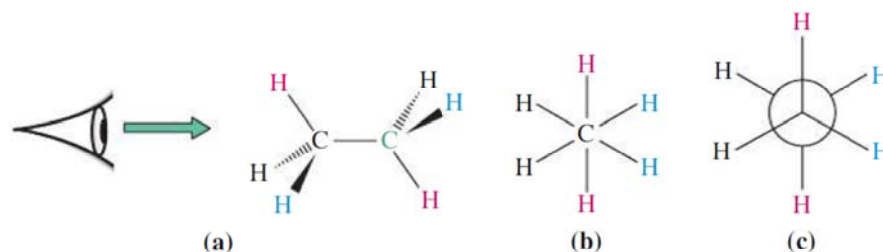
Công thức	Đồng phân	Nhiệt độ sôi (°C)	Công thức	Đồng phân	Nhiệt độ sôi (°C)
C ₄ H ₁₀	Butane	-0.5	C ₆ H ₁₄	Hexane	68.7
	Methylpropane	-11.7		3-Methylpentane	63.3
C ₅ H ₁₂	Pentane	36.1		2-Methylpentane	60.3
	2-Methylbutane	27.9		2,3-Dimethylbutane	58.0
	2,2-Dimethylpropane	9.5		2,2-Dimethylbutane	49.7

Cấu trạng (conformation)

Cấu trạng là các sắp xếp không gian khác nhau có thể có trong một phân tử. Một cấu trạng có thể chuyển thành cấu trạng khác bằng cách quay xung quanh nối σ .

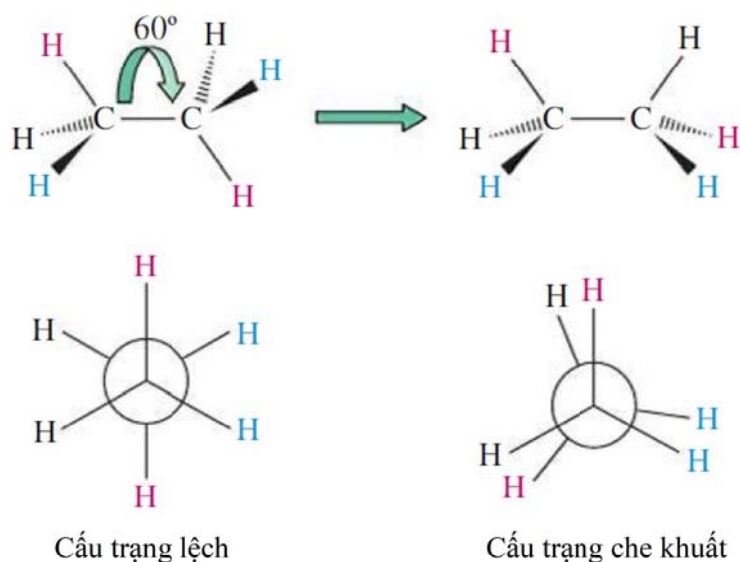
Hình 1.5 biểu diễn một trong số nhiều cấu trạng của phân tử CH_3CH_3 . Sự sắp xếp trong không gian của nguyên tử H có thể được nhìn thấy rõ hơn khi quan sát phân tử dọc theo trục C-C (hình 1.5a). Khi đó, nguyên tử C phía sau bị nguyên tử C phía trước che khuất (hình 1.5b), nhưng các nối của nó với nguyên tử H vẫn nhìn thấy rõ. Hình 1.5c biểu diễn *hình chiếu Newman* (Newman projection). Nguyên tử carbon phía trước được biểu diễn bằng một chấm ở tâm hình tròn, nối C-H của carbon phía trước được biểu diễn bằng đường thẳng xuất phát từ tâm. Nguyên tử carbon phía sau được biểu diễn bằng một hình tròn, nối C-H của carbon phía sau được biểu diễn bằng đường thẳng xuất phát từ trên đường tròn.

Cấu trạng biểu diễn ở hình 1.5 là *cấu trạng lệch* (staggered conformation). Trong cấu trạng này, các nối C-H của một nhóm $-\text{CH}_3$ ở chính giữa các nối C-H của nhóm $-\text{CH}_3$ khác và khoảng cách giữa các nguyên tử H là tối đa.

**Hình 1.5:** Cấu trạng lệch của ethane

(a) Quan sát phân tử ethane theo trục C-C. (b) Nguyên tử C phía sau bị C phía trước che khuất. (c) Hình chiếu Newman.

Quay nhóm methyl ở cấu trạng lệch một góc 60° quanh trục C-C (hình 1.6), tất cả nguyên tử hydrogen nổi với carbon phía trước che các nguyên tử hydrogen nổi với carbon phía sau. Đây là *cấu trạng che khuất* (eclipsed conformation). Cấu trạng che khuất và lệch là hai cấu trạng đầu cuối và tất cả các cấu trạng giữa hai cấu trạng này được gọi chung là *cấu trạng bán lệch* (skew conformation).

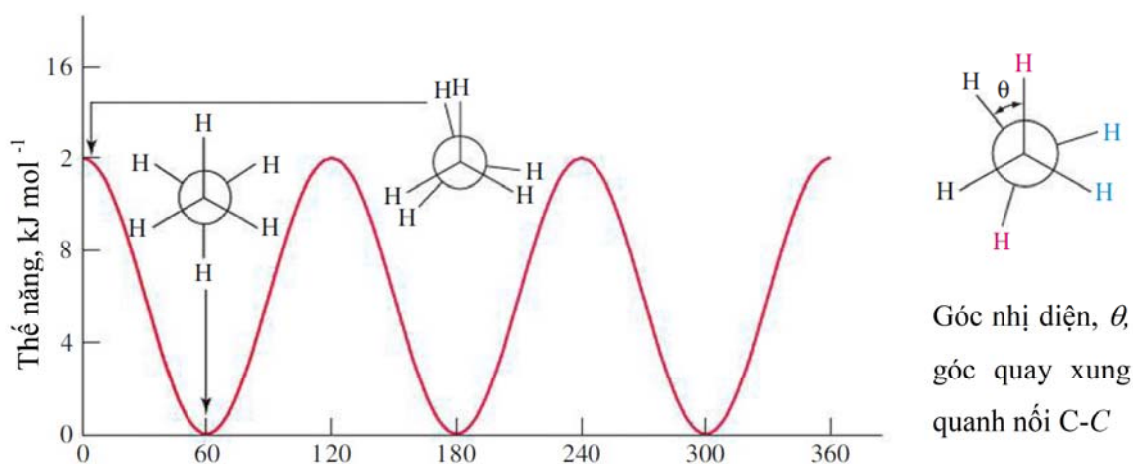


Hình 1.6: Cấu trạng lệch và cấu trạng che khuất của ethane

Khi nhóm methyl ở bên phải quay một góc 60° quanh nối C-C, cấu trạng lệch chuyển thành cấu trạng che khuất.

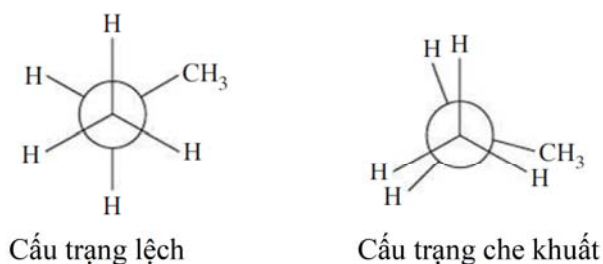
Cần cung cấp năng lượng cần thiết để chuyển đổi từ cấu trạng lệch sang cấu trạng che khuất, và đối với ethane năng lượng này khoảng $12,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Do đó có một rào cản cho sự quay nội bộ (barrier to internal rotation), và vì thế nhóm $-\text{CH}_3$ không hoàn toàn quay tự do quanh nối C-C. Tuy nhiên, rào cản năng lượng này đủ nhỏ để ở nhiệt độ phòng, sự chuyển đổi qua lại từ cấu trạng này sang cấu trạng khác nhanh chóng. Vì lí do này, sự quay quanh nối đơn C-C đôi khi được gọi là *sự quay tự do* (free rotation). Rào cản năng lượng xuất hiện bởi vì khi phân tử chuyển từ cấu trạng lệch qua các cấu trạng bán lệch và cấu trạng che khuất, nối C-H của một nhóm $-\text{CH}_3$ tiến lại gần nối C-H của nhóm CH_3 khác và các electron ở những nối này chịu lực xô đẩy tăng dần. Cấu trạng che khuất có mức năng lượng cao nhất.

Sự chuyển đổi từ cấu trạng này sang cấu trạng khác có thể được theo dõi bằng cách sử dụng góc nhị diện θ . Khi $\theta = 0^\circ$, phân tử ở cấu trạng che khuất và $\theta = 60^\circ$, phân tử ở cấu trạng lệch. Hình 1.7 minh họa sự thay đổi năng lượng khi phân tử ethane chuyển đổi cấu trạng. Sự chênh lệch về năng lượng giữa cấu trạng lệch và cấu trạng che khuất được gọi là **năng lượng xoắn** (torsional energy). Cấu trạng che khuất có ba tương tác nối C-H nên mỗi tương tác nối C-H đóng góp $4,0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

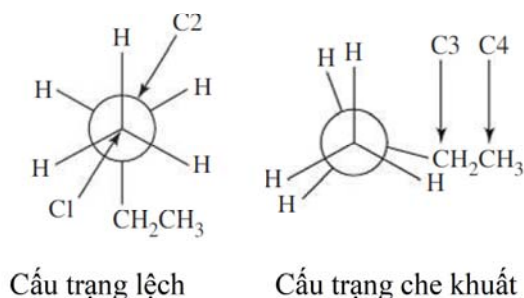


Hình 1.7: Giản đồ Thế năng, θ quay nội bộ của nhóm methyl trong ethane

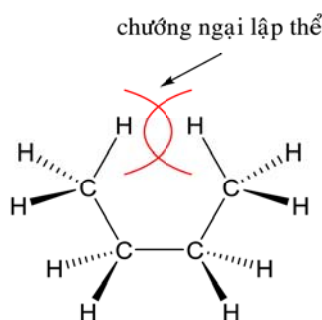
Cùng xem xét sự quay quanh nối C-C ở propane $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ đồng đẳng tiếp theo của ethane. Giản đồ năng lượng của propane tương tự như ethane nhưng có một sự khác biệt quan trọng là sự chênh lệch năng lượng giữa cấu trạng che khuất và cấu trạng lệch ở propane cao hơn một chút $13,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ so với ethane $12,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hình chiếu Newman của propane tương tự ethane ngoại trừ một nguyên tử H được thay thế bởi một nhóm $-\text{CH}_3$. Cấu trạng che khuất của propane có hai tương tác nối C-H và một tương tác giữa nối C-H và nối C- CH_3 . Nếu giả sử rằng mỗi tương tác nối C-H là $4,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ như trong trường hợp ethane, thì tương tác giữa nối C-H và nối C- CH_3 là $(13,6 - 2 \times 4,0) = 5,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Do đó, tương tác giữa nối C-H và nối C- CH_3 chịu sự xô đẩy nhiều hơn so với tương tác của hai nối C-H.



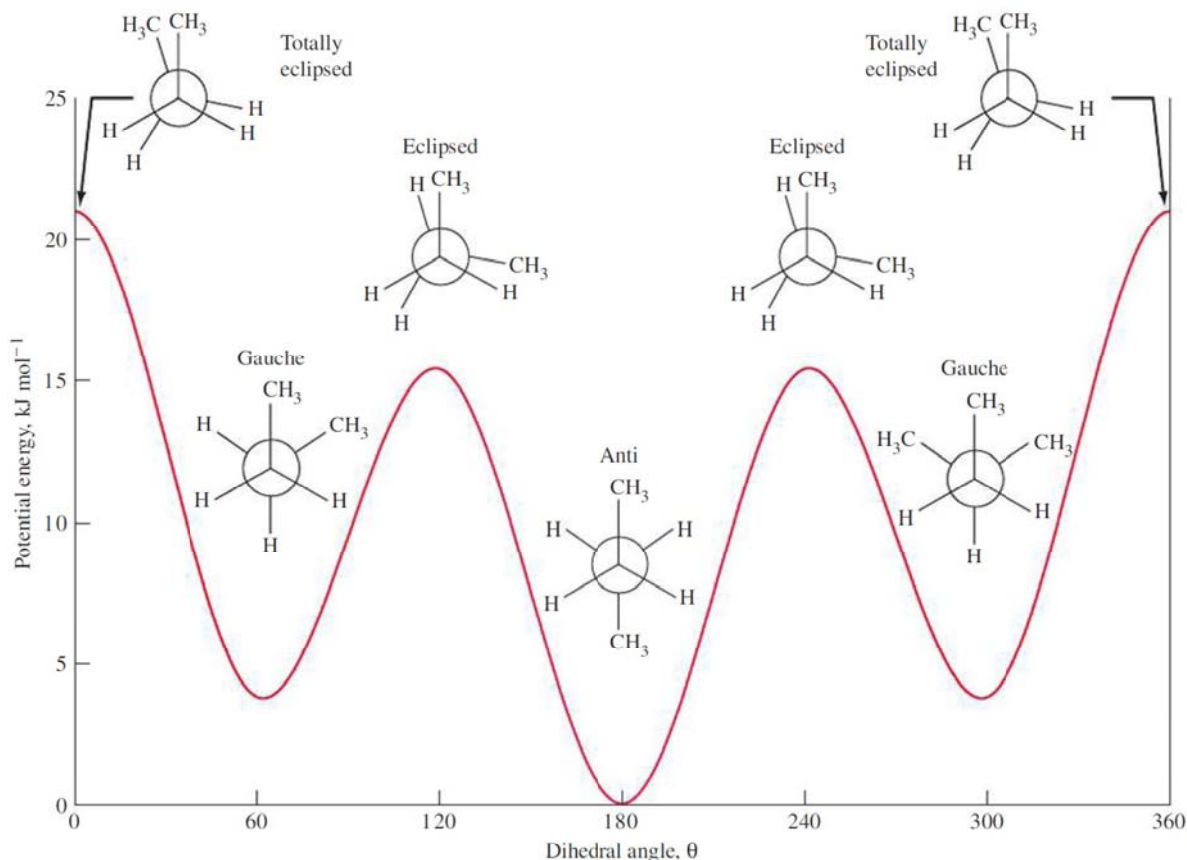
Đồng đẳng tiếp theo là butane $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Chúng ta có hai nối C-C khác nhau, C1-C2 và C2-C3. Quan sát phân tử butane dọc theo trục C1-C2, chúng ta có hình chiếu Newman cho cấu trạng che khuất và cấu trạng lệch như sau:



Khi quan sát phân tử butane dọc theo trục C2-C3, một số cấu trạng che khuất và cấu trạng lệch được trình bày trong hình 1.9. Có hai cấu trạng che khuất là che khuất (eclipsed) và che khuất toàn phần (totally eclipsed conformation); và hai cấu trạng lệch: đối lệch (anti) và bán lệch (gauche). Cấu trạng che khuất toàn phần có năng lượng cao nhất vì hai nhóm thế lớn nhất che khuất và gây trở ngại cho nhau (hình 1.8). Sự gây trở ngại của các nhóm thế lớn gọi là *chướng ngại lập thể* (steric hindrance). Cấu trạng đối lệch có năng lượng thấp nhất vì hai nhóm methyl ở càng xa nhau càng tốt.



Hình 1.8: Chướng ngại lập thể trong cấu trạng che khuất toàn phần của butane

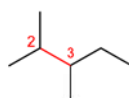


Hình 1.9: Biểu đồ thế năng cho sự quay quanh nối C2-C3 của butane

Ví dụ 1.4: Xác định cấu trạng bền nhất của alkane

Vẽ cấu trạng có mức năng lượng thấp nhất của hợp chất 2,3-dimethylpentane khi quan sát phân tử dọc theo trục C2-C3.

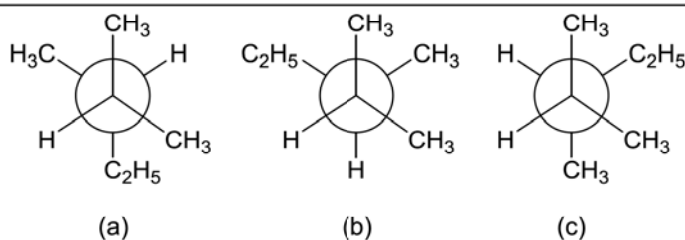
☺ Sơ đồ cấu trúc hợp chất 2,3-dimethylpentane.



Một nguyên tử H, hai nhóm CH_3 nối với C2. Một nguyên tử H, một nhóm CH_3 và một nhóm C_2H_5 nối với C3. Cấu trạng có năng lượng thấp nhất là cấu trạng mà các nhóm alkyl ở vị trí lệch nhau và sự tương tác giữa các nhóm thế lớn và nhỏ nhất.

Biểu diễn phân tử theo hình chiếu Newman dọc trục C2-C3. Có 3 cấu trạng lệch (a), (b), (c). Cấu trạng (a) có hai tương tác bán lệch nhưng cấu trạng (b) và (c) có ba tương tác bán lệch.

Vì vậy, cấu trạng (a) có năng lượng thấp nhất.



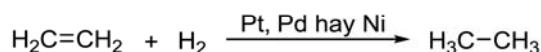
Ví dụ A: Vẽ hình chiếu Newman các cấu trạng lệch của hợp chất 2-methylpentane khi quan sát phân tử dọc theo trục C1-C2. Sắp xếp các cấu trạng theo thứ tự tăng dần năng lượng.

Ví dụ B: Phác họa giản đồ thế năng của các cấu trạng cho sự quay quanh trục C1-C2 của hợp chất 1-chloropropane.

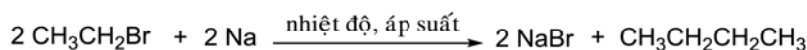
Điều chế alkane

Nguồn chính để điều chế alkane là từ dầu mỏ, nhưng một số phòng thí nghiệm cũng có thể điều chế alkane.

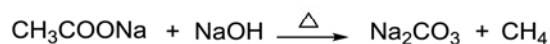
Các hydrocarbon bất bão hòa chứa nối đôi hay nối ba có thể chuyển hóa thành alkane bằng phản ứng cộng hydrogen vào các nối đa dưới sự hiện diện của các xúc tác kim loại như Pt, Pb hay Ni.



Ở phản ứng khác, alkyl halide phản ứng với kim loại kiềm tạo ra alkane với số lượng carbon tăng gấp đôi.



Cuối cùng, muối kim loại kiềm của acid carboxylic được nấu chảy với hydroxide kim loại kiềm. Sodium carbonate Na_2CO_3 và alkane ít hơn một carbon được tạo thành.



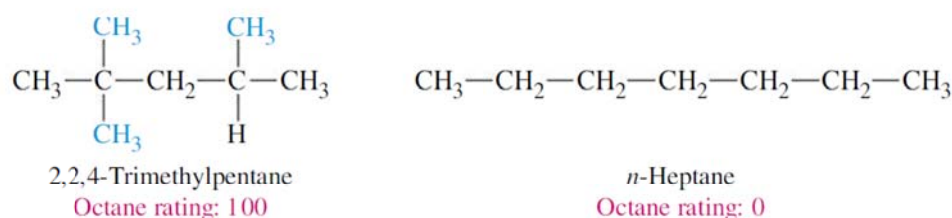
Alkane từ dầu mỏ

Các alkane có phân tử khối thấp hơn, methane và ethane được tìm thấy chủ yếu trong khí thiên nhiên. Propane và butane được tìm thấy từ dầu hỏa, chúng có thể được chiết dưới dạng khí và bán dưới dạng khí dầu mỏ hóa lỏng (liquefied petroleum gas - LPG). Các alkane khối lượng lớn hơn thu được bằng cách chưng cất phân đoạn dầu mỏ, một hỗn hợp phức tạp của hơn 500 chất. Các phân đoạn chính của dầu mỏ được liệt kê ở bảng 1.4.

Bảng 1.4: Các phân đoạn dầu mỏ chính

Khoảng nhiệt độ sôi, °C	Thành phần	Phân đoạn	Sử dụng
Dưới 0	C ₁ tới C ₄	Gas	Nhiên liệu gas
0 - 50	C ₅ tới C ₇	Ether dầu	Dung môi
50 - 100	C ₆ tới C ₈	Ligroin	Dung môi
70 - 150	C ₆ tới C ₉	Xăng	Nhiên liệu động cơ
150 - 300	C ₁₀ tới C ₁₆	Dầu hỏa	Nhiên liệu máy bay, dầu diesel
Trên 300	C ₁₆ tới C ₁₈	Dầu khí	Dầu diesel, nguồn cracking
-	C ₁₈ tới C ₂₀	Dầu sáp	Dầu bôi trơn, dầu khoáng, nguồn cracking
-	C ₂₁ tới C ₄₀	Paraffin sáp	Nén, giấy sáp
-	C ₄₀ trở lên	Phần cặn	Tấm lợp nhựa, nhựa đường, vật liệu chống thấm

Không phải tất cả các hydrocarbon trong xăng đều hấp dẫn như nhau vì một số hydrocarbon cháy êm ái hơn một số khác. Hydrocarbon *2,2,4-trimethylpentane*, đồng phân cấu tạo của octane, có hiệu suất động cơ tuyệt vời, chỉ số octane của nó là 100. *Heptane* có hiệu suất động cơ thấp, chỉ số octane của nó là 0. Hai hydrocarbon này là hệ thống tham chiếu cho chỉ số xăng. Chỉ số octane được tính bằng cách xác định thành phần hỗn hợp *n*-heptane và *2,2,4-trimethylpentane* (isooctane) có hiệu suất động cơ giống xăng thử nghiệm. Ví dụ: xăng có hiệu suất động cơ giống hỗn hợp gồm 87% *2,2,4-trimethylpentane* và 13% heptane có chỉ số octane là 87. Nói chung, hydrocarbon phân nhánh có chỉ số octane cao hơn (cháy êm ái hơn) so với hydrocarbon mạch thẳng tương ứng.



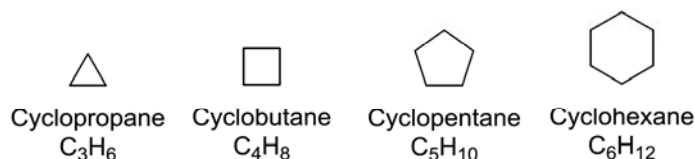
Xăng thu được bằng cách chưng cất phân đoạn dầu mỏ có chỉ số octane 50 - 55 và không được chấp nhận sử dụng cho xe ô tô với yêu cầu nhiên liệu có chỉ số octane gần 90. Do đó, việc cải tiến phân đoạn xăng là cần thiết. Trong cracking nhiệt, các phân tử hydrocarbon lớn bị cắt thành các phân tử trong phân đoạn xăng và sự hiện diện của các xúc tác đặc biệt thúc đẩy sự tạo thành các hydrocarbon mạch nhánh. Ví dụ, phân tử C₁₅H₃₂ có thể bị cắt thành C₈H₁₈ và C₇H₁₄. Quá trình *re-forming*, hay đồng phân hóa (isomerization), chuyển hydrocarbon mạch thẳng thành mạch nhánh và các hydrocarbon khác có chỉ số octane cao hơn. Trong cracking nhiệt và xúc tác, một số

hydrocarbon có phân tử khối nhỏ kết hợp lại với nhau tạo thành hydrocarbon có phân tử khối lớn hơn bởi quy trình alkyl hóa (alkylation).

Chỉ số octane của xăng có thể được cải thiện bằng cách thêm hợp chất chống kích nổ để ngăn chặn sự đốt cháy sớm. Đã có lúc, tetraethyllead, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ là phụ gia được ưa thích. Phụ gia chì đã bị loại bỏ ở hầu hết các quốc gia vì độc tính của nó, và thay vào đó các chất khác như hydrocarbon oxygen hóa methanol, ethanol được sử dụng.

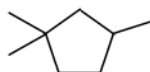
3. Cycloalkane

Cycloalkane đơn giản có công thức tổng quát C_nH_{2n} . Dưới đây là một số ví dụ về cycloalkane:



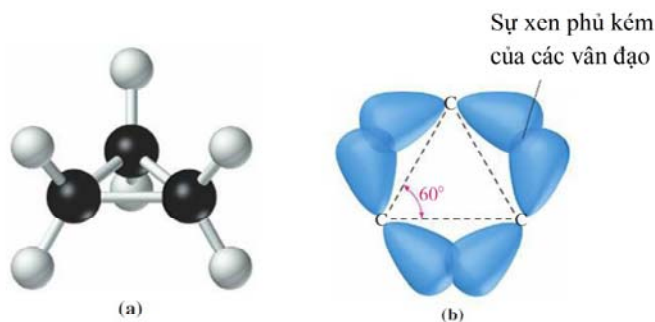
Cyclopropane là cycloalkane duy nhất mà các nguyên tử carbon tạo mạch phẳng vòng.

Sử dụng quy tắc danh pháp trang 6 để gọi tên alkane mang nhiều nhóm thế. Ví dụ, hợp chất dưới đây là 1,1,3-trimethylcyclopentane:



Sức căng vòng ở cycloalkane

Trong phân tử cyclopropane, góc nối C-C-C chỉ là 60° . Góc nối này nhỏ hơn góc nối lí tưởng là $109,5^\circ$ nên phân tử cyclopropane bị căng (strained). Như mô tả ở hình 1.10b, orbital carbon sp^3 ở propane không xen phủ nhiều như ở alkane mạch thẳng. Do xen phủ kém, nối C-C ở cyclopropane yếu hơn nhiều so với ở propane cũng như các alkane mạch thẳng khác, và cyclopropane có hoạt tính hơn nhiều so với các alkane mạch thẳng.

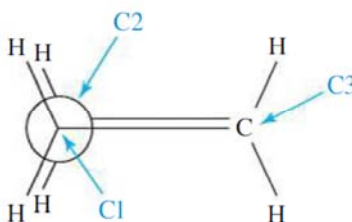


Hình 1.10: Sức căng vòng ở cyclopropane

(a) Mô hình ball-and-stick. (b) Hình ảnh nổi hóa trị của cyclopropane.

Chúng ta có thể sử dụng nhiệt đốt cháy để ước lượng sức căng vòng trong cycloalkane. Năng lượng nhiệt đốt cháy của propane, butane, pentane và hexane cùng với các cycloalkane tương ứng được trình bày trong bảng 1.5. Đối với alkane mạch thẳng, năng lượng nhiệt đốt cháy thay đổi khoảng 658 kJ mol^{-1} ứng với mỗi nhóm CH_2 được thêm vào. Điều này cho thấy rằng mỗi nhóm CH_2 đóng góp, tính trung bình, khoảng 658 kJ mol^{-1} vào năng lượng nhiệt đốt cháy. Công thức của cycloalkane có thể được viết dưới dạng $(\text{CH}_2)_n$ và nếu cho rằng các nối C-C khi nối các nhóm CH_2 với nhau ở cycloalkane giống như ở alkane mạch thẳng, thì năng lượng nhiệt đốt cháy của cycloalkane khoảng $-n \times 658 \text{ kJ mol}^{-1}$. Năng lượng nhiệt đốt cháy ước lượng và thực nghiệm được trình bày ở bảng 1.5. Sự khác biệt giữa giá trị thực nghiệm và tính toán giúp đo sức căng vòng ở cycloalkane. Bảng 1.5 cho thấy, từ cyclopropane đến cyclohexane sức căng vòng giảm dần và rất thú vị là cyclohexane không có sức căng vòng.

Bảng 1.5 cho thấy cyclopropane và cyclobutane chịu sức căng vòng lớn. Tuy nhiên, sức căng vòng mỗi nhóm CH_2 ở cyclopropane (39 kJ mol^{-1}) nhiều hơn ở cyclobutane (28 kJ mol^{-1}). Cyclopropane bị căng không những bởi sự xen phủ orbital kém mà còn bởi các nối C-H che khuất nhau. Điều này thể hiện rõ ở hình chiếu Newman của cyclopropane (hình 1.11).



Hình 1.11: Hình chiếu Newman của cyclopropane

Bảng 1.5: Năng lượng nhiệt đốt cháy và sức căng vòng của một số alkane (kJ mol^{-1})

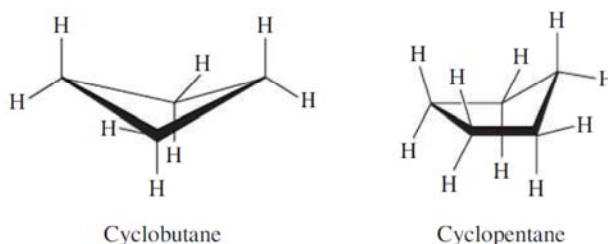
Alkane	$\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ thực nghiệm	Đóng góp của mỗi nhóm CH_2 vào $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$	Cycloalkane	$\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ thực nghiệm	$\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ tính toán	Sức căng vòng ^c
Propane	-2220		Cyclopropane	-2092	-1974	118
Butane	-2877	-657 ^a	Cyclobutane	-2744	-2632	112
Pentane	-3536	-659	Cyclopentane	-3320	-3290	30
Hexane	-4194	-658	Cyclohexane	-3948	-3948	0

^aSự khác biệt giữa các giá trị $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ liên tiếp là sự đóng góp của mỗi nhóm CH_2 vào $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$. Ví dụ, $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ (butane) - $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ (propane) = -657 kJ mol^{-1} .

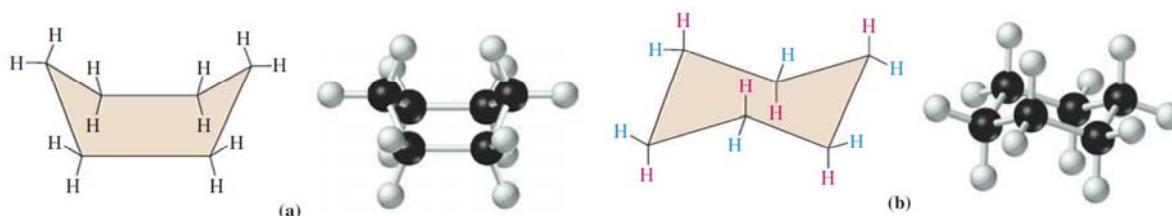
^bNếu không có sức căng vòng, năng lượng nhiệt đốt cháy là $-n \times -658 \text{ kJ mol}^{-1}$.

^cSức căng vòng là sự chênh lệch giá trị $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ năng lượng nhiệt đốt cháy giữa thực nghiệm và tính toán.

Với cyclopropane, các nguyên tử carbon nằm trong cùng một mặt phẳng, nhưng với các cycloalkane khác thì không. Ví dụ, cả cyclobutane và cyclopentane có hình dạng vòng gấp xấp (puckered) hơn là dạng mặt phẳng.



Với cyclohexane, hai cấu trạng quan trọng là *cấu trạng ghế* (chair conformation) và *cấu trạng tàu* (boat conformation). Cấu trạng tàu kém bền hơn, năng lượng cao hơn 29 kJ mol^{-1} so với cấu trạng ghế. (Hình 1.12).

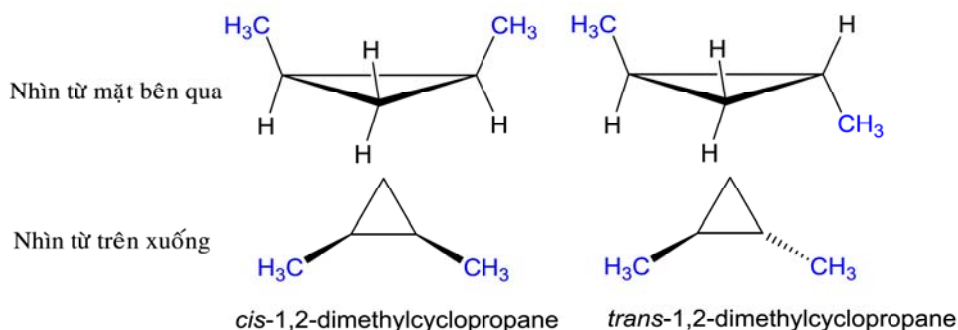


Hình 1.12: Hai cấu trạng quan trọng của cyclohexane. (a) Dạng tàu, (b) Dạng ghế

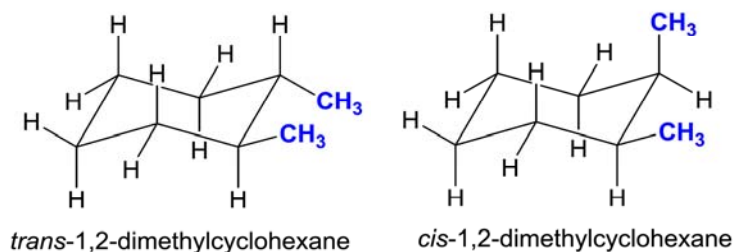
Đồng phân *cis-trans* trong cycloalkane mang hai nhóm thế

Vòng trong một cycloalkane có hai mặt phẳng phân biệt, và các nhóm thế nối vào một carbon cụ thể ở hai mặt phẳng đối diện của vòng. Cùng xem xét mô hình ball-and-stick của cyclopropane (hình 1.10). Nếu tập trung vào hai nguyên tử hydrogen nối với carbon ở phía sau, chúng ta thấy rằng một nguyên tử hydrogen ở phía trên mặt phẳng tạo bởi ba nguyên tử carbon và nguyên tử hydrogen kia ở phía dưới mặt phẳng. Nếu nguyên tử hydrogen trên các carbon khác nhau được thay thế bởi những nhóm thế khác như trường hợp 1,2-dimethylcyclopropane hay 1,2-dimethylcyclohexane sẽ có rất nhiều đồng phân.

Đồng phân *cis* và *trans* của 1,2-dimethylcyclopropane

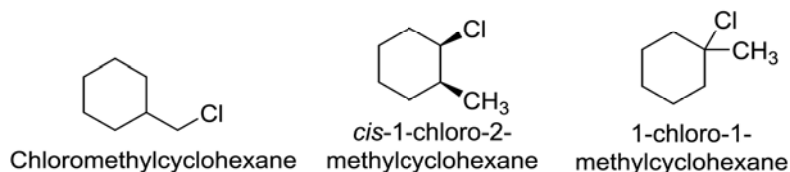


Đồng phân *cis* và *trans* của 1,2- dimethylcyclohexane



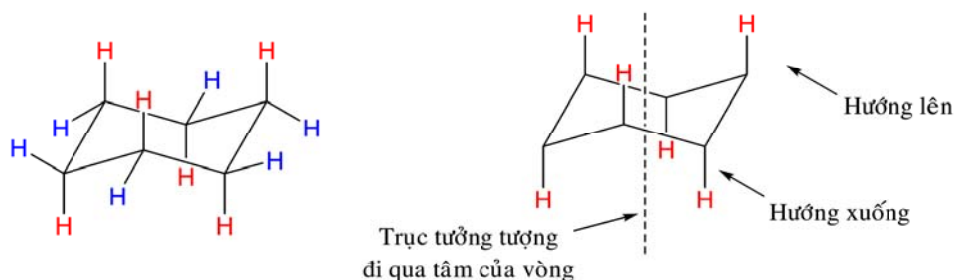
Trong đồng phân *cis*, hai nhóm thế ở cùng phía mặt phẳng của vòng và trong đồng phân *trans*, hai nhóm thế ở hai phía đối diện mặt phẳng của vòng. Để chuyển từ đồng phân *cis* sang *trans* (hoặc ngược lại) phải cắt đứt nối và tạo lại nối. Đồng phân *cis-trans* chỉ là một loại của *đồng phân lập thể* (stereoisomerism). Đồng phân lập thể là các đồng phân có cùng số lượng, loại các nguyên tử và các nối, nhưng khác nhau về định hướng các nhóm thế trong không gian.

Ví dụ: chloromethylcyclohexane có 8 đồng phân, 3 trong số đó được trình bày dưới đây:

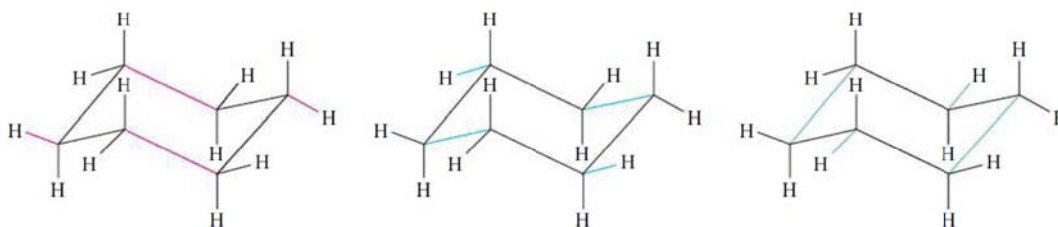


Cyclohexane

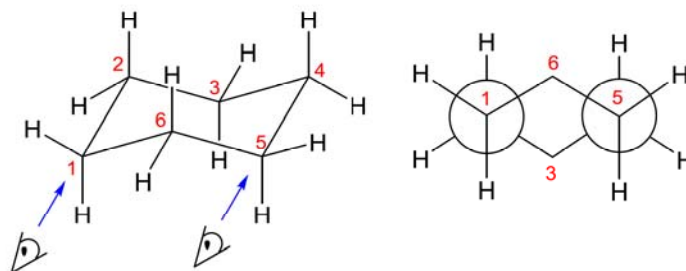
Có hai loại nguyên tử hydrogen: trục (*axial*) và xích đạo (*equatorial*). Các nối với hydrogen trục hướng theo chiều dọc lên hoặc xuống và song song với trục tưởng tượng đi qua tâm của vòng. Các nối với hydrogen xích đạo hướng theo chiều ngang từ vòng.



Khi di chuyển xung quanh vòng, các nguyên tử hydrogen trục luân phiên theo thứ tự một nguyên tử hydrogen hướng xuống và một nguyên tử hydrogen tiếp theo hướng lên. Tương tự cho các nguyên tử hydrogen xích đạo. Đối với các nguyên tử hydrogen xích đạo, cần lưu ý các cặp nối C-H và C-C song song với nhau.

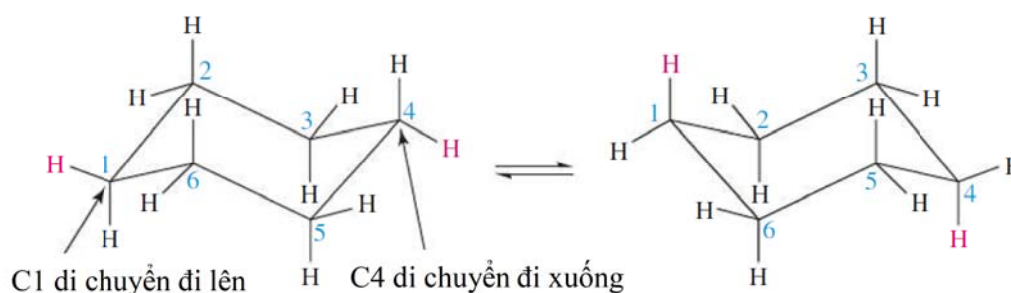


Hình chiếu Newman cho cấu trạng ghế của cyclohexane khi quan sát phân tử dọc theo cặp nối C-C song song với nhau được trình bày như hình dưới đây:



Hình chiếu Newman ở trên cho thấy các nối C-H lệch nhau. Một số nối C-H trong cấu trạng tàu che khuất nhau và kết quả là dạng tàu có năng lượng cao hơn (kém bền hơn) dạng ghế.

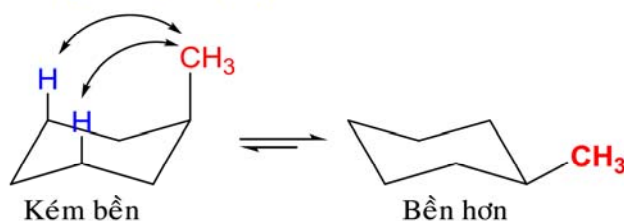
Phân tử cyclohexane chuyển đổi qua lại nhanh chóng giữa hai dạng cấu trạng ghế bền (hình 1.13). Sự chuyển đổi qua lại này gọi là sự bật vòng (ring flip). Khi bật vòng từ một cấu trạng ghế này sang cấu trạng ghế khác, mỗi nguyên tử hydrogen trực ở một cấu trạng này trở thành hydrogen xích đạo ở cấu trạng kia và ngược lại. Tại nhiệt độ phòng, vòng cyclohexane trải qua 100 000 sự bật vòng mỗi giây.



Hình 1.13: Sự chuyển đổi qua lại giữa hai cấu trạng ghế của cyclohexane

Hai cấu trạng ghế của cyclohexane ở hình 1.13 tương đương và có năng lượng như nhau. Tuy nhiên, khi thay thế nguyên tử H bằng nhóm thế khác, hai cấu trạng ghế không còn cùng mức năng lượng nữa. Ví dụ, cấu trạng ghế của hợp chất methylcyclohexane:

Tương tác 1,3-nhị trục



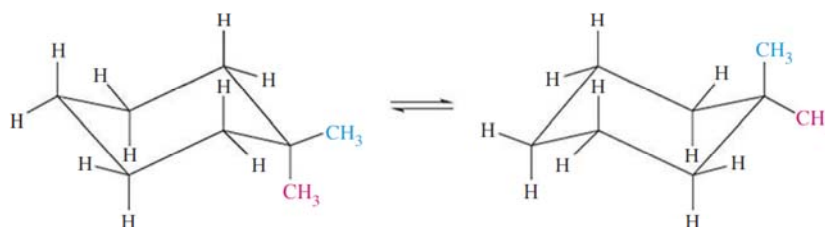
Cấu trạng với nhóm methyl ở vị trí xích đạo có năng lượng thấp hơn cấu trạng với nhóm methyl ở vị trí trục vì khi nhóm methyl ở vị trí trục, nó tương tác đồng thời với hai nguyên tử hydrogen trục (màu xanh). Mỗi tương tác này gọi là *tương tác 1,3-nhị trục* (1,3-diaxial interaction) vì nó liên quan đến nhóm thế ở C3, giả sử rằng carbon mang nhóm methyl là C1.

Sự khác biệt năng lượng giữa dạng trục và xích đạo của một số cyclohexane mang một nhóm thế được trình bày trong bảng 1.6. Đối với nhóm alkyl, sự chênh lệch năng lượng giữa dạng trục và xích đạo tăng dần theo kích thước của nhóm, đó là hệ quả trực tiếp của tương tác lập thể không được ưu đãi. Hiệu ứng này đặc biệt rõ trong trường hợp *tert*-butylcyclohexane. Chỉ khoảng 0.01% phân tử này tồn tại dưới dạng cấu trạng trục ở nhiệt độ phòng. Phân tử bị khóa với nhóm *tert*-butyl ở vị trí xích đạo.

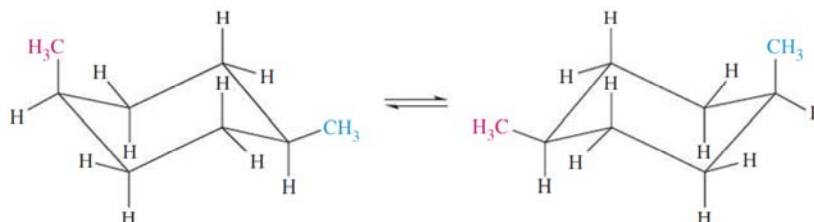
Bảng 1.6: Sự chênh lệch năng lượng Gibbs giữa cấu trạng trục và xích đạo của cyclohexane mang một nhóm thế

Nhóm thế	$\Delta G^\circ \text{ kJ mol}^{-1}$
-H	0
-CH ₃	7.1
-CH ₂ CH ₃	7.3
-CH(CH ₃) ₂	9.2
-C(CH ₃) ₃	21

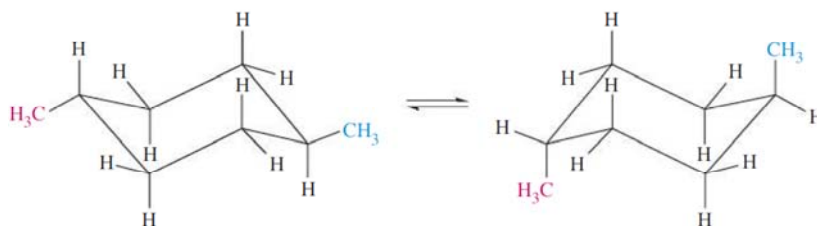
Cùng so sánh một số đồng phân của dimethylcyclohexane. Ở hợp chất 1,1-dimethylcyclohexane, một nhóm methyl ở vị trí trục và nhóm còn lại ở vị trí xích đạo. Sự bật vòng tạo ra một cấu trạng có năng lượng bằng cấu trạng ban đầu, như hình dưới đây:



Với hợp chất *cis*-1,4-dimethylcyclohexane, cả hai cấu trạng ghế dưới đây có một nhóm methyl trục và một nhóm methyl xích đạo. Hai cấu trạng có năng lượng như nhau.



Không giống đồng phân *cis*, đồng phân *trans* có thể tồn tại dưới một trong hai cấu trạng ghế khác nhau. Một cấu trạng có hai nhóm methyl trục và cấu trạng khác có hai nhóm methyl xích đạo, như dưới đây:

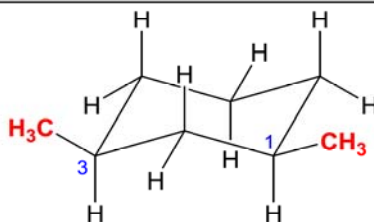


Năng lượng của cấu trạng mà hai nhóm methyl ở vị trí xích đạo thấp hơn năng lượng của cấu trạng mà hai nhóm methyl ở vị trí trục $14,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, gấp đôi giá trị ở bảng 1.6 cho hợp chất methylcyclohexane.

Ví dụ 1.5: Dự đoán cấu trạng nào của cycloalkane mang hai nhóm thế có năng lượng thấp nhất

Vẽ cấu trạng có mức năng lượng thấp nhất của hợp chất *cis*-1,3-dimethylcyclohexane.

☺ Với đồng phân *cis*, hai nhóm methyl ở cùng một phía so với mặt phẳng của vòng, nghĩa là hai nhóm methyl cùng hướng lên hoặc cùng hướng xuống. **Cấu trạng có mức năng lượng thấp nhất là cấu trạng mà hai nhóm methyl ở vị trí xích đạo.**

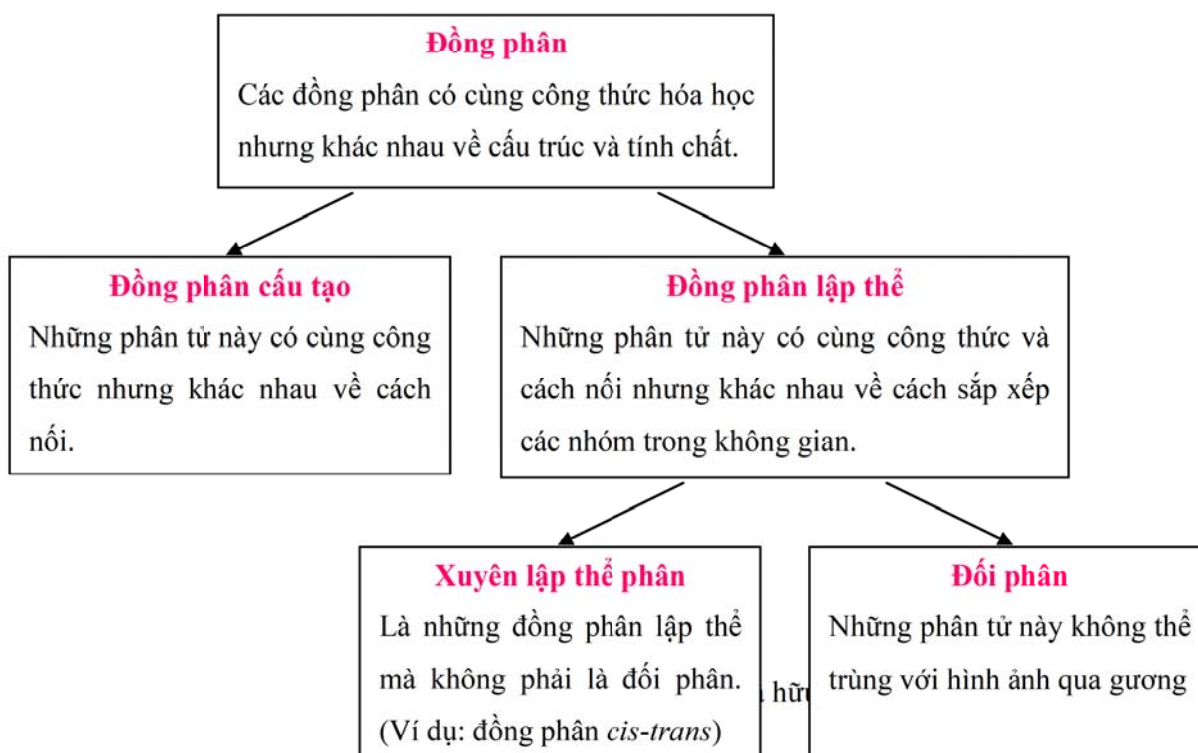


Ví dụ A: Vẽ cấu trạng có mức năng lượng thấp hơn của hợp chất *trans*-1,3-dimethylcyclohexane.

Ví dụ B: Vẽ cấu trạng có mức năng lượng thấp hơn của hợp chất *cis*-1-*tert*-butyl-2-methylcyclohexane.

4. Hiện tượng đồng phân lập thể trong hợp chất hữu cơ

Hình 1.14 tóm tắt các dạng đồng phân khác nhau trong hóa hữu cơ.

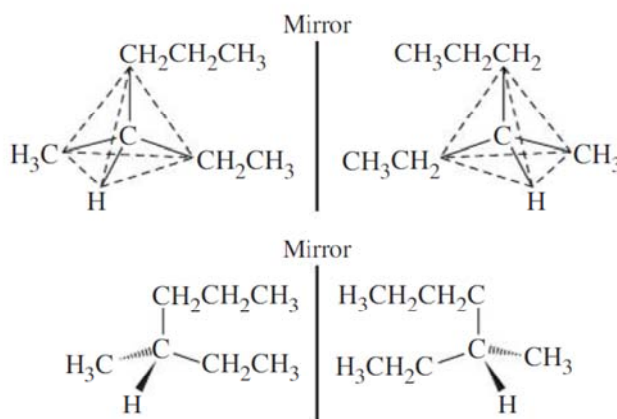


Chúng ta đã thảo luận về đồng phân cấu tạo và học về một dạng đồng phân lập thể là đồng phân *cis-trans* ở cycloalkane. Như trình bày ở hình 1.14, đồng phân *cis-trans* còn được gọi là **xuyên lập thể phân** (diastereomer).

Phần này sẽ đề cập đến một dạng đồng phân lập thể khác – **đối phân** (enantiomerism), xuất hiện khi hợp chất hữu cơ có một **carbon bất đối xứng** (asymmetric carbon). Một carbon bất đối xứng, còn gọi là carbon thủ tính (chiral carbon), là carbon nối với bốn nhóm thế khác nhau.

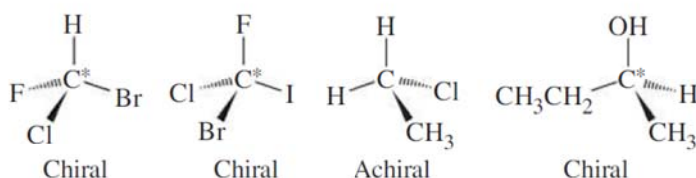
Tính thủ tính

Như đã học trong các phần trước, dung dịch của một hợp chất quang hoạt có thể làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực. Yêu cầu để có tính quang hoạt là phân tử phải bất đối xứng, nghĩa là ảnh của nó qua gương không thể trùng khít với phân tử ban đầu. Trường hợp này xuất hiện ở C tứ diện mang bốn nhóm thế khác nhau.



Hình 1.15: Ảnh qua gương không chồng khít nhau của 3-methylhexane

Xét phân tử 3-methylhexane hình 1.15. Hình minh họa cho thấy rằng có hai đồng phân của 3-methylhexane không chồng khít nhau có mối liên quan là vật và ảnh qua gương. Hai đồng phân này được gọi là *đối phân*. Một phân tử không trùng khít với ảnh của nó qua gương được cho là *thủ tính*. Hợp chất mà cấu trúc trùng với ảnh gương của nó là *phi thủ tính* (achiral).



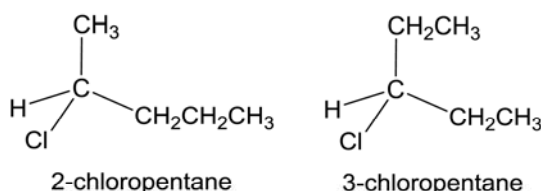
Nguyên tử C nối với bốn nhóm thế khác nhau có tính **bất đối xứng**, hay là một **tâm lập thể** (stereocenter). Tâm này đôi khi được ký hiệu bằng dấu hoa thị. Các phân tử có một tâm lập thể luôn luôn bất đối xứng. Như sẽ thấy trong chương 3, các phân tử có nhiều tâm lập thể không nhất thiết phải thủ tính và có rất nhiều phân tử thủ tính trong tự nhiên. Như sẽ mô tả ở chương 2, sự tồn tại của tính thủ tính có thể đóng một vai trò quan trọng trong việc thiết lập một số cơ chế phản ứng.

Lưu ý: Dung dịch của một đối phân quay mặt phẳng ánh sáng phân cực theo một hướng trong khi dung dịch của đối phân kia quay mặt phẳng ánh sáng phân cực theo hướng ngược lại. Một hỗn hợp gồm hai đối phân tỷ lệ 50:50, **hỗn hợp tiêu triển** (racemic mixture), không làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực.

Ví dụ 1.6: Xác định một phân tử thủ tính

Dự đoán hợp chất 2-chloropentane hay 3-chloropentane thủ tính.

☺ Hợp chất 2-chloropentane có một C nối với bốn nhóm thế khác nhau nên **2-chloropentane thủ tính**. Tuy nhiên, hợp chất 3-chloropentane không có một C như thế, cấu trúc của nó trùng với ảnh gương của nó nên **3-chloropentane phi thủ tính**.

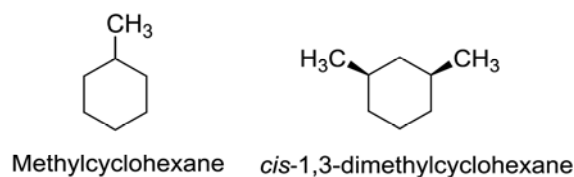


Ví dụ A: Hợp chất chlorofluorohydrocarbon nào sau đây thủ tính: a) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$; b) $\text{CF}_2\text{HCHFCCl}_3$; c) $\text{CClFHCCH}_2\text{CCl}_2\text{F}$?

Ví dụ B: Hợp chất chloroalcohol nào sau đây thủ tính: a) $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; b) $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{OH})\text{CH}_3$; c) $\text{CH}(\text{OH})\text{ClCH}_2\text{CH}_3$.

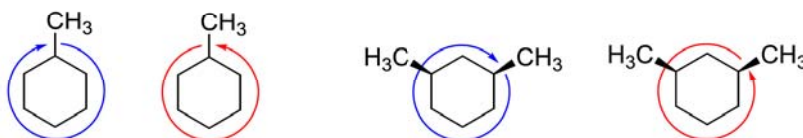
Ví dụ 1.7: Xác định carbon thủ tính trong cycloalkane

Xác định carbon thủ tính trong hợp chất sau.



☺ Khi xem xét các nguyên tử C của các hợp chất vòng này, chúng ta chỉ tập trung trên carbon mang nhóm thế. Nếu không có nhóm thế, nguyên tử carbon có hai nhóm giống nhau là hai nguyên tử hydrogen) và vì thế không thủ tính.

Với hợp chất methylcyclohexane, chúng ta tập trung vào C1, mang nhóm methyl. Theo chiều kim đồng hồ và ngược chiều kim đồng hồ bắt đầu từ C1 nhóm thế có thành phần cấu tạo giống nhau ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) và vì vậy, **C1 ở hợp chất methylcyclohexane không thủ tính**.

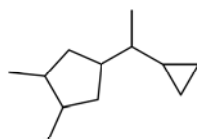


Với hợp chất methylcyclohexane, có sự khác biệt về thành phần cấu tạo nhóm thế theo chiều kim đồng hồ và ngược chiều kim đồng hồ bắt đầu từ C1. Thành phần cấu tạo theo hướng

màu xanh là $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, thành phần cấu tạo theo hướng màu đỏ là $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ và vì vậy, C1 thủ tính. Tương tự xem xét theo cách đó, C3 cũng thủ tính.

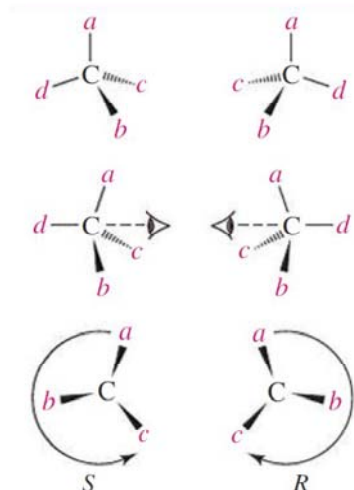
Vậy, phân tử *cis*-1,3-dimethylcyclohexane có C1 và C3 thủ tính.

Ví dụ A: Xác định carbon thủ tính trong hợp chất sau.



Ví dụ B: Có bao nhiêu carbon thủ tính trong hợp chất 1,1,4-trimethylcyclohexane.

Gọi tên đối phân: Hệ thống danh pháp *R, S*

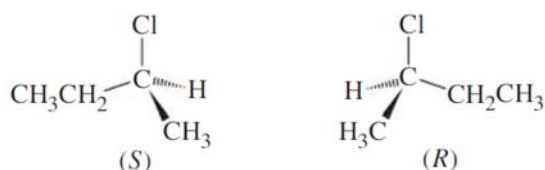


Hình 1.14: Sự xác định cấu hình *R, S* tại tâm lập thể tứ diện

Để phân biệt hai đối phân cần một hệ thống danh pháp chỉ ra sự sắp xếp hay cấu hình của bốn nhóm xung quanh tâm thủ tính. Một hệ thống như vậy được phát triển bởi ba nhà hóa học, R. S. Cahn, C. Ingold, và V. Prelog. Bước đầu tiên là xếp hạng bốn nhóm thế theo thứ tự giảm sự ưu tiên.

Giả sử rằng trong hợp chất *Cabcd*, nhóm thế *a* có thứ tự ưu tiên cao nhất, *b* cao thứ hai, *c* cao thứ ba, và *d* thấp nhất. Bây giờ đặt phân tử (tưởng tượng trong đầu, trên giấy, hoặc với một bộ mô hình) sao cho nhóm thế có thứ tự ưu tiên thấp nhất ở xa người quan sát (Hình 1.16). Quá trình này dẫn đến kết quả có thể có hai cách sắp xếp cho các nhóm thế còn lại (một cách cho mỗi đối phân).

Trong hệ thống *R, S*, nếu trình tự từ *a* đến *b* đến *c*, khi nhìn về phía nhóm thế ưu tiên thấp nhất, là chiều kim đồng hồ, cấu hình của tâm lập thể được đặt tên là *R* (*rectus*, tiếng Latin, có nghĩa là bên phải). Ngược lại, nếu trình tự ngược chiều kim đồng hồ, các tâm lập thể được đặt tên là *S* (*sinister*, tiếng Latin, có nghĩa là bên trái). Các biểu tượng (*R*) hoặc (*S*) được thêm như là một tiếp đầu ngữ vào tên của hợp chất thủ tính, như trong (*R*)-2-chlorobutane và (*S*)-2-chlorobutane dưới đây. Hỗn hợp tiêu triển của hai đối phân được ghi rõ (*R, S*) như (*R, S*)-2-chlorobutane.

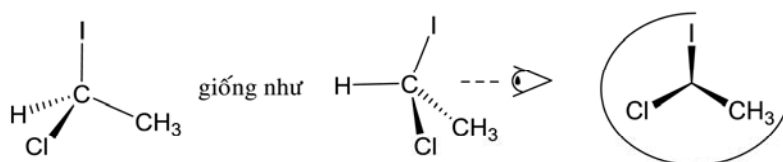


Quy tắc xác định thứ tự ưu tiên các nhóm thế

(Quy tắc do Cahn, Ingold, and Prelog phát minh)

Quy tắc 1. Nguyên tử có số hiệu nguyên tử cao ưu tiên hơn nguyên tử có số hiệu nguyên tử thấp.

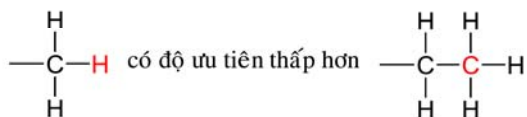
Xét đối phân của 1-chloro-1-iodoethane:

Độ ưu tiên $I > Cl > C > H$ *(S)* -1-chloro-1-iodoethane

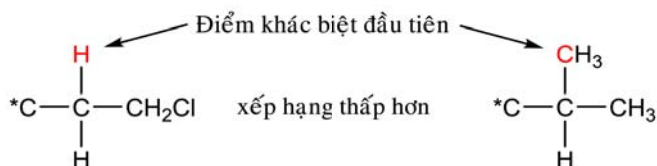
Khi nhìn về phía nguyên tử H (có độ ưu tiên thấp nhất), thứ tự theo độ ưu tiên ngược chiều kim đồng hồ. Do đó đối phân là *(S)* -1-chloro-1-iodoethane.

Quy tắc 2. Nếu hai nguyên tử gắn vào tâm lập thể có cùng độ ưu tiên, tiếp tục tiến hành dọc theo hai chuỗi nhóm thế cho đến khi phát hiện điểm khác biệt. Nguyên tử có số hiệu nguyên tử cao hơn tại điểm này quyết định độ ưu tiên.

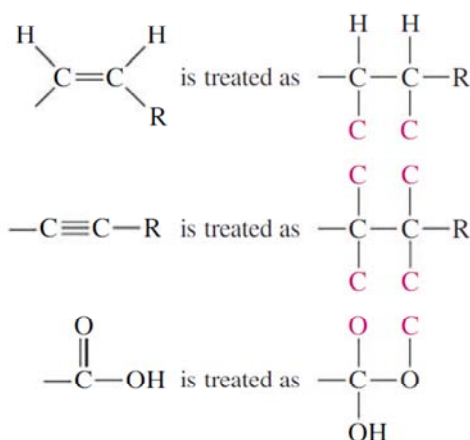
Theo quy tắc 2, nhóm ethyl ưu tiên hơn nhóm methyl. Mặc dù, tại điểm nối với tâm lập thể mỗi nhóm thế đều có một C, bằng nhau về độ ưu tiên, tiếp theo các carbon này nhóm methyl có một nguyên tử H và nhóm ethyl có một nguyên tử C có độ ưu tiên cao hơn.



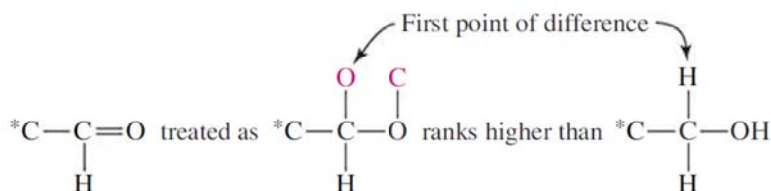
Điều quan trọng là phải hiểu rằng việc quyết định độ ưu tiên được xét tại điểm khác biệt đầu tiên dọc theo chuỗi nhóm thế tương tự nhau. Khi điểm đó đã được xác định, cấu tạo của phần còn lại của chuỗi là không quan trọng.



Quy tắc 3. Nối đôi và nối ba được xem như là các nối đơn và số nguyên tử của chúng được nhân đôi và nhân ba tại mỗi nguyên tử của nối đa. Ví dụ,

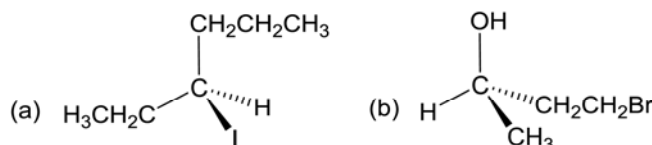


Lưu ý rằng nguyên tử màu đỏ được thêm vào với mục đích xác định độ ưu tiên cho các nhóm chứa nối đa; chúng thật sự không ở đó. Để minh họa, nhóm $-\text{CH}_2\text{OH}$ có độ ưu tiên thấp hơn nhóm $-\text{CHO}$.



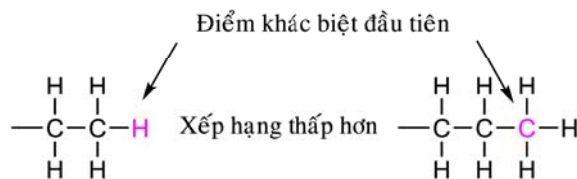
Ví dụ 1.8: Xác định độ ưu tiên và cấu hình của tâm thủ tính

Xác định cấu hình và gọi tên các hợp chất sau đây.



☺ a) Hợp chất này là 3-iodohexane với C3 là carbon thủ tính. Độ ưu tiên của các nguyên tử nối với C3 là $\text{I} > \text{C}(\text{ethyl}) = \text{C}(\text{propyl}) > \text{H}$.

Để quyết định thứ hạng của nhóm ethyl so với nhóm propyl, chúng ta xét điểm khác biệt đầu tiên trong chuỗi dây của những nhóm thế này.

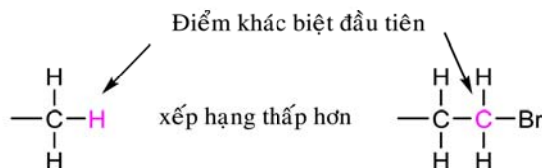


Chúng ta thấy rằng nhóm propyl xếp hạng cao hơn nhóm ethyl, độ ưu tiên là $\text{I} > \text{C}(\text{propyl}) > \text{C}(\text{ethyl}) > \text{H}$.

Nhìn phân tử hướng về nhóm có độ ưu tiên thấp nhất, trật tự độ ưu tiên giảm dần theo hướng ngược chiều kim đồng hồ, vì vậy tâm lập thể có cấu hình *S*. Tên hoàn chỉnh của hợp chất là **(*S*)-3-iodohexane**.

b) Hợp chất này là 4-bromo-2-butanol với C2 là carbon thủ tính. Độ ưu tiên của các nguyên tử nối với C2 là $O > C(\text{bromoethyl}) = C(\text{methyl}) > H$.

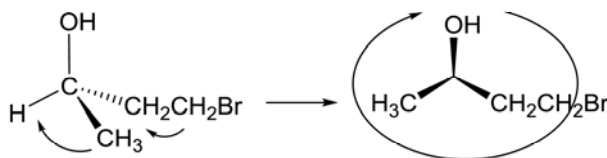
Để quyết định thứ hạng của nhóm bromoethyl so với nhóm methyl, chúng ta xét điểm khác biệt đầu tiên trong chuỗi dây của những nhóm thế này.



Chúng ta thấy rằng nhóm bromoethyl xếp hạng cao hơn nhóm methyl, độ ưu tiên là $O > C(\text{bromoethyl}) > C(\text{methyl}) > H$.

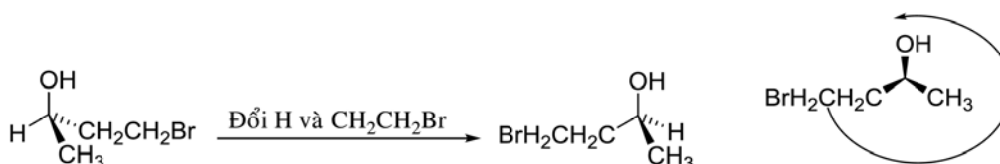
Việc quan sát phân tử theo hướng có độ ưu tiên thấp nhất H không hoàn toàn đơn giản như ở phần a, do nguyên tử H nằm trong mặt phẳng tờ giấy. Chúng ta có thể giải quyết vấn đề này theo một trong hai cách sau.

Cách 1: cách đầu tiên yêu cầu có cách nhìn không gian ba chiều. Chúng ta tưởng tượng cầm nhóm methyl và bromoethyl, quay phân tử sao cho nguyên tử H ở ra xa chúng ta



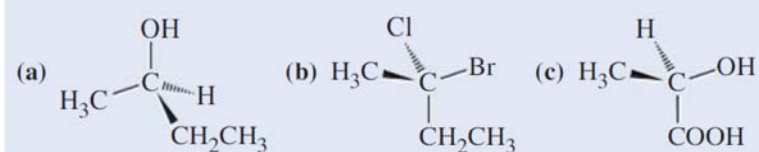
Lúc này, trật tự độ ưu tiên giảm dần theo chiều kim đồng hồ, vì vậy hợp chất là **(*R*)-4-bromo-2-butanol**.

Cách 2: chuyển đổi hai nhóm thế sao cho nhóm có độ ưu tiên thấp nhất được biểu diễn bằng hình nêm nét đứt (ở phía sau mặt phẳng tờ giấy).

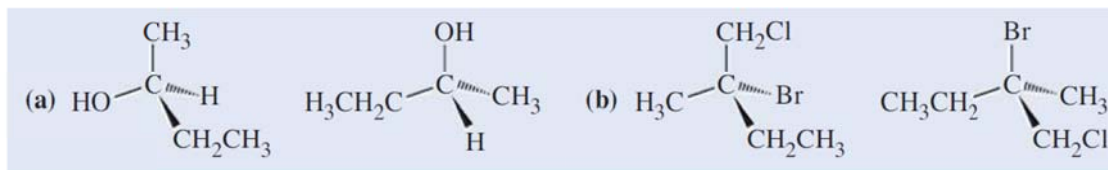


Nhìn phân tử mới hướng về nhóm có độ ưu tiên thấp nhất, trật tự độ ưu tiên giảm dần theo hướng ngược chiều kim đồng hồ, vì vậy tâm lập thể mới có cấu hình *S*. Ở đây, phân tử mới được tạo ra là đối phân của phân tử ban đầu, vì vậy cấu hình của phân tử ban đầu là *R*. Phân tử là **(*R*)-4-bromo-2-butanol**.

Ví dụ A: Các hợp chất sau có cấu hình *S* hay *R*.



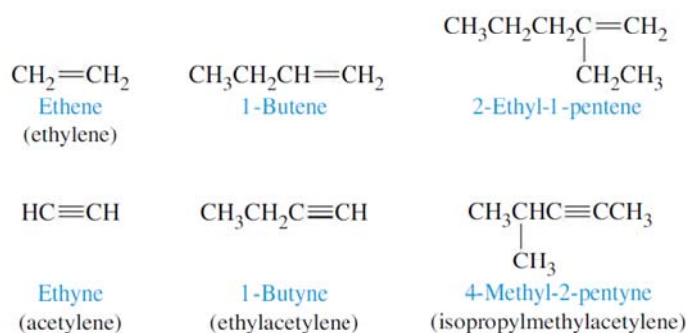
Ví dụ B: Mỗi cặp hợp chất sau đây có giống nhau hay là đối phân của nhau.



5. Alkene và alkyne

Alkane có công thức tổng quát C_nH_{2n+2} có số nguyên tử H nhiều nhất so với các hydrocarbon khác có cùng số C. Phần này thảo luận về các hydrocarbon chứa nối đôi hay nối ba giữa các carbon, các hydrocarbon này **bất bão hòa** (unsaturated). Phân tử có một *nối đôi* $C=C$ là **alkene** đơn giản hay **olefin**, có công thức chung là C_nH_{2n} . **Alkyne** đơn giản có một *nối ba* $C\equiv C$ và có công thức chung là C_nH_{2n-2} .

Trong các ví dụ sau đây, tên hệ thống được viết bằng màu xanh, tên thông thường được đặt trong dấu ngoặc đơn.



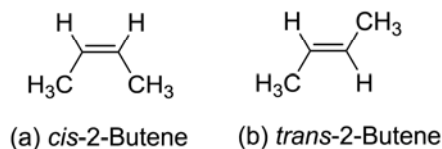
Một số thay đổi dựa trên quy tắc trang 6 để gọi tên alkene, alkyne:

1. Chọn mạch chính là mạch dài nhất có chứa nối đa.
2. Đánh số nguyên tử C của mạch chính sao cho nối đa có số chỉ vị trí thấp nhất.
3. Sử dụng đuôi *-ene* cho alkene và *-yne* cho alkyne.

Tính chất vật lí của alkene tương tự của alkane. Ở nhiệt độ phòng, alkene chứa 2 đến 4 carbon là chất khí, alkene chứa 5 đến 18 carbon là chất lỏng, và alkene có nhiều hơn 18 carbon là chất rắn. Nhìn chung, alkyne có nhiệt độ sôi cao hơn alkene và alkane tương ứng.

Hiện tượng đồng phân trong alkene

Phân tử 2-butene $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ và 1-butene $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ khác nhau vị trí nối đôi và chúng là hai đồng phân cấu tạo. Tuy nhiên, có một loại đồng phân khác ở 2-butene được trình bày dưới đây:

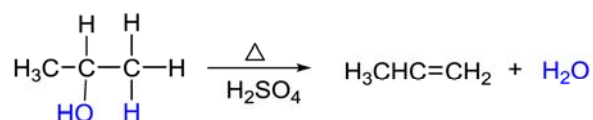


Hai đồng phân này là đồng phân lập thể vì chúng có cấu tạo giống nhau nhưng khác nhau về cách sắp xếp các nguyên tử trong không gian.

Liên kết đôi giữa các nguyên tử C bao gồm sự xen phủ của các vân đạo lai hóa (hybrid orbital) tạo thành nối σ và sự xen phủ bên của các vân đạo p tạo thành nối π . Bởi vì có nối π , sự quay quanh một nối đôi bị hạn chế nghiêm trọng. Phân tử (a) không thể chuyển thành phân tử (b) đơn giản bằng cách xoay một đầu của phân tử một góc 180° , vì vậy hai phân tử trên hoàn toàn khác nhau. Để phân biệt hai phân tử này, chúng ta gọi là phân tử (a) *cis*-2-butene và (b) là *trans*-2-butene. Do sự khác biệt về cấu trúc phân tử, các hợp chất có đặc tính vật lý khác nhau. Ví dụ, nhiệt độ nóng chảy của *cis*-2-butene là -139°C và của *trans*-2-butene là -106°C ; nhiệt độ sôi của *cis*-2-butene là $3,7^\circ\text{C}$ và của *trans*-2-butene là $0,9^\circ\text{C}$.

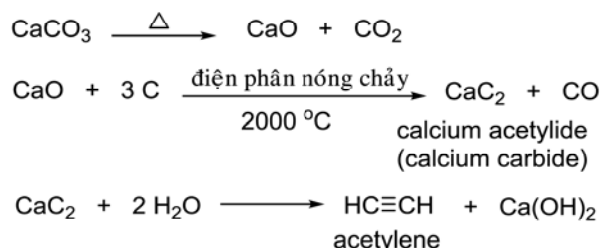
Điều chế và công dụng của alkene, alkyne

Phương pháp chung điều chế alkene trong phòng thí nghiệm là *phản ứng tách loại* (elimination reaction). Phản ứng tách loại là phản ứng trong đó các nguyên tử ở các vị trí liền kề trên mạch carbon bị loại khỏi phân tử. Trong một phản ứng tách loại, một phân tử nhỏ được tạo thành và một nối được thêm vào giữa các nguyên tử C. Ví dụ, H_2O bị tách loại trong phản ứng sau:

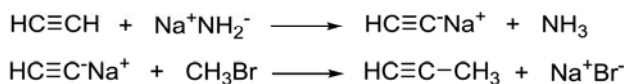


Alkene chủ yếu trong ngành công nghiệp hóa học là ethene (ethylene). Công dụng chính của nó là dùng trong sản xuất polymer (chương 2) mặc dù nó cũng được dùng để sản xuất các hóa chất hữu cơ khác. Sự sản xuất thương mại của ethylene thu được chủ yếu bằng cách cracking nhiệt các hydrocarbon khác.

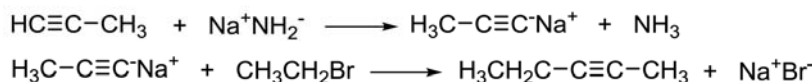
Alkyne đơn giản nhất là ethyne (acetylene), có thể được điều chế từ than đá, nước, đá vôi theo quy trình gồm ba bước:



Hầu hết các alkyne khác được điều chế từ acetylene nhờ vào tính acid của nối C-H. Dưới sự hiện diện của một base mạnh như sodium amide (NaNH_2), anion amide loại proton ra khỏi acetylene tạo thành ammonia và muối sodium acetylide. Acetylide sau đó có thể phản ứng với alkyl halide như CH_3Br

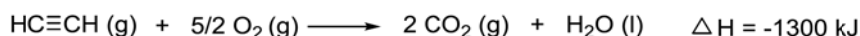


Bằng cách tiếp tục phản ứng này, nối ba có thể ở vị trí như mong muốn trong mạch carbon. Ví dụ: sự tổng hợp 2-pentyne



Ngày xưa, acetylene là một trong những nguyên liệu hữu cơ quan trọng nhất trong công nghiệp hóa học. Hiện nay, công dụng chính của acetylene là sản xuất các hóa chất khác cho việc sản xuất polymer, như vinyl chloride $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ được polymer hóa thành polyvinyl chloride (PVC).

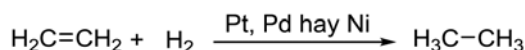
Acetylene cũng được sử dụng để sản xuất ngọn lửa nhiệt độ cao có rất nhiều ứng dụng. Ví dụ, quá trình đốt cháy acetylene với lượng thừa oxygen tạo ra ngọn đuốc oxyacetylene sử dụng để cắt và hàn kim loại.



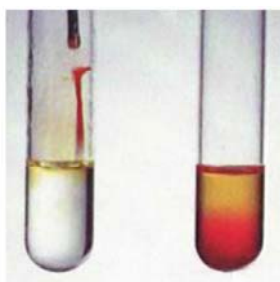
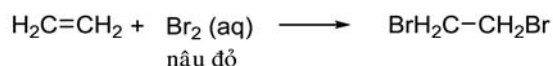
Enthalpy âm lớn của quá trình cháy acetylene có kết quả từ giá trị enthalpy tạo thành (enthalpy of formation) dương lớn của acetylene: $\Delta H^\circ_f [\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})] = +226.7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Alkene và alkyne được sử dụng để điều chế các hợp chất khác. Hoạt tính của các hợp chất này là do các nối π và phản ứng đặc trưng là *phản ứng cộng* (addition reaction). Phản ứng cộng là phản ứng mà các nguyên tử hay nhóm các nguyên tử được cộng vào nguyên tử carbon ở hai bên của nối đôi hay nối ba.

Phản ứng cộng hydrogen vào các nối đôi của alkene tạo thành alkane dưới sự hiện diện của các xúc tác kim loại như Pt, Pd hay Ni:



Phản ứng làm mất màu nâu đỏ nước bromine, Br_2 (aq):



Ống thí nghiệm bên trái chứa cyclohexene và bên phải chứa cyclohexane. Khi bromine Br_2 được thêm vào ống nghiệm chứa cyclohexene, màu nâu đỏ biến mất, bởi vì Br_2 đã cộng vào nối đôi. Màu nâu đỏ vẫn giữ nguyên ở ống nghiệm chứa cyclohexane.

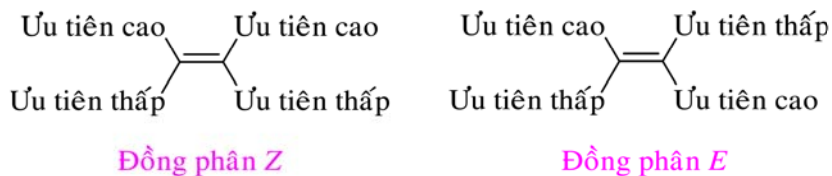
Các phản ứng cộng này được sử dụng làm những xét nghiệm định tính đơn giản để xác định xem một hợp chất là alkene, alkyne.

Gọi tên đồng phân lập thể của alkene mang nhiều nhóm thế. Hệ thống danh pháp *E, Z*

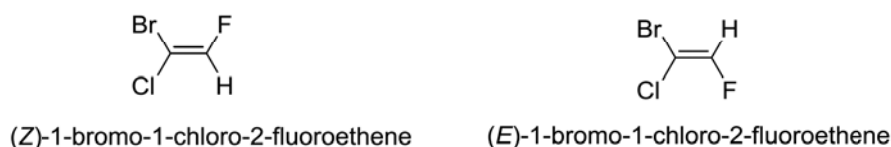
Danh pháp *cis-trans* không hữu ích trong việc gọi tên alkene mang nhiều nhóm thế. Ví dụ: đồng phân lập thể của 1-bromo-1-chloro-2-fluoroethene, đồng phân nào là *cis* đồng phân nào là *trans*?



Trong cấu trúc bên trái, nguyên tử F ở vị trí *cis* với Br và *trans* với Cl; trong cấu trúc bên phải, F ở vị trí *cis* với Cl và *trans* với Br. Rõ ràng là danh pháp *cis-trans* không có ích cho việc gọi tên alkene mang nhiều nhóm thế. IUPAC đã đề nghị một hệ thống danh pháp thay thế: **hệ thống *E, Z***. Dùng quy tắc Cahn-Ingold-Prelog để xác định độ ưu tiên của các nhóm thế trên C của nối đôi. Hóa học lập thể của nối đôi được xác định là *Z* (từ tiếng Đức *zusammen*, nghĩa là “cùng nhau”), nếu hai nhóm thế có độ ưu tiên cao hơn tại mỗi carbon của nối đôi ở cùng phía của phân tử. Nếu hai nhóm thế có độ ưu tiên cao hơn ở hai phía đối diện với nối đôi, cấu hình của nối đôi là *E* (từ tiếng Đức *entgegen*, nghĩa là “đối diện”). Ý tưởng này được tóm tắt trong sơ đồ sau:



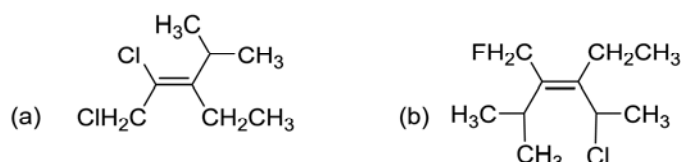
Chúng ta có thể sử dụng danh pháp để gọi tên hai đồng phân lập thể của 1-bromo-1-chloro-2-fluoroethene:



Chú ý, như danh pháp *R-S*, *E* hoặc *Z* được đặt trong ngoặc đơn. Hệ thống danh pháp *E*, *Z* có thể sử dụng cho tất cả đồng phân lập thể của alkene, và do đó IUPAC đề nghị nên sử dụng hệ thống này. Tuy nhiên, nhiều nhà hóa học vẫn sử dụng danh pháp *cis-trans* cho một số alkene đơn giản.

Ví dụ 1.9: Xác định cấu hình của alkene

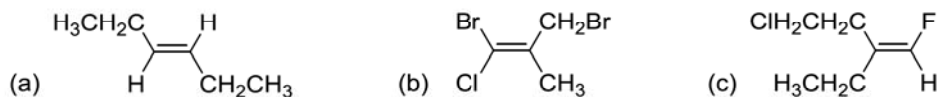
Xác định cấu hình và gọi tên các hợp chất sau đây.



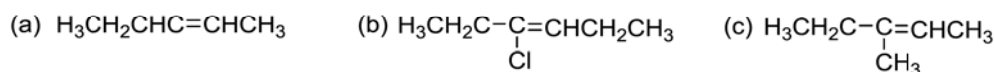
☺ a) Ở carbon sp^2 nối với Cl và C, Cl có độ ưu tiên cao hơn. Ở carbon sp^2 còn lại, nhóm isopropyl có độ ưu tiên cao hơn nhóm ethyl. Hai nhóm có độ ưu tiên cao nhất nằm cùng một bên của nối đôi. Hợp chất (a) là **(Z)-1,2-dichloro-3-ethyl-4-methylpent-2-ene**.

b) Làm tương tự như câu a. Hợp chất (b) là **(E)-2-chloro-3-ethyl-4-(fluoromethyl)-5-methylhex-3-ene**.

Ví dụ A: Xác định cấu hình của các alkene sau:

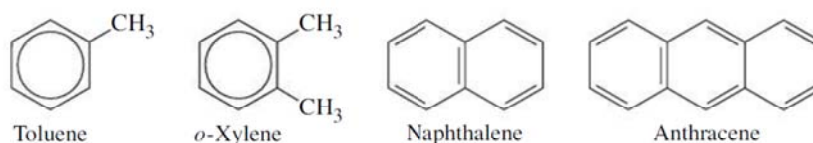


Ví dụ B: Vẽ và dán nhãn đồng phân *E*, *Z* cho các hợp chất sau:



6. Hydrocarbon thơm

Hydrocarbon thơm có cấu trúc vòng với nối carbon-carbon bất bão hòa trong vòng. Hầu hết hydrocarbon thơm dựa trên phân tử benzene C_6H_6 . Một số ví dụ của hydrocarbon thơm:



Toluene và o-xylene là hợp chất *benzene mang nhóm thế* (substituted benzene), và naphthalene và anthracene là các *vòng benzene nối với nhau* (fused benzene ring). Khi các vòng được nối với nhau, cấu trúc tạo thành có ít hơn hai C và bốn H so với cấu trúc ban đầu. Ví dụ, công thức của naphthalene là $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_6 - 2\text{C} - 4\text{H} = \text{C}_{10}\text{H}_8$; anthracene là $\text{C}_{10}\text{H}_8 + \text{C}_6\text{H}_6 - 2\text{C} - 4\text{H} = \text{C}_{14}\text{H}_{10}$.

Đặc tính của hydrocarbon thơm

Hydrocarbon thơm rất dễ cháy và luôn luôn cần thao tác cẩn thận. Hít hơi benzene trong thời gian dài làm giảm sự sản xuất tế bào hồng cầu và bạch cầu và có thể dẫn đến tử vong. Benzene cũng là một chất gây ung thư. Benzene và một số hợp chất thơm độc hại khác đã được cô lập trong nhựa thuốc lá khi đốt cháy, trong không khí bị ô nhiễm và trong sản phẩm bị phân hủy của mỡ động vật khi nướng thịt bằng than đá.

Khảo sát cấu trúc của các phân tử thơm cho thấy chúng đều có hai đặc điểm chung:

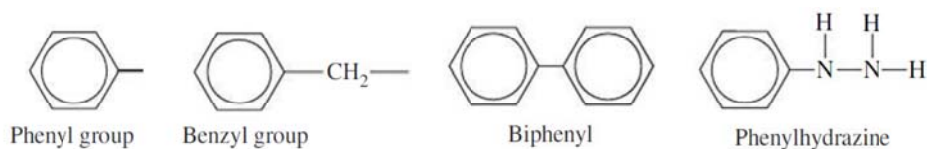
- Các hợp chất thơm là những phân tử vòng phẳng.
- Các hợp chất thơm có hệ thống nối liên hợp (conjugated bonding system) – hệ thống sắp xếp các nối giữa các nguyên tử của vòng thơm gồm các nối đơn và nối đôi luân phiên. Hệ thống phải trải dài khắp vòng và đám mây electron π liên quan đến số nối đôi thỏa công thức $(4n + 2)$ electron, với $n = 1, 2 \dots$

Như vậy, benzene có sáu electron π : $(4 \times 1) + 2 = 6$. Naphthalene có $(4 \times 2) + 2 = 10$. Và anthracene có $(4 \times 3) + 2 = 14$.

Không phân tử nào trong hai phân tử sau là hợp chất thơm. 1,3,5-Hexatriene $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ có sáu electron π trong hệ thống nối liên hợp nhưng phân tử này không phải là hợp chất vòng. 1,3-cyclopentadiene là hợp chất vòng nhưng chỉ có bốn electron π trong hệ thống nối liên hợp nhưng không trải khắp vòng.

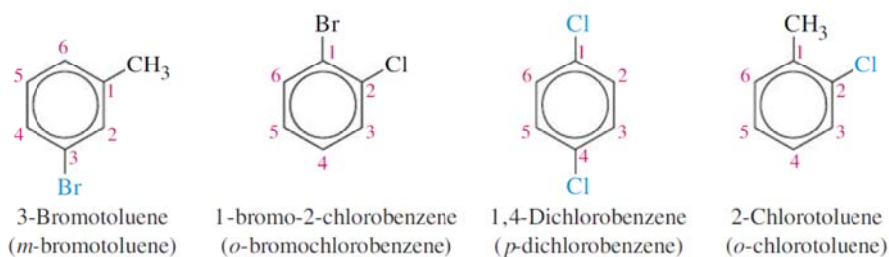
Benzene và đồng đẳng của nó cũng tương tự như các hydrocarbon khác không tan trong nước nhưng tan trong các dung môi hữu cơ. Nhiệt độ sôi của các hydrocarbon thơm hơi thấp hơn so với alkane có cùng số carbon. Ví dụ: hexane C_6H_{14} sôi ở 69°C trong khi benzene sôi ở 80°C . Điều này là do cấu trúc phẳng và mật độ điện tích electron bất định xứ của benzene làm tăng lực hấp dẫn giữa các phân tử. Cấu trúc đối xứng của benzene cho phép sắp xếp các phân tử gần nhau hơn ở trạng thái kết tinh và do đó benzene có nhiệt độ nóng chảy cao hơn hexane. Benzene nóng chảy ở $5,5^\circ\text{C}$ và hexane nóng chảy ở -95°C .

Hai nhóm hợp chất thơm quan trọng là phenyl và benzyl. Hai nhóm phenyl nối với nhau, như là biphenyl hay nhóm thế phenyl trong những phân tử khác, như là phenylhydrazine được sử dụng để phát hiện đường.



Gọi tên hydrocarbon thơm

Sử dụng hệ thống đánh số thứ tự các nguyên tử C trên vòng để gọi tên các dẫn xuất của benzene. Nếu tên của hợp chất thơm dựa trên tên thông thường hơn là benzene (ví dụ toluene), thì nhóm thế đặc trưng (ví dụ $-\text{CH}_3$ ở toluene) được chỉ định vị trí “1” trên vòng benzene. Mặt khác, các nhóm thế được liệt kê theo thứ tự bảng chữ cái và các C trên vòng được đánh số sao cho các nhóm thế có chỉ số vị trí nhỏ nhất có thể, ví dụ hợp chất 1-bromo-2-chlorobenzene.



Thuật ngữ *ortho*, *meta*, và *para* (*o*-, *m*-, *p*-) có thể được sử dụng khi có hai nhóm thế trên vòng benzene. **Ortho** cho nhóm thế trên carbon bên cạnh, **meta** cho nhóm thế ở cách một carbon, và **para** cho nhóm thế ở vị trí đối diện trên vòng.

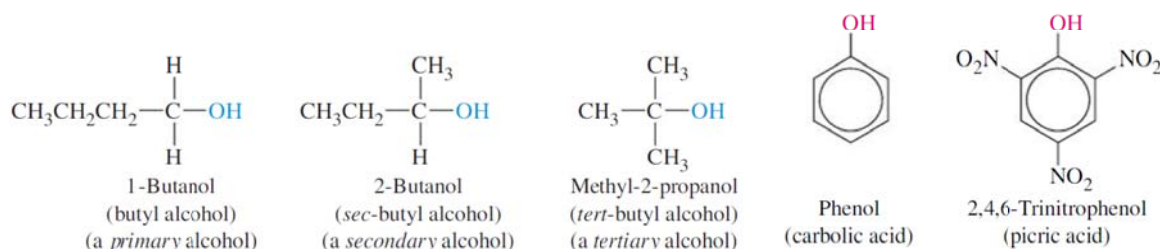
Công dụng của hydrocarbon thơm

Hàng năm, tại Mỹ, hơn 90% hàng tỷ pound benzene được sản xuất từ dầu mỏ. Quá trình này bao gồm dehydrogene và đóng vòng hexane tạo thành hydrocarbon thơm. Công dụng quan trọng nhất của benzene được sản xuất từ dầu mỏ là tạo ra ethylbenzene cho sản xuất nhựa styrene. Những ứng dụng khác bao gồm sản xuất phenol, tổng hợp dodecylbenzene (cho chất tẩy rửa), và là chất làm tăng chỉ số octane trong xăng. Sự sản xuất hợp chất thơm bằng cách dehydrogene các alkane sinh ra lượng lớn khí hydrogen, một tác chất quan trọng để tổng hợp ammonia.

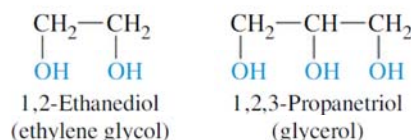
7. Các nhóm chức hữu cơ

Alcohol và Phenol

Alcohol và phenol được đặc trưng bởi nhóm chức hydroxyl, $-\text{OH}$. Trong các hợp chất alcohol, nhóm hydroxyl nối với nguyên tử carbon lai hóa sp^3 . Nếu C này nối với một nhóm R (và hai H) thì alcohol này là alcohol nhất cấp (primary alcohol). Nếu C này nối với hai nhóm R (và một H) thì alcohol là alcohol nhị cấp (secondary alcohol). Cuối cùng, nếu C này nối với ba nhóm R (và không nối với H), alcohol là alcohol tam cấp (tertiary alcohol). Danh pháp của các alcohol sử dụng tiếp vĩ ngữ *-ol*. Trong các hợp chất phenol, nhóm hydroxyl nối với vòng benzene.



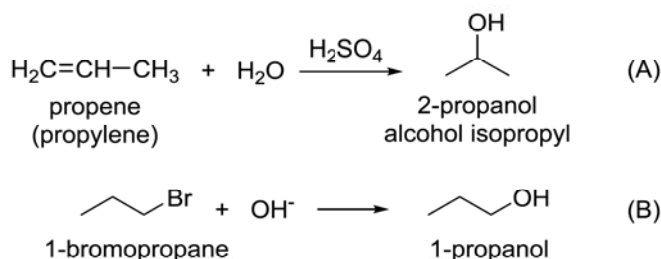
Một phân tử có thể có nhiều nhóm chức. Phân tử có hai nhóm hydroxyl gọi là *diol* (hay glycol), có nhiều hơn hai nhóm hydroxyl gọi là *polyol*. Ethylene glycol, một diol, được sử dụng làm dung dịch chống đông trong xe ô tô; glycerol, một polyol là một phân tử sinh học quan trọng được sử dụng để lưu trữ chất béo trong cơ thể.



Tính chất vật lý của các alcohol béo chịu ảnh hưởng mạnh bởi liên kết hydrogen. Tuy nhiên, khi chiều dài dây tăng, ảnh hưởng của nhóm hydroxyl phân cực lên tính chất của phân tử giảm. Phân tử trở nên kém ưa nước và ưa hydrocarbon hơn. Các alcohol có khối lượng phân tử thấp có xu hướng tan trong nước trong khi các alcohol có khối lượng phân tử cao thì không. Nhiệt độ sôi và độ tan của các hợp chất phenol rất đa dạng, phụ thuộc vào những nhóm thế khác trên vòng benzene.

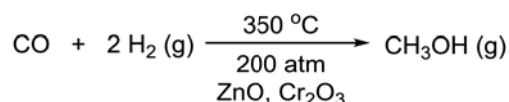
Điều chế và công dụng của alcohol

Hai phương pháp để tổng hợp alcohol là hydrate hóa alkene và thủy phân alkyl halide.



Phản ứng (A) là *phản ứng cộng* (addition reaction) và phản ứng (B) là *phản ứng thế* (substitution reaction). Trong phản ứng cộng, một hay nhiều nguyên tử cộng vào một phân tử. Trong phản ứng thế, một nguyên tử hay một nhóm được thay thế bởi nguyên tử hay nhóm khác.

Methanol (alcohol gỗ) là alcohol đơn giản nhất. Đó là một chất rất độc có thể gây mù lòa hay tử vong nếu uống vào. Hầu hết methanol được sản xuất từ carbon monoxide CO và hydrogen.



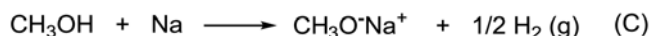
Methanol là alcohol được sản xuất nhiều nhất. Nó được sử dụng để tổng hợp những hóa chất khác, sử dụng làm dung môi và công dụng quan trọng tiềm năng 1 của methanol là nhiên liệu động cơ.

Ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, là rượu ngũ cốc, được tìm thấy trong các đồ uống có cồn. Nó được sản xuất một cách dễ dàng bằng cách lên men nước mía hay những vật liệu khác chứa đường tự nhiên. Trong công nghiệp, ethanol được sản xuất bằng cách hydrate hóa ethylene với xúc tác acid sulfuric (tương tự phản ứng A).

Ethylene glycol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, tan trong nước và có nhiệt độ sôi 197°C cao hơn nước. Những đặc tính này khiến cho ethylene glycol là chất chống đông không bay hơi, giữ được lâu trong bộ tản nhiệt xe hơi. Nó cũng được sử dụng trong sản xuất dung môi, chất tẩy sơn và chất làm mềm dẻo.

Glycerol (glycerin) $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, là sản phẩm phụ trong quá trình sản xuất xà phòng. Nó là chất lỏng có vị ngọt như xi rô, có thể tan vô hạn trong nước. Bởi vì khả năng hút ẩm không khí, glycerol được dùng để giữ cho da ẩm và mềm trong mỹ phẩm và chất dưỡng da.

Một dẫn xuất hữu ích và thú vị của alcohol là ion alkoxide, RO^- một dạng deprotonate hóa của alcohol. Ion alkoxide được tạo thành từ phản ứng của kim loại natri hay kali với alcohol. Ví dụ, ion methoxide CH_3O^- được điều chế theo phương trình sau

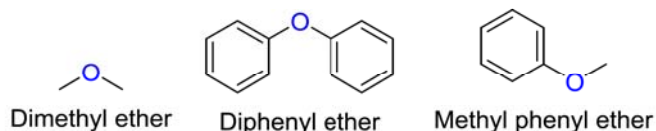


Phản ứng (C) là thử nghiệm định tính đơn giản đôi khi được dùng để xác định một hợp chất có phải là alcohol hay không. Phản ứng của kim loại natri với alcohol tạo thành bong bóng khí. Phản ứng (C) được sử dụng thường xuyên để điều chế ion alkoxide, ion này được dùng trong các phản ứng khác. Ví dụ, ion alkoxide có thể phản ứng với haloalkane tạo thành ether như dưới đây.



Ether

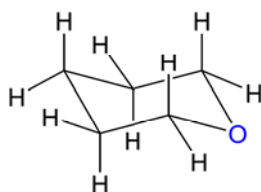
Ether là hợp chất có công thức chung là $\text{R-O-R}'$, với R và R' có thể là nhóm béo (aliphatic) hoặc thơm (aromatic).



Dimethyl ether có cùng công thức phân tử với ethanol nhưng hai chất này có tính chất vật lý và hóa học khác nhau bởi vì mỗi chất có một nhóm chức khác nhau (bảng 1.2). Dimethyl ether và ethanol là đồng phân cấu tạo.

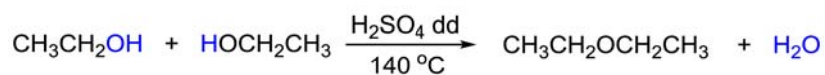
Ether có thể được xem là alkane hay hợp chất thơm mang nhóm alkoxy. Hệ thống danh pháp IUPAC gọi tên ether là alkane mang nhóm thế alkoxy, tức là alkoxyalkane. Nhóm thế nhỏ hơn là phần nhóm alkoxy và nhóm thế lớn hơn là dây chính. Ví dụ, tên IUPAC của ethyl methyl ether là methoxyethane và anisole là methoxybenzene.

Ether cũng có thể là hợp chất vòng. Ví dụ, nếu một nguyên tử oxygen thay thế nguyên tử một nguyên tử carbon tạo thành ether vòng. Nguyên tử oxygen gọi là *dị nguyên tử* (heteroatom) (vì nó không phải là carbon), và hợp chất này gọi là **hợp chất dị vòng** (heterocyclic compound). Hệ thống gọi tên ether vòng đơn giản nhất là sử dụng tiếp đầu ngữ *oxa-* đặt trước tên cycloalkane. Tiếp đầu ngữ *oxa-* cho biết một nguyên tử carbon được thay thế bởi một nguyên tử oxygen. Vì vậy, hợp chất sau có tên là oxacyclohexane.



Điều chế và công dụng của ether

Ether đối xứng, như diethyl ether, có thể được điều chế bằng phản ứng loại nước từ hai phân tử alcohol với một tác nhân dehydrate mạnh như H_2SO_4 đậm đặc.

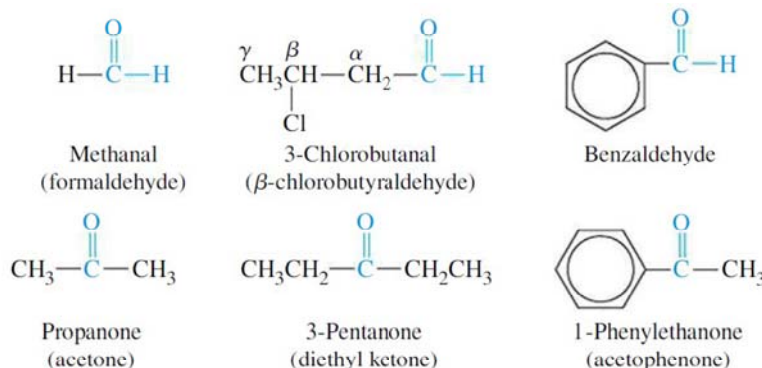


Ether tương đối không hoạt động về mặt hóa học. Liên kết ether bền với hầu hết các chất khử và oxy hóa, cũng như với acid loãng và kiềm.

Diethyl ether được dùng làm chất gây mê phổ biến, làm giảm sự căng cơ. Nó ảnh hưởng đến mạch đập, nhịp thở và ảnh hưởng nhẹ lên huyết áp. Tuy nhiên nó hơi kích thích các ống hô hấp và gây nôn. Methyl propyl ether (neothyl) cũng được sử dụng làm chất gây mê nhưng kém kích thích các ống hô hấp hơn. Dimethyl ether, một chất khí ở nhiệt độ phòng, được sử dụng làm chất đẩy trong các bình xịt. Các ether có khối lượng phân tử cao hơn được dùng làm dung môi cho vec-ni và sơn mài. Methyl *tert*-butyl ether MTBE, một ether bất đối xứng được sử dụng làm chất tăng chỉ số octane trong xăng. Tuy nhiên, bởi vì độ tan trong nước tương đối cao ($\sim 5\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$), ở một số khu vực nó gây ra ô nhiễm nước ngầm do rò rỉ từ các thùng chứa ở dưới đất; và hiện nay nó không được sử dụng nữa.

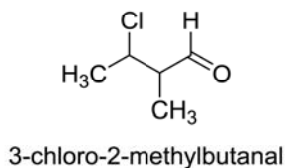
Aldehyde và ketone

Aldehyde và ketone chứa nhóm chức carbonyl $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$. Nếu R hay R' là nguyên tử H thì hợp chất là aldehyde. Nếu R và R' là nhóm alkyl hay aryl thì hợp chất là ketone.

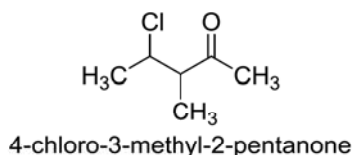


Aldehyde và ketone thường có những đặc tính và mùi vị dễ nhận ra. Ví dụ, 2-heptanone là chất lỏng có mùi giống đinh hương có trong mùi của nhiều loại trái cây và sản phẩm từ sữa. Một số aldehyde và ketone được dùng làm chất tạo gia vị. Ví dụ, vanillin, hợp chất tạo mùi va-ni là một aldehyde. Alpha-demascone và 2-octanone là hai ketone lần lượt có mùi dâu và mùi nấm. Butanedione là chất lỏng màu vàng, có mùi giống pho mát.

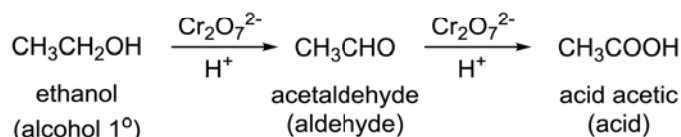
Hệ thống danh pháp IUPAC cho aldehyde sử dụng tiếp vĩ ngữ *-al*. Dây chính là dây dài nhất mang nhóm chức aldehyde. Aldehyde có bốn carbon được gọi là butanal vì tên xuất phát từ alkane (butane) với *-e* được thay thế bằng *-al*. Đánh số thứ tự dây bắt đầu tại carbon của nhóm aldehyde; nó luôn luôn có vị trí 1 và không cần ghi rõ ra. Vì vậy 3-chloro-2-methylbutanal là



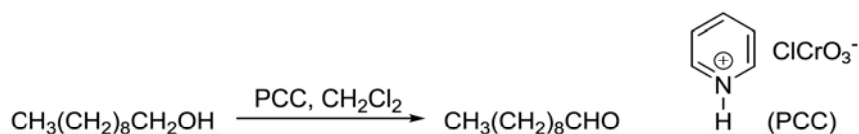
Hệ thống danh pháp IUPAC cho ketone sử dụng tiếp vĩ ngữ *-one*. Dây chính phải mang nhóm chức carbonyl và được đánh số sao cho nhóm carbonyl có số chỉ vị trí càng thấp càng tốt. Ví dụ

**Điều chế và công dụng của aldehyde và ketone**

Aldehyde có thể được điều chế bằng cách oxi hóa alcohol nhất cấp với tác nhân oxi hóa như là ion dichromate trong dung dịch acid. Tuy nhiên, aldehyde vừa mới tạo thành nhanh chóng bị oxi hóa tạo thành acid carboxylic.

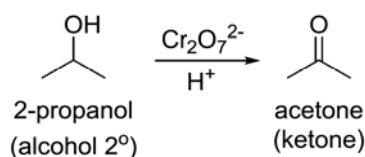


Để dừng phản ứng tại aldehyde cần một tác nhân oxi hóa êm dịu hơn trong môi trường không nước. Sự oxi hóa một phần có thể thực hiện được với pyridinium chlorochromate (PCC) trong dung môi hữu cơ như dichloromethane.



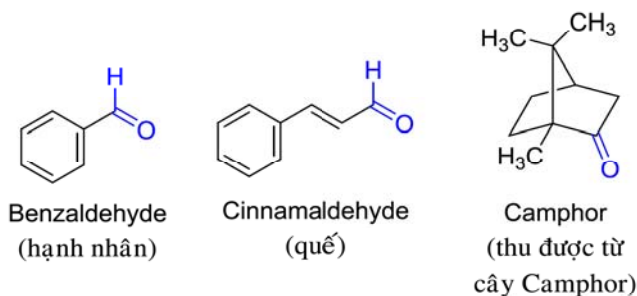
(PCC được tạo thành dưới dạng tinh thể cam từ phản ứng giữa CrO_3 và HCl trong pyridine.)

Oxi hóa alcohol nhị cấp tạo ketone.

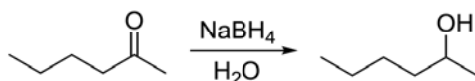


Ketone kháng được sự oxi hóa mạnh hơn aldehyde và alcohol. Lưu ý rằng, alcohol tam cấp không thể bị oxi hóa thành aldehyde hay ketone vì carbon tam cấp nối với ba nhóm alkyl và không thể tạo nối đôi với nguyên tử oxygen trừ khi một nối carbon carbon bị bể gãy. Oxi hóa alcohol tam cấp khó và cần tác nhân oxi hóa mạnh.

Aldehyde và ketone hiện diện nhiều trong tự nhiên. Một số nguồn tự nhiên chứa aldehyde và ketone là



Aldehyde có thể bị khử thành alcohol nhất cấp và ketone có thể bị khử thành alcohol nhị cấp bởi sodium borohydride NaBH_4 . Ví dụ, 2-hexanone bị khử thành 2-hexanol bởi NaBH_4 .



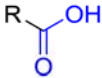
Phản ứng bao gồm hai bước: (1) sự tấn công của ion hydride (H^-) vào nhóm carbonyl; (2) sự proton hóa của nguyên tử oxygen carbonyl.

Aldehyde và ketone được dùng làm nguyên liệu đầu và tác chất cho sự tổng hợp các hợp chất hữu cơ khác, và nói chung aldehyde hoạt tính hơn ketone. Nguyên tử carbon trong nhóm carbonyl hơi dương điện và dễ bị tấn công bởi các nhóm thích các tâm dương điện.

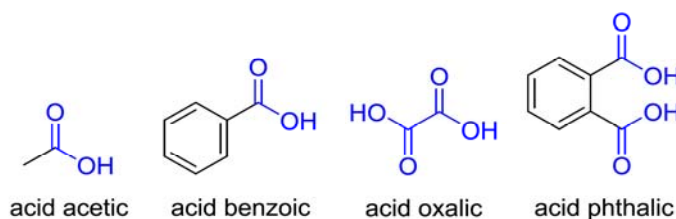
Aldehyde đơn giản nhất là formaldehyde ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$), một chất khí không màu dễ tan trong nước. Hàng tỉ kilogram formaldehyde được dùng trong sản xuất nhựa tổng hợp mỗi năm. Một polymer của formaldehyde là paraformaldehyde được dùng làm chất khử trùng và thuốc trừ sâu.

Acetone là một trong những ketone quan trọng nhất. Nó là chất lỏng dễ bay hơi (nhiệt độ sôi 56°C) và dễ cháy. Acetone là dung môi tốt cho một loạt hợp chất hữu cơ và được dùng nhiều làm dung môi cho vec-ni, sơn mài và chất dẻo. Không giống nhiều loại hợp chất hữu cơ thông thường khác, acetone tan vô hạn trong nước.

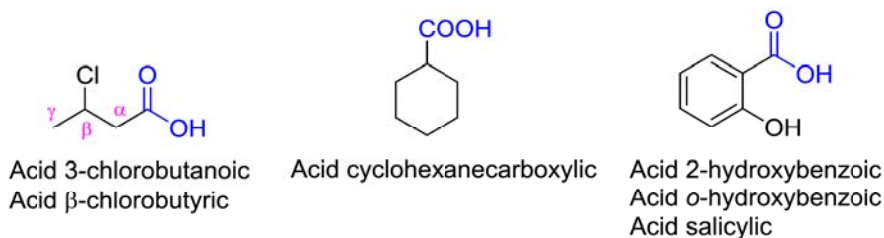
Acid carboxylic

Acid carboxylic chứa nhóm chức carboxyl (carbonyl và hydroxyl) .

Trong nhiều hợp chất, R là phần béo. Các hợp chất như vậy gọi là acid béo vì những hợp chất có khối lượng phân tử cao của các acid béo này tồn tại trong tự nhiên dưới dạng mỡ và dầu. Nếu acid có hai nhóm carboxyl thì được gọi là acid dicarboxylic. Nhóm carboxyl có thể nối với vòng benzene.

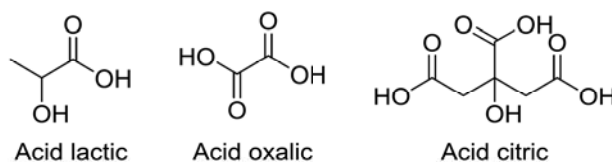


Acid mạch thẳng hay mạch nhánh có thể được gọi tên theo danh pháp IUPAC hoặc sử dụng chữ cái Hy Lạp kết hợp với tên thông thường. Cycloalkane với nhóm thế $-\text{COOH}$ được gọi tên *acid cycloalkanecarboxylic*, nghĩa là phần cuối carboxylic nối với tên của cycloalkane. Acid thơm được gọi tên như là dẫn xuất của acid benzoic. Sau đây là một số ví dụ:



Lưu ý là ở acid carboxylic mạch thẳng hay mạch nhánh nguyên tử C trong nhóm $-\text{COOH}$ là C1, nhưng ở acid thơm và acid vòng nguyên tử C nối với nhóm $-\text{COOH}$ là C1.

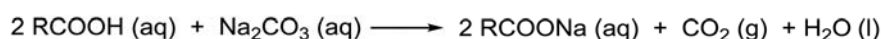
Acid carboxylic được tìm thấy nhiều trong tự nhiên. Rau bi-na, cây đại hoàng và các loại rau xanh khác rất giàu acid oxalic. Sữa chua và các cơ bị đau có nhiều acid lactic. Quả chanh có nhiều acid citric.



Acid carboxylic đặc biệt là các acid có khối lượng phân tử thấp có mùi đặc trưng. Acid ethanoic (acid acetic) tạo ra mùi đặc trưng của giấm. Acid butanoic góp phần vào mùi thơm của nhiều loại pho-mát, và acid (*E*)-3-methyl-2-hexenoic là thành phần chính gây ra mùi mồ hôi ở người.

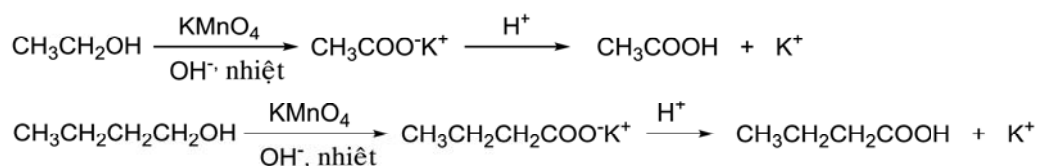
Một số tính chất của acid carboxylic có thể được giải thích dựa trên khả năng của phân tử acid carboxylic tạo liên kết hydrogen giữa chúng hay với các phân tử khác như nước. Ví dụ, các acid carboxylic khối lượng thấp có thể tan trong nước vì chúng có thể tạo liên kết hydrogen với nước. Cũng như vậy, acid carboxylic có nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy tương đối cao bởi vì liên kết hydrogen.

Acid carboxylic là acid yếu khi hòa tan trong nước. Một cách đơn giản để kiểm tra một hợp chất có phải là acid carboxylic hay không là cho chất đó vào dung dịch sodium hydrogen carbonate NaHCO_3 (aq) hay dung dịch sodium carbonate NaCO_3 (aq). Nếu hợp chất là acid, sẽ nhìn thấy bong bóng khí CO_2 (g), như phản ứng sau

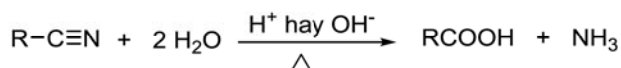


Điều chế và công dụng của acid carboxylic


Acid carboxylic có thể điều chế trong phòng thí nghiệm bằng cách oxi hóa alcohol nhất cấp hay aldehyde. Tác nhân oxi hóa phổ biến là KMnO_4 (aq) trong môi trường kiềm. Bởi vì môi trường kiềm, nên sản phẩm là muối potassium, nhưng acid carboxylic tự do có thể được tái tạo lại trong môi trường acid.

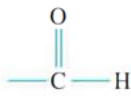
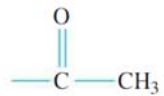
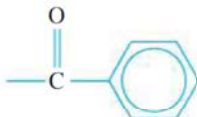


Acid carboxylic có thể được điều chế bằng cách thủy giải nitrile. Sự thủy giải nitrile có thể xảy ra trong dung dịch acid hoặc base, như sau

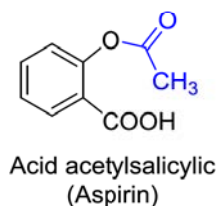


Nếu phản ứng xảy ra trong dung dịch base, anion carboxylate được tạo thành. Để thu được RCOOH, dung dịch phải được acid hóa.

Dẫn xuất của acid carboxylic  được gọi là nhóm *acyl*. Tên gọi nhóm acyl xuất phát từ tên acid thay thế *-ic* bằng tiếp vĩ ngữ *-yl*, như dưới đây.

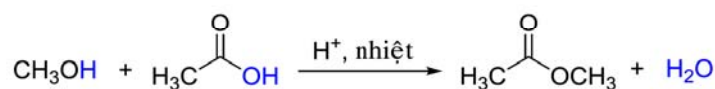
			
IUPAC name:	Methanoyl (from methanoic acid)	Ethanoyl (from ethanoic acid)	Benzoyl (from benzoic acid)
Common name:	Formyl (from formic acid)	Acetyl (from acetic acid)	Benzoyl

Tên IUPAC của các nhóm acyl này hầu như không được sử dụng. Dẫn xuất acetyl của acid o-hydroxybenzoic (acid salicylic) được biết đến là aspirin, acid acetylsalicylic (ASA).

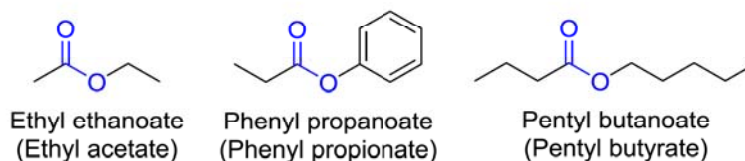


Ester

Công thức chung của ester là RCOOR'. So sánh công thức chung của ester với công thức chung của acid carboxylic, chúng ta thấy rằng nhóm hydroxyl trong nhóm chức của acid carboxylic được thay thế bằng nhóm alkoxyl. Trong phòng thí nghiệm ester có thể được điều chế bằng phản ứng của acid carboxylic với alcohol. Sản phẩm của phản ứng này là ester và nước.



Bởi vì phản ứng trên thuận nghịch nên một lượng thừa alcohol được sử dụng để đảm bảo hiệu suất phản ứng cao. Tên của ester gồm hai phần. Phần đầu là phần alkyl. Phần thứ hai là tên acid carboxylic với đuôi *-ic* đổi thành *-ate*. Sau đây là một số ví dụ:

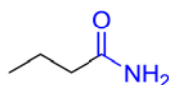


Không giống mùi hăng của acid carboxylic, các ester tạo từ các acid này có mùi thơm dễ chịu. Mùi hương thơm ngát của nhiều loại hoa và trái cây xuất phát từ mùi ester mà chúng chứa. Ester

được sử dụng trong nước hoa và chất tạo mùi hương trong bánh kẹo và nước ngọt. Hầu hết các ester là chất lỏng không màu và không tan trong nước. Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của chúng thấp hơn của acid và alcohol có cùng số carbon. Đó là do sự thiếu liên kết hydrogen trong ester.

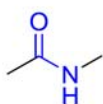
Amide

Thay thế nhóm hydroxyl trong nhóm chức của acid carboxylic bằng nhóm $-NH_2$ tạo ra nhóm chức **amide**. Ví dụ, butanamide được tạo thành bằng cách thay thế nhóm hydroxyl trong acid ethanoic bằng nhóm $-NH_2$.

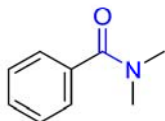


Butanamide

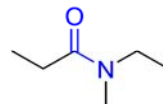
Tên của amide được tạo nên từ phần alkane của tên acid cộng với tiếp vĩ ngữ *-amide*. Nếu nguyên tử hydrogen trên nguyên tử nitrogen được thay thế bằng những nhóm khác, chúng ta có amide mang nhóm thế, ví dụ như các phân tử sau.



N-methylethanamide

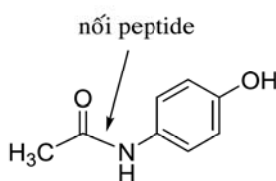


N,N-dimethylbenzamide



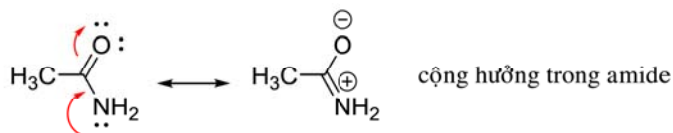
N-ethyl-*N*-methylpropanamide

Như các ví dụ trên, chúng ta gọi tên amide mang nhóm thế bằng cách sử dụng tiếp đầu ngữ *N*- ở trước mỗi nhóm thế trên nitrogene.



N-(4-hydroxyphenyl)ethanamide
(Tylenol®)

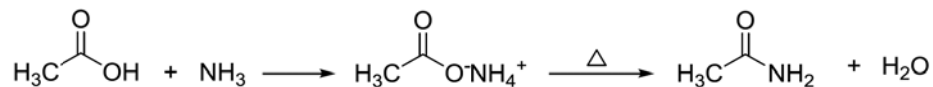
Mặc dù có sự hiện diện của nhóm $-NH_2$ trong amide đơn giản, chúng không phải là base Brønsted như amine hay ammonia bởi vì sự cộng hưởng trong nhóm amide.



Đôi điện tử độc thân trên nitrogen bất định xứ vượt qua nhóm carbonyl theo hướng làm cho nguyên tử oxygen giàu điện tử hơn. Sự proton hóa oxygen của nhóm carbonyl thường là bước đầu tiên quan trọng trong phản ứng của ester và amide trong điều kiện acid.

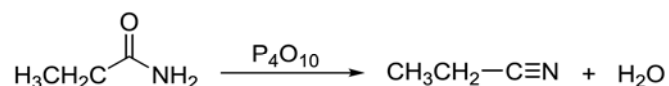
Điều chế và công dụng của amide

Một cách để điều chế amide là cho acid carboxylic phản ứng với ammonia, tạo thành muối ammonium, tiếp theo là gia nhiệt tạo thành amide. Chuỗi sau đây tóm tắt con đường điều chế ethanamide.



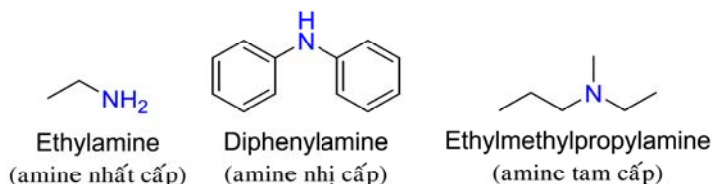
Tuy nhiên amide hiếm khi được điều chế theo cách trên. Một cách hiệu quả hơn để chuyển hóa CH_3COOH thành CH_3CONH_2 là đầu tiên cho acid phản ứng với SOCl_2 chuyển acid thành acid chloride CH_3COCl hoạt tính hơn, và sau đó cho acid chloride phản ứng với ammonia.

Amide có thể chuyển hóa thành các hợp chất khác, nhưng so sánh với những dẫn xuất của acid carboxylic khác amide tương đối kém hoạt tính. Độ bền của các cấu trúc sinh học và tính chất của *polyamide*, như tơ lụa và nylon, phụ thuộc phần nào đó vào nối amide. Tuy nhiên amide có thể chuyển thành nitrile, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$, bằng cách sử dụng một tác nhân dehydrate mạnh như P_4O_{10} .

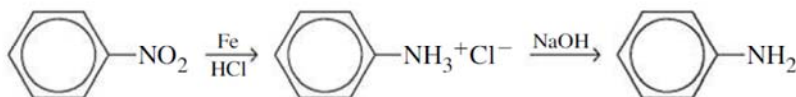


Amine

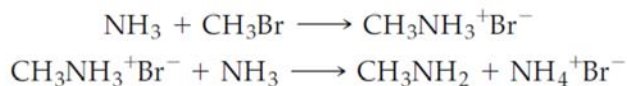
Amine là dẫn xuất hữu cơ của ammonia NH_3 , trong đó một hay nhiều nhóm hữu cơ (R) thay thế cho nguyên tử H. Sự phân loại amine dựa trên số lượng nhóm R nối với nguyên tử nitrogen - một cho amine nhất cấp, hai cho amine nhị cấp, và ba cho amine tam cấp.



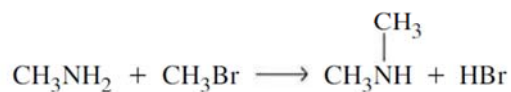
Phương pháp chính để điều chế amine là khử hợp chất nitro.



Một phương pháp khác để điều chế amine là phản ứng giữa ammonia và alkyl halide. Methylammonium bromide tạo thành phản ứng với ammonia được thêm vào tạo ra amine.

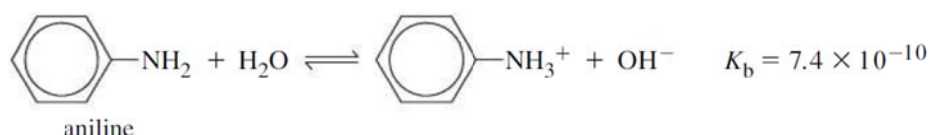
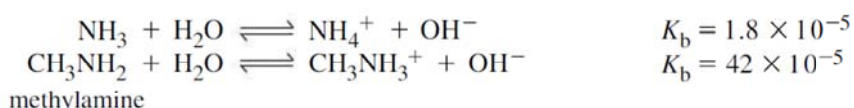


Với phương pháp này, việc điều chế amine nhất cấp tinh khiết là rất khó bởi vì amine nhất cấp vừa được tạo ra có thể tham gia phản ứng thế với alkyl halide tạo thành amine nhị cấp, ví dụ



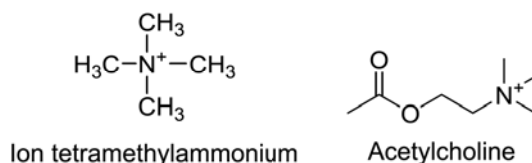
Dimethylamine tiếp tục phản ứng với bromomethane tạo thành amine tam cấp trimethylamine.

Amine có khối lượng phân tử nhỏ là chất khí và dễ tan trong nước tạo dung dịch base. Những thành phần dễ bay hơi có mùi tương tự mùi ammonia, nhưng có mùi tanh giống mùi cá hơn. Amine nhất cấp và nhị cấp có thể tạo liên kết hydrogen nhưng những nối này yếu hơn liên kết hydrogen ở nước vì nitrogen kém âm điện hơn oxygen. Giống như ammonia, amine có cấu trúc kim tự tháp tam giác với cặp electron độc thân ở trên nguyên tử N. Cũng như ammonia, tính base của amine là nhờ cặp electron độc thân này. Các amine thơm có tính base yếu hơn ammonia. Các amine béo có tính base hơi mạnh hơn ammonia.



Dimethylamine là chất làm tăng tốc cho việc tẩy lông trong quá trình thuộc da. Butyl- và pentylamine được dùng làm chất chống oxy hóa, chống ăn mòn, và sản xuất xà phòng tan trong dầu. Dimethylamine và triethylamine được sản xuất trong nhựa trao đổi ion. Những ứng dụng khác là sản xuất thuốc sát trùng, thuốc trừ sâu, thuốc diệt cỏ, thuốc uống, thuốc nhuộm, thuốc diệt nấm, xà phòng, mỹ phẩm, và thuốc tráng phim. Nhiều amine có hoạt tính sinh học bao gồm cocaine, nicotine, morphine, quinine, vitamin B6...

Dẫn xuất quan trọng của ammonia là muối *tetraalkyl ammonium*. Cation trong muối này có bốn nhóm hữu cơ nối với nitrogen và được gọi là ion ammonium tứ cấp. Trong ion ammonium tứ cấp, nguyên tử nitrogen có điện tích hình thức 1+.

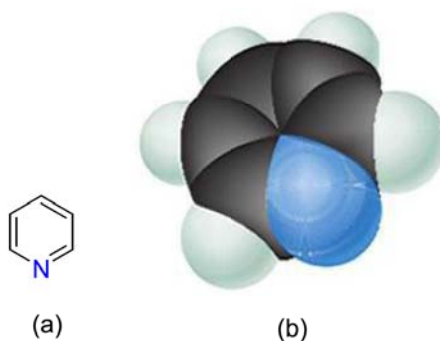


Ion ammonium tứ cấp, như là acetylcholine, ở trong hệ thống truyền các xung thần kinh ở cơ thể con người. Nhiều chất độc ảnh hưởng đến hệ thần kinh trung ương chứa nhóm ammonium tứ cấp.

Hợp chất dị vòng

Trong hầu hết các hợp chất vòng đề cập đến lúc này, tất cả các nguyên tử trên vòng là carbon và những hợp chất này gọi là **carbocyclic**. Tuy nhiên, trong nhiều hợp chất tự nhiên và tổng hợp, một hay nhiều nguyên tử của vòng không phải là carbon. Những hợp chất này gọi là **hợp chất dị vòng heterocyclic**. Các hệ thống dị vòng hầu hết chứa N, O và S với các kích cỡ vòng đa dạng.

Pyridine có cấu trúc tương tự benzene nhưng thành phần khác nhau một nguyên tử nitrogen (nitrogen analogue of benzene). Không giống benzene, nó tan trong nước và có tính base (đôi electron không dùng chung trên N không nằm trong đám mây electron π của hệ thống vòng). Pyridine là chất lỏng có mùi khó chịu, trước đây nó được sản xuất độc nhất từ nhựa than đá, nhưng bây giờ có nhiều phương pháp tổng hợp để sản xuất hợp chất này. Pyridine được dùng trong sản xuất dược phẩm, như là thuốc sulfa và thuốc trị dị ứng, dùng làm chất biến tính ethyl alcohol, dung môi cho các hợp chất hữu cơ, và dùng trong sản xuất chất chống thấm nước cho vải dệt.

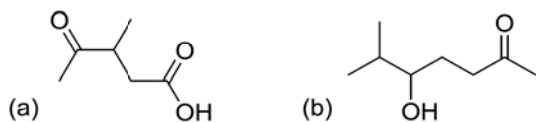


Hình 1.17: Pyridine.

Trong phân tử pyridine C_5H_5N , một nguyên tử nitrogen thay thế một đơn vị CH của benzene.
(a) Công thức cấu tạo. (b) Mô hình space-filling

Cách gọi tên các hợp chất có nhiều nhóm thế

Gọi tên các hợp chất sau đây như thế nào?



☺ Độ ưu tiên của một số nhóm chức thông dụng như sau:

Acid carboxylic (*Độ ưu tiên cao nhất*) > ester > amide > aldehyde > ketone > alcohol > amine > alkoxy (*Độ ưu tiên thấp nhất*)

Lưu ý: nhóm chức với hai dị nguyên tử (acid carboxylic, ester và amide) có độ ưu tiên cao hơn nhóm chức có một dị nguyên tử.


Thứ tự độ ưu tiên cho phép chúng ta quyết định phân tử (a) là acid, cụ thể là acid pentanoic. Tiếp đầu ngữ *oxo* được sử dụng cho nhóm chức carbonyl. Vì vậy hợp chất (a) là acid 3-methyl-4-oxopentanoic.

Tiếp đầu ngữ cho nhóm -OH là *hydroxy* và nhóm -NH₂ là *amino*. Tên hợp chất (b) là 5-hydroxy-6-methyl-2-heptanone.


8. Từ công thức phân tử đến cấu trúc phân tử

Tiến trình đề nghị cấu trúc phân tử khi biết công thức phân tử và một số dấu hiệu nhận biết hóa học cho biết các nhóm chức hóa học có thể hiện diện trong phân tử như thế nào?

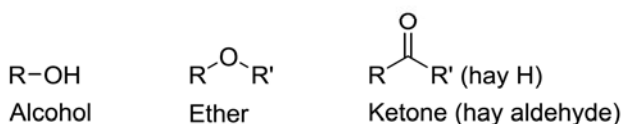
Đầu tiên, xác định độ bất bão hòa trong phân tử. Độ bất bão hòa, như là nối đôi, nối ba hay cấu trúc vòng, làm cho số nguyên tử hydrogen trong phân tử nhỏ hơn số nguyên tử tối đa có thể có. Một hydrocarbon bão hòa với n nguyên tử carbon có $2n + 2$ nguyên tử hydrogen, số tối đa có thể có. Công thức chung C_nH_{2n} là dành cho alkene hay cycloalkane, alkene hay cycloalkane có ít hơn hai nguyên tử hydrogen so với số tối đa có thể có. Chúng ta kết luận rằng, với mỗi nối π carbon-carbon hay cấu trúc vòng số nguyên tử hydrogen giảm đi hai.

Ví dụ, phân tử C_5H_{10} có ít hơn hai nguyên tử hydrogen so với số nguyên tử hydrogen tối đa có thể có và nó có thể có một trong các cấu trúc sau:  ... (có những đồng phân khác nữa, hãy vẽ cấu trúc các đồng phân còn thiếu).

Trên đây, chúng ta mới đề cập đến các phân tử chỉ chứa carbon và hydrogen. Cách xác định độ bất bão hòa của phân tử chứa nguyên tử O, N và Cl cần giải thích thêm. Trong hợp chất hữu cơ, nguyên tử halogen, như chlorine, là những nguyên tử cuối, không phải nguyên tử ở giữa. Về mặt này, halogen tương tự như hydrogen. Khi xác định độ bất bão hòa, nguyên tử halogen được tính như nguyên tử hydrogen. Vì vậy C_5H_9Cl có độ bất bão hòa là 1 vì $9 + 1$ nhỏ hơn số nguyên tử

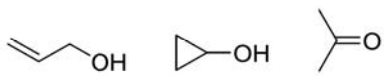
hydrogen tối đa có thể có. Một số cấu trúc của C_5H_9Cl như sau:  ... (có những đồng phân khác nữa, hãy vẽ cấu trúc các đồng phân còn thiếu).

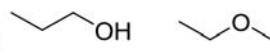
Trường hợp xuất hiện nguyên tử oxygen trong phân tử, độ bất bão hòa của hợp chất chứa C, H, O được tính như hợp chất chỉ chứa C và H và bỏ qua O. Để hiểu tại sao, hãy cùng xem xét phân tử có chứa một nguyên tử oxygen. Sau đây là các liên kết có thể có:

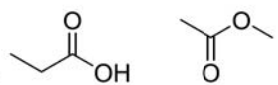


Với một alcohol hay ether, chúng ta thấy rằng nguyên tử oxygen được chèn vào giữa nguyên tử carbon và hydrogen hoặc vào giữa nguyên tử carbon và carbon. Không có cái nào trong các liên kết này làm giảm số nguyên tử hydrogen do đó không ảnh hưởng đến độ bất bão hòa. Chúng ta có thể nói rằng, nếu công thức của một hợp chất là $C_nH_{2n+2}O$, thì hợp chất đó là alcohol hay ether không có nối π hay vòng.

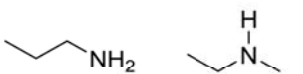
Tuy nhiên, trong hợp chất carbonyl, nguyên tử oxygen thay thế vị trí của hai nguyên tử hydrogen. Vì vậy hợp chất carbonyl có độ bất bão hòa là 1 và có công thức chung là $C_nH_{2n}O$.

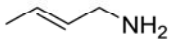
Để minh họa cho điều này, cùng xem xét phân tử C_3H_6O . Với ba nguyên tử C, số H tối đa là tám. Bỏ qua nguyên tử O, số nguyên tử H nhỏ hơn số tối đa là hai, vì vậy hợp chất có độ bất bão hòa là 1. Sau đây là ba cấu trúc có thể có:  ... (có những đồng phân khác nữa, hãy vẽ cấu trúc các đồng phân còn thiếu).

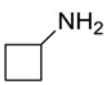
Phân tử C_3H_8O có độ bất bão hòa bằng không. Vì vậy, không có nối π hay vòng trong phân tử. Sau đây là hai cấu trúc có thể có:  ... (có những đồng phân khác nữa, hãy vẽ cấu trúc các đồng phân còn thiếu).

Với các phân tử có nhiều oxygen, ví dụ $C_3H_6O_2$. Một lần nữa, nguyên tử oxygen được bỏ qua khi xét độ bất bão hòa. Bởi vì có sáu H không phải tám, nên độ bất bão hòa là 1. Hai đồng phân có thể là acid carboxylic hoặc ester:  ... (có những đồng phân khác nữa, hãy vẽ cấu trúc các đồng phân còn thiếu).

Nguyên tử nitrogen cũng hiện diện trong hợp chất hữu cơ, và cách xác định độ bất bão hòa của hợp chất này như thế nào? Cùng xem xét phân tử C_3H_9N với hai đồng phân như sau:

 . Cả hai phân tử đều bão hòa và chứa số nguyên tử hydrogen tối đa có thể có. Làm thế nào chúng ta có thể xác định độ bất bão hòa cho phân tử này? Ý tưởng quan trọng cho vấn đề này là với mỗi nguyên tử nitrogen hiện diện trong phân tử, số nguyên tử hydrogen được tính giảm đi một. Vì vậy, số nguyên tử H được xem xét là 8 (không phải 9), bằng với số nguyên tử H được mong chờ đối với phân tử bão hòa chứa ba carbon.

Với hợp chất C_4H_9N , số nguyên tử H hữu hiệu là 8. Một phân tử bão hòa có 4 carbon sẽ có $2 \times 4 + 2 = 10$ nguyên tử hydrogen. Vì phân tử hữu hiệu có 8 hydrogen (ít hơn số tối đa là 2), nên C_4H_9N có độ bất bão hòa là 1. Hai đồng phân có thể có của C_4H_9N như sau: 

 ... (có những đồng phân khác nữa, hãy vẽ cấu trúc các đồng phân còn thiếu).