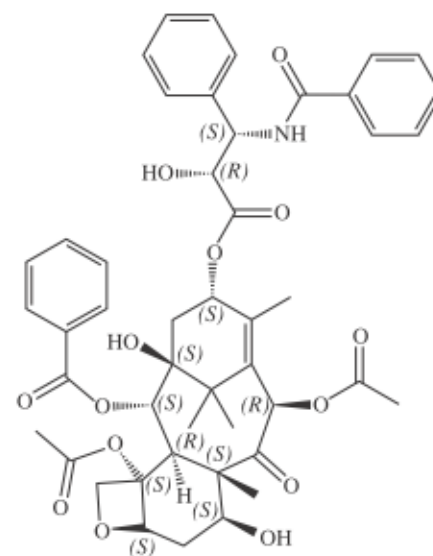


CHƯƠNG 2

PHẢN ỨNG HÓA HỌC CỦA CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ



Nội dung bài học

1. Giới thiệu phản ứng hữu cơ

2. Tác nhân thế thân hạch

3. Phản ứng tách loại

4. Phản ứng hóa học của alcohol

5. Phản ứng cộng: phản ứng cộng của alkene

6. Phản ứng thế thân điện tử của hợp chất hương phương

7. Phản ứng hóa học của alkane

8. Phản ứng polymer hóa và phản ứng trùng hợp

9. Tổng hợp các hợp chất hữu cơ

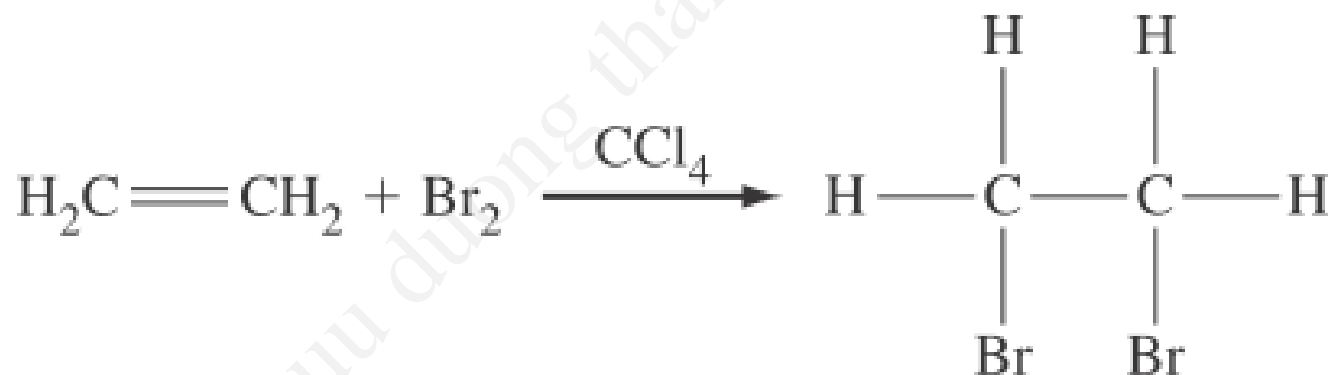
27.1. Giới thiệu phản ứng hữu cơ

- **Phản ứng thế:** một nguyên tử, một ion hoặc một nhóm phân tử bị thay thế bởi một nguyên tử, một ion hay một nhóm các phân tử khác.



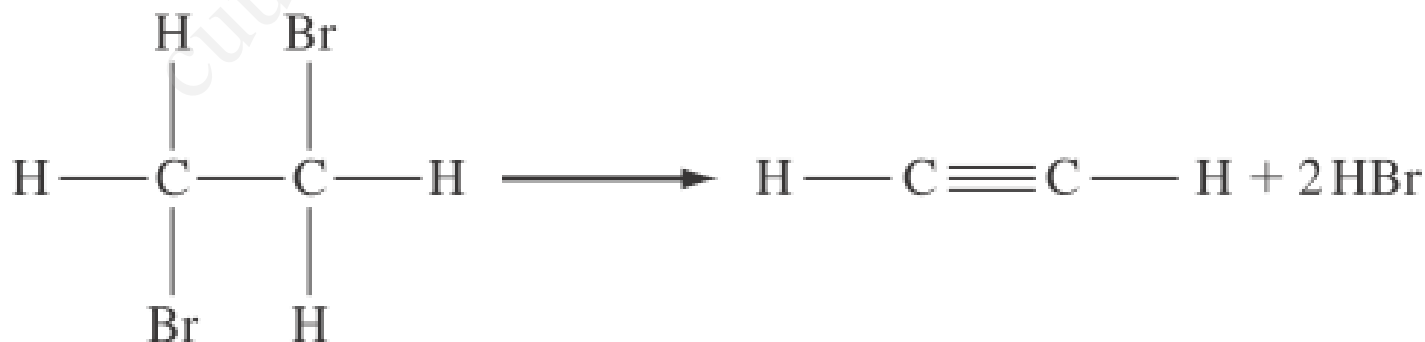
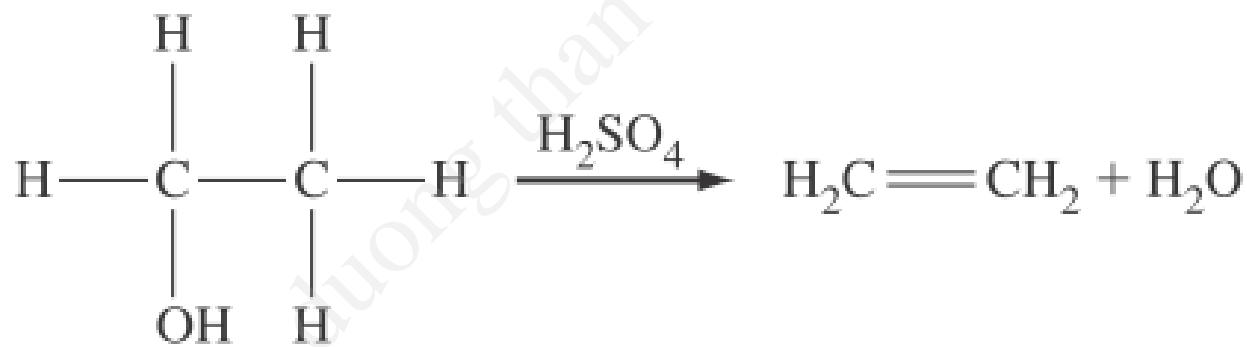
27.1. Giới thiệu phản ứng hữu cơ

- **Phản ứng cộng**, một phân tử được cộng vào thông qua liên kết đôi hoặc liên kết ba với một phân tử khác.



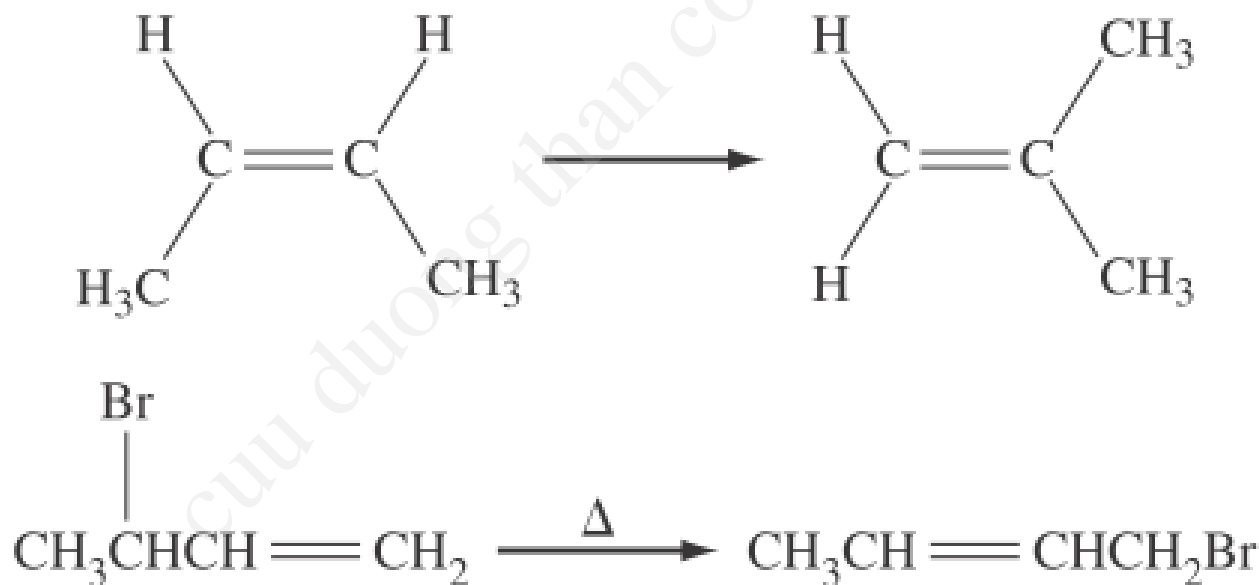
27.1. Giới thiệu phản ứng hữu cơ

- **Phản ứng tách loại**, nguyên tử hay nhóm nguyên tử liên kết với các nguyên tử lân cận được tách khỏi phân tử tạo thành một phân tử có khối lượng phân tử nhỏ hơn.



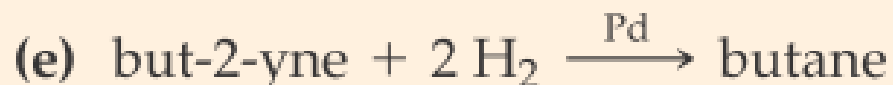
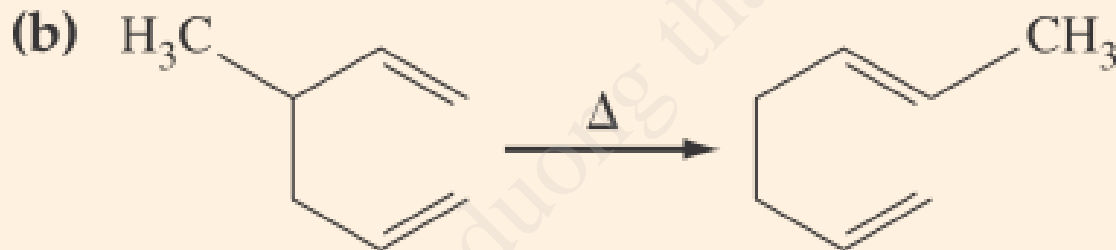
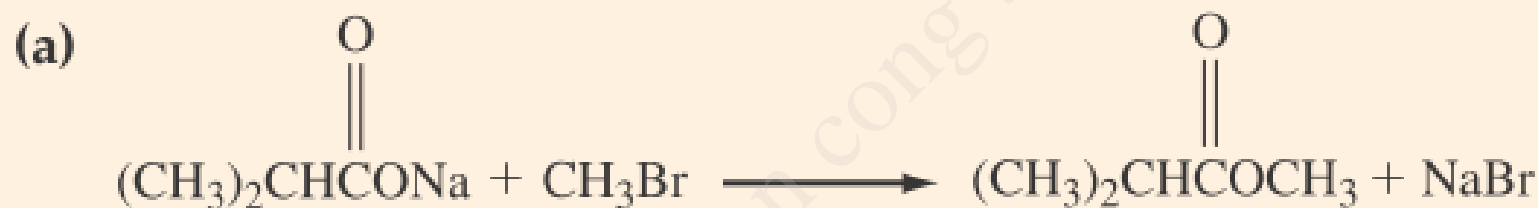
27.1. Giới thiệu phản ứng hữu cơ

- Phản ứng đồng phân hóa**, khung carbon của phân tử được sắp xếp lại.



27.1. Giới thiệu phản ứng hữu cơ

Thí dụ 27-1: Cho biết loại của các phản ứng sau:



27.1. Giới thiệu phản ứng hữu cơ

Bài giải:

a) **Phản ứng thế** bởi vì nguyên tử Br trong phân tử CH₃Br bị thay thế bởi nhóm (CH₃)₂CHCOO.

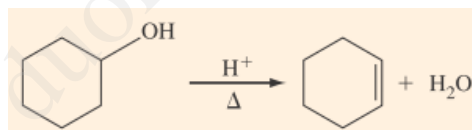
b) **Phản ứng đồng phân hóa** bởi vì phản ứng chỉ thay đổi về cấu trúc khung Carbon.

c) **Phản ứng thế** bởi vì



Một nhóm -OH trong phân tử CH₃OH bị thay thế bằng nhóm CH₃O-

d) **Phản ứng tách loại**, bởi vì:



Trong phản ứng, có sự tách 1 nhóm -OH và 1 nguyên tử H của carbon lân cận trong phân tử cyclohexanol, thu được sản phẩm cyclohexene.

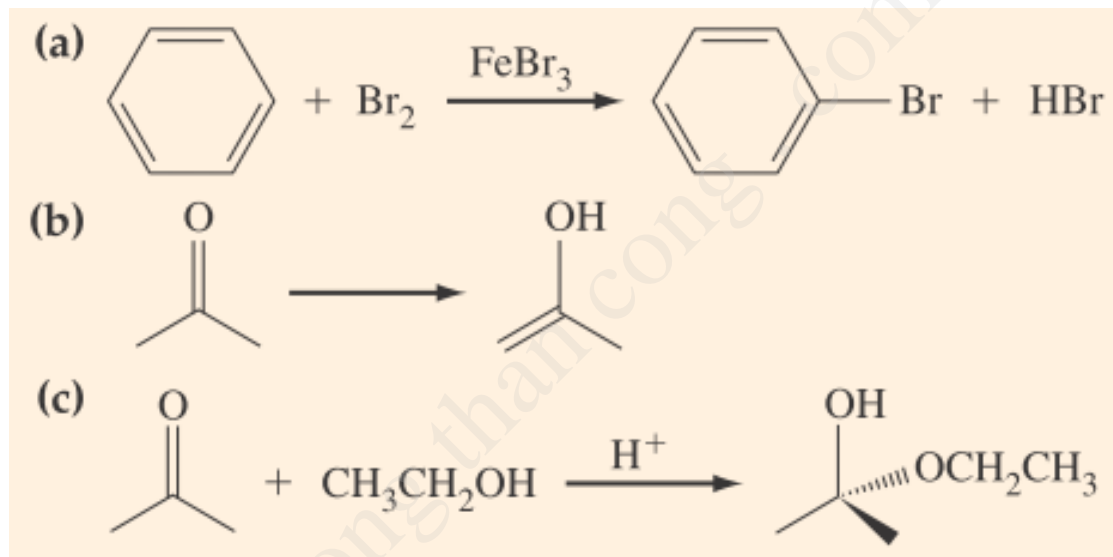
e) **Phản ứng cộng**, bởi vì:



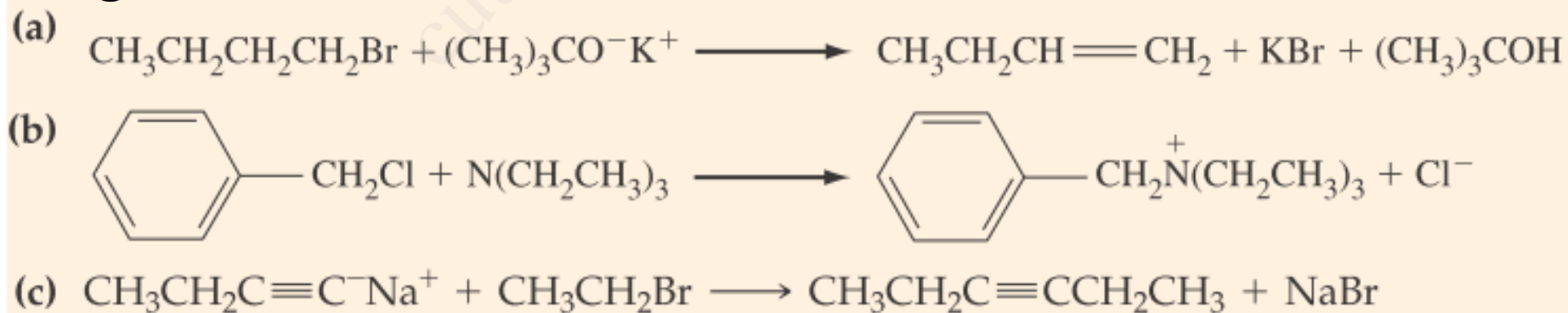
Xảy ra phản ứng cộng của 2 phân tử hydrogen vào nối ba.

27.1. Giới thiệu phản ứng hữu cơ

Bài tập 1: Hãy cho biết các phản ứng sau thuộc loại phản ứng nào



Bài tập 2: Hãy cho biết các phản ứng sau thuộc loại phản ứng nào.



27.1. Giới thiệu phản ứng hữu cơ

Bài tập 1: Hãy cho biết các phản ứng sau thuộc loại phản ứng nào

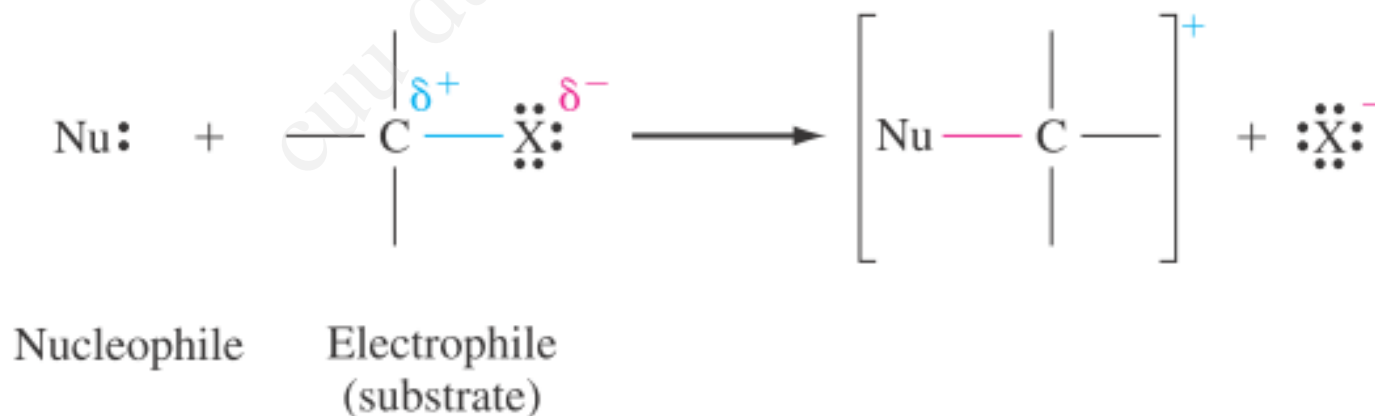
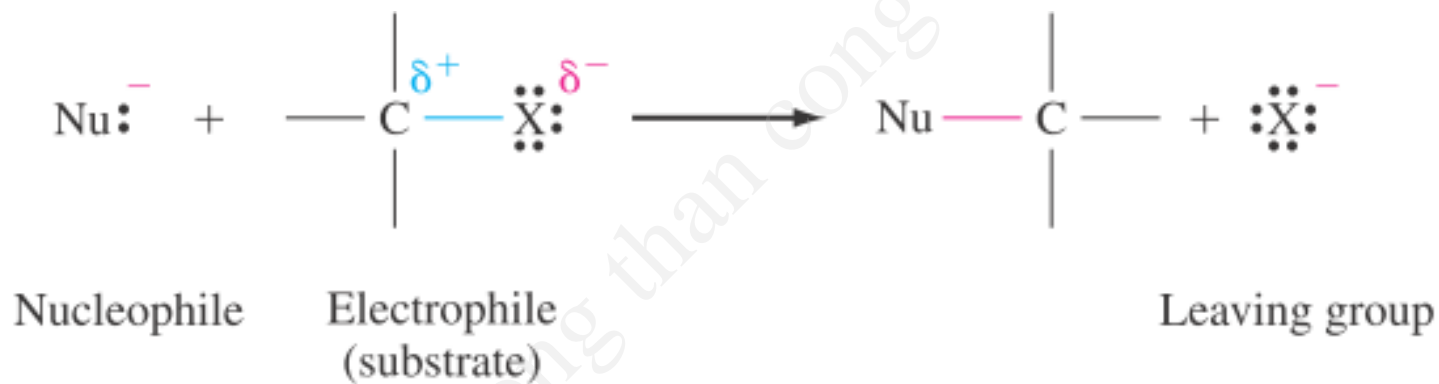
- a) Phản ứng thế
- b) Phản ứng đồng phân hóa
- c) Phản ứng cộng

Bài tập 2: Hãy cho biết các phản ứng sau thuộc loại phản ứng nào.

- a) Phản ứng tách loại
- b) Phản ứng thế
- c) Phản ứng thế

27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Liên kết giữa nguyên tử carbon với nhóm xuất bị đứt, hình thành liên kết mới bằng cách sử dụng cặp electron của tác nhân thân hạch.



27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Phương trình phản ứng:



Phản ứng trên được gọi là **phản ứng thế thân hạch**.

Ion **OH⁻** được gọi là **tác nhân thân hạch** (*tác nhân phản ứng tác kích vào vị trí có mật độ điện tử thấp trong phân tử. Tác nhân thân hạch giàu điện tử và cho cặp electron cho phân tử khác*).

Nguyên tử C của phân tử CH₃Cl nghèo điện tử do nguyên tử Cl mang điện tích âm, rút điện tử từ nguyên tử C. Nguyên tử **C** trong phân tử CH₃Cl được gọi là **tác nhân thân điện tử**.

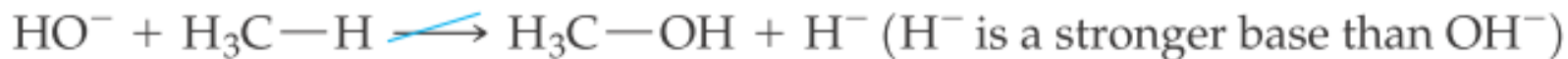
27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Cộng thân hạch của haloalkane xảy ra qua 2 cơ chế.

Ion $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}^-$ là tác nhân hạch và $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ là chất thân điện tử.

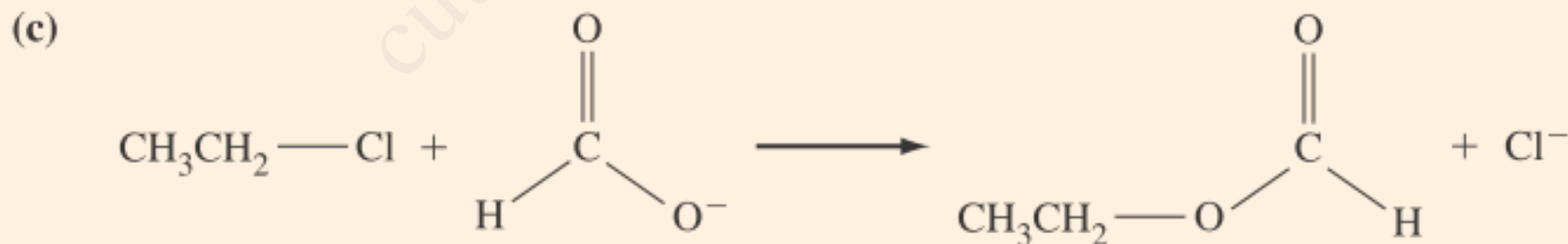
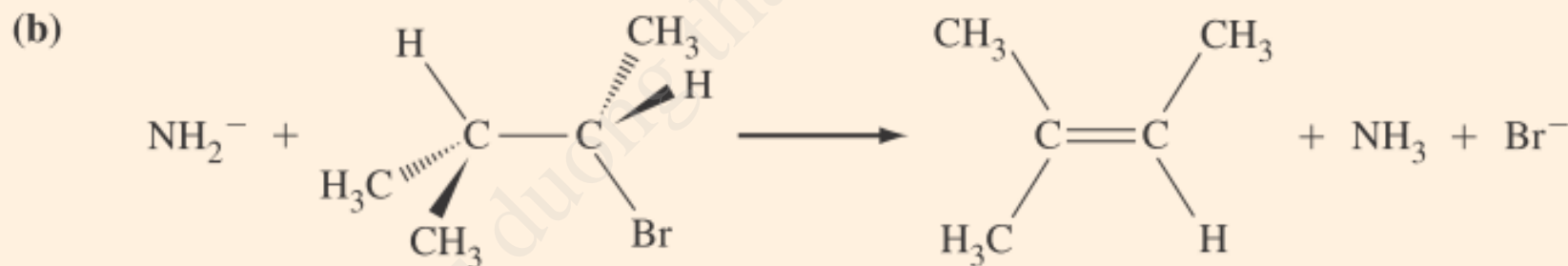
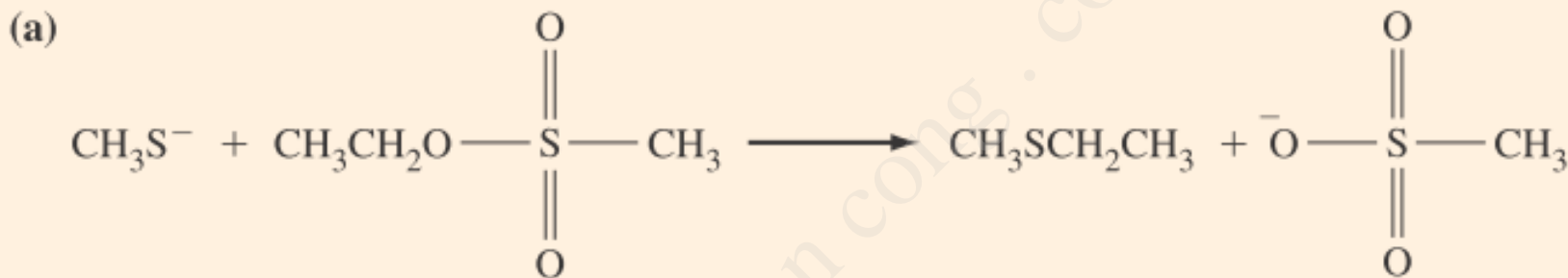


Carbon α của $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ nghèo điện tử (δ^+), nguyên tử của chất thân điện tử tấn công bởi tác nhân thân hạch, cả tác nhân thân hạch và nhóm xuất đều có tính base Lewis (có thể sử dụng khái niệm acid-base cho việc hình thành cơ chế này). Phản ứng thế thân hạch không xảy ra với những base có hoạt tính mạnh hơn so với tác nhân thân hạch.



27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

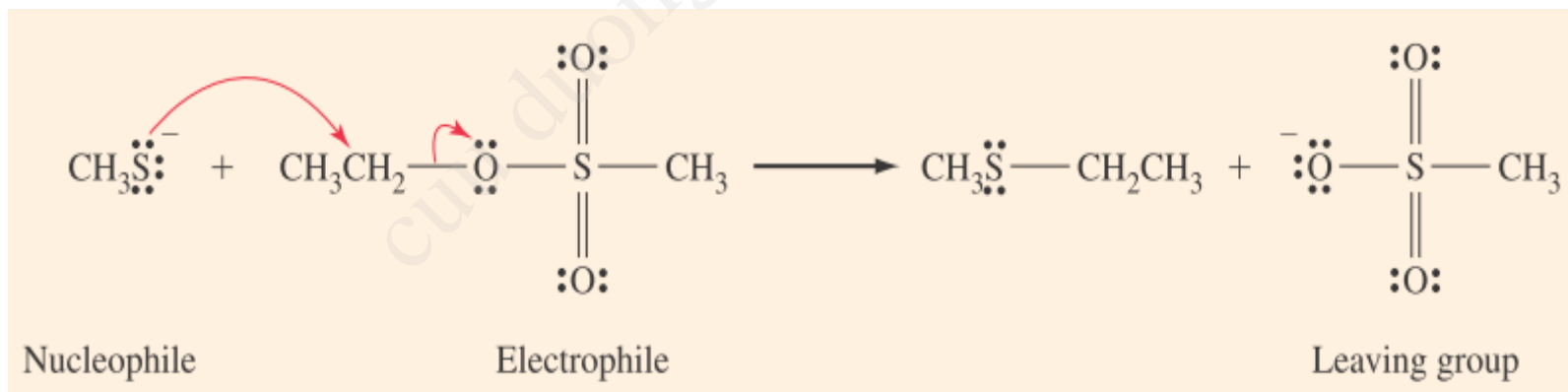
Ví dụ 27-2: Xác định tác nhân thân điện tử, tác nhân thân hạch, nhóm xuất, acid và base:



27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Ví dụ 27-2: Xác định tác nhân thân điện tử, tác nhân thân hạch, nhóm xuất, acid và base:

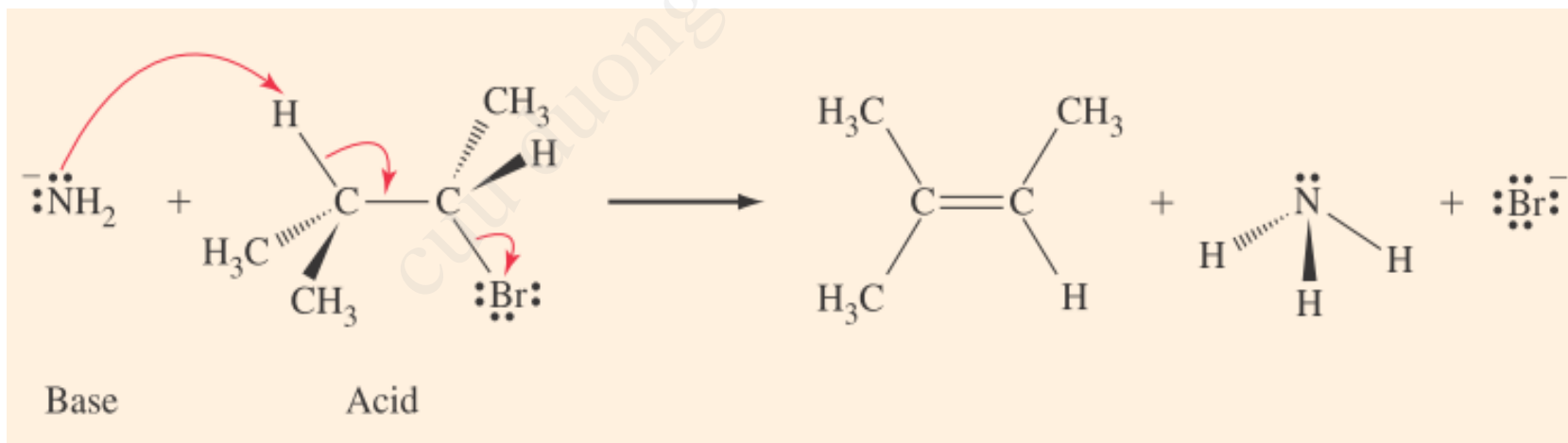
a) Liên kết mới được hình thành giữa sulfur (S) và carbon (C), và liên kết giữa carbon và oxygene (O) bị cắt đứt. CH_3S^- đóng vai trò như tác nhân thân hạch, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SOCH}_2\text{CH}_3$ đóng vai trò như tác nhân thân điện tử' (chất nền), và $^-\text{OSCH}_2\text{CH}_3$ là nhóm xuất.



27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Ví dụ 27-2: Xác định tác nhân thân điện tử, tác nhân thân hạch, nhóm xuất, acid và base:

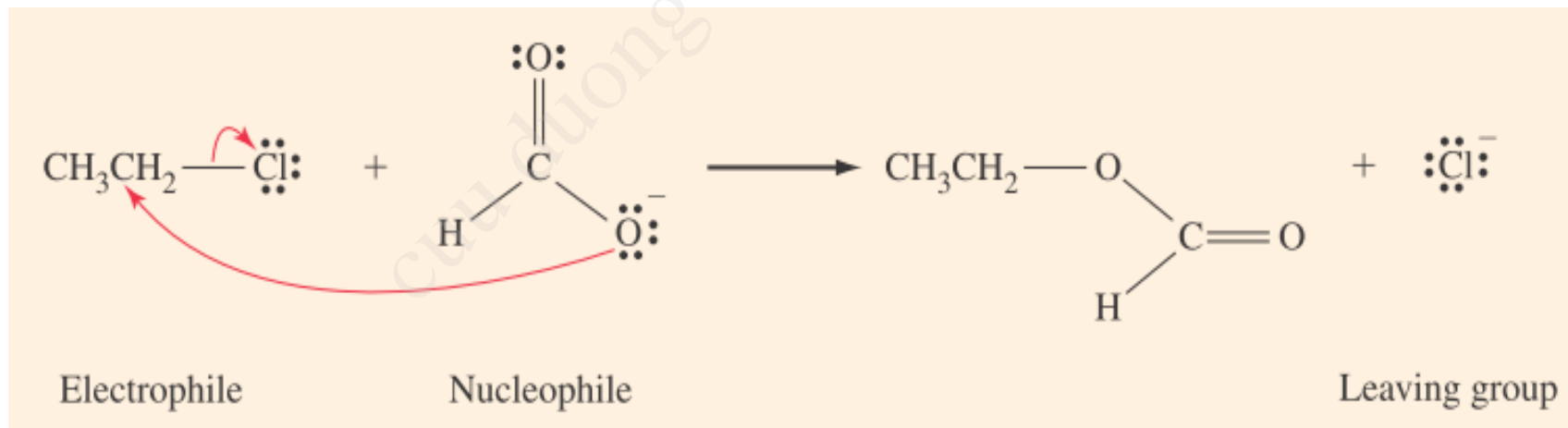
b) NH_2^- phản ứng tạo thành NH_3 . Các công thức này khác nhau ở cặp electron tự do, NH_2^- và NH_3 là một cặp acid-base. NH_2^- là một base Brønsted-Lowry và $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHBrCH}_3$ là một acid.



27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Ví dụ 27-2: Xác định tác nhân thân điện tử, tác nhân thân hạch, nhóm xuất, acid và base:

c) Liên kết mới được hình thành giữa carbon (C) và oxygene (O) C-O, và liên kết giữa carbon và chlorine (Cl) bị cắt đứt. HCOO^- là tác nhân thân hạch, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ là tác nhân thân điện tử, nhóm Cl^- là nhóm xuất.

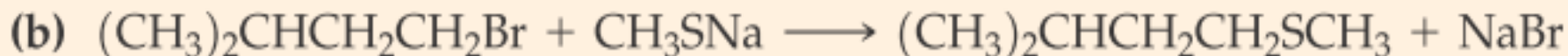
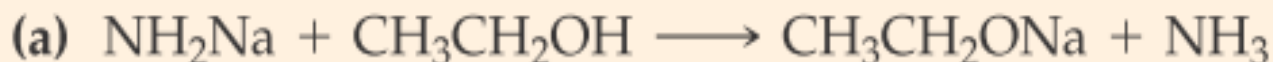


27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Bài tập 1: Trong các phản ứng sau, hãy xác định đâu là cặp electron như là base Brønsted–Lowry hoặc là tác nhân thân hạch. Hãy xác định acid, tác nhân thân điện tử và nhóm xuất, sử dụng mũi tên để xác định sự di chuyển của cặp electron.



Bài tập 2: Trong các phản ứng sau, hãy xác định đâu là cặp electron như là base Brønsted–Lowry hoặc là tác nhân thân hạch. Hãy xác định acid, tác nhân thân điện tử và nhóm xuất, sử dụng mũi tên để xác định sự di chuyển của cặp electron.



27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

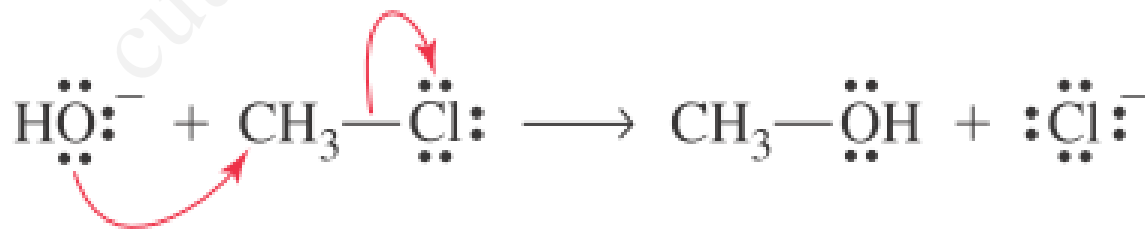
Phản ứng thế thân hạch theo cơ chế S_N2.

Phương trình phản ứng:



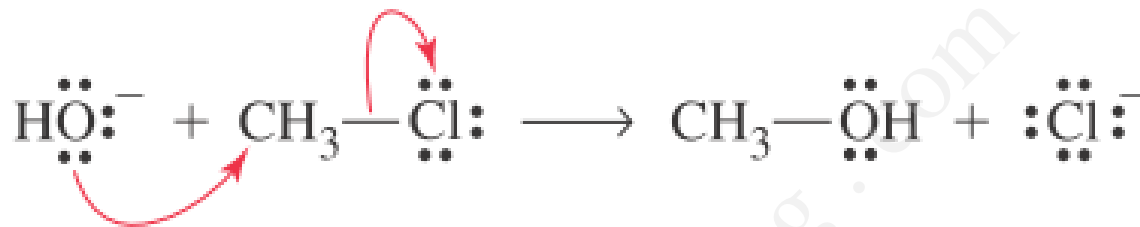
$$\text{rate} = k[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{Cl}]$$

Cơ chế của phản ứng bao gồm bước xác định tỷ lệ phân tử, trong đó, nhóm tác nhân thân hạch tiếp cận carbon thân điện tử và đồng thời nhóm xuất rời khỏi phân tử.



27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Phản ứng thế thân hạch theo cơ chế S_N2

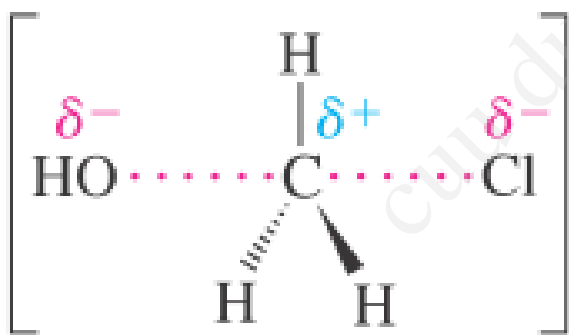


Phản ứng trên xảy ra theo Cơ chế S_N2 , với

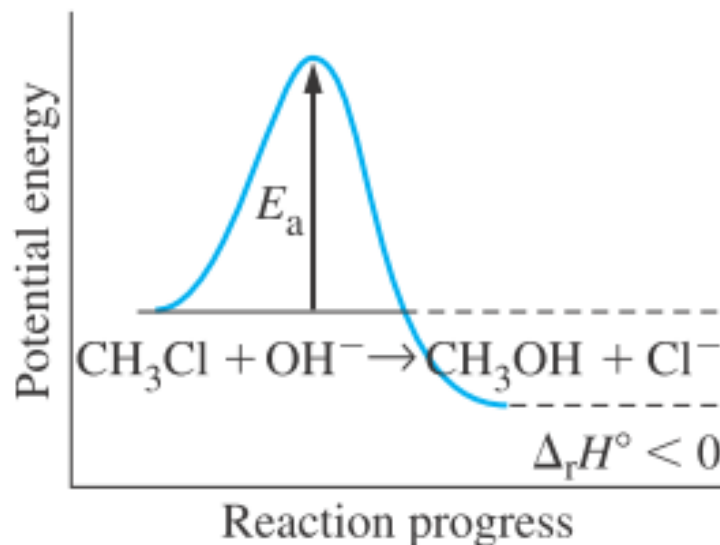
S là sự thay thế (**s**ubstitution), ;

N là tác nhân thân hạch (**n**ucleophilic);

2 cho thấy bước xác định tỷ lệ là **2** phân tử.

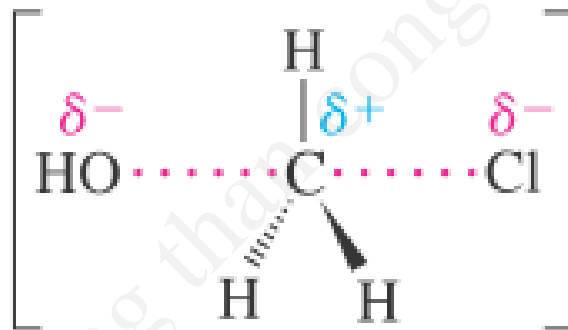


Trạng thái trung gian



27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Phản ứng thế thân hạch theo cơ chế S_N2

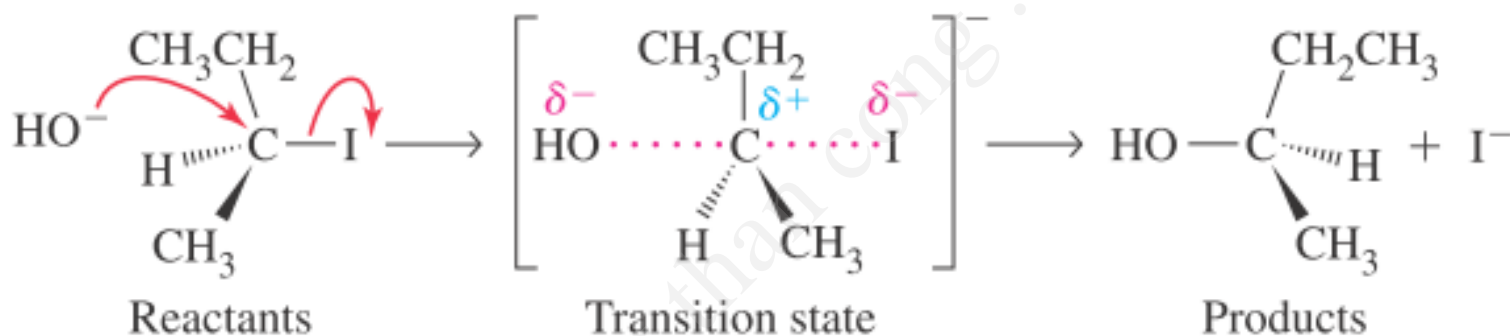


Ion OH^- tấn công vào phía đối diện của nguyên tử Cl, liên kết C-Cl bắt đầu bị đứt ra và liên kết C-O dần được tạo thành, sản phẩm được tạo thành thông qua *trạng thái trung gian*.

Thông qua cơ chế S_N2 , tác nhân thân hạch cho cặp electron để hình thành liên kết cộng hóa trị.

27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Phản ứng thế thân hạch theo cơ chế S_N2



Khi cho (S)-2-iodobutane thực hiện phản ứng thế thân hạch với nhóm OH⁻, sản phẩm thu được là (R)-butan-2-ol.

Phản ứng xảy ra sự nghịch chuyển cấu hình, nhằm đề nghị cơ chế của 2 phân tử và trạng thái chuyển tiếp 5 vị trí.

27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Phản ứng thế thân hạch theo cơ chế S_N1

Phương trình phản ứng:



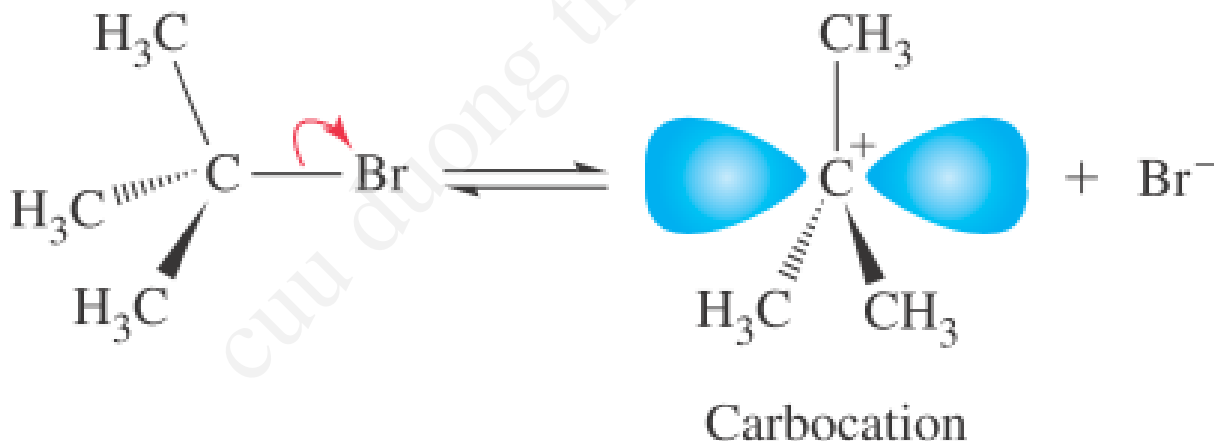
Phản ứng trên xảy ra theo Cơ chế **S_N1**, với
S là sự thay thế (**s**ubstitution), ;
N là tác nhân thân hạch (**n**ucleophilic);
1 cho thấy bước xác định tỷ lệ là **1** phân tử.

27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Phản ứng thế thân hạch theo cơ chế S_N1



Bước 1: Sự hình thành carbanion (*giai đoạn xảy ra chậm*)

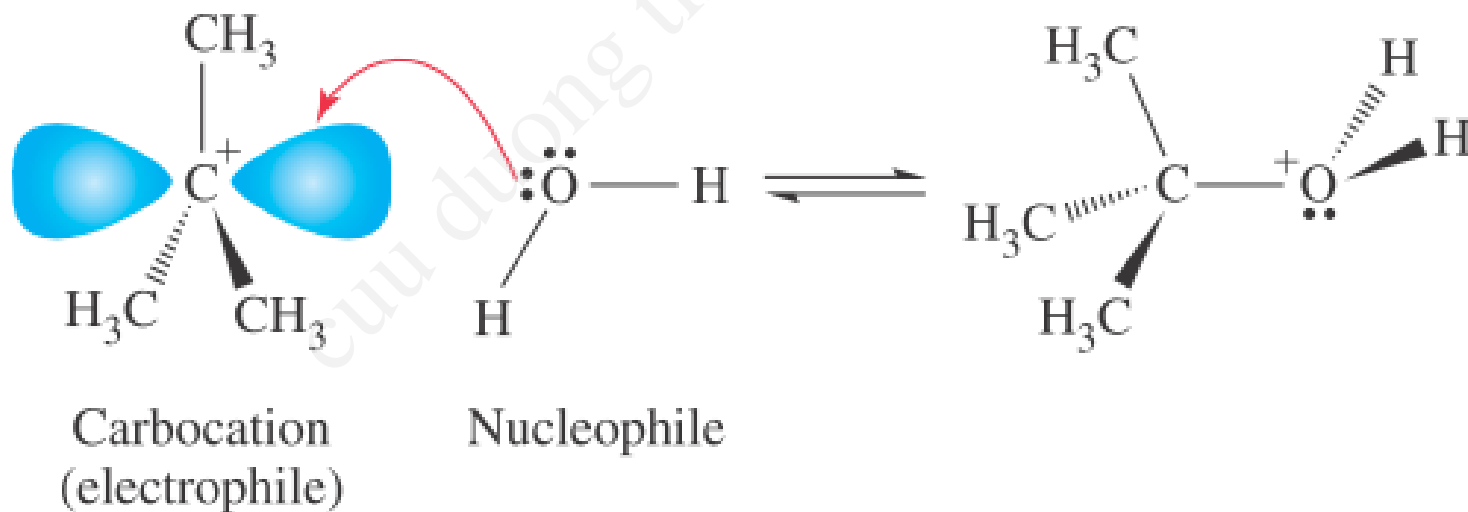


27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Phản ứng thế thân hạch theo cơ chế S_N1



Bước 2: Tác nhân thân hạch tác kích vào carbanion (*giai đoạn xảy ra nhanh*)

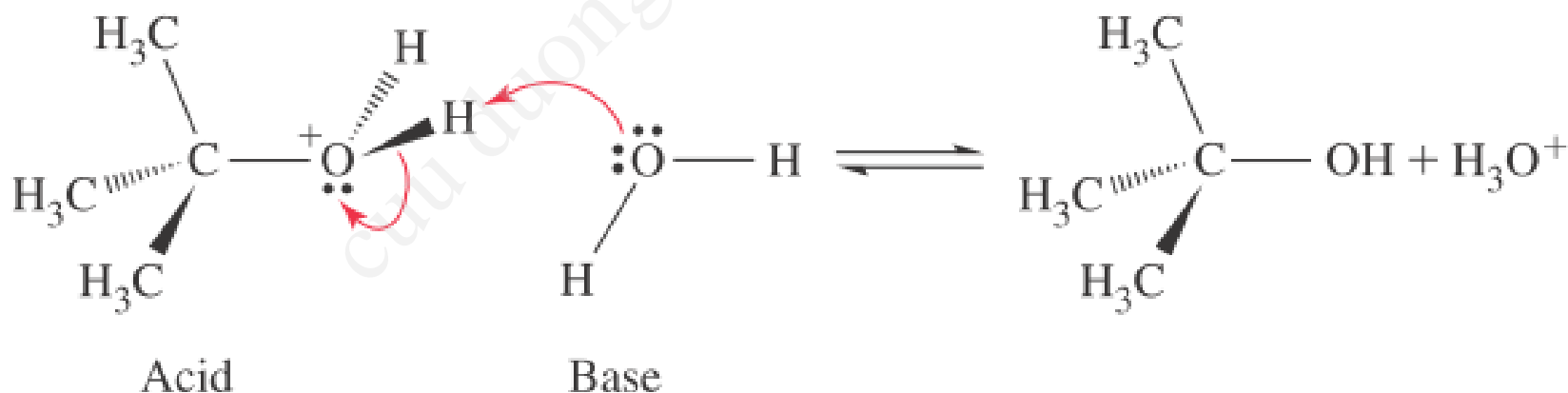


27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Phản ứng thế thân hạch theo cơ chế S_N1

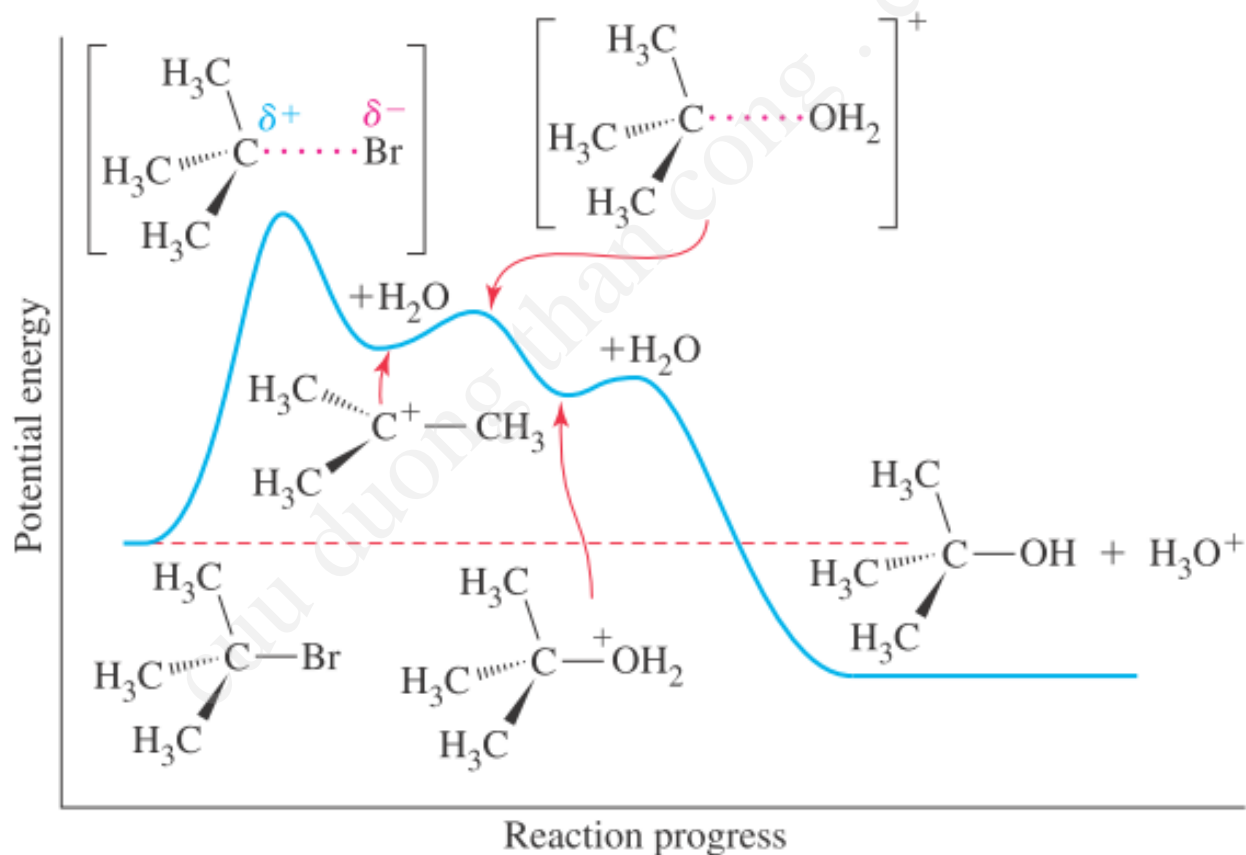


Bước 3: Loại bỏ 1 proton (*giai đoạn xảy ra nhanh*)



27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Phản ứng thế thân hạch theo cơ chế S_N1



Giải đồ năng lượng

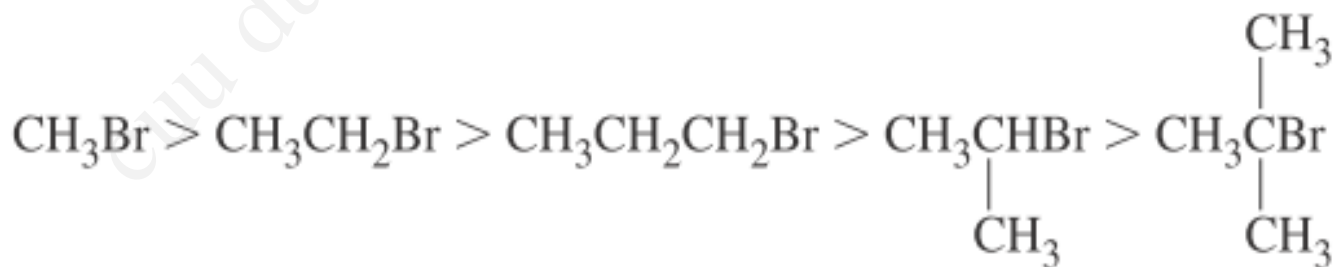
27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Khi nào phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 và cơ chế S_N2 ?

Xem xét phản ứng bậc 2 sau đây,



Theo quan điểm nhiệt động lực học, sự thay thế ion Br^- bằng Cl^- là thuận lợi vì ion Br^- là một base yếu hơn so với ion Cl^- . Tỷ lệ phản ứng cho thấy sự phụ thuộc vào mức độ phân nhánh của mạch carbon α .



Relative rate
(for S_N2)

1200

40

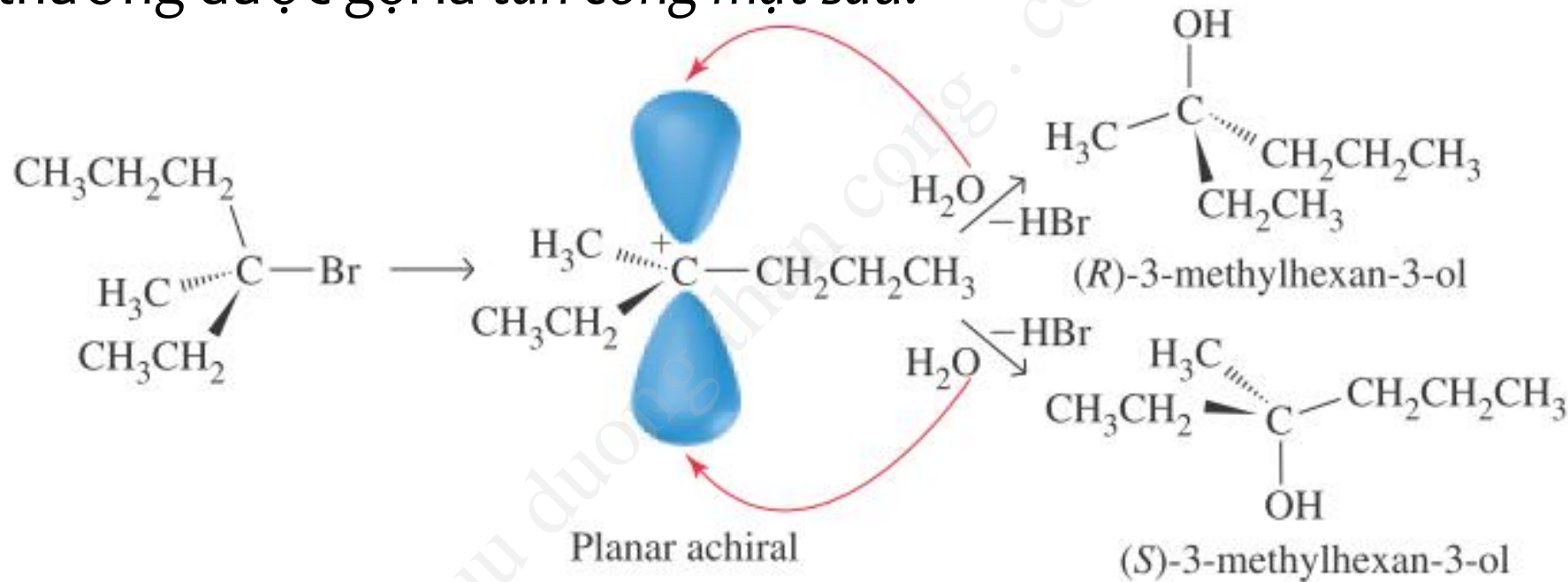
16

1

Too slow to measure

27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Theo cơ chế S_N2 , tác nhân thân hạch tác kích vào tác nhân thân điện tử nằm ở trung tâm theo phía đối diện với nhóm xuất, thường được gọi là *tấn công mặt sau*.



Các nguyên tử có kích thước cồng kềnh liên kết với carbon làm cho tác nhân thân hạch trở nên khó khăn hơn khi tác kích ở mặt sau (hay còn được gọi là *sự cản trở lập thể*).

27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch



Sự tác kích ở mặt sau của phân tử CH_3Br xảy ra nhanh nhất do ít bị chướng ngại lập thể.



Tuy nhiên, ở mặt sau của phân tử $(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ gần như hoàn toàn bị khóa bởi sự tác kích của tác nhân thân hạch, và do đó, phân tử này không xảy ra phản ứng theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}2$. Phản ứng thế thân hạch xảy ra theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}1$.



$\text{S}_{\text{N}}1$ reactivity: $\text{CH}_3\text{Br} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} < (\text{CH}_3)_2\text{CHBr} < (\text{CH}_3)_3\text{CBr}$

α carbon: methyl primary secondary tertiary



Độ phản ứng liên quan đến sự ổn định carbocation

Relative stability: $\text{CH}_3^+ < \text{CH}_3\text{CH}_2^+ < (\text{CH}_3)_2\text{CH}^+ < (\text{CH}_3)_3\text{C}^+$

Least stable

Most stable

27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Ví dụ 27-3: Các phản ứng sau xảy ra theo cơ chế S_N1 hay S_N2 ?
Dự đoán sản phẩm?



Bài tập 1: Trình bày cơ chế của các phản ứng sau:



27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Ví dụ 27-3: Các phản ứng sau xảy ra theo cơ chế S_N1 hay S_N2 ?
Dự đoán sản phẩm?

a) Cơ chế S_N2

Ion CN^- là tác nhân thân hạch, chloropropane là tác nhân thân điện tử và ion Cl^- là nhóm xuất. Ion CN^- có tính base mạnh hơn ion Cl^- , hằng số cân bằng lớn.

Sản phẩm thu được là $CH_3CH_2CH_2CN$

27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Ví dụ 27-3: Các phản ứng sau xảy ra theo cơ chế S_N1 hay S_N2 ?
Dự đoán sản phẩm?

b) Phản ứng không xảy ra.

Ion Br^- là tác nhân thân hạch, ethanol là tác nhân thân điện tử và ion OH^- có thể là nhóm xuất. Ion OH^- có tính base mạnh hơn ion Br^- , hằng số cân bằng rất nhỏ.

27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Ví dụ 27-3: Các phản ứng sau xảy ra theo cơ chế S_N1 hay S_N2 ?
Dự đoán sản phẩm?

c) Cơ chế S_N1

Phân tử CH_3OH là tác nhân thân hạch, *t*-butyl chloride là tác nhân thân điện tử và ion Cl^- là nhóm xuất. Tính base của CH_3OH và Cl^- có liên hệ với nhau. Nếu tính base của CH_3OH và Cl^- giống nhau (cả 2 cùng là base rất yếu), cân bằng được thiết lập. Nếu sử dụng lượng dư methanol (methanol đóng vai trò như 1 dung môi) thay đổi cân bằng để tạo ra sản phẩm.

Sản phẩm thu được: $(CH_3)_3COCH_3$

27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Bài tập 1: Trình bày cơ chế của các phản ứng sau:



27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Sự ảnh hưởng của dung môi trong phản ứng thế S_N1 và S_N2

- **Dung môi hữu proton (protic solvent):** trong phân tử có nguyên tử hydrogen liên kết với nguyên tử có điện tích âm, như oxygen hay nitrogen. Nước, methanol, ethanol, acetic acid và methanamine là những dung môi protic phân cực.
- **Dung môi phi proton (aprotic solvent):** trong phân tử không có nguyên tử hydrogen liên kết với nguyên tử có độ âm điện cao như O và N. Dung môi aprotic có thể phân cực hoặc không phân cực, phụ thuộc vào phân tử đó là phân cực hay không phân cực.

Ví dụ: hexamethylphosphoric triamide (HMPT), $[(CH_3)_2N]_3P=O$. Dung môi phi proton không phân cực: hexane và benzene.

27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Những loại dung môi ảnh hưởng đến phản ứng thế S_N1

- Quá trình xác định tỷ lệ trong phản ứng S_N1 là sự hình thành của một carbocation. Nếu dung môi không ổn định các ion hình thành, phản ứng theo cơ chế S_N1 không xảy ra.
- *Dung môi hữu proton phân cực* (nước hay methanol), phản ứng S_N1 xảy ra, bởi vì phân tử hình thành carbocation.
- Phân tử của *dung môi hữu proton phân cực* hình thành carbocation thông qua sự dùng chung cặp electron tự do từ nguyên tử O hoặc N. Hình thành anion thông qua liên kết hydrogen.
- *Dung môi phi proton* có thể hình thành cation thông qua sự dùng chung cặp electron tự do. Tuy nhiên, nó không thể hình thành anion bởi vì thiếu nguyên tử hydrogen để tạo liên kết hydrogen với anion.

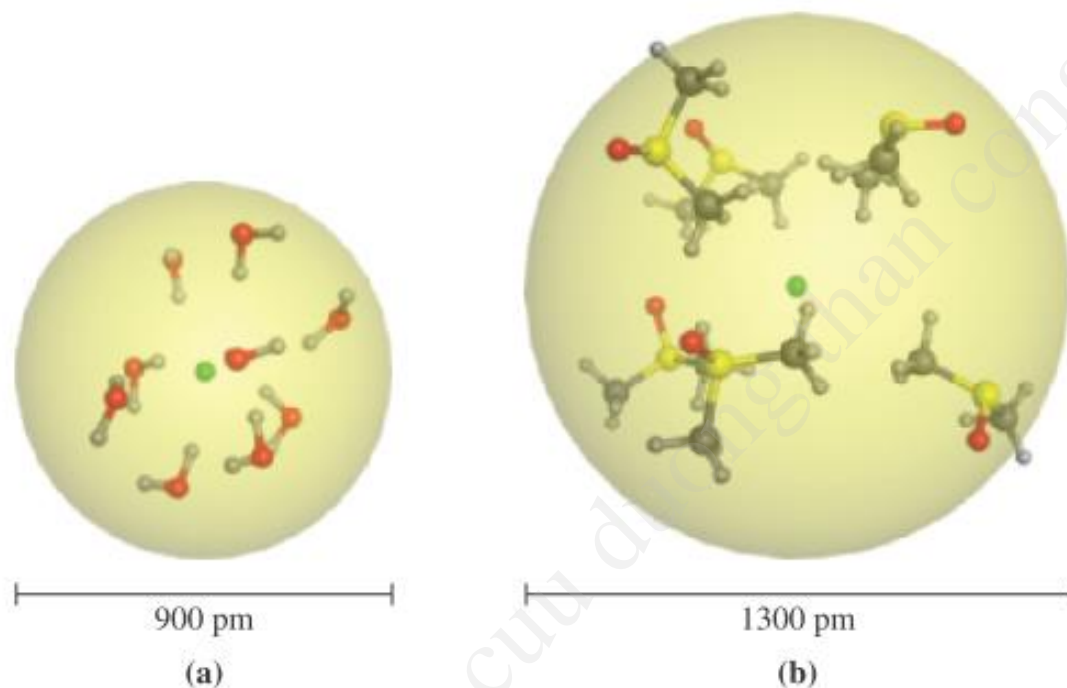
27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Những loại dung môi ảnh hưởng đến phản ứng thế S_N2

- Dung môi phi proton phân cực cho phản ứng thế S_N2 tốt nhất (tác nhân thân hạch tác kích vào tác nhân thân điện tử).
- Khả năng phản ứng của tác nhân thân hạch giảm đáng kể khi các phân tử trong dung môi tương tác mạnh với tác nhân thân hạch (thông qua sự hình thành liên kết hydrogen). Năng lượng cần thiết để loại bỏ lớp ngoài của các phân tử dung môi xung quanh tác nhân thân hạch và khó khăn hơn cho các tác nhân thân hạch để giải phóng các phân tử dung môi trong lớp dung môi ngoài của nó.

27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Những loại dung môi ảnh hưởng đến phản ứng thế S_N2



Sự solvate hóa ion F^- bằng nước (a)
và DMSO (b)

Đối với quá trình giả
thuyết chuyển ion
fluoride từ nước sang
DMSO



$$\Delta_r G^\circ = +73 \text{ kJ/mol}$$

27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Các yếu tố ảnh hưởng đến tác nhân thân hạch

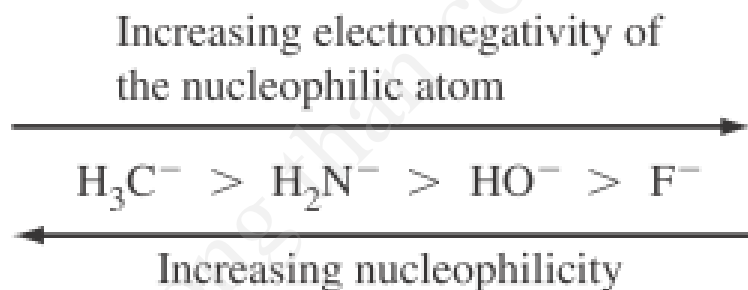
1. Tác nhân thân hạch mang điện tích âm sẽ phản ứng nhanh hơn tác nhân thân hạch không mang điện tích. Một nguyên tử mang điện tích âm sẽ tác kích vào trung tâm thân điện tử mạnh hơn so với nguyên tử không mang điện tích hoặc mang một phần điện tích âm (δ).

Ví dụ: HO^- là tác nhân thân hạch mạnh hơn so với nước (H_2O), CH_3O^- là tác nhân thân hạch mạnh hơn so với CH_3OH .

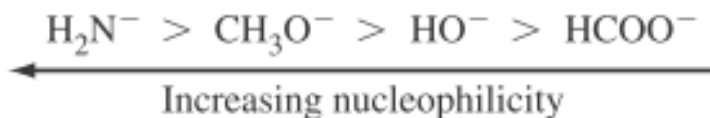
27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Các yếu tố ảnh hưởng đến tác nhân thân hạch

2. Phân tử hoặc ion của nguyên tử thân hạch trong cùng một hàng trong bảng hệ thống tuần hoàn, điện tích âm của nguyên tử thân hạch là yếu tố quan trọng bởi vì nó ảnh hưởng đến cách tạo thành liên kết giữa các cặp electron với nguyên tử của tác nhân thân điện tử.



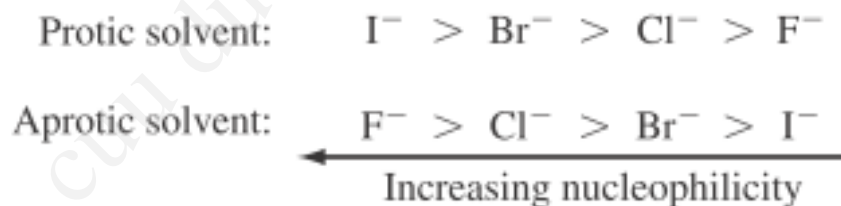
Ion H_3C^- thân hạch tốt hơn so với ion F^- bởi vì F mang điện tích âm hơn so với C, do đó cặp electron tự do trên F^- khó tạo liên kết hơn so với cặp electron tự do trên H_3C^- . Ngoài ra, còn có các yếu tố ảnh hưởng khác như điện tử bất định xứ hoặc có sự hiện diện của các nhóm rút hoặc đẩy điện tử. Sắp xếp giảm dần tính thân hạch (từ mạnh đến yếu):



27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Các yếu tố ảnh hưởng đến tác nhân thân hạch

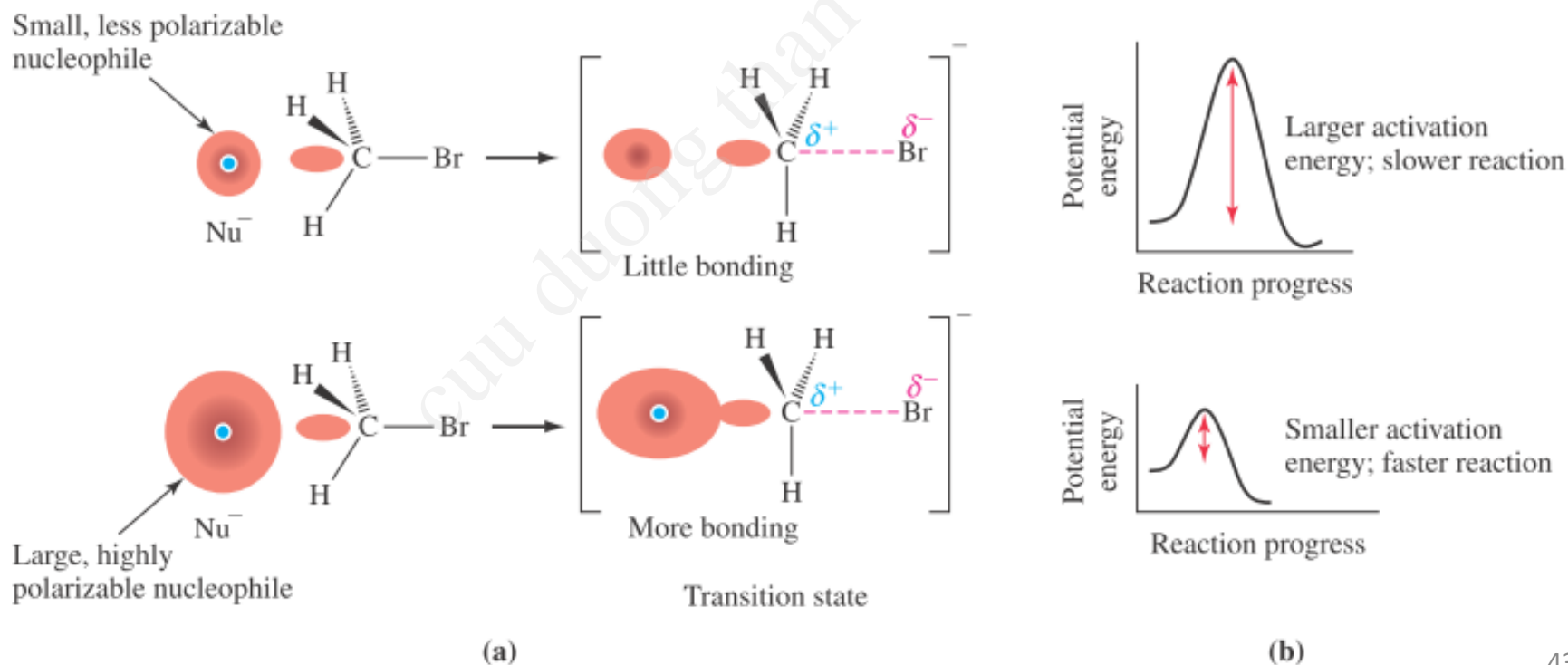
3. Tác nhân thân hạch mang điện tích âm có thể dễ dàng phản ứng với các dung môi phi proton phân cực hơn so với các dung môi hữu proton phân cực. Khả năng tham gia phản ứng của một số tác nhân thân hạch có thể thay đổi (đảo ngược) bằng cách thay đổi dung môi:



27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Các yếu tố ảnh hưởng đến tác nhân thân hạch

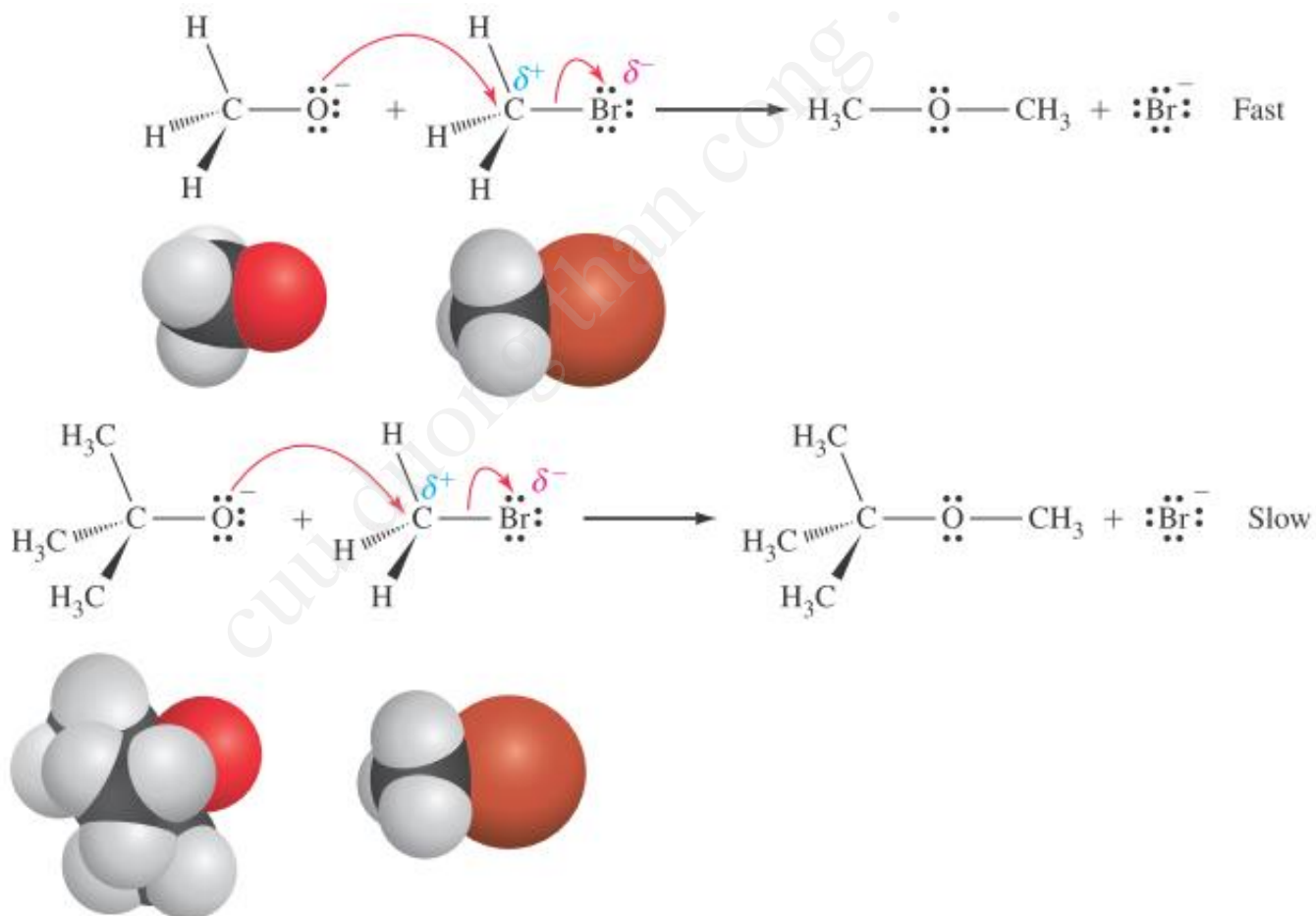
4. So sánh tính thân hạch của nguyên tử thân hạch từ cùng một nhóm, tính thân hạch tăng khi kích thước của tác nhân thân hạch tăng.



27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Các yếu tố ảnh hưởng đến tác nhân thân hạch

5. Tác nhân thân hạch càng cồng kềnh thì khả năng tấn công vào nhân thân điện tử càng khó khăn.



27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

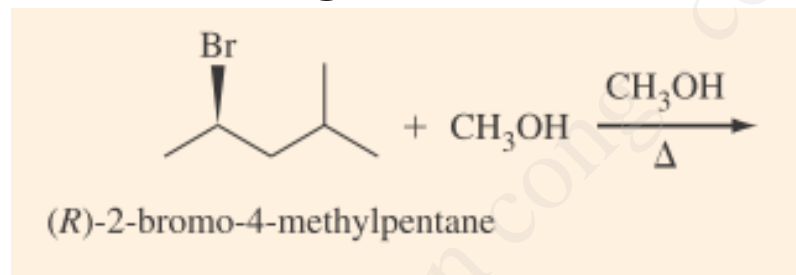
Các yếu tố ảnh hưởng đến tác nhân thân hạch

Khả năng phản ứng của các haloalkane

Electrophile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{X} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 3°	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{X} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2°	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{X} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 1°	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{X} \\ \\ \text{H} \end{array}$ Methyl
Stability of Carbocation	Forms a relatively stable carbocation			Form relatively unstable carbocations
S _N 1 Reactivity	← increasing S _N 1 reactivity			No S _N 1
S _N 2 Reactivity	No S _N 2	← increasing S _N 2 reactivity →		
α Carbon	Sterically hindered			Not sterically hindered
Solvent	Use a polar protic solvent to promote the S _N 1 reaction			Use a polar aprotic solvent to promote the S _N 2 reaction

27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

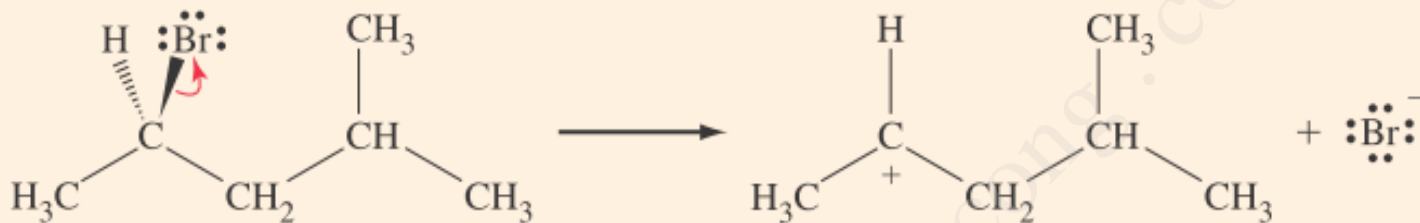
Ví dụ 27-4. Dự đoán phản ứng sau xảy ra theo cơ chế S_N1 hay S_N2 ?



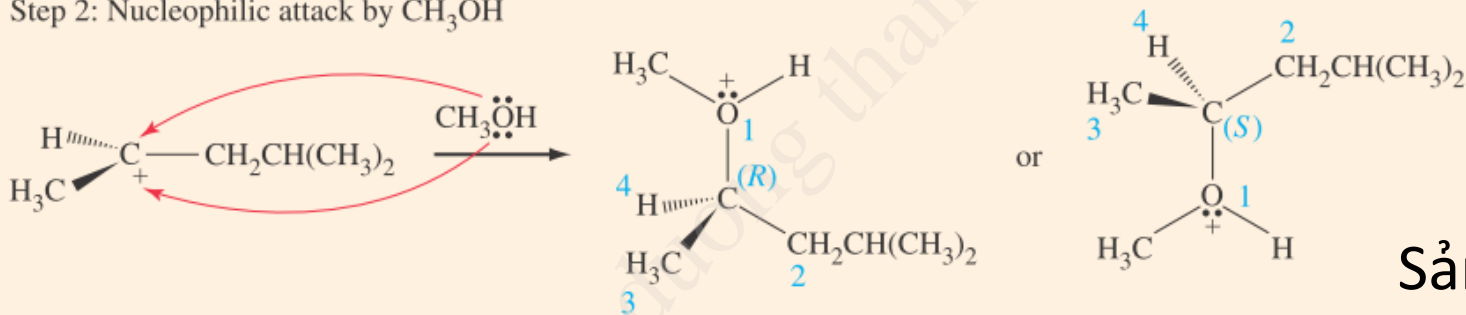
27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Ví dụ 27-4. Dự đoán phản ứng sau xảy ra theo cơ chế S_N1 hay S_N2 ?

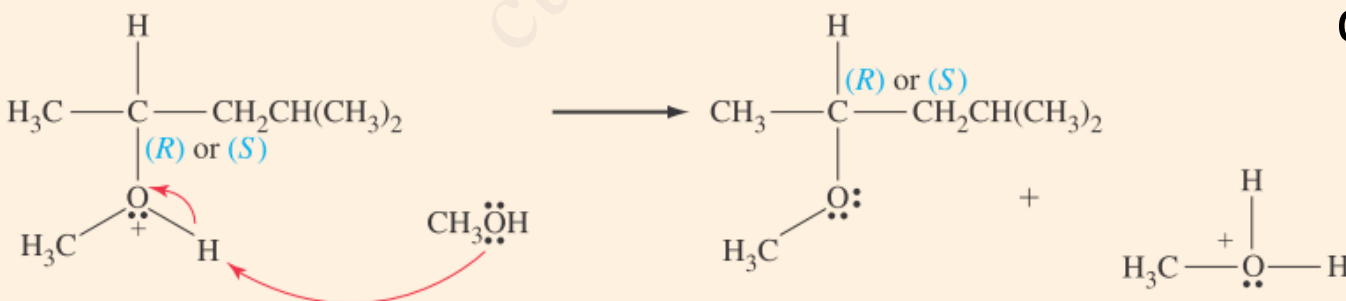
Step 1: Formation of a carbocation



Step 2: Nucleophilic attack by CH_3OH



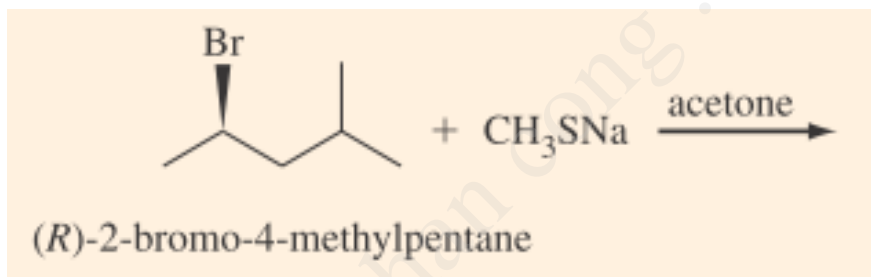
Step 3: Loss of proton to solvent (ignoring stereochemistry)



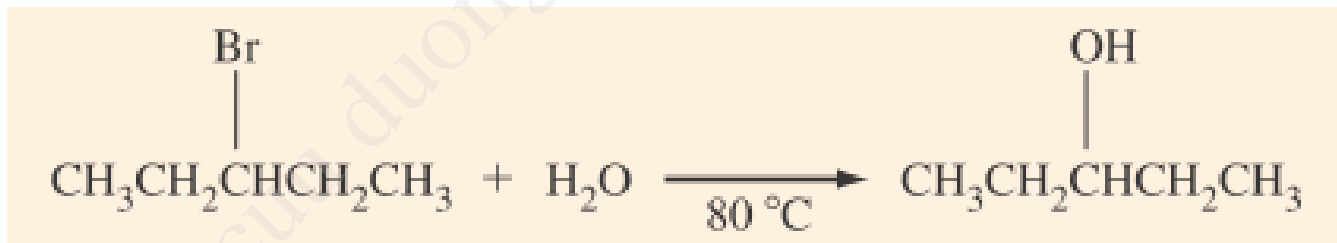
Sản phẩm thu được là hỗn hợp đồng phân (R)/(S)-2-methoxy-4-methylpentane

27.2. Giới thiệu về phản ứng thế thân hạch

Bài tập 1. Dự đoán phản ứng sau xảy ra theo cơ chế S_N1 hay S_N2 ?
Viết cơ chế của phản ứng?

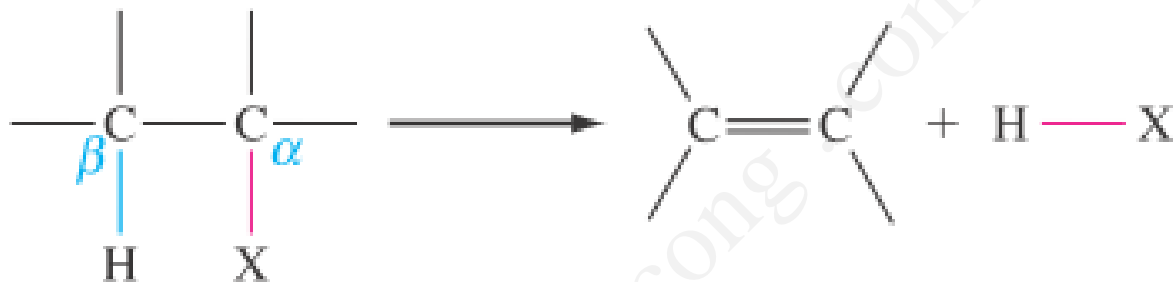


Bài tập 2. Dự đoán phản ứng sau xảy ra theo cơ chế S_N1 hay S_N2 ?



27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

Phương trình phản ứng:



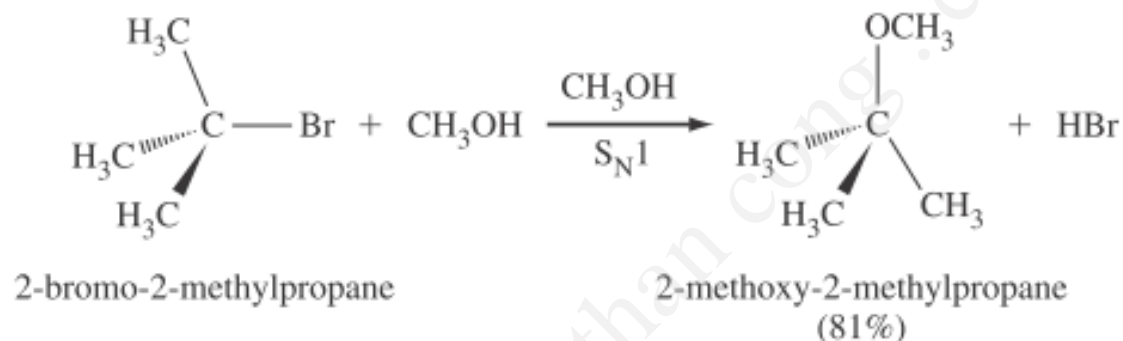
Phản ứng tách loại của haloalkane có thể xảy ra theo nhiều cơ chế khác nhau.

- Nếu bước xác định tỷ lệ là một phân tử, phản ứng tách loại theo cơ chế E1.
- Nếu bước xác định tỷ lệ là hai phân tử, phản ứng tách loại theo cơ chế E2.

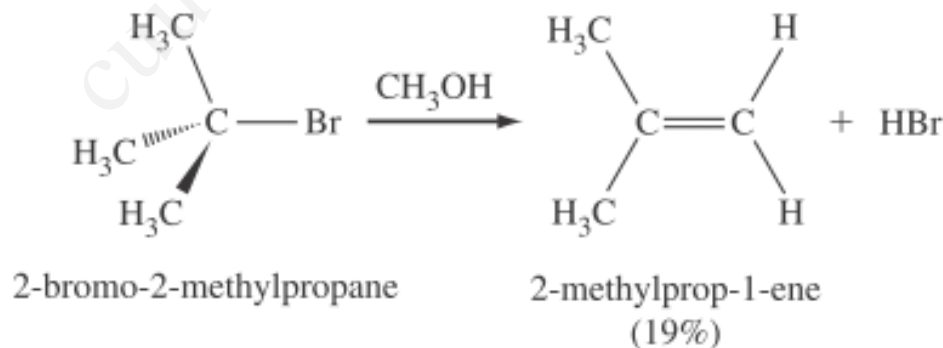
27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

Phản ứng tách loại theo cơ chế E1

Phương trình phản ứng:



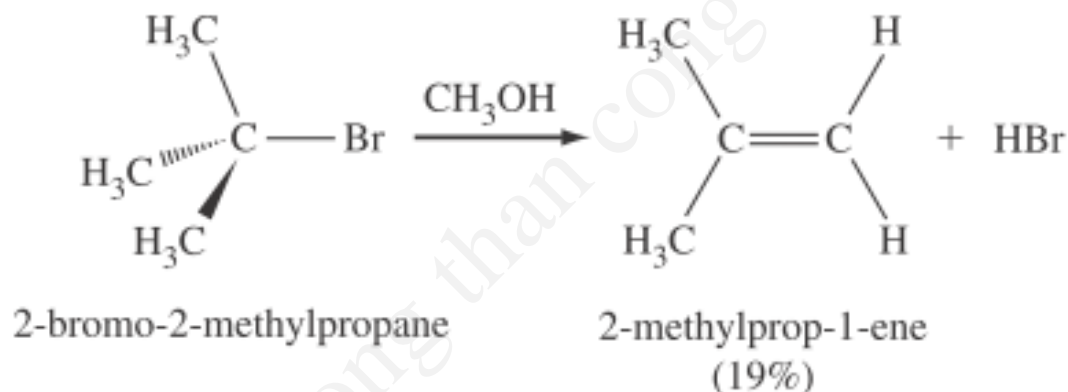
Ngoài sản phẩm chính là 2-methoxy-2-methylpropane (81%) xảy ra theo cơ chế S_N1, thì còn có sản phẩm phụ 2-methylprop-1-ene (19%) xảy ra theo cơ chế E1.



27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

Phản ứng tách loại theo cơ chế E1

Phương trình phản ứng:



Động học của phản ứng cho thấy tỷ lệ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ của của haloalkane

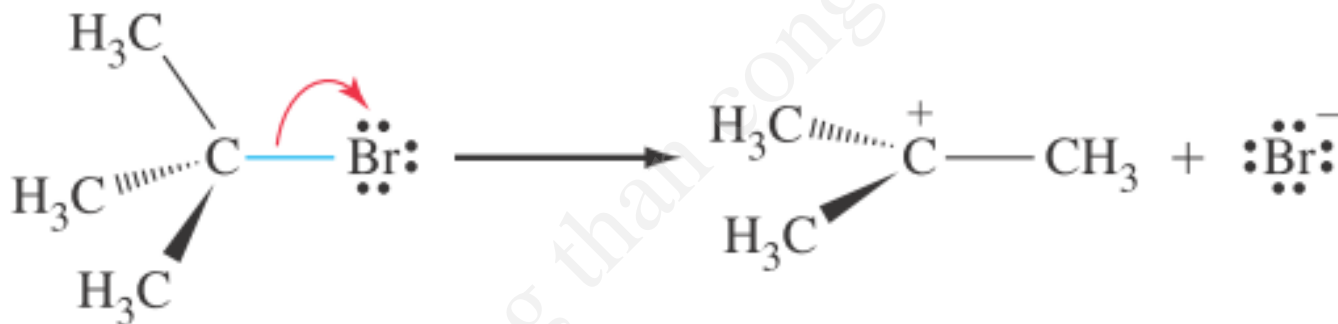
$$\text{rate} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

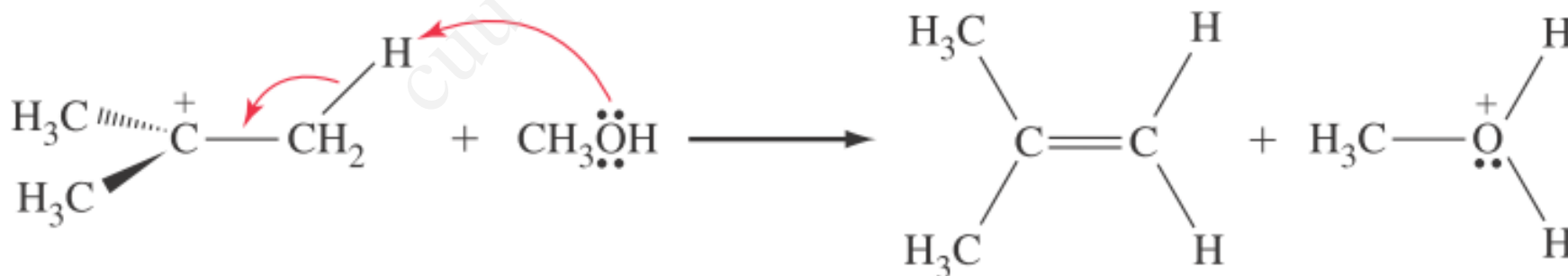
Phản ứng tách loại theo cơ chế E1

Phản ứng trải qua 2 bước:

Bước 1: Sự tạo thành carbocation (giai đoạn xảy ra chậm).

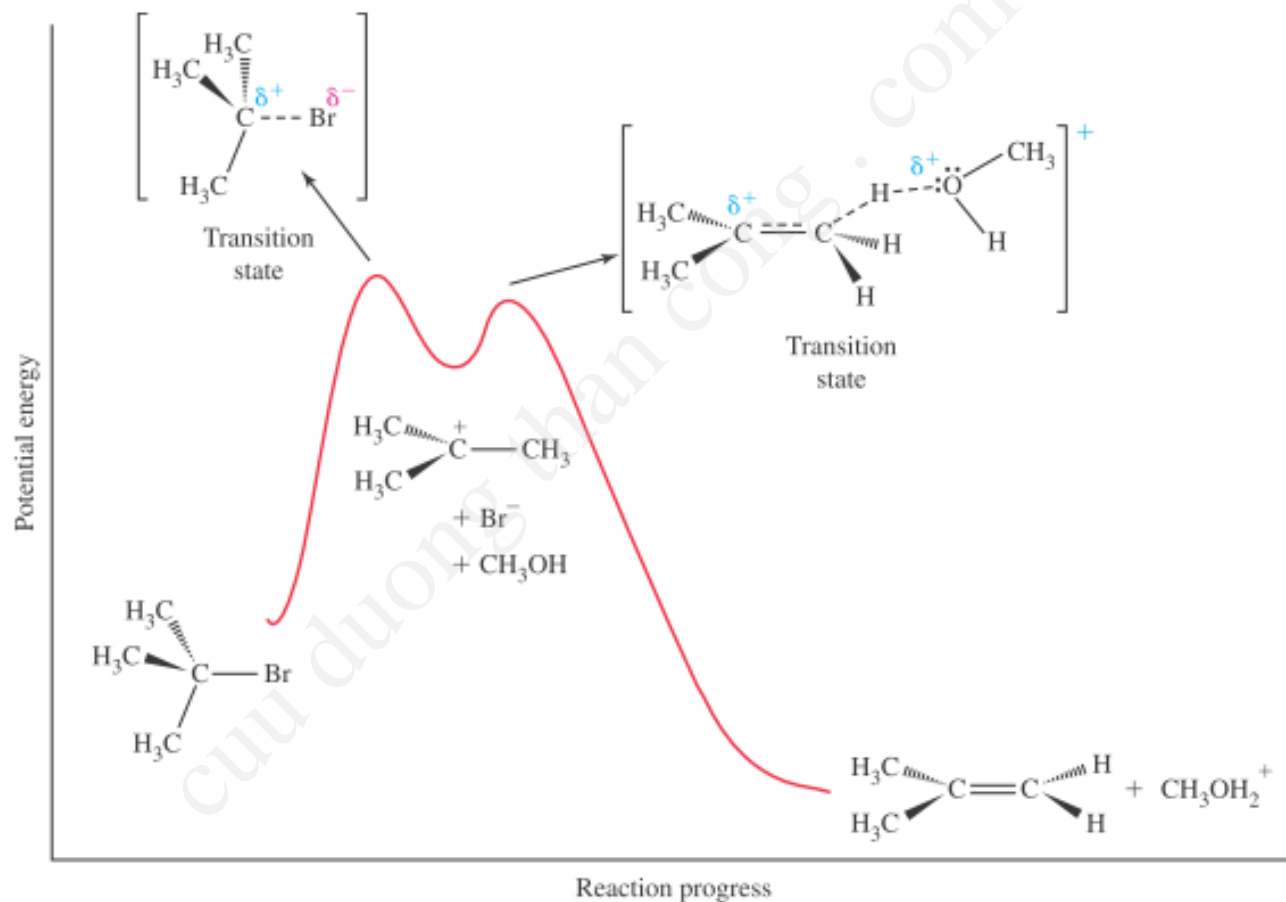


Bước 2: Loại bỏ proton khỏi carbocation (giai đoạn xảy ra nhanh)



27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

Phản ứng tách loại theo cơ chế E1

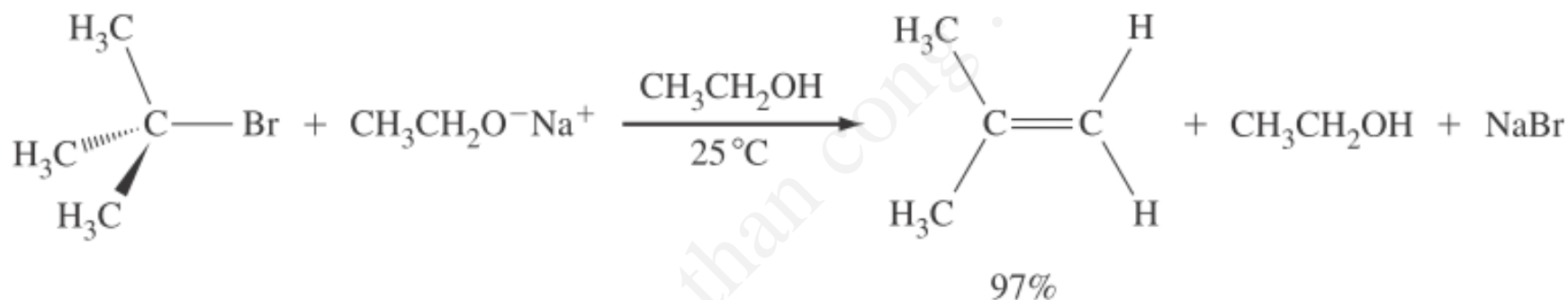


Giản đồ năng lượng phản ứng theo cơ chế E1 giữa $(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ và methanol

27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

Phản ứng tách loại theo cơ chế E2

Phương trình phản ứng:



Động học của phản ứng, tỷ lệ phản ứng tách loại phụ thuộc vào nồng độ của chất nền và base.

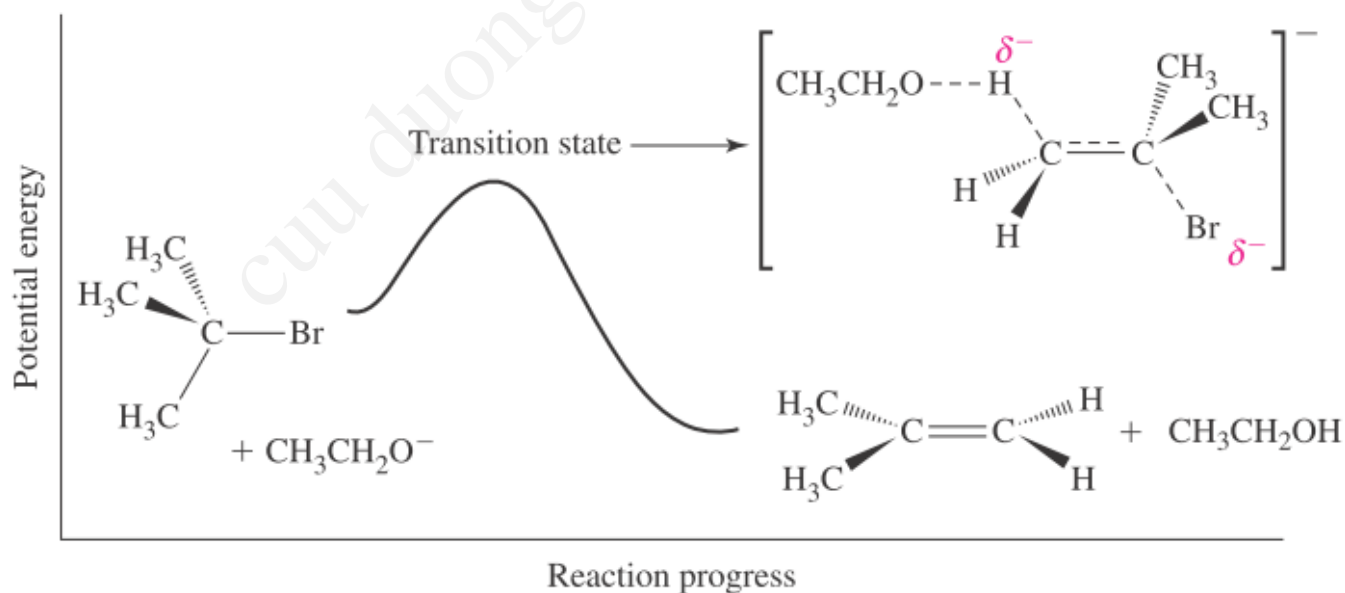
$$\text{rate} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-]$$

27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

Phản ứng tách loại theo cơ chế E2

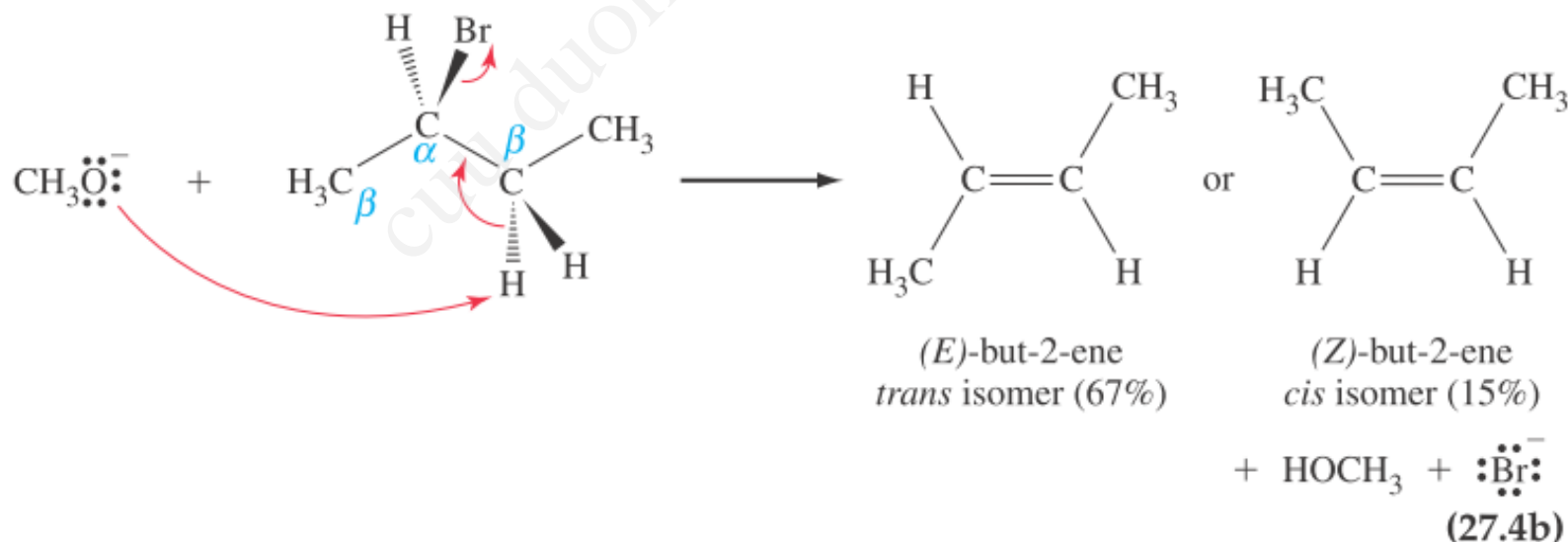
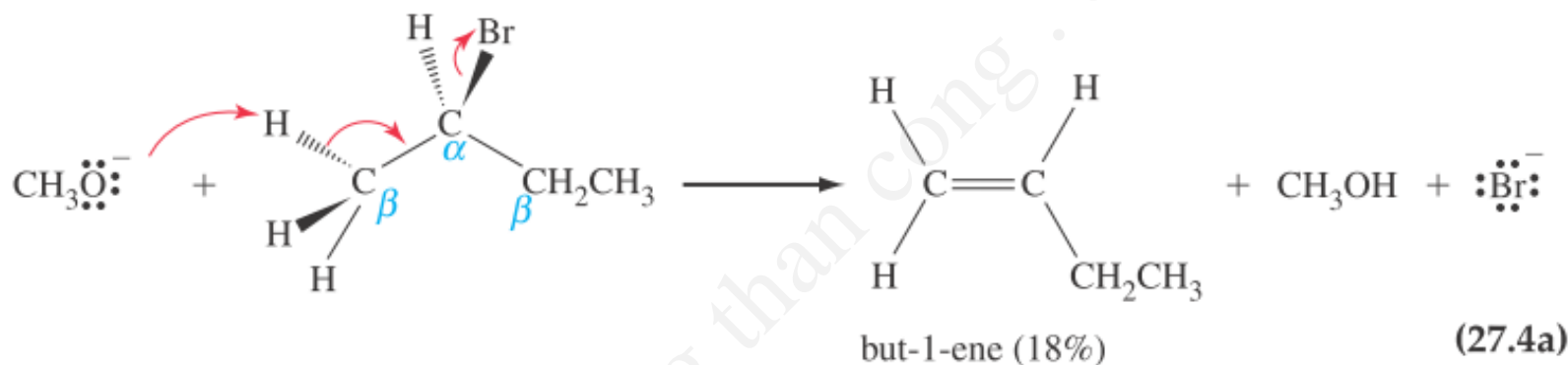
Cơ chế E2 bao gồm một bước duy nhất tiến hành thông qua một trạng thái chuyển đổi duy nhất có ba sự thay đổi đang xảy ra đồng thời:

- (1) Loại bỏ 1 proton khỏi carbon β .
- (2) Sự tách của nhóm xuất.
- (3) Hình thành liên kết π giữa nguyên tử carbon α và β .



27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

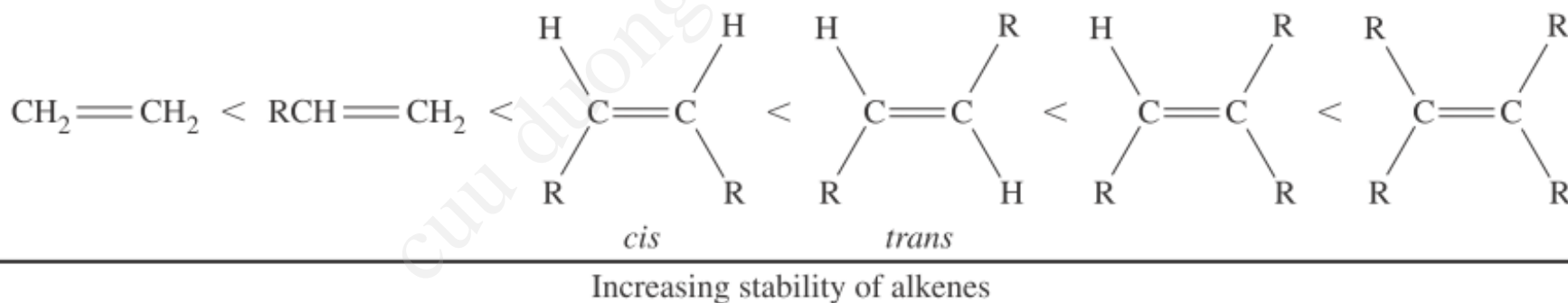
Dự đoán cơ chế hình thành sản phẩm chính của phản ứng tách loại



27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

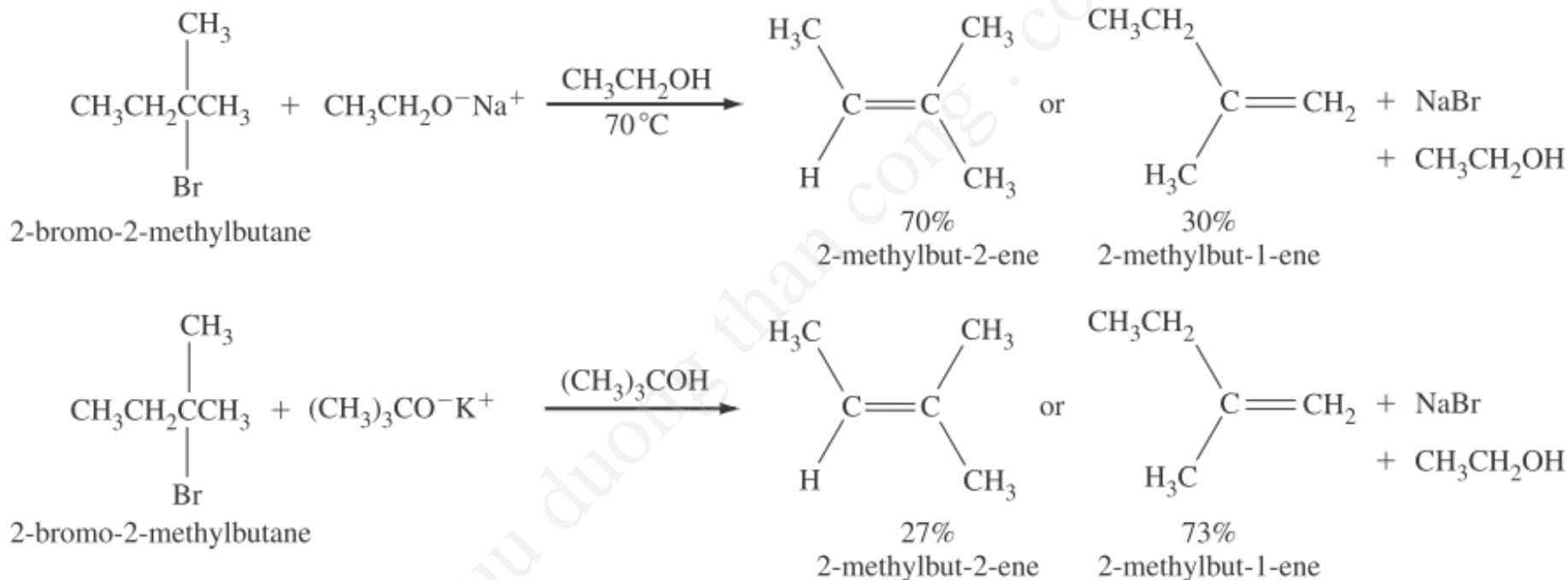
Dự đoán cơ chế hình thành sản phẩm chính của phản ứng tách loại

Sắp xếp sự tăng dần tính ổn định của alkene:



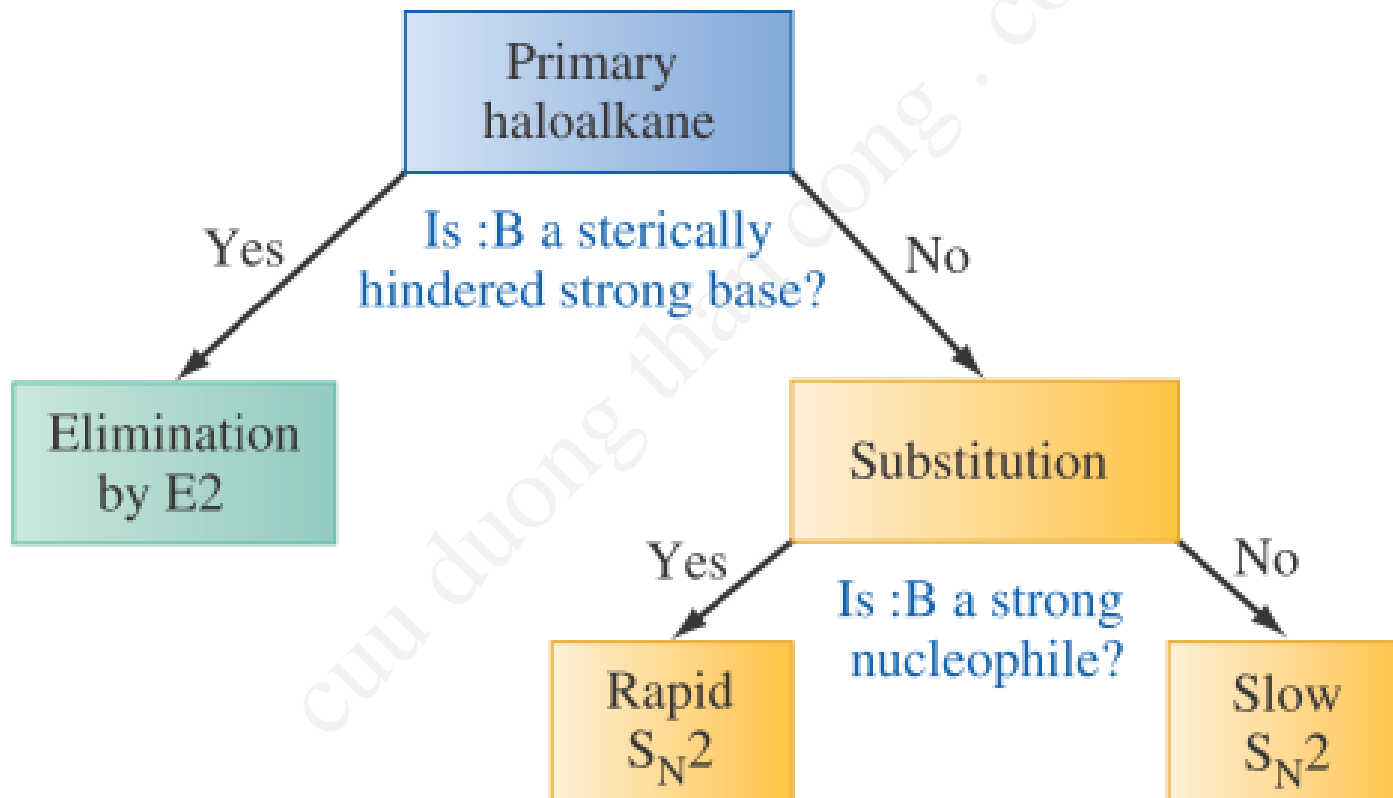
27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

Ví dụ minh họa:



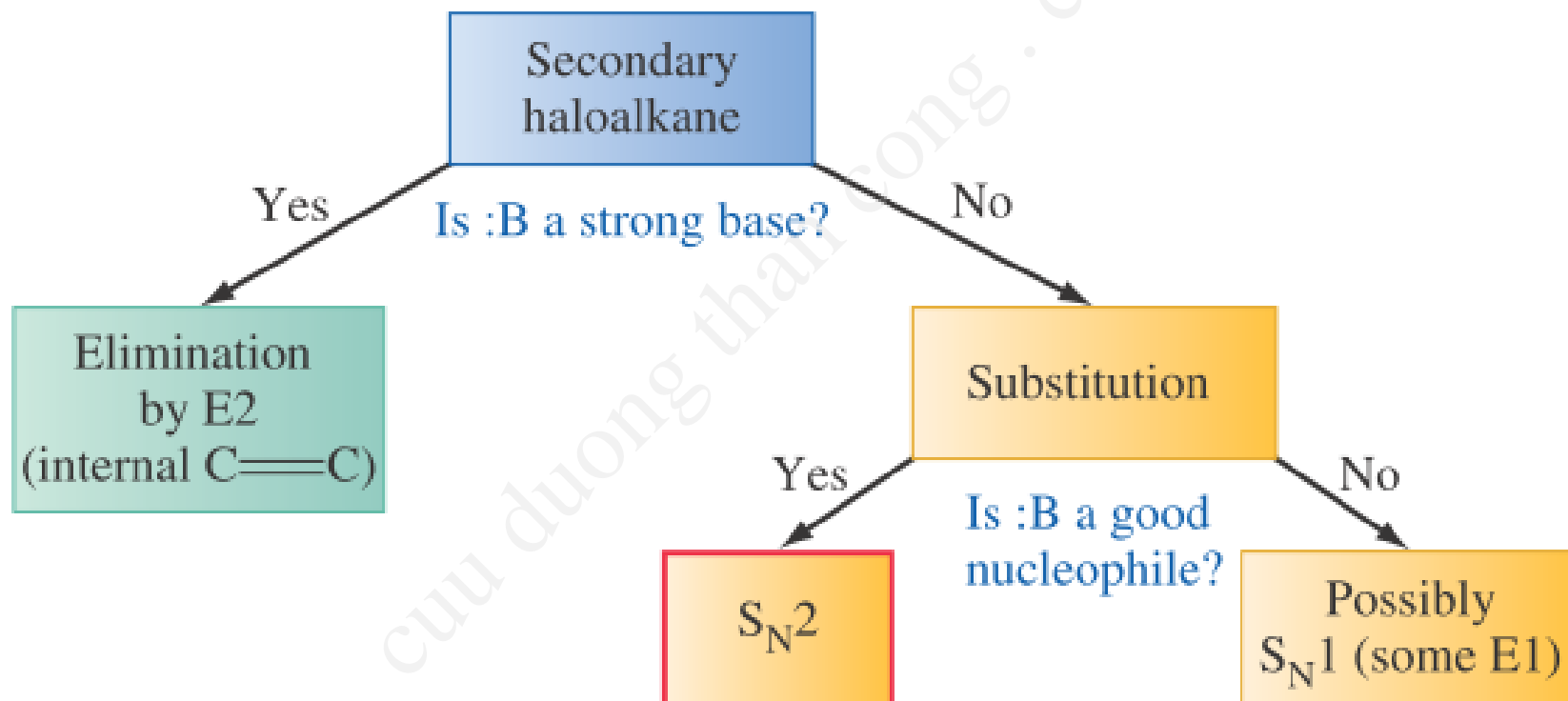
27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

Phản ứng thế và phản ứng tách loại



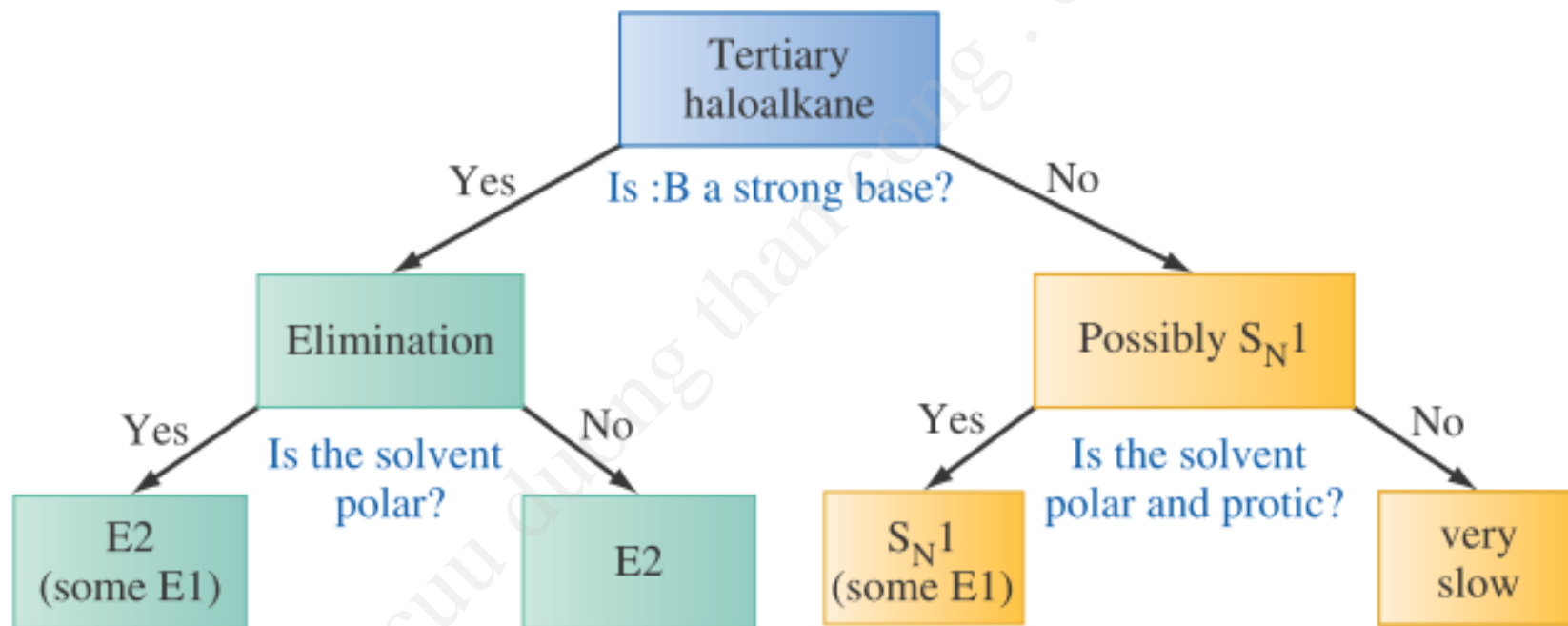
27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

Phản ứng thế và phản ứng tách loại



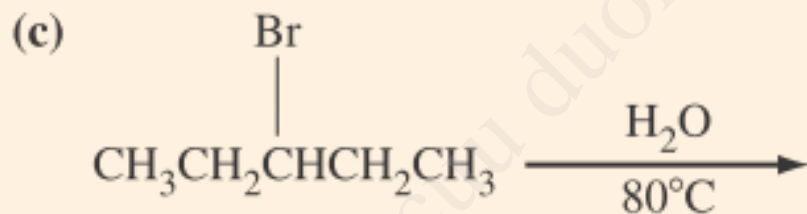
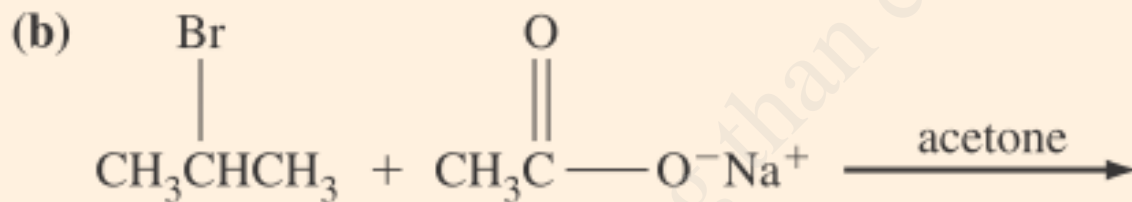
27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

Phản ứng thế và phản ứng tách loại



27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

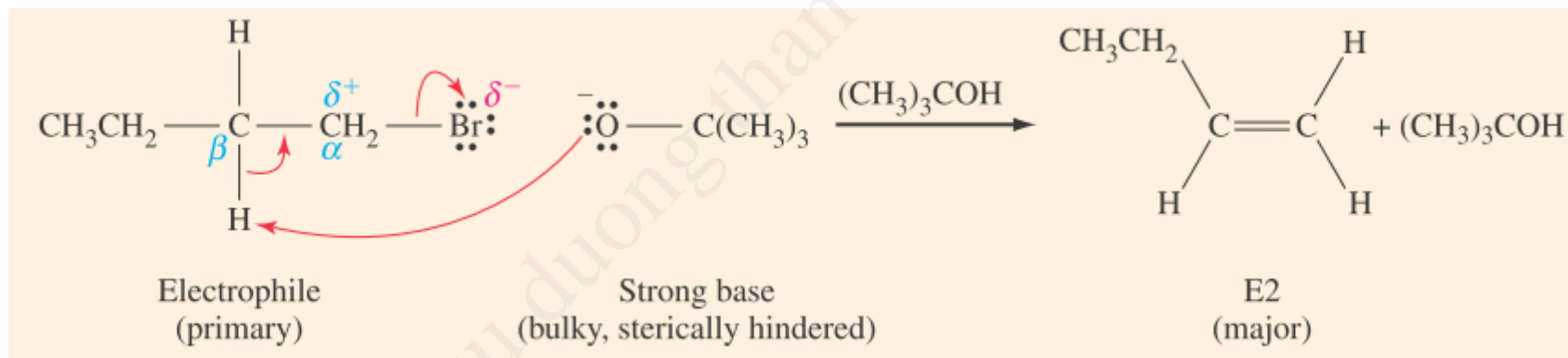
Ví dụ 27-5: Dự đoán các phản ứng sau xảy ra theo cơ chế SN₂, E₂, SN₁, E₁



27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

Ví dụ 27-5: Dự đoán các phản ứng sau xảy ra theo cơ chế SN₂, E₂, SN₁, E₁

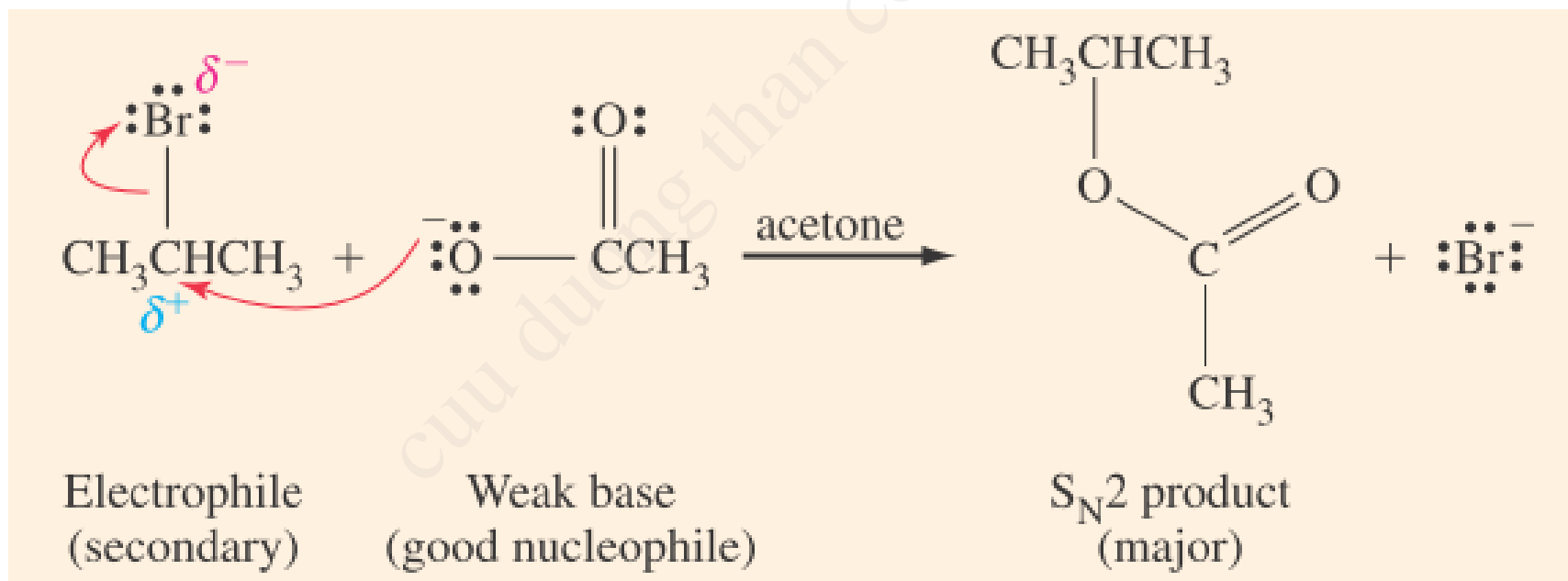
a) Phản ứng tách loại E₂



27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

Ví dụ 27-5: Dự đoán các phản ứng sau xảy ra theo cơ chế SN2, E2, SN1, E1

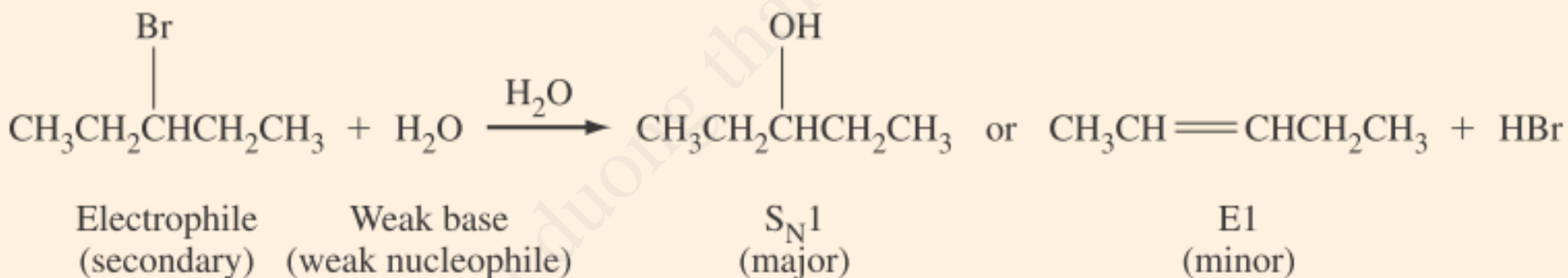
b) Phản ứng thế SN2



27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

Ví dụ 27-5: Dự đoán các phản ứng sau xảy ra theo cơ chế SN₂, E₂, SN₁, E₁

b) Phản ứng thế SN₁ hoặc phản ứng tách loại E₁

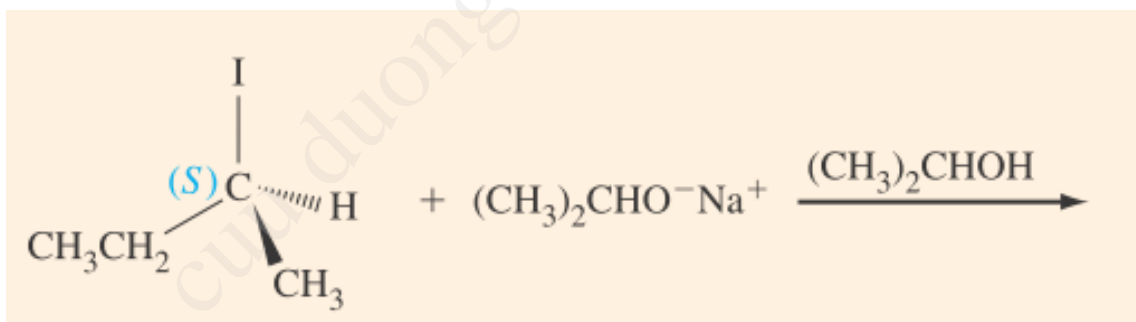


27.3. Giới thiệu về phản ứng tách loại

Bài tập 1: Dự đoán sản phẩm chính và trình bày cơ chế của phản ứng sau:



Bài tập 2: Dự đoán sản phẩm thế và tách loại có thể có? Trình bày cơ chế và sản phẩm chính của phản ứng sau:



27.4. Phản ứng của alcohol

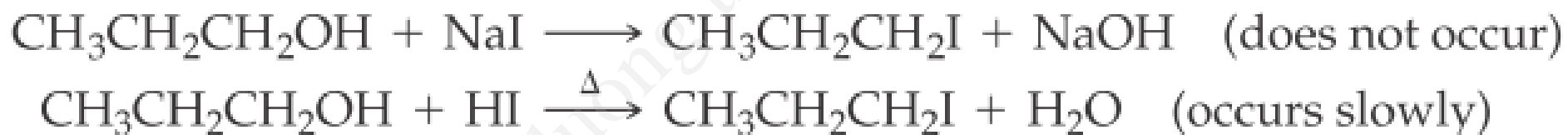
Một số phản ứng trên alcohol

Type of Reaction	Equation
Deprotonation	$\text{ROH} + \text{Na} \longrightarrow \text{RO}^-\text{Na}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2$
Oxidation ^a	$\text{ROH} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{aldehyde, ketone or carboxylic acid}$
Esterification	$\text{ROH} + \text{R}'\text{COOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}^+} \text{R}'\text{COOR} + \text{H}_2\text{O}$
Substitution	$\text{ROH}^b + \text{R}'\text{X} \longrightarrow \text{ROR}' + \text{HX}$ $\text{ROH}^c + \text{HX} \longrightarrow \text{RX} + \text{H}_2\text{O}$
Elimination	$\text{ROH} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}^+} \text{alkenes}$

27.4. Phản ứng của alcohol

Phản ứng thế và tách loại

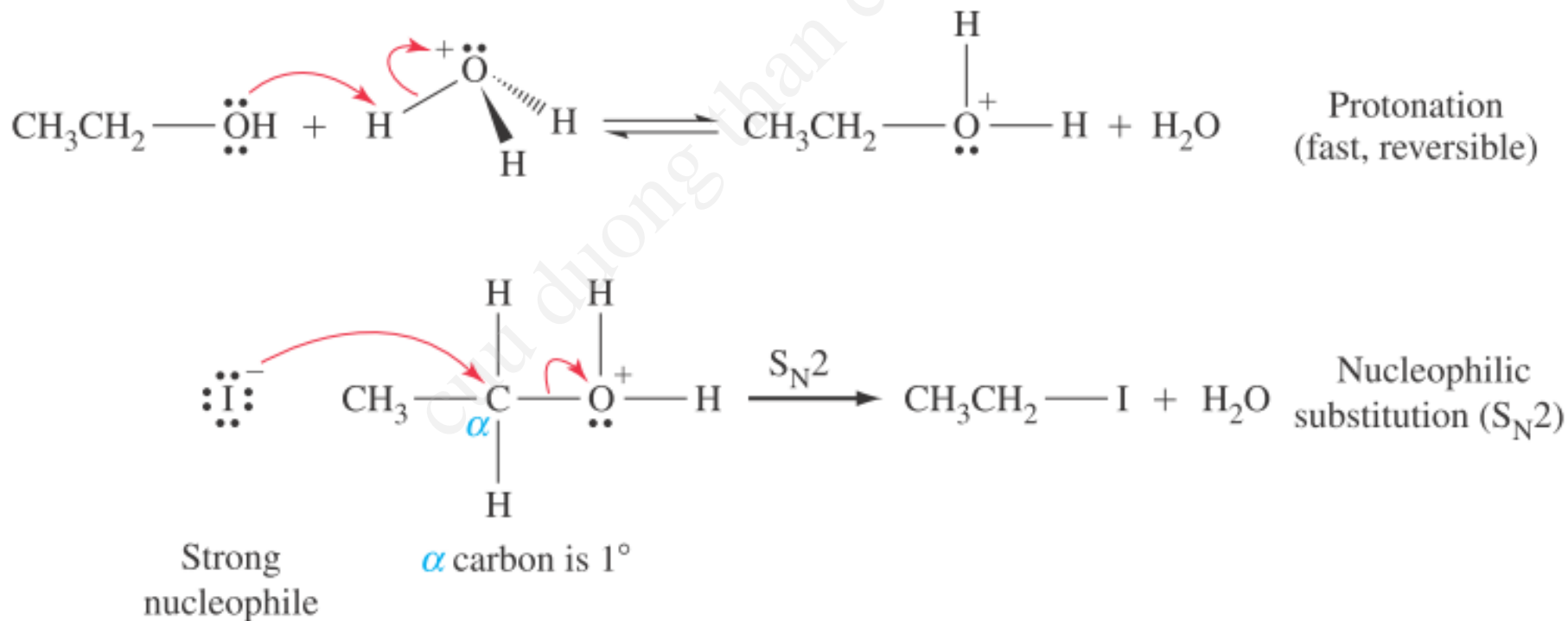
Nhóm OH của alcohol có thể bị thay thế bởi 1 halogen hoặc bị tách dưới dạng phân tử H₂O



27.4. Phản ứng của alcohol

Phản ứng thế và tách loại

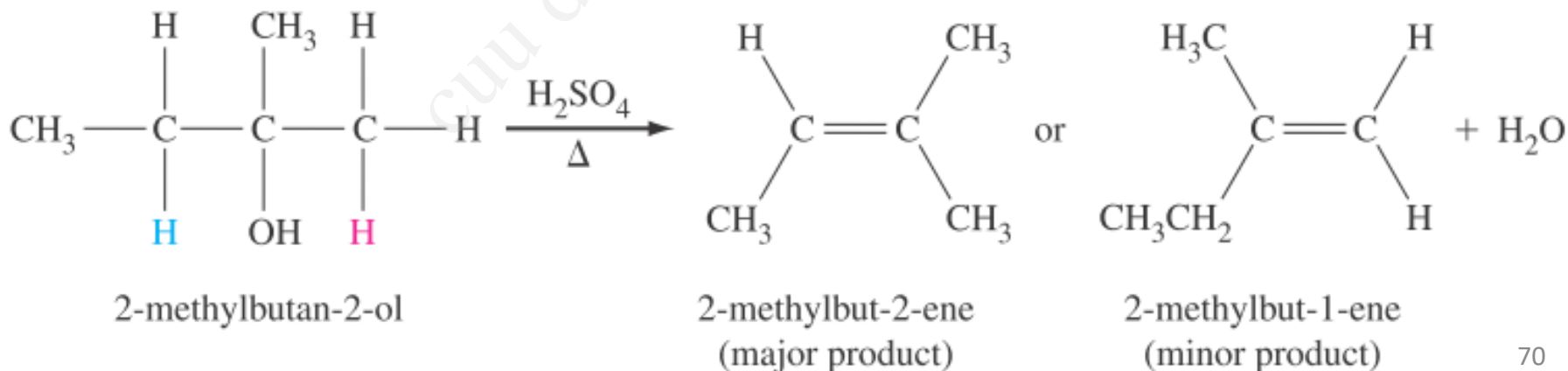
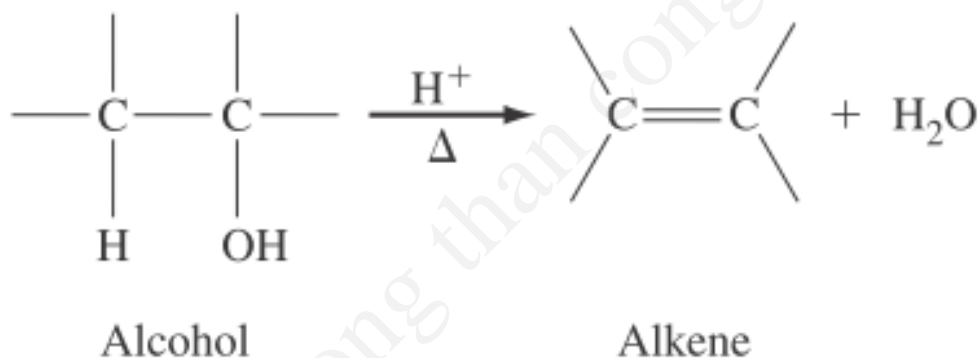
Phản ứng của ethanol và HI theo cơ chế S_N2



27.4. Phản ứng của alcohol

Phản ứng thế và tách loại

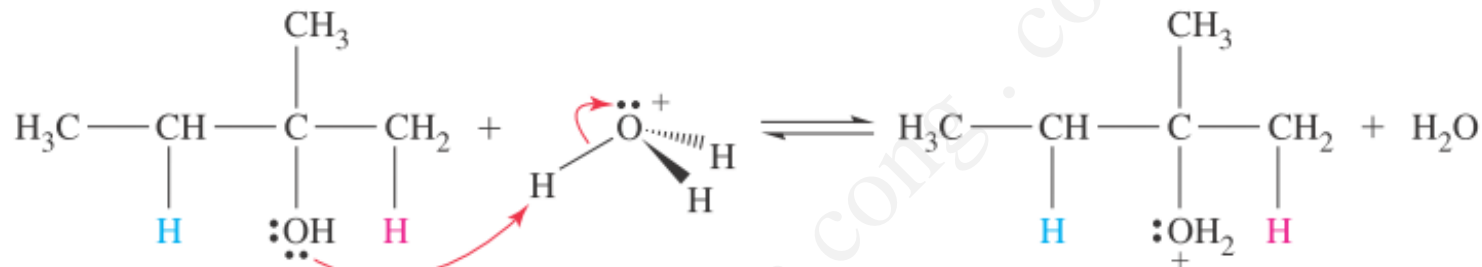
Phản ứng tách nước từ alcohol được gọi là **phản ứng hydrate hóa**



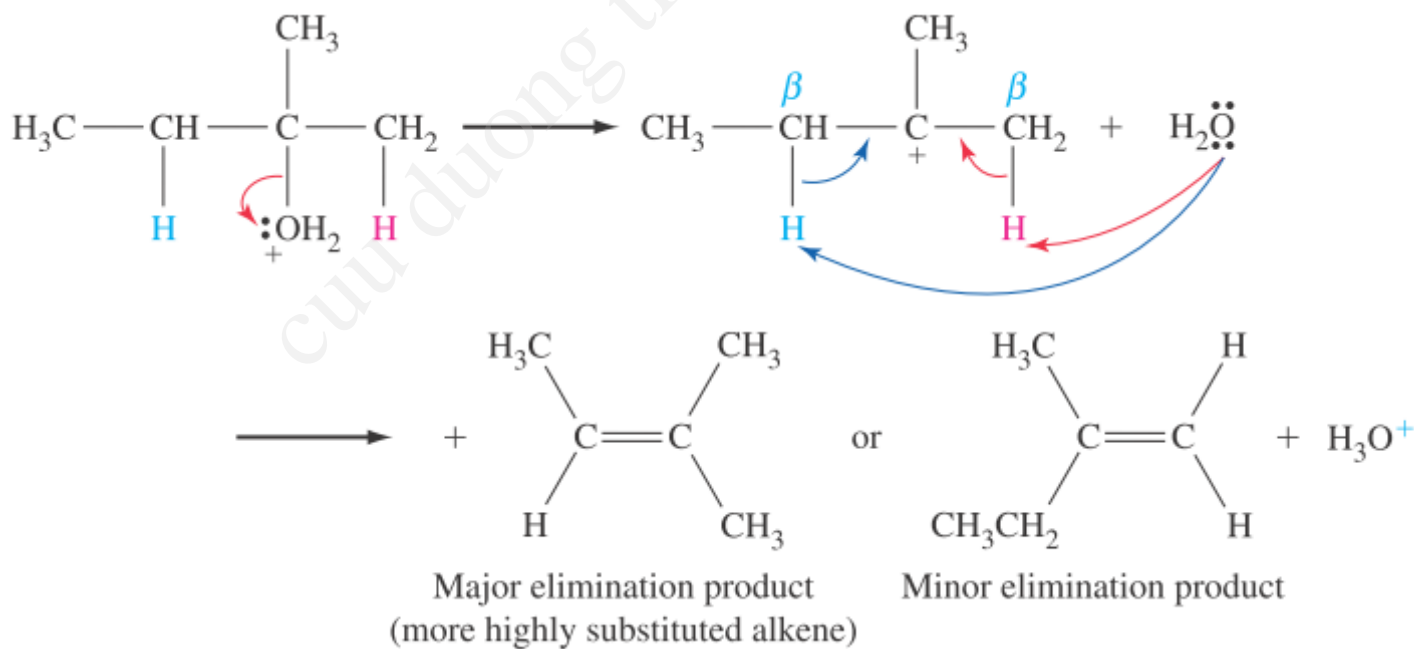
27.4. Phản ứng của alcohol

Phản ứng thế và tách loại

Bước 1: Proton hóa alcohol

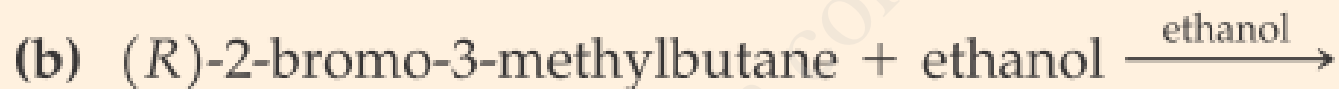
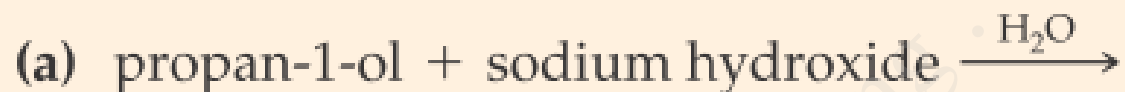


Bước 2: Tách loại theo cơ chế E1



27.4. Phản ứng của alcohol

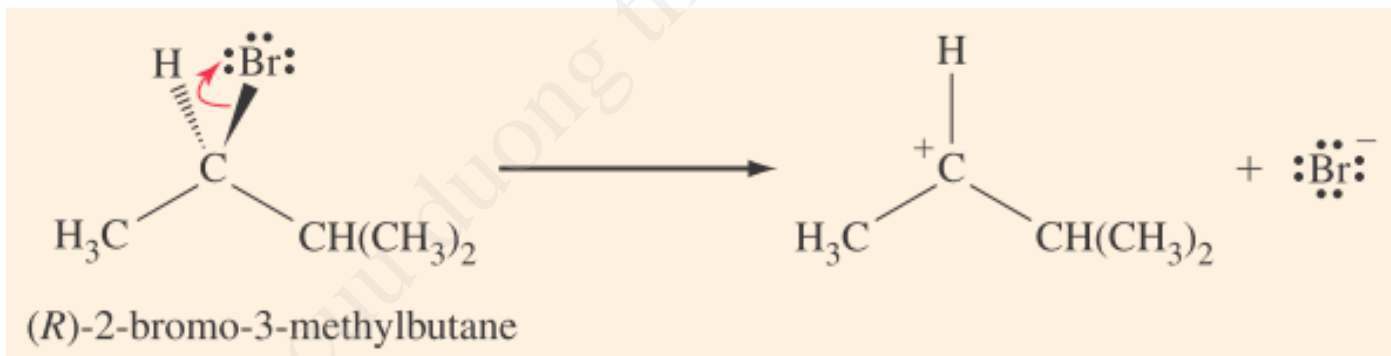
Ví dụ 27-6: Dự đoán sản phẩm của phản ứng sau:



27.4. Phản ứng của alcohol

Ví dụ 27-6: Dự đoán sản phẩm của phản ứng sau:

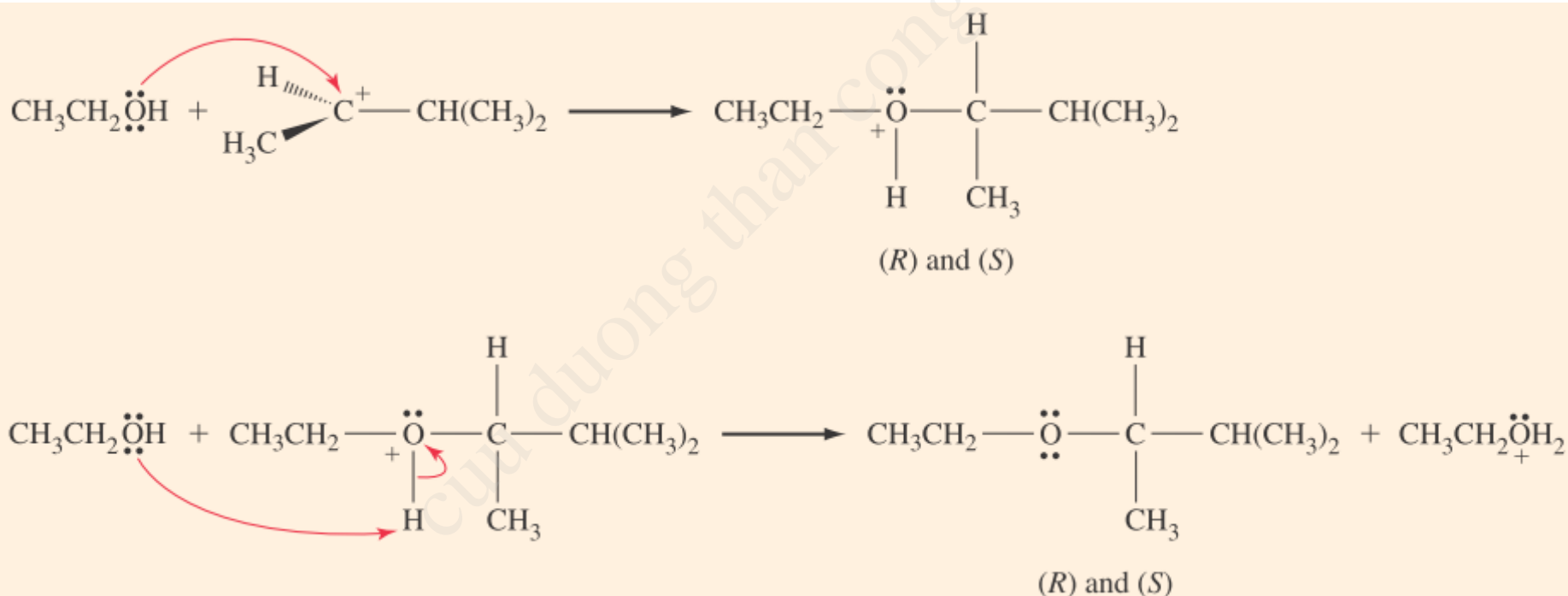
b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ là một base yếu và cũng là một tác nhân thân hạch yếu. Phản ứng xảy ra trong dung môi hữu proton phân cực. Phản ứng có thể xảy ra theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}1$ và $\text{E}1$ thông qua trạng thái carbocation



27.4. Phản ứng của alcohol

Ví dụ 27-6: Dự đoán sản phẩm của phản ứng sau:

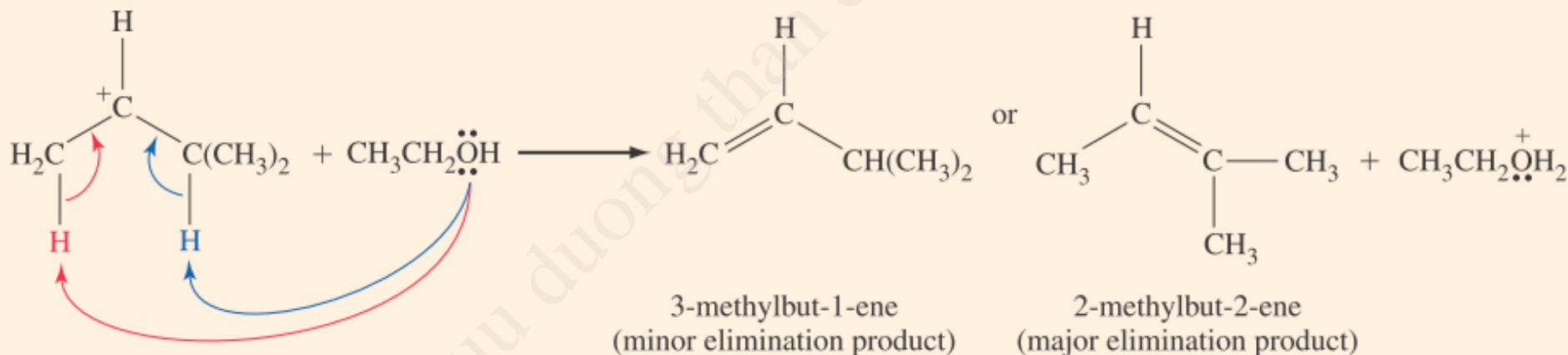
Phản ứng thế SN1



27.4. Phản ứng của alcohol

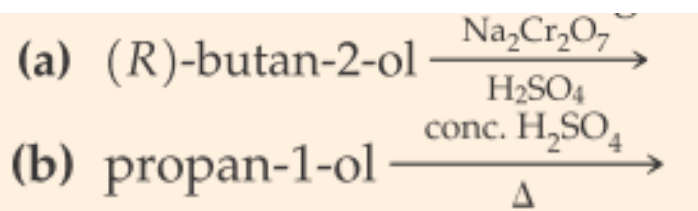
Ví dụ 27-6: Dự đoán sản phẩm của phản ứng sau:

Phản ứng tách loại E1

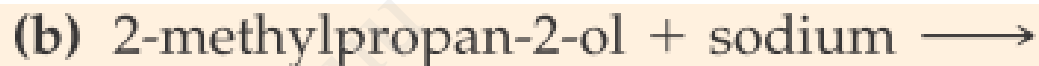
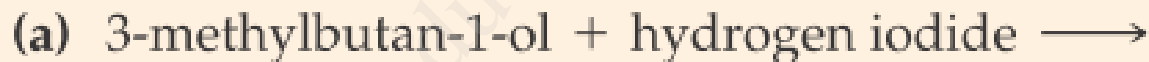


27.4. Phản ứng của alcohol

Bài tập 1: Dự đoán sản phẩm của phản ứng sau:



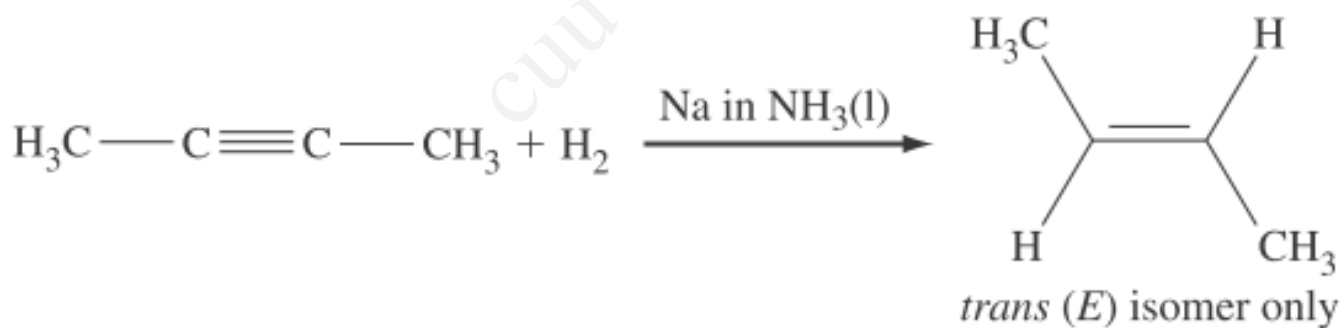
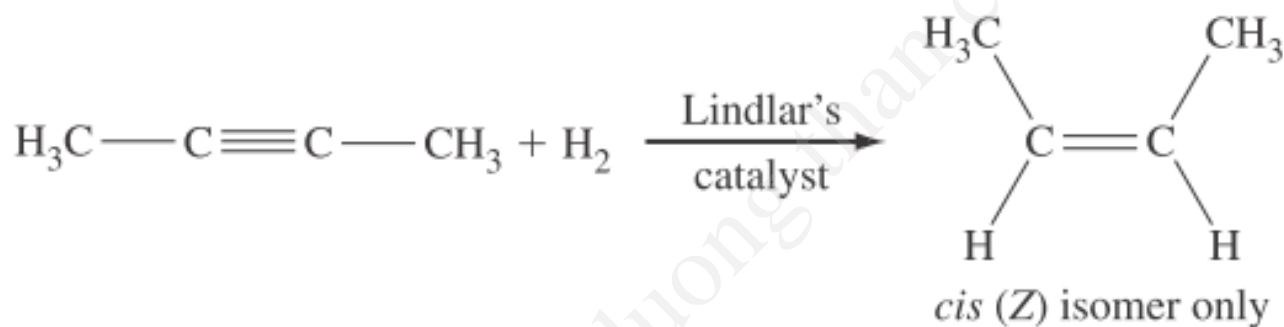
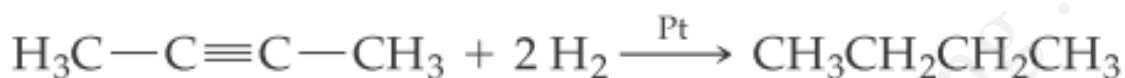
Bài tập 2: Dự đoán sản phẩm của phản ứng sau:



27.4. Phản ứng cộng của alkene

Phản ứng hydrogen hóa

Ví dụ:

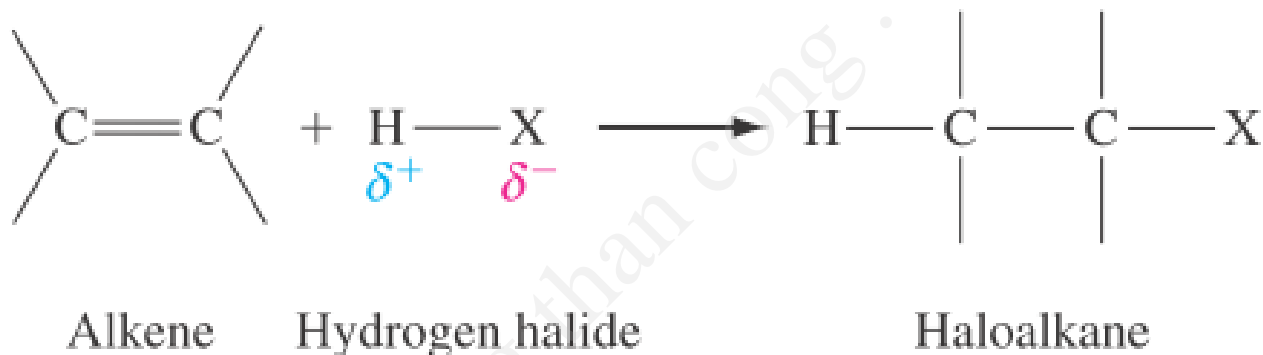


Xúc tác Lindlar:
chỉ thu được sản phẩm là đồng phân *cis* (Z). Cả 2 nguyên tử H tấn công cùng phía.

Xúc tác Na/NH₃:
chỉ thu được sản phẩm là đồng phân *trans* (E).

27.5. Phản ứng cộng của alkene

Phản ứng cộng HX

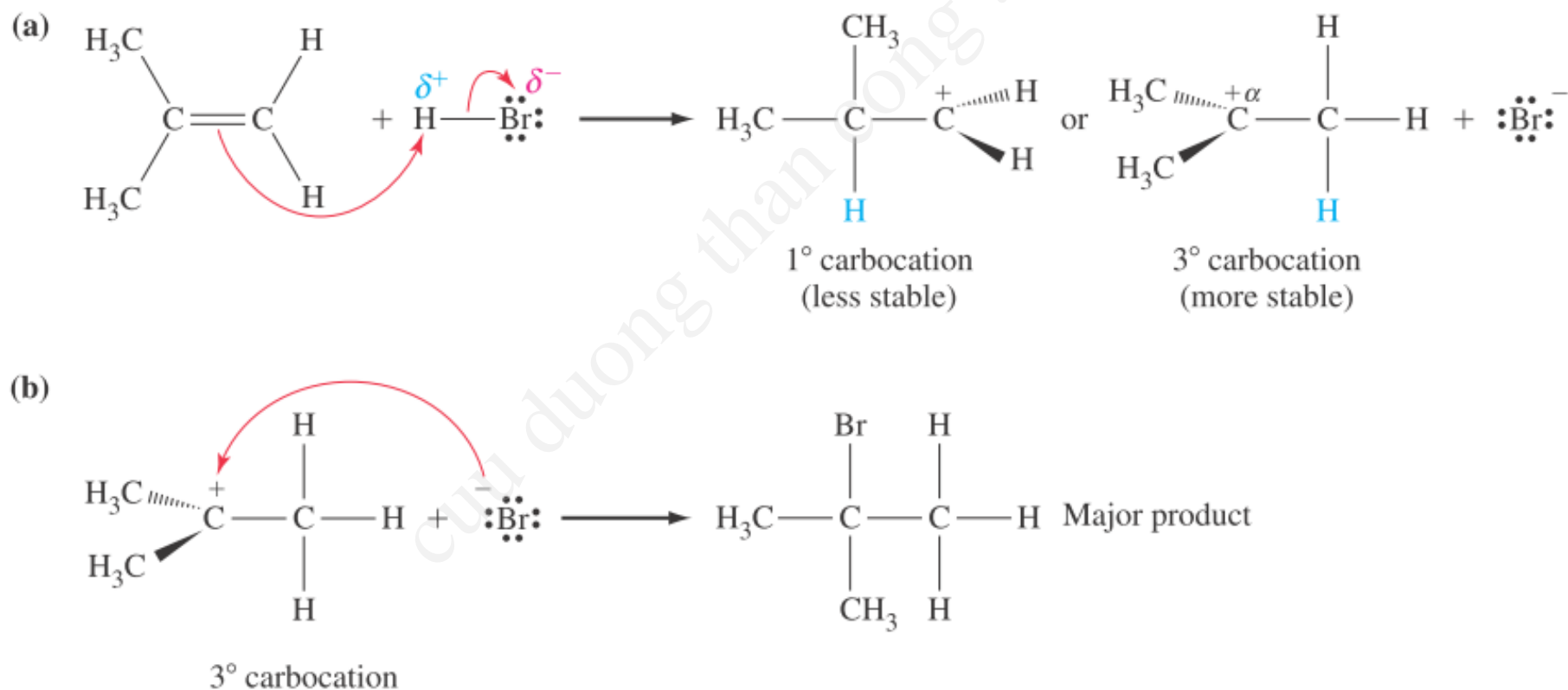


Khi H-X được cộng vào liên kết đôi của alkene, nguyên tử H cộng vào nguyên tử C có số nhóm alkyl thấp nhất.

27.5. Phản ứng cộng của alkene

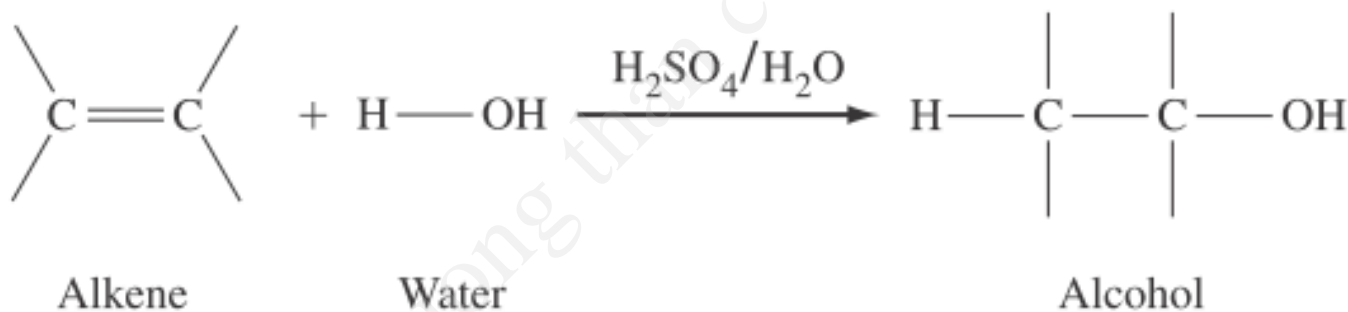
Phản ứng cộng HX

Cơ chế của phản ứng cộng HBr vào 2-methylprop-1-ene



27.5. Phản ứng cộng của alkene

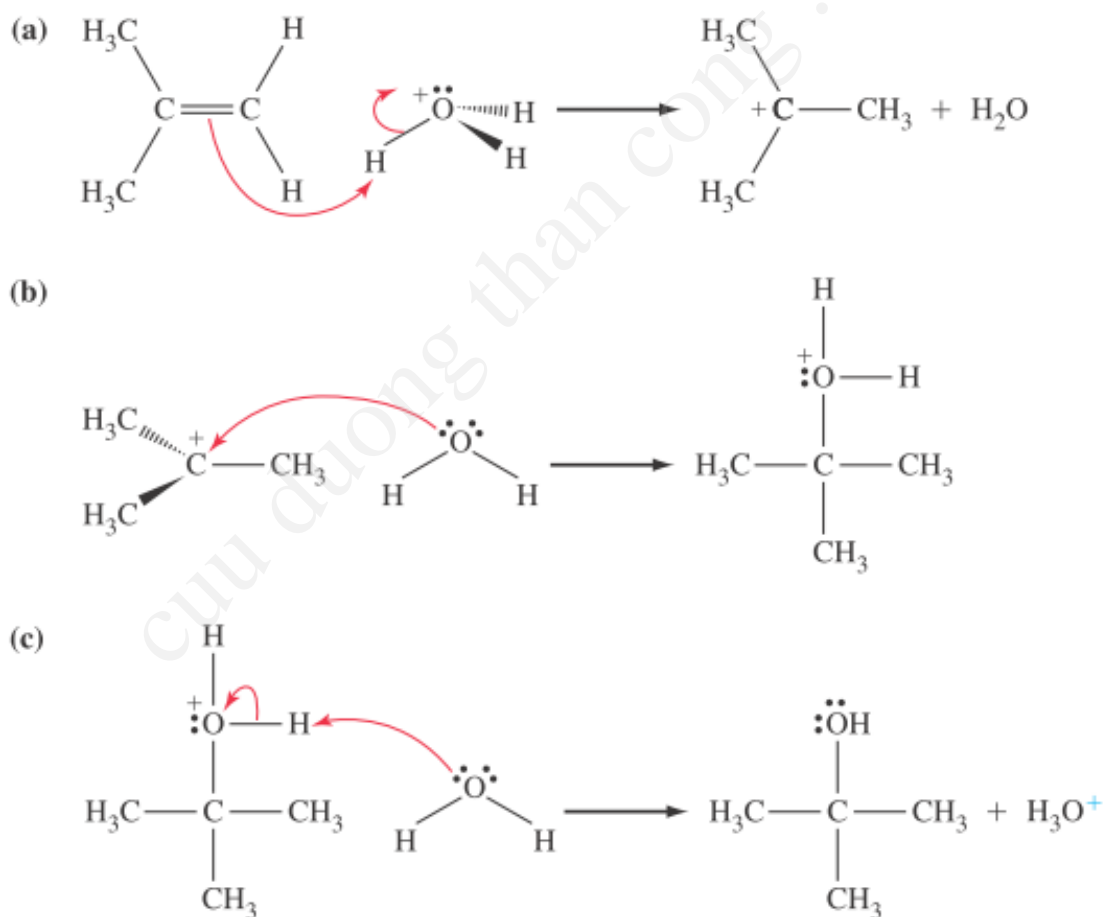
Phản ứng cộng nước: phản ứng hydrate hóa



27.5. Phản ứng cộng của alkene

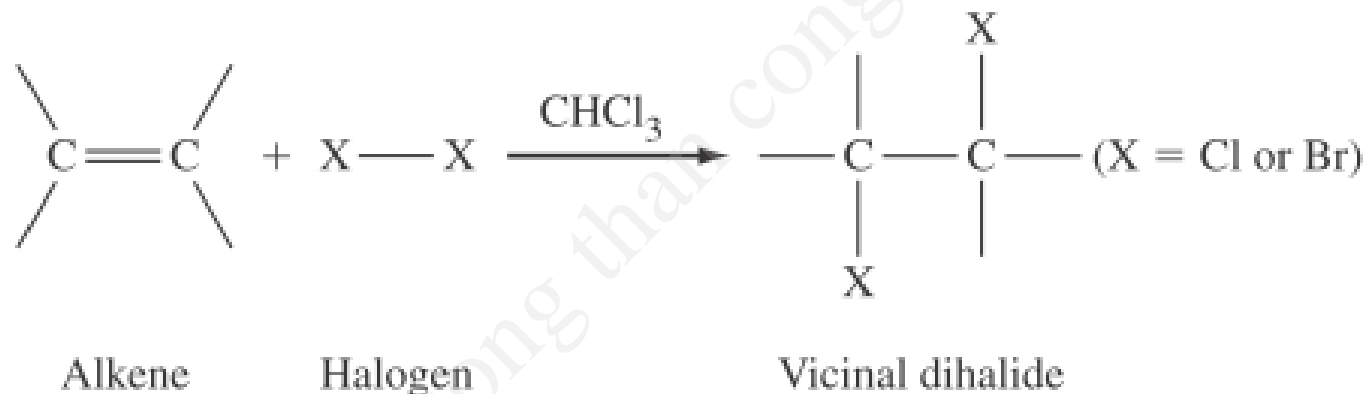
Phản ứng cộng nước: phản ứng hydrate hóa

Cơ chế của phản ứng cộng nước vào 2-methylprop-1-ene



27.5. Phản ứng cộng của alkene

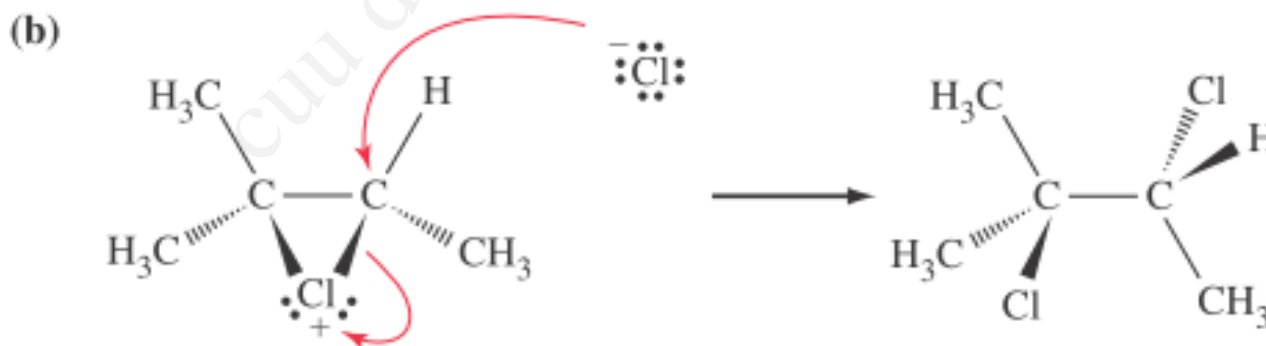
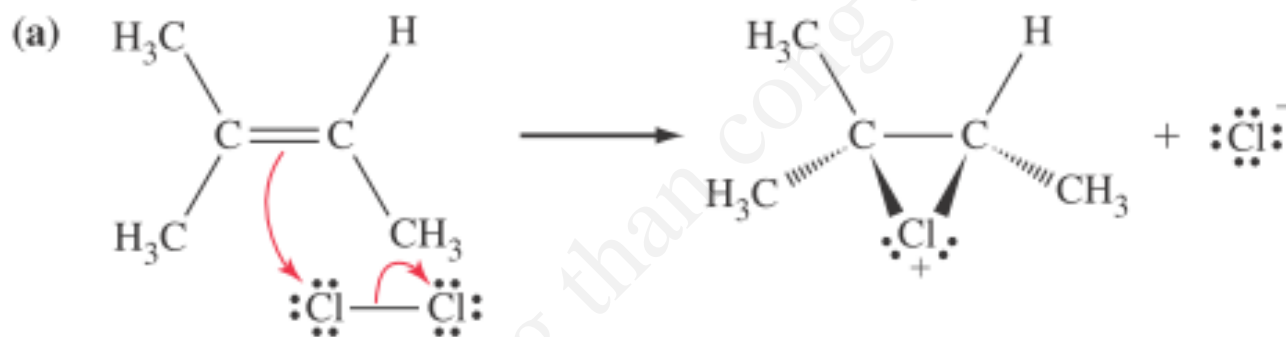
Phản ứng cộng halogen: phản ứng halogen hóa



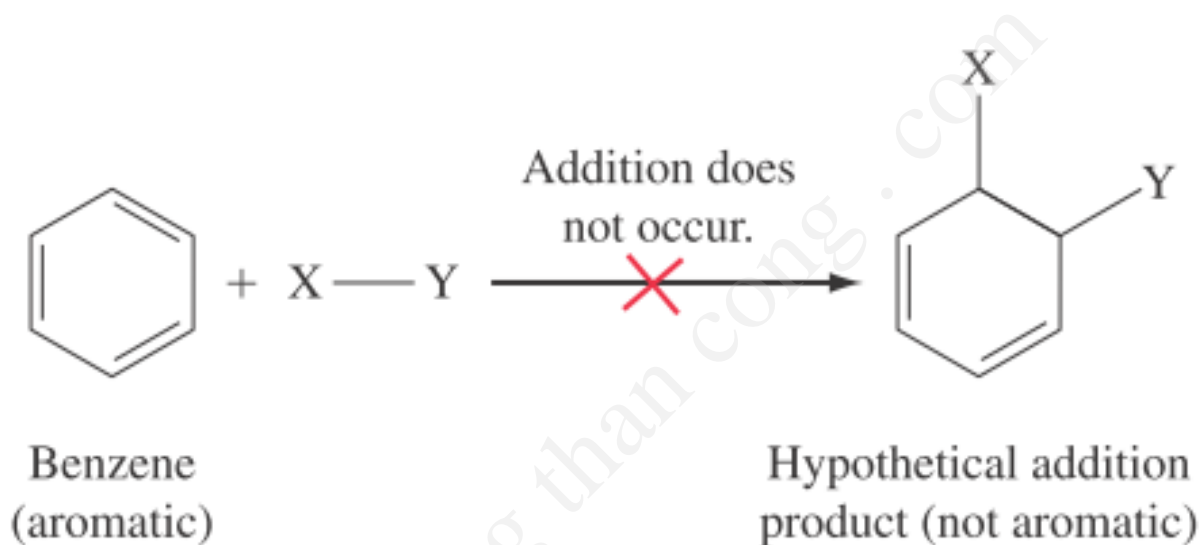
27.5. Phản ứng cộng của alkene

Phản ứng cộng halogen: phản ứng halogen hóa

Cơ chế của phản ứng cộng Cl_2 vào 2-methylbut-2-ene



27.6. Phản ứng thế thân điện tử của hợp chất hương phương



Benzene hay các hợp chất hương phương có vòng 6 và hệ nối đôi tiếp cách không xảy ra phản ứng cộng như các hợp chất alkene khác.

27.6. Phản ứng thế thân điện tử của hợp chất hương phương

Benzene hay các hợp chất hương phương thực hiện phản ứng thế thân điện tử.



Một nguyên tử hydrogen trên vòng benzene bị thay thế bằng một nhóm thân điện tử E.

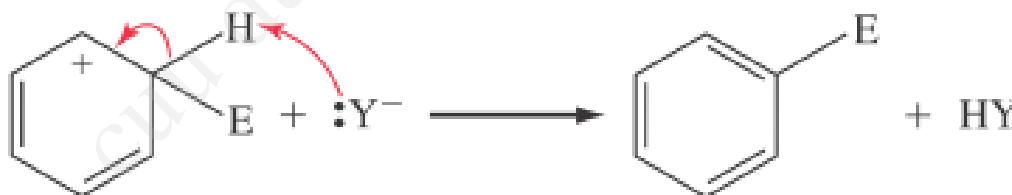
27.6. Phản ứng thế thân điện tử của hợp chất hương phương

Phản ứng xảy ra theo cơ chế với 2 bước.

- **Bước 1:** Tác nhân thân điện tử nhận cặp electron từ hệ thống π của vòng benzene để tạo thành cabocation, $C_6H_6E^+$, được gọi là **ion arenium**.

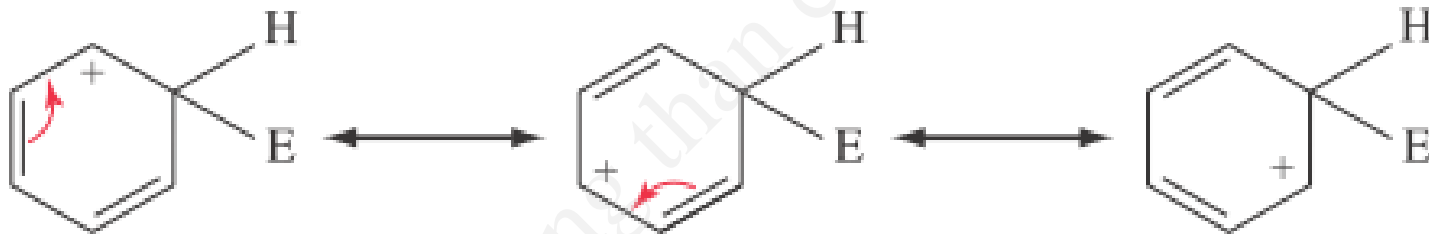


- **Bước 2:** Ion arenium loại 1 proton.



27.6. Phản ứng thế thân điện tử của hợp chất hương phương

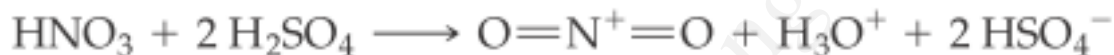
Hệ cộng hưởng của vòng benzene



27.6. Phản ứng thế thân điện tử của hợp chất hương phươg

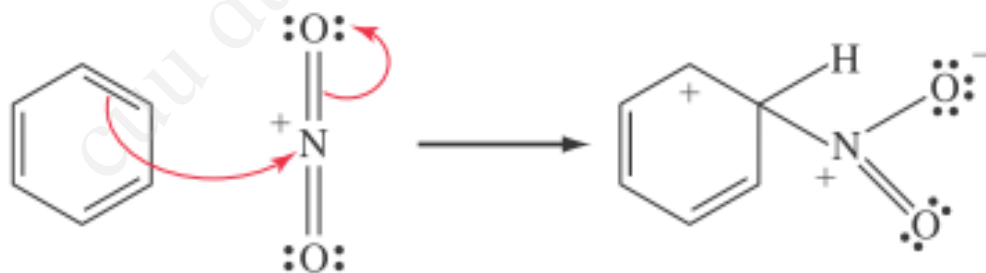
Phản ứng nitro hóa (thay thế -H bằng -NO₂)

Phản ứng giữa HNO₃ và H₂SO₄ tạo thành ion *nitronium*



Cơ chế phản ứng qua 2 bước:

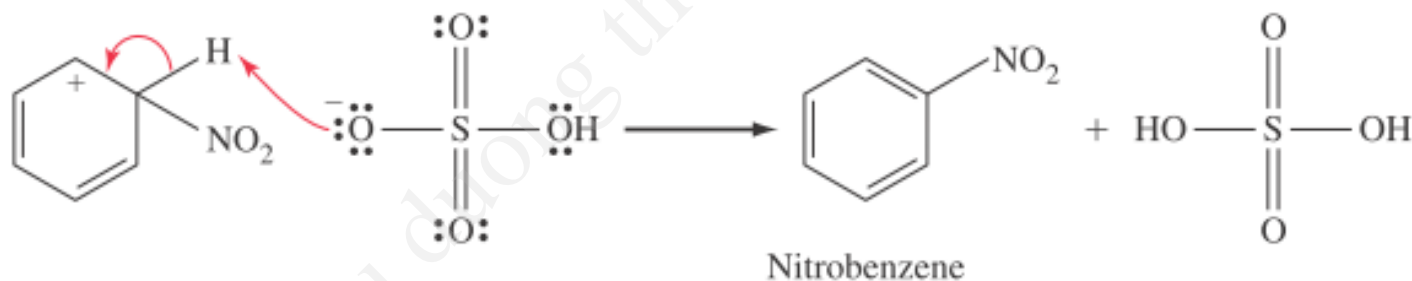
- **Bước 1:** Nguyên tử Nitrogen của ion nitronium nhận đôi điện tử từ hệ thống π của vòng benzene. Hình thành liên kết C-N.



27.6. Phản ứng thế thân điện tử của hợp chất hương phươg

Phản ứng nitro hóa (thay thế -H bằng $-\text{NO}_2$)

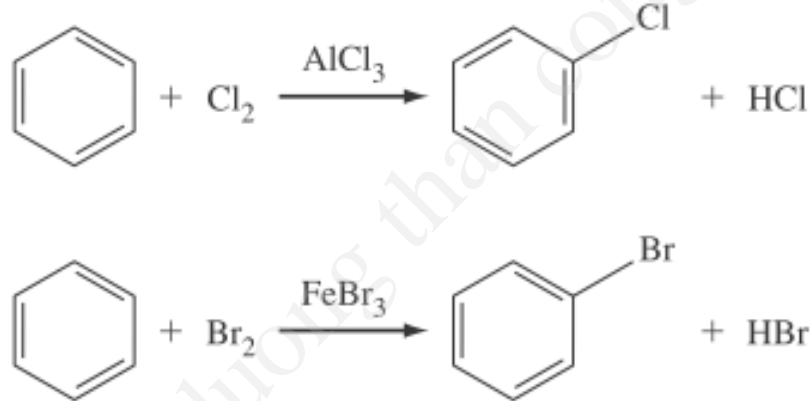
- **Bước 2:** Ion arenium bị deproton hóa bởi ion HSO_4^- , tạo thành sản phẩm nitrobenzene.



27.6. Phản ứng thế thân điện tử của hợp chất hương thơm

Phản ứng halogen hóa

Phản ứng xảy ra khi có sự hiện diện của xúc tác

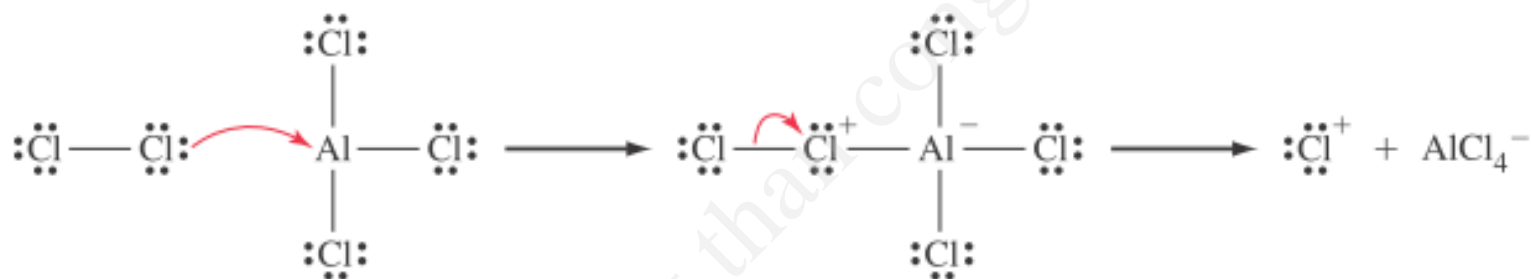


27.6. Phản ứng thế thân điện tử của hợp chất hương phươg

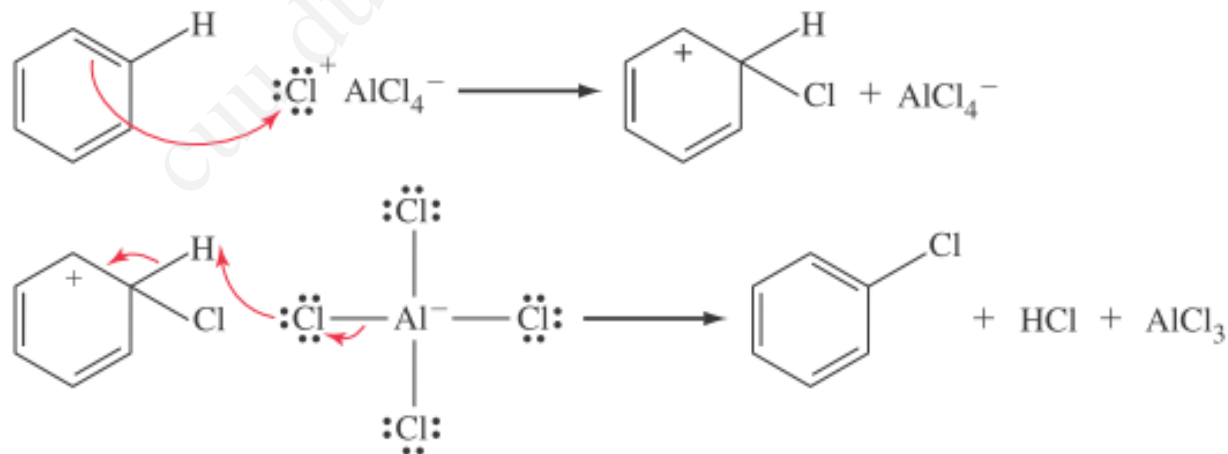
Phản ứng halogen hóa

Cơ chế hình thành phản ứng:

Cl_2 và AlCl_3 phản ứng với nhau tạo thành ion $\text{Cl}^+\text{AlCl}_4^-$



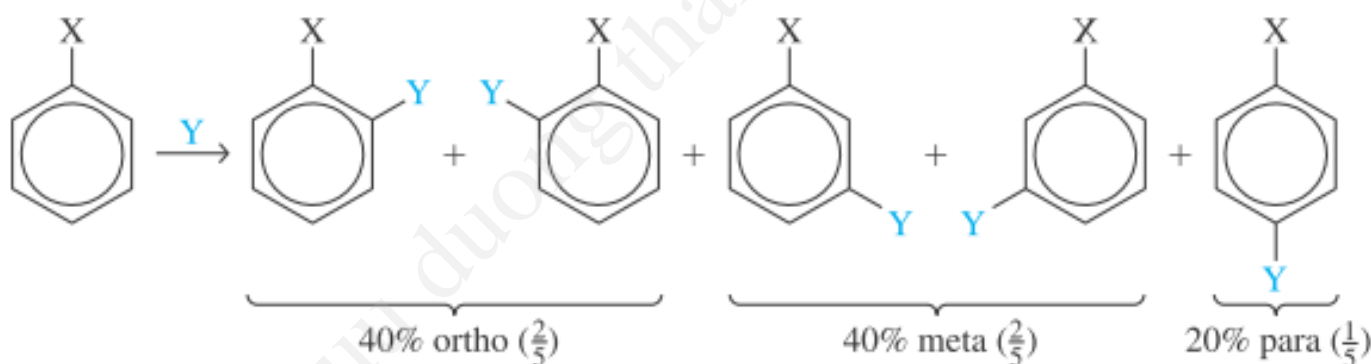
Phản ứng Chlo hóa



27.6. Phản ứng thế thân điện tử của hợp chất hương phương

Độ chọn lọc của phản ứng thế (phản ứng trực tiếp tại vị trí *ortho*, *meta* và *para*)

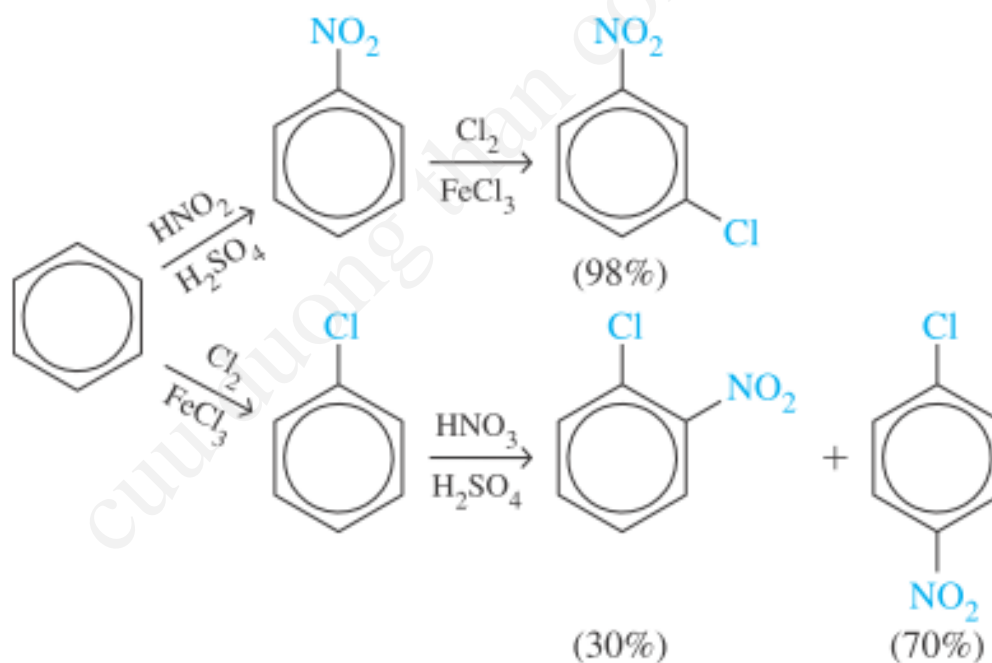
Phản ứng thế của một nguyên tử hay một nhóm thế của nguyên tử H trên vòng benzene có thể xảy ra ở nhiều vị trí khác nhau.



27.6. Phản ứng thế thân điện tử của hợp chất hương phươg

Độ chọn lọc của phản ứng thế (phản ứng trực tiếp tại vị trí *ortho*, *meta* và *para*)

Ví dụ cụ thể:

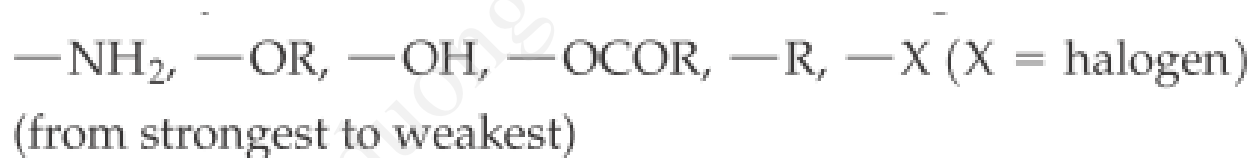


27.6. Phản ứng thế thân điện tử của hợp chất hương phương

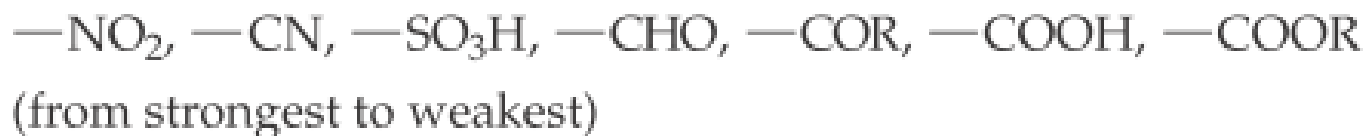
Độ chọn lọc của phản ứng thế (phản ứng trực tiếp tại vị trí *ortho*, *meta* và *para*)

Sản phẩm của phản ứng thế tại vị trí *ortho*, *meta* hay *para* phụ thuộc vào sự tồn tại của nhóm thế làm thay đổi sự phân bố điện tử trên vòng benzene.

- Thứ tự sắp xếp các nhóm thế tạo ra sản phẩm tại vị trí *ortho* và *para*:



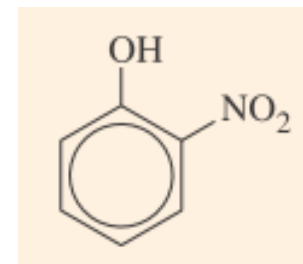
- Thứ tự sắp xếp các nhóm thế tạo ra sản phẩm tại vị trí *meta*:



27.6. Phản ứng thế thân điện tử của hợp chất hương phươg

Độ chọn lọc của phản ứng thế (*phản ứng trực tiếp tại vị trí ortho, meta và para*)

Ví dụ 27-7: Dự đoán sản phẩm của phản ứng mononitro hóa sau, trình bày cơ chế của phản ứng

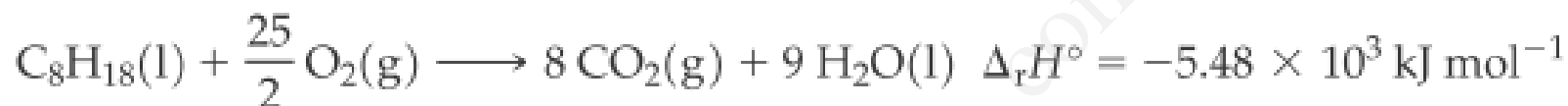


Bài tập 1: Dự đoán sản phẩm của phản ứng mononitro hóa của benzaldehyde, trình bày cơ chế của phản ứng

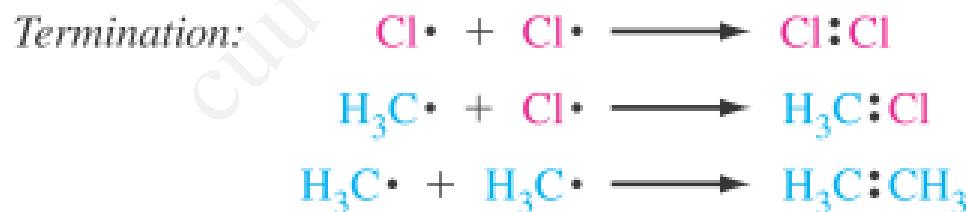
Bài tập 2: Dự đoán sản phẩm của phản ứng mononitro hóa 1,3-dichlorobenzene, trình bày cơ chế của phản ứng

27.7. Phản ứng của alkane

Phản ứng oxi hóa



Phản ứng halogen hóa



27.7. Phản ứng của alkane

Phản ứng halogen hóa

Sắp xếp tăng dần của các halogen phản ứng với alkane

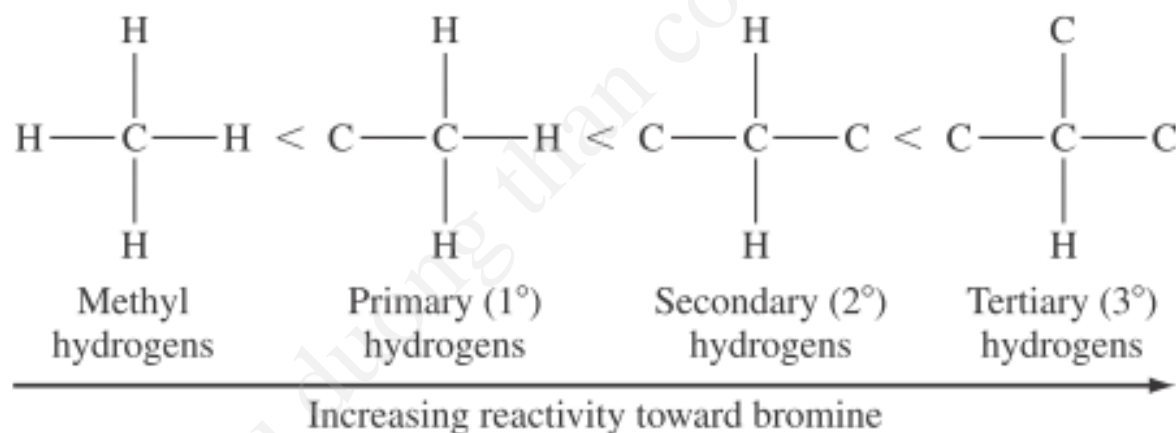


Năng lượng hoạt hóa và enthalpy (kJ/mol) khi thực hiện phản ứng halogen hóa methane.

	Fluorination		Chlorination		Bromination		Iodination	
	E_a	$\Delta_r H^\circ$	E_a	$\Delta_r H^\circ$	E_a	$\Delta_r H^\circ$	E_a	$\Delta_r H^\circ$
$\text{CH}_4 + \text{X}\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HX}$	5.0	-130	16	8	78	74	140	142
$\text{CH}_3\cdot + \text{X}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{X}\cdot$	≈ 0	-302	≈ 0	-109	≈ 0	-100	≈ 0	-89
$\text{CH}_4 + \text{X}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{HX}$		-432		-101		-26		53

27.7. Phản ứng của alkane

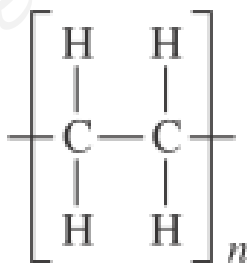
Sắp xếp tăng dần về hoạt tính của các gốc tự do được hình thành khi loại bỏ 1 nguyên tử H.



27.8. Phản ứng polymer hóa và phản ứng trùng hợp

Polyme được tạo thành từ các phân tử đơn giản có khối lượng phân tử thấp kết hợp thành các phân tử rất lớn. Các polyme có khối lượng phân tử dưới 20.000 u được gọi là polyme thấp và những chất trên 20.000 u được gọi là cao polyme.

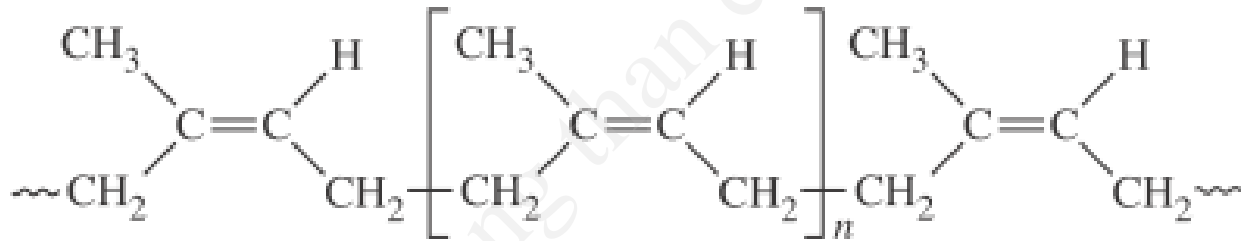
Cách trình bày công thức của một polyme:



n có thể dao động từ vài trăm đến vài nghìn.

27.8. Phản ứng polymer hóa và phản ứng trùng hợp

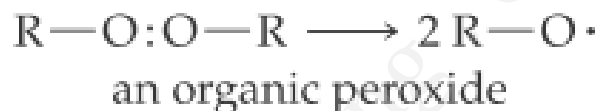
Các đơn vị monomer kết nối cuối cùng để tạo thành cao su tự nhiên- latex



27.8. Phản ứng polymer hóa và phản ứng trùng hợp

Phản ứng polyme hóa – Phản ứng chuỗi

Initiation:



followed by



Propagation:



Termination:





or



27.8. Phản ứng polymer hóa và phản ứng trùng hợp

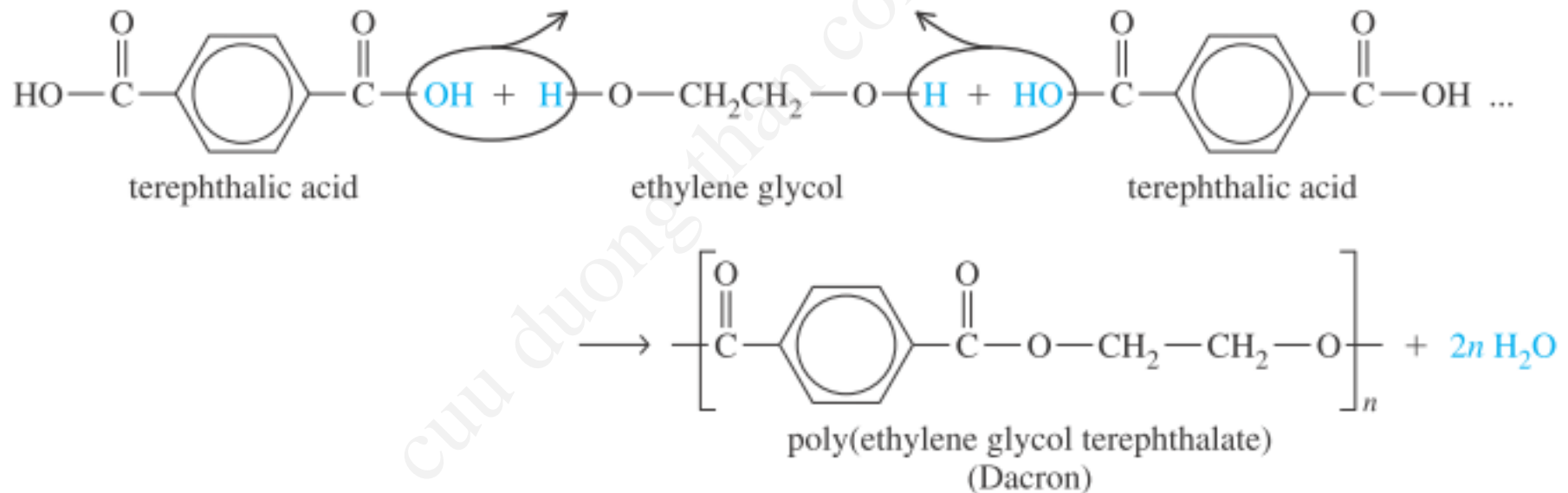
Phản ứng polyme hóa – Phản ứng chuỗi

Một số sản phẩm polyme hóa

Name	Monomer	Polymer	Uses
Polyethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	Bags, bottles, tubing, packaging film
Polypropylene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	$\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\right)_n$	Laboratory and household ware, artificial turf, surgical casts, toys
Poly(vinyl chloride) PVC	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\left(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\right)_n$	Bottles, floor tile, food wrap, piping, hoses
Poly(tetrafluoroethylene), Teflon	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$	Bearings, insulation, nonstick surfaces, gaskets, industrial ware
Polystyrene	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$ 	$\left(\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\right)_n$ 	Packaging, refrigerator doors, cups, ice buckets, and coolers (as foam)

27.8. Phản ứng polymer hóa và phản ứng trùng hợp


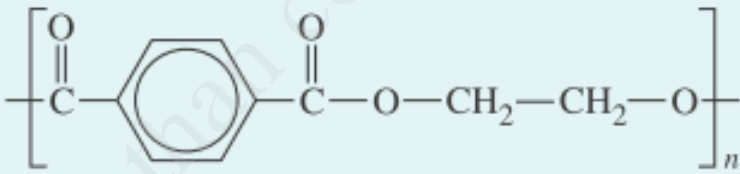
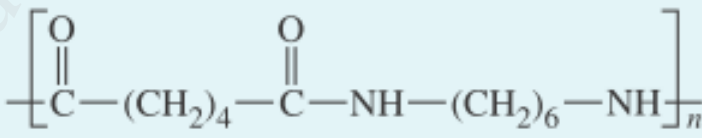
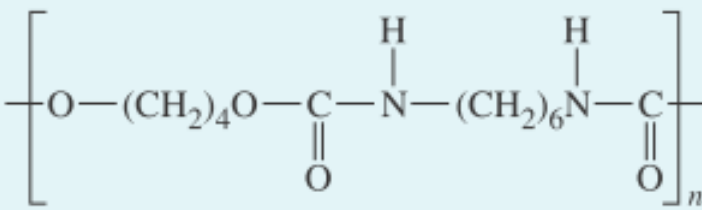
Phản ứng polyme hóa – Phản ứng đồng trùng hợp



27.8. Phản ứng polymer hóa và phản ứng trùng hợp

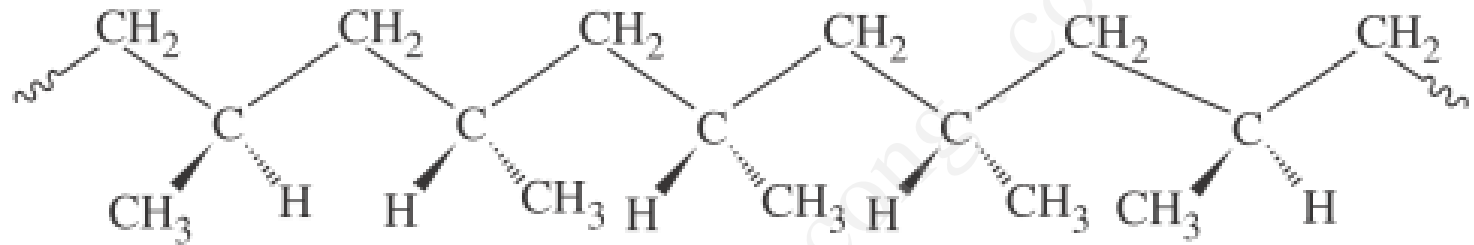
Phản ứng polyme hóa – Phản ứng đồng trùng hợp

Một số sản phẩm polyme hóa

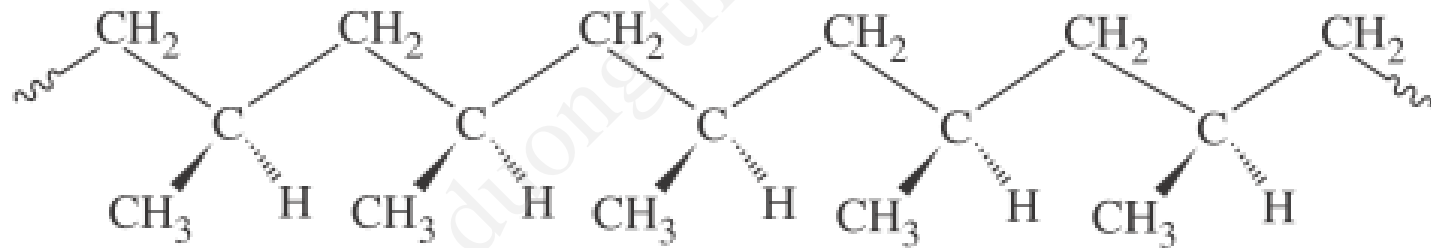
Name	Monomer	Polymer	Uses
Poly(ethylene glycol terephthalate) (Dacron)	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ and 		Textile fabrics, twine and rope, fire hoses, plastic containers
Poly(hexamethylenedipamide) (Nylon 66)	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ and $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$		Hosiery, rope, tire cord, parachutes, artificial blood vessels
Polyurethane	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ and $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$		Spandex fibers, bristles for brushes, cushions and mattresses (as foam)

27.8. Phản ứng polymer hóa và phản ứng trùng hợp

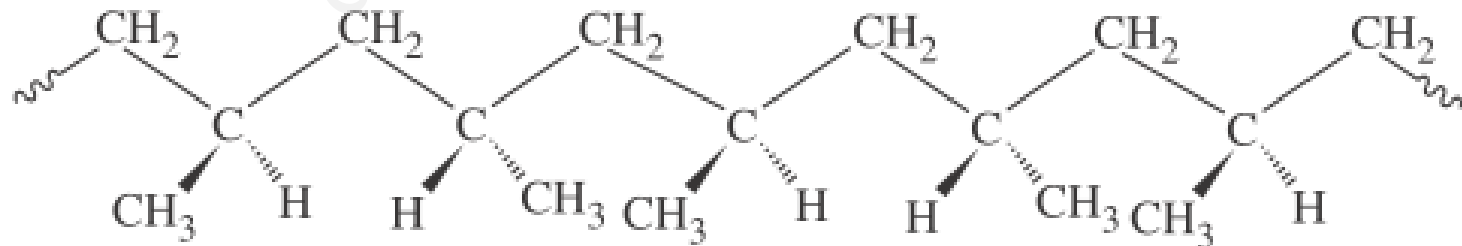
Polyme an định trong không gian



Atactic

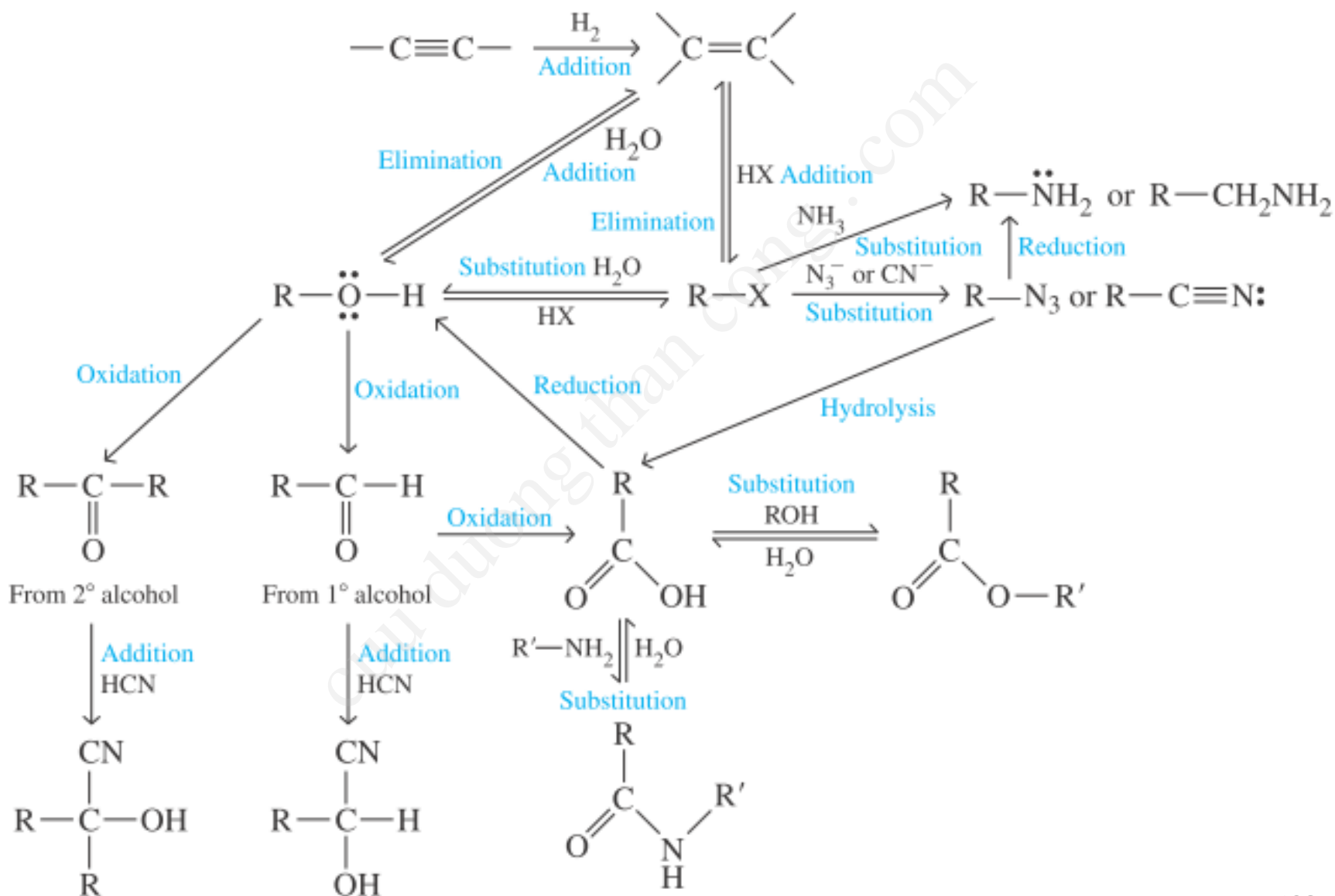


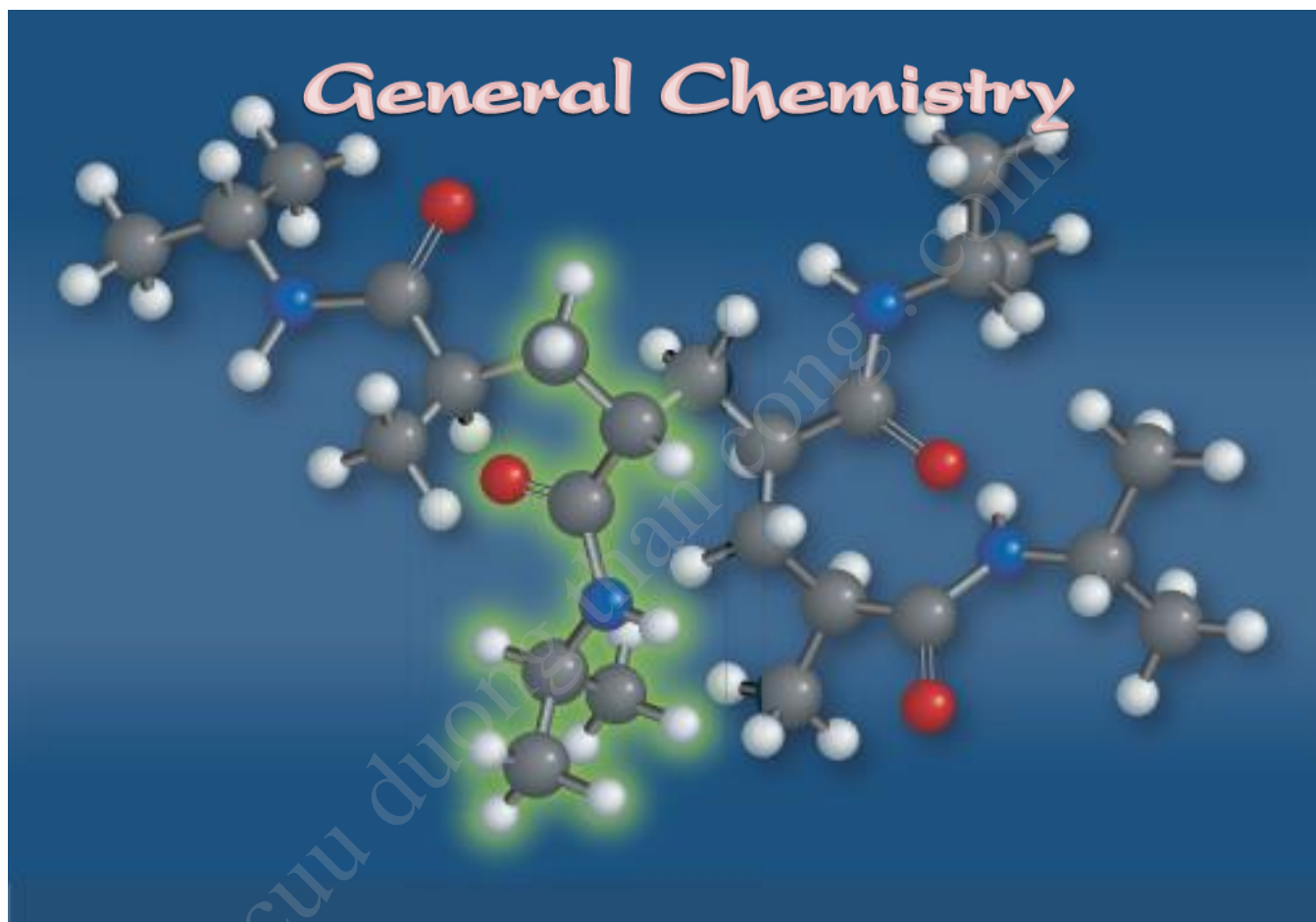
Isotactic



Syndiotactic

27.9. Phản ứng tổng hợp của các hợp chất hữu cơ





-Hết-