

Hóa hữu cơ I

Giáo trình:

1. Hóa học hữu cơ 1 - Nguyễn Hữu Đĩnh, Đỗ Đình Răng, NXBGD 2003.
2. Bài tập hóa hữu cơ I - Nguyễn Hữu Đĩnh, Đỗ Đình Răng, NXBGD 2003.
3. Danh pháp hợp chất hữu cơ - Trần Quốc Sơn, NXB Đại học Sư Phạm HN 2008.
4. Một số phản ứng của hợp chất hữu cơ, Trần Quốc Sơn, NXB Đại học Sư Phạm HN 2002.

Chương I: ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA HỌC HỮU CƠ

Kiến thức trọng tâm

1. Các cách biểu diễn trong không gian (*công thức cấu trúc*): công thức phối cảnh, công thức chiếu Niumen, công thức chiếu Fischer và cách chuyển đổi giữa chúng.
2. Quy tắc Cahn-Ingold-Prelog
3. Đồng phân quang học
4. Cấu dạng

Bài 1: HÓA HỮU CƠ VÀ HỢP CHẤT HỮU CƠ

I. Khái quát chung về hóa học hữu cơ

1. *Định nghĩa*:
 - Hợp chất hữu cơ là các hợp chất của nguyên tố C, trừ các oxit cacbon (CO , CO_2), muối cacbonat (HCO_3^- , CO_3^{2-}), các xianua (CN^- , SCN^-), và cacbua kim loại (?). Các hợp chất hữu cơ đơn giản nhất là các hidrocarbon (phân tử chỉ được cấu tạo bởi C và H); trong phân tử các dẫn xuất của hidrocarbon, ngoài C và H còn có thể có các nguyên tố khác như O, N, S, P, các halogen... và có thể cả các nguyên tố kim loại (các muối kim loại của axit hữu cơ, hợp cơ kim,...).
2. *Đối tượng nghiên cứu của hóa học hữu cơ*:
 - Hóa học hữu cơ là ngành Hóa học chuyên nghiên cứu cấu trúc và tính chất của các hợp chất của cacbon.
 - Nhiệm vụ của Hóa học hữu cơ là:
 - i. *Nghiên cứu tổng hợp các hchc* (dược phẩm, tơ sợi tổng hợp, phẩm nhuộm, vật liệu hữu cơ)
 - ii. *Tách biệt các hchc từ các nguồn thiên nhiên*
 - iii. *Nghiên cứu cơ chế các phản ứng hữu cơ* (tìm hiểu xem phản ứng xảy ra qua bao nhiêu giai đoạn, các sptg là gì, những yếu tố nào ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng..., giúp trả lời cho các câu hỏi: qui luật phản ứng thế halogen vào hidrocarbon, qt tác cộng Maccopnhicop, qui tắc tách Zaitsev, qui luật phản ứng thế vào vòng benzen đã có nhóm thế).
 - iv. *Nghiên cứu ứng dụng các hchc phục vụ cho mọi mặt của đời sống*
3. *Vai trò của các hợp chất hữu cơ*:
 - Các hợp chất hữu cơ đóng vai trò quan trọng, không chỉ bởi số lượng vô cùng lớn, mà còn bởi vì chúng tham gia vào mọi mặt của đời sống: các hợp chất hữu cơ có mặt trong cơ thể động vật thực vật và con người (là cơ sở cho việc lưu trữ và protein tạo nên máu, thịt, da, là các enzyme xúc tác

cho các quá trình sinh hóa trong cơ thể sống, là nguồn cung cấp năng lượng sống...); là thức ăn, thuốc chữa bệnh, quần áo, các vật dụng thiết yếu của các ngành kinh tế, các lĩnh vực khoa học kỹ thuật...

II. Đặc điểm chung của các hchc:

1. Thành phần và đặc điểm cấu tạo:

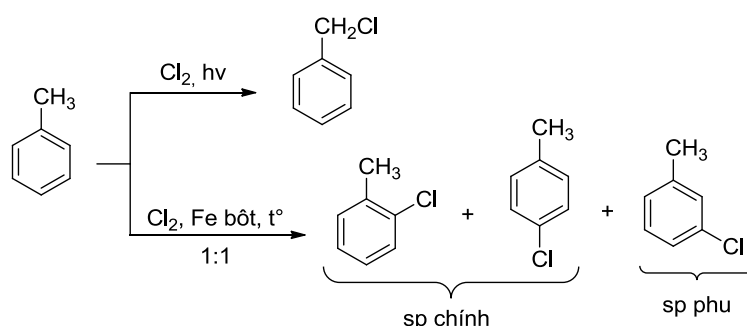
- Thành phần nhất thiết phải có C, thường có H, hay có O, N, các halogen, S, P và các nguyên tố khác (bao gồm cả các nguyên tố kim loại). Về lý thuyết, tất cả các nguyên tố trong bảng tuần hoàn đều có thể có mặt trong thành phần các hợp chất hữu cơ.
- Liên kết: chủ yếu là liên kết **cộng hóa trị**.

2. Tính chất vật lý:

- Các hợp chất hữu cơ **thường** có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi thấp, kém bền nhiệt, dễ cháy (ngoại lệ: các hc cao phân tử không nóng chảy, không bay hơi, khó cháy hoặc không cháy).
- Tính tan: **thường** ít tan trong nước (phân cực), tan nhiều trong dm hữu cơ (ngoại lệ: saccharozơ tan tốt trong nước, các polime hầu như không tan trong nước và các dmhc thông thường).

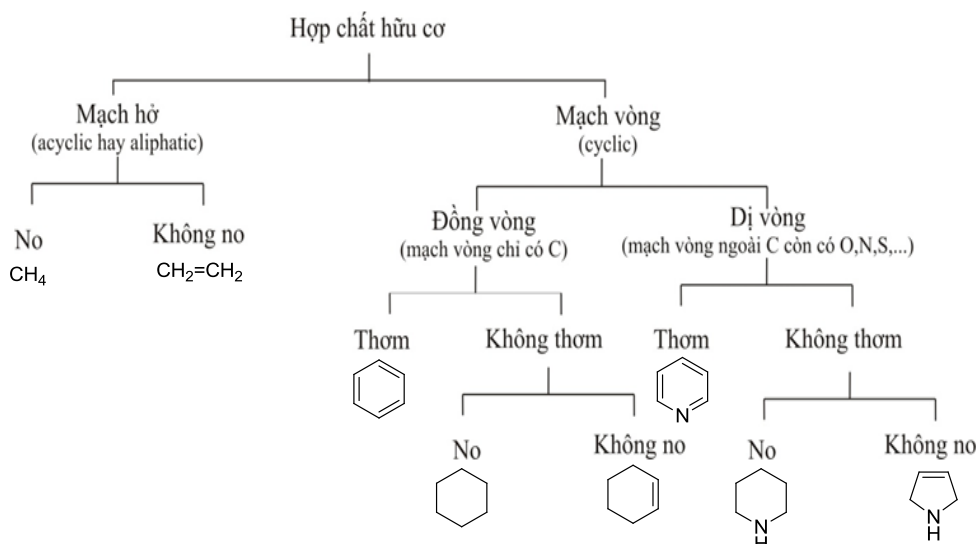
3. Tính chất hóa học:

- Phản ứng hóa học giữa các hchc: **thường** xảy ra chậm, không hoàn toàn và theo nhiều hướng, sản phẩm phụ thuộc chặt chẽ vào xúc tác, điều kiện phản ứng



III. Phân loại

1. Dựa vào mạch C:



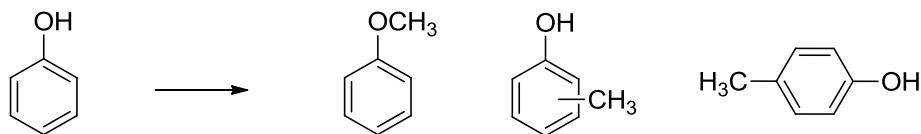
2. Theo nhóm chức:

- Nhóm chức ở mạch C: ankan, xicloankan, anken, xicloanken, ankin, aren, ...
- Nhóm chức chứa oxi: ancol, phenol, ete, andehit xeton, axit cacboxylic và các dẫn xuất, ...
- Nhóm chức chứa N: NH_2 , ...
- Nhóm chức chứa cả N và O: NO_2 ,

IV. Khái niệm đồng đẳng, đồng phân

a. Đồng đẳng: *xem thêm phần bổ túc*

- *Khái niệm*: những chất hữu cơ có thành phần phân tử hơn kém nhau (điều hòa) một hay nhiều nhóm nguyên tử nhất định nhưng có cấu trúc hóa học tương tự nhau, do đó tính chất hóa học cũng tương tự nhau, gọi là các chất đồng đẳng. Các chất đồng đẳng hợp thành dãy đồng đẳng.
- **Lưu ý**: khái niệm đồng đẳng chỉ mang tính chất tương đối, cụ thể hơn, đó là yêu cầu “tính chất hóa học cũng tương tự nhau” mang tính tương đối: không thể mong đợi tc hóa học của tất cả các chất trong dãy đồng đẳng hoàn toàn giống nhau, chỉ xét hữu hạn một số tính chất hóa học đặc trưng. Vì vậy, khi ra bài tập, nếu cần thiết thì phải nói rõ là tính chất hóa học đang xét đến là tính chất nào. “Tương tự về cấu trúc” cũng như vậy.
- Các chất đầu dãy đồng đẳng luôn có các tính chất riêng khác biệt với các chất trong dãy đồng đẳng.
- *Ví dụ*: CH_3OH không có phản ứng tách nước tạo anken, khi bị oxi hóa không hoàn toàn tạo HCHO cho phản ứng tráng bạc với tỉ lệ 1:4. CH_4 có phản ứng tạo axetilen, nhưng các ankan cao hơn không có phản ứng đó. HCOOH có phản ứng tráng bạc và bị oxi hóa bởi dd nước brom nhưng các đồng đẳng của nó không có phản ứng đó.

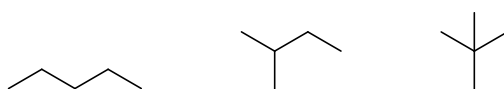


- Khi ra các bài tập về đồng đẳng ở phổ thông nên tránh những trường hợp không rõ ràng như bậc ancol, bậc amin.

b. Đồng phân:

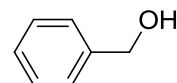
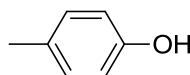
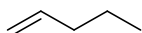
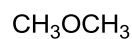
- *Khái niệm*: Đồng phân là những hợp chất có cùng công thức phân tử nhưng có cấu trúc hóa học khác nhau nên có tính chất khác nhau.
- *Cấu trúc hóa học* (hay cấu trúc): bao gồm cấu tạo hóa học (thứ tự và cách thức lk của các ng tử trong phân tử) và cấu trúc không gian (sự phân bố của các nguyên tử trong không gian).
- Có hai loại đồng phân chính:
- i. *Đồng phân cấu tạo* (đồng phân **phẳng**): những đồng phân khác nhau về trật tự và cách thức lk của các nguyên tử (trong mặt phẳng).

+ Đp mạch C: C_5H_{12}

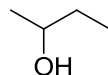
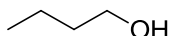


- **Đồng phân mạch C phải có cùng loại liên kết**: ví dụ xiclopentan và các penten không phải là đồng phân cấu tạo mạch C, mà là đồng phân nhóm chức (“chức” xicloankan và anken).

+ Đp nhóm chức: C_2H_6O



+ Đồng phân vị trí nhóm chức: $C_4H_{10}O$



ii. *Đồng phân cấu hình* (đp không gian, đp lập thể):

+ Đp hình học

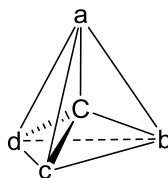
+ Đp quang học

Bài 2: CẤU TRÚC PHÂN TỬ HỢP CHẤT HỮU CƠ

I. Cấu trúc phân tử và các công thức biểu diễn cấu trúc

1. *Thuyết cacbon tứ diện (Lơ ben, Van't Hop, 1874)*

- Năm 1874, Lơ ben và Van't Hop đề ra „Thuyết cacbon tứ diện“, cho rằng trong phân tử hợp chất hữu cơ, 4 hóa trị của cacbon hướng về 4 đỉnh của một tứ diện. Theo thuyết này, phân tử hợp chất hữu cơ không phẳng, các nguyên tử không nằm trên mặt phẳng giấy mà phân bố trong không gian 3 chiều.

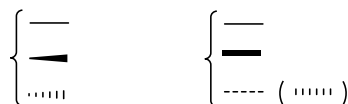


- Mặc dù lúc đó chưa có những hiểu biết đầy đủ về cấu trúc e của phân tử, nhưng thuyết cacbon tứ diện đã đi đúng hướng trong việc mô tả sự phân bố không gian của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử liên kết với cacbon và giải thích được hiện tượng đp quang học và đp hình học.

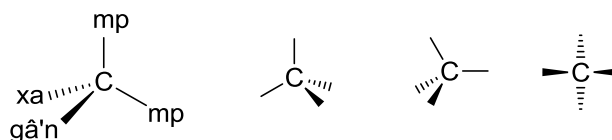
2. *Các cách biểu diễn công thức cấu trúc (cấu trúc không gian) của phân tử hợp chất hữu cơ*

a. *Công thức phối cảnh*

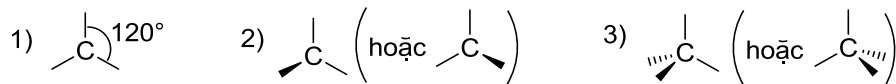
- *Giải thích ý nghĩa:*



i. *Biểu diễn cho 1 ng tử Cabcd*



- **Cách vẽ:** góc giữa { nhỏ hơn hoặc bằng 90° .



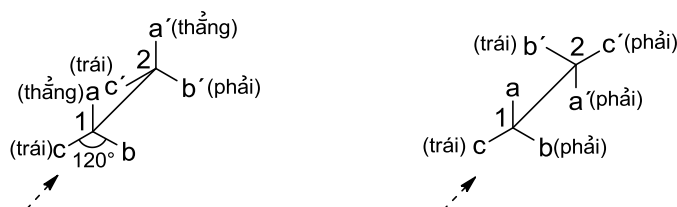
- **Sai:**



ii. **Biểu diễn cho 2 nguyên tử Cabc-Ca'b'c'**

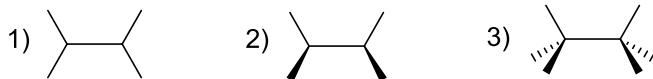
- **Cách 1: chỉ dùng các thanh gạch nét thường.** Nguyên tắc: nhìn phân tử theo một liên kết từ trái qua phải và hướng ra xa người quan sát. Để cho sinh viên dễ hình dung, chỉ rõ: theo hướng quan sát thì các nhóm thế là ở bên trái, bên phải hay hướng thẳng đứng so với người quan sát.

$\text{C}^1\text{abc-C}^2\text{abc}$

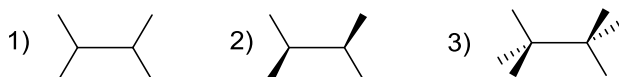


- **Cách 2: dùng bộ nét liên thường, liên đậm và nét đứt** (liên kết C-C có thể nằm ngang hay hơi chéo như cách vẽ chỉ dùng nét liên thường ở trên).

Dạng che khuất



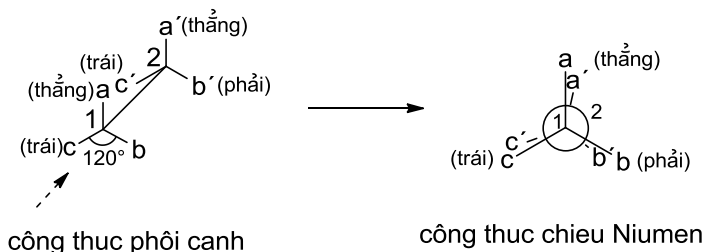
Dạng xen kẽ



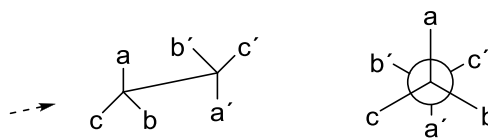
iii. **Biểu diễn cho 3 nguyên tử C**

b. Công thức chiếu Niumen

- **Qui tắc:** nhìn phân tử dọc theo một lk giữa 2 nguyên tử nào đó, thường là C-C. Nguyên tử C ở gần mắt người quan sát (ng tử **C1**) được biểu diễn bằng một **hình tròn**, các liên kết C1-a, C1-b và C1-c xuất phát từ tâm hình tròn (lưu ý về vị trí tương đối của a-thẳng đứng, b-phải và c-trái so với người quan sát ở cth phối cảnh để khi chuyển sang cth chiếu Niumen cho đúng). Nguyên tử C2 bị che khuất bởi vòng tròn biểu diễn nguyên tử C1. Các lk **C2-a'**, **C2-b'** và **C2-c'** xuất phát từ **biên của hình tròn** và giữ nguyên hướng tương đối so với người quan sát như ở cth phối cảnh.
- **Dạng che khuất:**



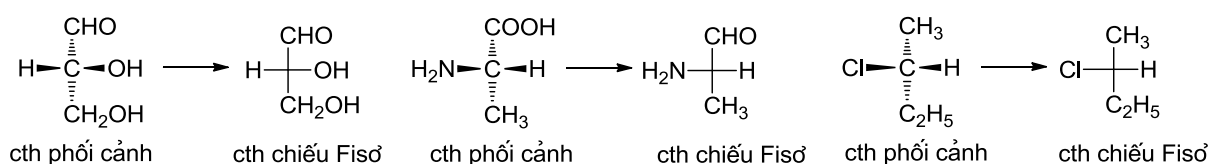
- *Dạng xen kẽ:*



c. Công thức chiếu Fisor

- Để biểu diễn công thức cấu trúc (cấu trúc không gian) của phân tử hchc, người ta qui ước như sau:

- Mạch chính của phân tử đặt theo chiều thẳng đứng, các nhóm thế nằm trên mạch chính hướng về phía sau bằng.



- Nhóm có mức oxi hóa cao hơn (hoặc được đánh số nhỏ hơn) được đặt phía trên. Nếu hai nhóm có mức oxi hóa như nhau thì nhóm nào nhỏ gọn hơn được xếp phía trên.

- **Lưu ý:** có thể quay tùy ý công thức phối cảnh và công thức chiếu Niumen mà không làm thay đổi cấu hình phân tử, nhưng **không được tùy ý quay công thức chiếu Fisor (dù trong hay ngoài mp) vì có thể dẫn tới sự thay đổi cấu hình phân tử.**

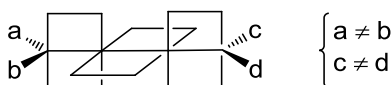
II. Đồng phân hình học

- Khái niệm:** Những nguyên tử liên kết với nhau bằng liên kết đôi (ví dụ: $C=C$, $C=N$,...) hoặc là đỉnh của các vòng nhỏ thì không quay được tự do quanh trục liên kết, chúng tạo thành bộ phận cứng nhắc trong phân tử. Vì vậy, các nhóm thế đính với những bộ phận cứng nhắc đó được sắp xếp theo những quan hệ không gian khác nhau, không tự chuyển đổi cho nhau được, tạo ra các dạng đồng phân không gian (đồng phân lập thể). Các đồng phân này thuộc dạng đồng phân hình học.

2. Điều kiện cần và đủ:

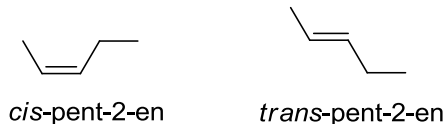


- **Độc thêm:** Các anlen (cumulen) có số nối đôi lẻ liên nhau (mỗi C đầu mạch phải mang 2 nhóm thế khác nhau).

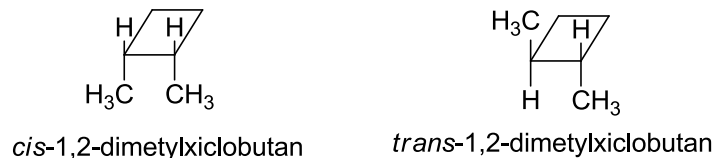


3. Hệ danh pháp cis-trans

- Trong trường hợp anken, nếu mạch chính ở cùng phía nối đôi $C=C$ thì gọi là đồng phân *cis*, nếu mạch chính ở khác phía nối đôi thì gọi là đồng phân *trans* (lưu ý: *cis* và *trans* in nghiêng).



- Đối với hợp chất vòng, nếu hai nhóm thế ở cùng phía mặt phẳng vòng (hoặc một mặt phẳng chuẩn nào đó) thì gọi là đồng phân *cis*, nếu khác phía là đồng phân *trans*.



- Nhược điểm:** trong nhiều trường hợp, nếu áp dụng qui tắc này không xác định được cấu hình của các dẫn xuất của anken.



4. Hệ danh pháp Z/E (xem thêm phần bổ túc!)

a. Hệ danh pháp Z/E

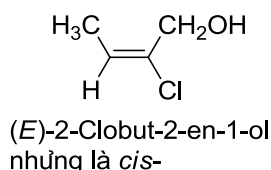
- Để gọi tên đp hình học theo hệ Z – E, người ta so sánh cấp của từng cặp nhóm thế cùng đính vào một nguyên tử C ở nối đôi hoặc cacbon ở vòng no. Khi xét hai cặp nhóm thế quan tâm: nếu hai nhóm có cấp cao hơn nằm cùng một phía của nối đôi hoặc vòng no người ta gọi là cấu hình Z, và đồng phân thuộc loại đồng phân Z.

b. Qui tắc Cahn-Ingold-Preloc (xem thêm phần bổ túc)

- Để gọi tên các đồng phân cấu hình (đp hình học và sau đây là đp quang học), Cahn-Ingold-Preloc sử dụng một khái niệm gọi là cấp của nhóm thế.

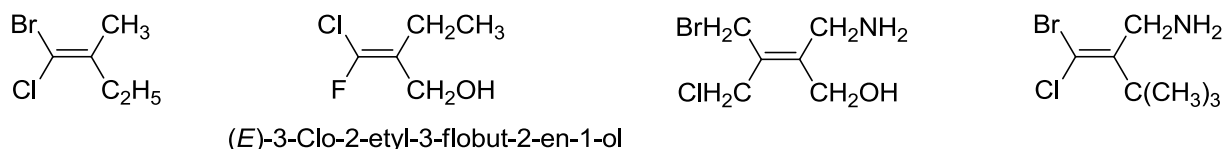
i. **Qui tắc 1:** Cấp của nhóm thế càng cao khi số thứ tự của nguyên tử liên kết trực tiếp với trung tâm cần xác định cấu hình có số thứ tự càng lớn.

- Ví dụ: $-\text{Br} > -\text{Cl} > -\text{F} > -\text{OH} > -\text{NH}_2 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$



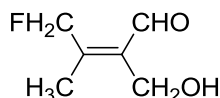
ii. **Qui tắc 2:** đối với các nhóm mà nguyên tử thứ nhất có số thứ tự như nhau thì xét tiếp các nguyên tử ở lớp thứ 2, tức là các nguyên tử liên kết trực tiếp với nguyên tử thứ nhất theo nguyên tắc “điểm khác nhau đầu tiên”.

- Ví dụ:

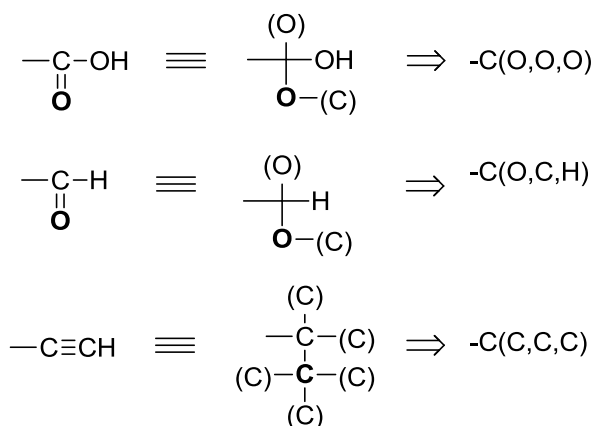


iii. **Qui tắc 3:** một nguyên tử có liên kết bội với một nguyên tử khác thì về hình thức có thể coi nguyên tử đó có nhiều liên kết đơn với nguyên tử kia. Khi cần thiết, có thể coi nguyên tử còn lại liên kết với một nguyên tử C giả định.

- Ví dụ:

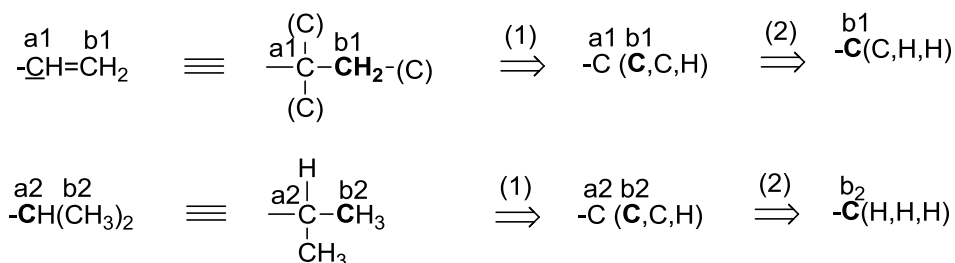


- Ví dụ:** so sánh cấp của $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$ và $-\text{C}\equiv\text{C}$. Ta khai triển các nhóm này như sau:



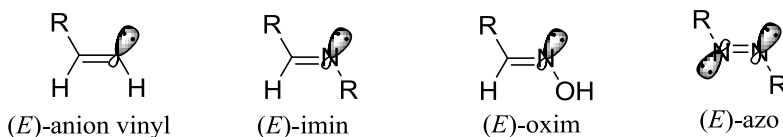
Do đó, ta có $-\text{COOH} > -\text{CHO} > -\text{C}\equiv\text{C}$

- Ví dụ:** so sánh cấp của $-\text{CH}=\text{CH}_2$ và $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.



Do đó, ta có $-\text{CH}=\text{CH}_2 > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

iv. Cặp e không phân chia có độ hơn cấp thấp nhất:



➤ Lưu ý:

- Không phải bao giờ cũng có sự tương ứng giữa các cặp *cis-trans* và *Z/E*.
- Hệ danh pháp *cis-trans* hay *Z/E* chỉ mang tính qui ước. Dùng hệ nào là tùy thuộc hợp chất cụ thể và đạt được sự tường minh hơn. Hệ *cis-trans* chỉ dùng được cho hệ kiểu $\text{abC}=\text{Cac}$. Hệ *Z/E* thường được sử dụng vì có tính tổng quát cao hơn.
- c. Sự khác nhau về tính chất của các đồng phân hình học: tự đọc.
- Do khoảng cách giữa các nhóm nguyên tử trong phân tử *cis* và *trans* khác nhau nên chúng có các tính chất lý hóa khác nhau.

- Thường đồng phân trans bền hơn đồng phân cis về mặt nhiệt động. Chẳng hạn ở 200°C, Stinben $C_6H_5CH=CHC_6H_5$ có 96% đp trans và 4% đp cis.
- Đồng phân trans có tính đối xứng cao hơn đp cis, dễ sắp xếp chặt khít hơn trong mạng tinh thể nên thường có $t^{\circ}nc$ cao hơn.
- *Ví dụ:* so sánh tính $t^{\circ}s$, $t^{\circ}nc$, pK_{a1} và pK_{a2} của axit fumaric và axit maleic.
 - Momen lưỡng cực:
- Hệ $Cab=Cab$: $\mu(E)=0$, $\mu(Z) \neq 0$.

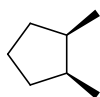
	(E)-ClCH=CHCl	(Z)-ClCH=CHCl
$t^{\circ}nc$ (°C)	-50,0	-80,5
$t^{\circ}s$ (°C)	48,3	60,2
μ (D)	1,89	0,0

- Hệ $aCH=CHb$: μ sẽ khác nhau tùy thuộc vào bản chất điện của a và b.

	(E)- $p\text{-NO}_2C_6H_4\text{-CH=CHNO}_2$	(Z)- $p\text{-NO}_2C_6H_4\text{-CH=CHNO}_2$
μ (D)	0,5	7,4

	(E)- $CH_3CH=CHCl$	(Z)- $CH_3CH=CHCl$
μ (D)	2,0	1,7

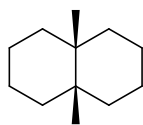
Đồng phân hình học của các hợp chất mạch vòng:



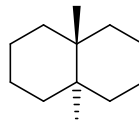
cis-1,2-Dimetylxiclopentan



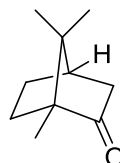
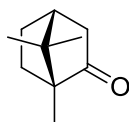
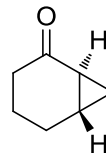
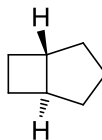
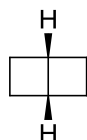
trans-1,2-Dimetylxiclopentan



cis-Decalin
cis-Perhidronaphtalen
cis-Bixiclo[4.4.0]decan



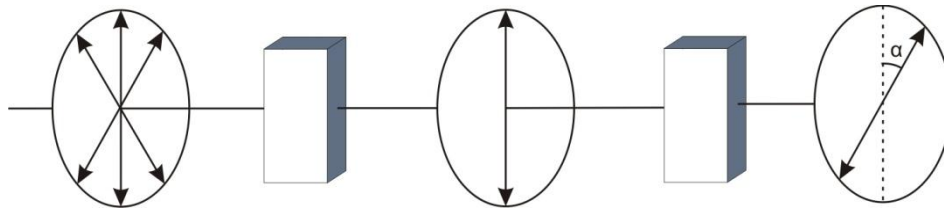
trans-Decalin
trans-Perhidronaphtalen
trans-Bixiclo[4.4.0]decan



III. Đồng phân quang học

a. *Ánh sáng phân cực thẳng (phẳng) và tính quang hoạt.*

- *Khái niệm ánh sáng phân cực thẳng (phẳng):* ánh sáng thường bao gồm các sóng điện từ mà vector dao động của chúng hướng theo tất cả các hướng khác nhau trong không gian và vuông góc với phương truyền của tia sáng. Khi cho ánh sáng thường đi qua lăng kính Nikon sẽ nhận được ánh sáng mà các vectơ dao động của sóng điện từ của ánh sáng này nằm trong cùng một mặt phẳng. Ánh sáng đó là ánh sáng phân cực thẳng (phẳng).



- *Khái niệm tính quang hoạt:* những chất (dạng tinh thể hay dung dịch) khi đặt trên đường truyền của ánh sáng phân cực thẳng thì làm quay mặt phẳng phân cực một góc α nào đó gọi là chất quang hoạt. Khả năng làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực được gọi là tính hoạt động quang hay tính quang hoạt.
- *Góc quay cực riêng:*
- Góc quay mặt phẳng ánh sáng phân cực α được xác định bằng phân cực kế. Giá trị của góc α phụ thuộc vào điều kiện đo: bước sóng của tia sáng phân cực, nhiệt độ, bề dày của lớp chất mà ánh sáng đi phân cực đi qua và nồng độ của chất quang hoạt.
- Để đặc trưng cho tính quang hoạt của một chất, người ta dùng đại lượng: độ/góc quay cực riêng. Giá trị góc quay cực riêng của một chất trong dung dịch được tính như sau:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{[\alpha]}{l \cdot C} \quad \left\{ \begin{array}{l} l \text{ (dm)} = \text{chiều dài cuvet} \\ C \text{ (g/ml)} = \text{nồng độ chất tan} \end{array} \right. \quad [\alpha]_D^{25} =$$

Ví dụ: D-glixerandehit: $[\alpha]_D^{20} = +14$, $[\alpha]_D^{25} = +8,7$. L-glixerandehit: $[\alpha]_D^{20} = -14$, $[\alpha]_D^{25} = -8,7$.

➤ Điều kiện để một chất có tính quang hoạt: có tính không trùng vật ảnh ↔ không có tâm và mp đối xứng. Có 3 loại bất đối xứng:

- Bất đối nguyên tử.
- Bất đối phân tử.
- Bất đối tinh thể.

Bất đối nguyên tử.

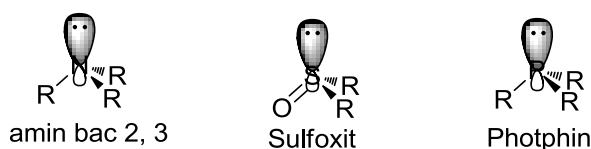
- **Điều kiện để một hợp chất hữu cơ tính quang hoạt (bất đối nguyên tử):**
- **Điều kiện cần:** có ít nhất một nguyên tử C* (phân tử xuất hiện một tứ diện lệch).
- **Điều kiện đủ:** không có tâm đối xứng và không có mặt phẳng đối xứng.
- **Nguyên tử cacbon bất đối (C*):**
- Nguyên tử C gắn với 4 nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau được gọi là cacbon bất đối, kí hiệu là C*.
- Nếu phân tử có 1 C* thì phân tử có tính không trùng vật ảnh và do đó có tính quang hoạt, ví dụ: *CHFCIBr.

- Phân tử có từ 2 C* trở lên sẽ có tính quang hoạt nếu nó không có tâm đx và không có mp đối xứng.

Ví dụ: axit (-)-tartaric HOOC-CHOH-CHOH-COOH có 2C* và đồng thời không có tâm đx và không có mp đx nên có tính quang hoạt, trong khi axit mesotartaric cũng có 2 C* nhưng lại không có tính quang hoạt vì tâm đx ở cấu dạng bền nhất (xác định bằng thực nghiệm).

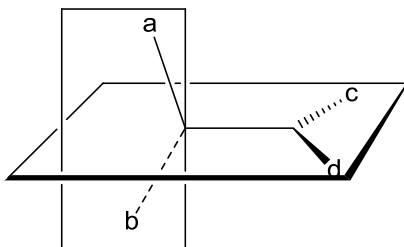


- Lưu ý: khi xét đoán xem một phân tử có tâm đx hoặc mp đx hay không cần dựa vào công thức phối cảnh, không nên dựa vào công thức chiếu Fischer.
- Các nguyên tử bất đối khác: N, S, P.

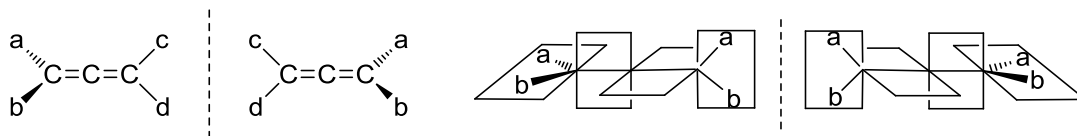


Không thể tách riêng các đối quang của amin bậc II và III ở điều kiện thường vì các đối quang này chuyển hóa qua lại rất nhanh.

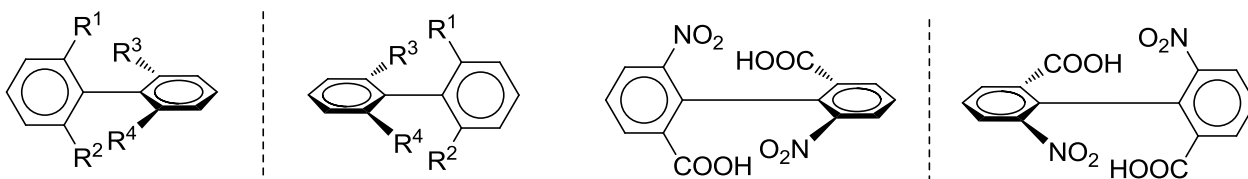
Bất đối phân tử: tứ diện kéo dài – tứ diện lệch



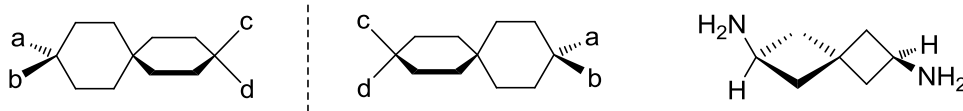
- Đồng phân anlen: $a \neq b$ và $c \neq d$.



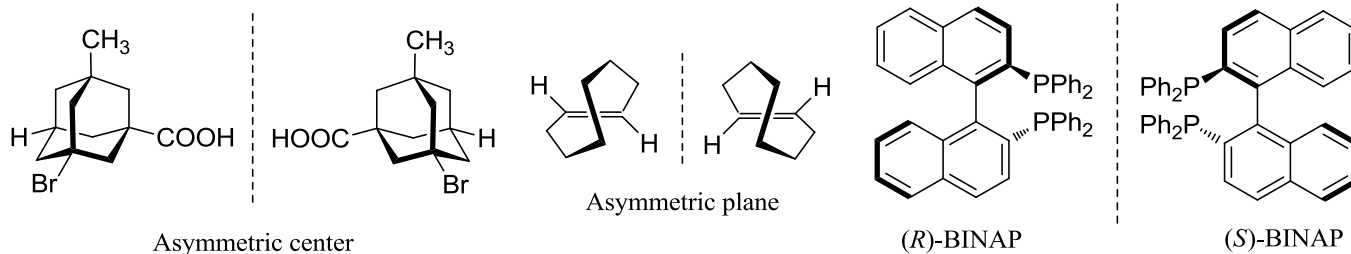
- Đồng phân cản quay (atrop): $R^1 \neq R^2$ và $R^3 \neq R^4$.



- Đồng phân spiran: $a \neq b$ và $c \neq d$.



- Trung tâm/mặt phẳng bất đối ở trong phân tử:

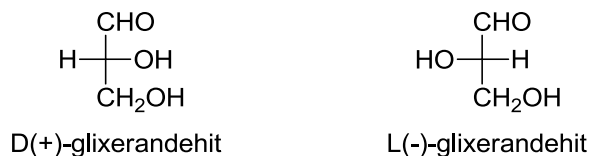


Bất đối tinh thể: gây ra bởi cách sắp xếp của các phân tử trong tinh thể, không phải do một nguyên tử hay một phân tử riêng lẻ nào. Nếu cấu trúc tinh thể bị phá vỡ (thạch anh nóng chảy) thì tính quang hoạt của tinh thể sẽ không còn nữa.

b. Danh pháp

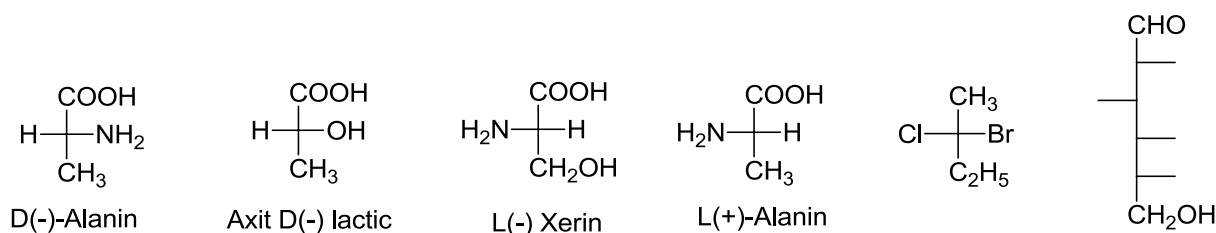
Để gọi tên các đồng phân quang học, người ta dùng hệ danh pháp cấu hình. Có hai loại thường gặp là hệ danh pháp D,L và hệ danh pháp R,S.

- **Hệ danh pháp D,L:** dựa vào cấu hình tương đối của phân tử hchc. Gọi là cấu hình tương đối vì khi đó cấu hình của phân tử được so sánh với cấu hình của một chất được chọn làm chuẩn. Đó là glixerandehit.



- (Xem lại trong Vollhardt, s. 198) Trước năm 1951, người ta chưa có khái niệm về cấu hình tuyệt đối của các hc quang hoạt. (+)-Glixerandehit (với nhóm –OH ở bên phải trong công thức chiếu Fiso) có khả năng làm quay mặt phẳng as phân cực sang phải nên người ta đã qui ước dạng này có cấu hình D (Dextro, dấu + cho biết dp này làm quay mp aspc sang phải), còn dạng (-)-glixerandehit có cấu hình ngược lại và được gọi là dạng L (Laevus, dấu – cho biết dp này làm quay mp aspc sang trái).

- **Lưu ý:** giữa các kí hiệu D, L và dấu + hay – không có mối liên quan nào cả (dấu của góc quay mp aspc chỉ có thể xác định bằng thực nghiệm).
- Các hợp chất có cấu trúc tương tự glixerandehit, dạng R-CH(Y)-R', Y là nhóm thế khác H và thường chứa dị tố, nếu có cấu hình (trên công thức chiếu Fiso) giống với D-glixerandehit thì cũng được kí hiệu bởi chữ D, còn nếu có cấu hình giống L-glixerandehit thì được kí hiệu bằng chữ L.



- **Nhược điểm:** hệ danh pháp cấu hình D hay L **chỉ** cho biết cấu hình của **một nguyên tử C*** trên công thức chiếu Fiso: nhóm –OH ở phía bên phải: ứng với cấu hình D, còn khi nhóm –OH ở phía bên trái: cấu hình L. **Hệ danh pháp D/L** không có tính tổng quát vì không áp dụng được cho các hợp chất không có cấu trúc tương tự glixerandehit, hoặc có nhiều vòng với nhiều C*.

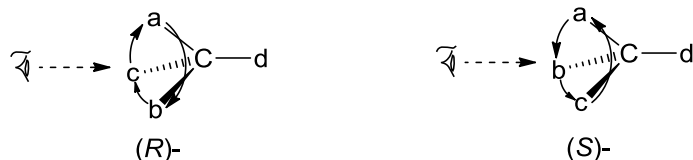
- Ví dụ, nói D(+)-glucozơ thì chỉ biết cấu hình của C*5!

- **Cấu hình tuyệt đối:**

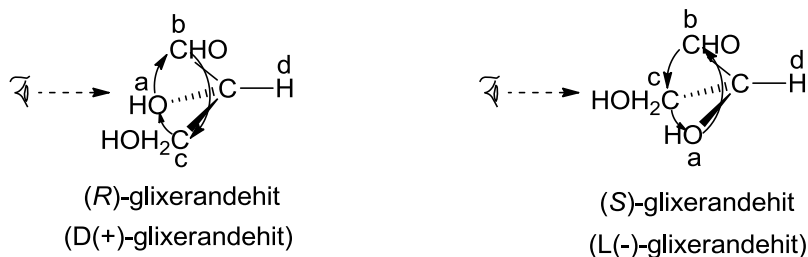
Can, Ingold và Preloc (1951 – 1956) đã đề nghị cách xác định cấu hình của C* bằng hệ danh pháp R/S dựa trên sự so sánh cấp của các nhóm nguyên tử đính với ng tử C* đó.

- **Các bước xác định cấu hình R/S của một nguyên tử C*: C*abcd**

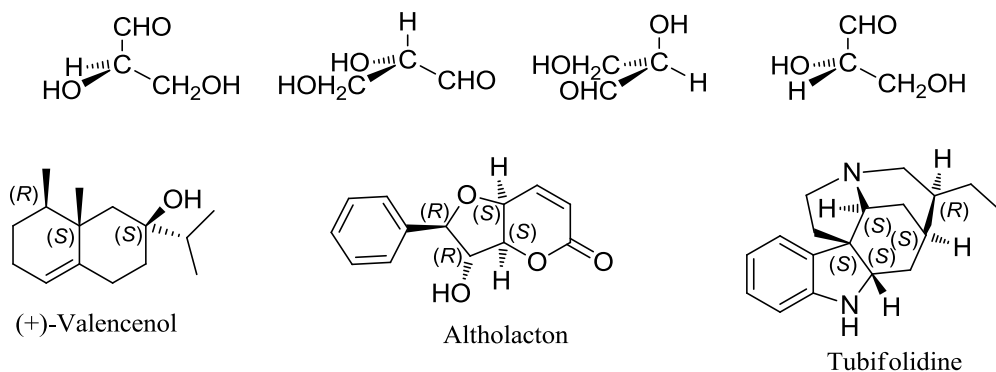
- So sánh cấp của 4 nhóm nguyên tử đính với C*. Các nhóm được kí hiệu là a,b,c và d và có độ hơn cấp giảm dần từ a đến d.
- Đặt phân tử sao cho nhóm có cấp thấp nhất (d) ở xa mắt ng quan sát nhất và nhìn phân tử theo hướng C* → d.



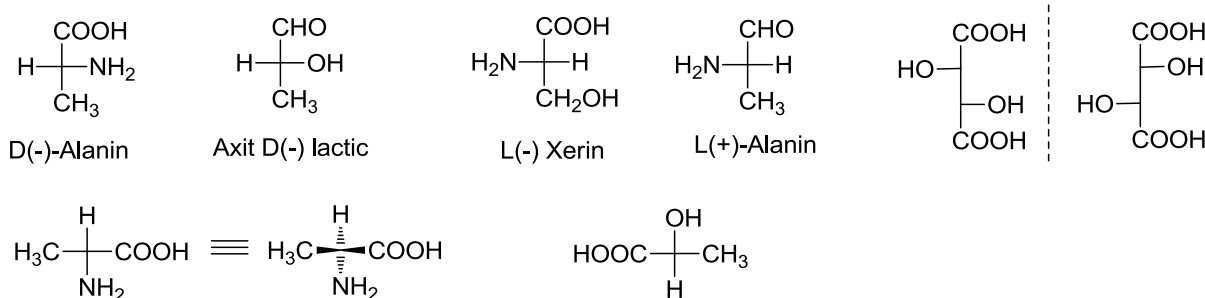
Nếu các nhóm còn lại sắp xếp theo chiều kim đồng hồ từ a đến c, thì ng tử C* đó có cấu hình R, nếu các nhóm thế còn lại sắp xếp theo thứ tự giảm dần độ hơn cấp ngược chiều kim đồng hồ, thì ng tử C* đó có cấu hình S.



- **Lưu ý:** không có mối liên quan nào giữa cấu hình tương đối D, L với cấu hình tuyệt đối R,S. Cấu hình tuyệt đối (R, S, Z, E) viết trong ngoặc, in nghiêng, cấu hình tương đối (D, L) viết thường, không có ngoặc.



- **Xác định cấu hình R,S của hchc từ công thức chiếu Fisor:** nếu **nhóm thế có độ hơn cấp nhỏ nhất ở trên đường nằm ngang** và các nhóm thế có độ hơn cấp giảm dần theo chiều kim đồng hồ: cấu hình S, còn nếu các nhóm thế có độ hơn cấp giảm dần ngược chiều kim đồng hồ: cấu hình R.



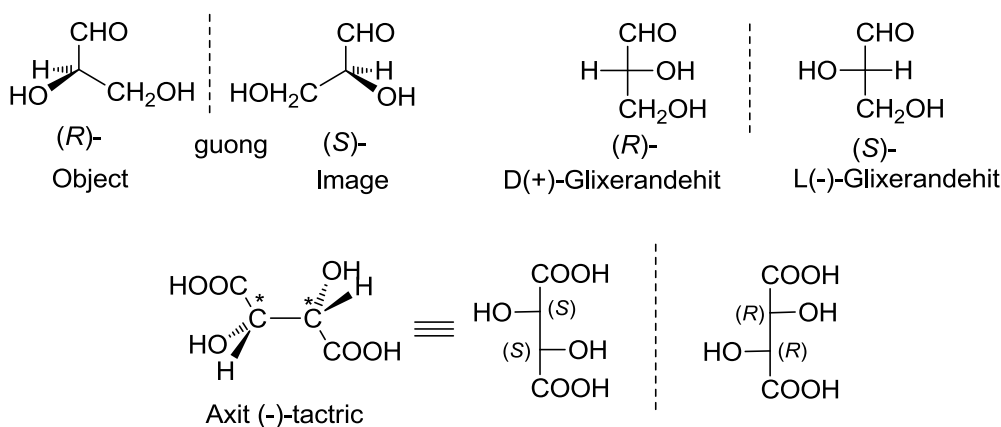
- **Danh pháp erythro/threo:** áp dụng cho các hợp chất có 2C* nối trực tiếp nhau, dạng R-CHX-CHY-R', dựa trên cơ sở so sánh với các đồng phân cấu hình của 2,3,4-trihidroxibutanal.

c. **Một số khái niệm liên quan**

- **Đồng phân quang học:** là những chất có cấu tạo hóa học hoàn toàn giống nhau, có cùng dạng hình học phân tử (khoảng cách giữa các nhóm nguyên tử) và có các tính chất lý hóa giống nhau (nói chính xác hơn là tính chất đối với các tác nhân không có tính không trùng vật ảnh), nhưng khác nhau về khả năng làm quay mp ánh sáng phân cực và các tính chất sinh hóa.
- Nếu hợp chất hữu cơ có **n C*** thì có thể có **tối đa 2ⁿ** đồng phân quang học.
- **Đồng phân đối quang:** hai đồng phân quang học có cùng giá trị góc quay cực riêng nhưng ngược dấu nhau gọi là hai đồng phân đối quang.

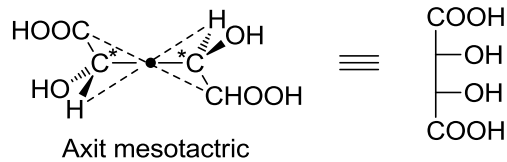
Ví dụ: D-glixerandehit: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +8,7$. L-glixerandehit: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -8,7$.

- **Cách biểu diễn cặp đối quang** (thực chất là ảnh và vật qua gương): yêu cầu sv xác định cấu hình R, S để kiểm tra lại

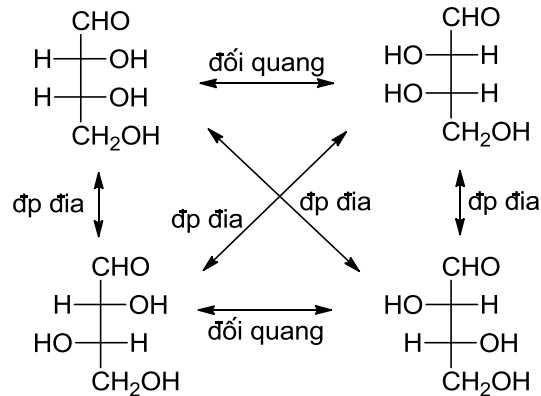


- **Đồng phân địa:** là đồng phân lập thể nhưng không phải ảnh-vật qua gương của nhau (hai đồng phân quang học làm quay mp aspc với góc quay khác nhau về giá trị tuyệt đối, dấu có thể giống nhau hoặc khác nhau) được gọi là các đp địa (phải có từ 2C* trở lên). Có hai loại đồng phân địa: **σ-địa và π-địa**, trong đó đồng phân π-địa là đồng phân lập thể chứa liên kết đôi trong phân tử (đồng phân hình học).

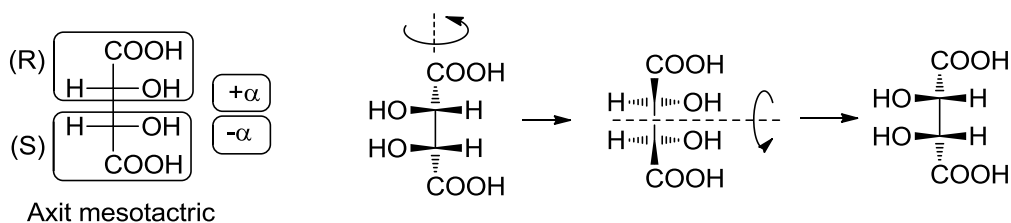
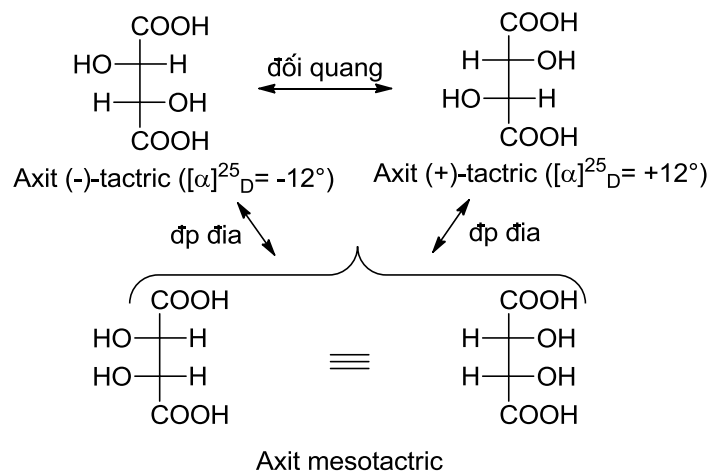
- **Hợp chất meso** là các đp quang học có chứa nhiều C* nhưng do có mặt phẳng đx hoặc có tâm đx nên không có tính quang hoạt.



Ví dụ 1: Hợp chất 2,3,4-trihydroxibutanal, số $C^* = 2$, phân tử không có tâm đx và mp đối xứng, tổng số đpqh = $2^2 = 4$. Xét mối quan hệ giữa các đp này:



Ví dụ 2: Axit tartaric, số $C^* = 2$, phân tử có thể có tâm đx.



- **Lưu ý:** axit mesotactic, mặc dù không có tính quang hoạt, nhưng là đp quang học loại đĩa của cặp đối quang axit (+) và (-)-tartaric.
 - **Biến thể raxemic**
- Hỗn hợp của hai đối quang với số mol bằng nhau được gọi là biến thể raxemic. Hỗn hợp raxemic gồm hai loại phân tử đx nhau qua gương, loại này làm quay mp aspc sang trái, loại kia làm quay mp aspc sang phải với cùng độ lớn, nên chúng triệt tiêu lẫn nhau, do đó hh raxemic cũng không có tính quang hoạt. Ví dụ một hh đẳng phân tử của axit (-)- và axit (+)-tartaric, kí hiệu là axit ($\pm$)-tartaric (tài liệu cũ: (d,l)), không có tính quang hoạt.

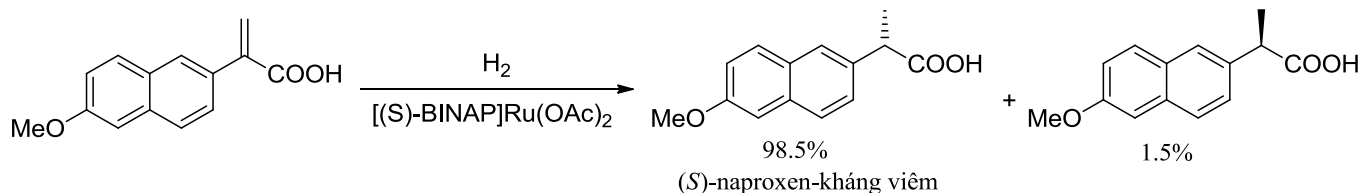
- **Đọc thêm:** độ tinh khiết quang học (dư lượng đối quang: ee, enantiomeric excess).

ee = % đối quang lượng nhiều - % đối quang có lượng ít.

ee còn được coi là độ tinh khiết quang học của hỗn hợp (o.p., optical purity):

$$\text{o.p.} = \frac{[\alpha]_D (\text{hh})}{[\alpha]_D (\text{tk})}$$

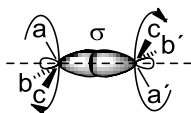
Nói chung, trong một phản ứng chọn lọc lập thể, nếu sử dụng một chất yếu tố chiral (chất phản ứng, tác nhân, xúc tác hoặc dung môi) có thể dẫn đến sự chọn lọc lập thể cho sản phẩm. **Tổng hợp bất đối xứng: asymmetric synthesis:**



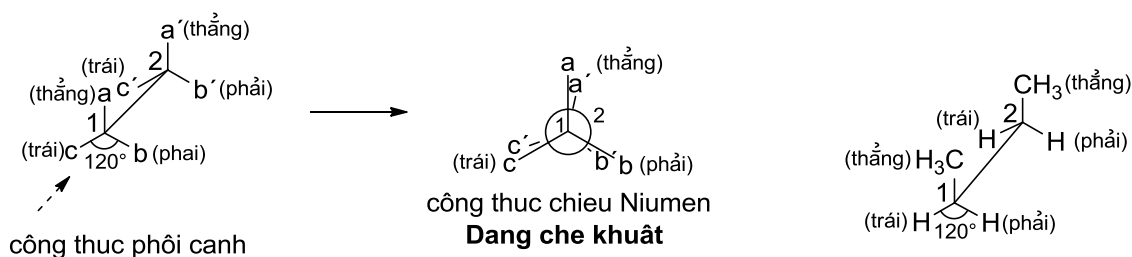
IV. Cấu dạng

1. Khái niệm

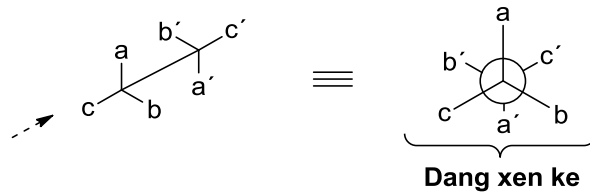
- Cấu dạng là những dạng cấu trúc không gian (dạng hình học) khác nhau của một phân tử tạo ra do các nguyên tử liên kết với nhau bằng lk đơn có thể quay quanh trục lk đó. Các dạng đó là đồng phân cấu dạng của nhau.



- Có hai dạng cấu dạng đáng quan tâm: dạng che khuất và xen kẽ.
 - Dạng che khuất:* là cấu dạng mà nếu nhìn phân tử theo trục lk C-C trong công thức chiếu Niumen thì thấy các nhóm nguyên tử ở nguyên tử C này hoàn toàn che khuất các nhóm nguyên tử ở nguyên tử C kia. Các obitan liên kết ở gần nhau đẩy nhau (và lực tương tác Van de Van giữa các nguyên tử và nhóm nguyên tử) làm tăng năng lượng nội phân tử. Dạng che khuất là cấu dạng kém bền nhất trong số tất cả các cấu dạng có thể có của phân tử. **Lấy ví dụ với $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$.**



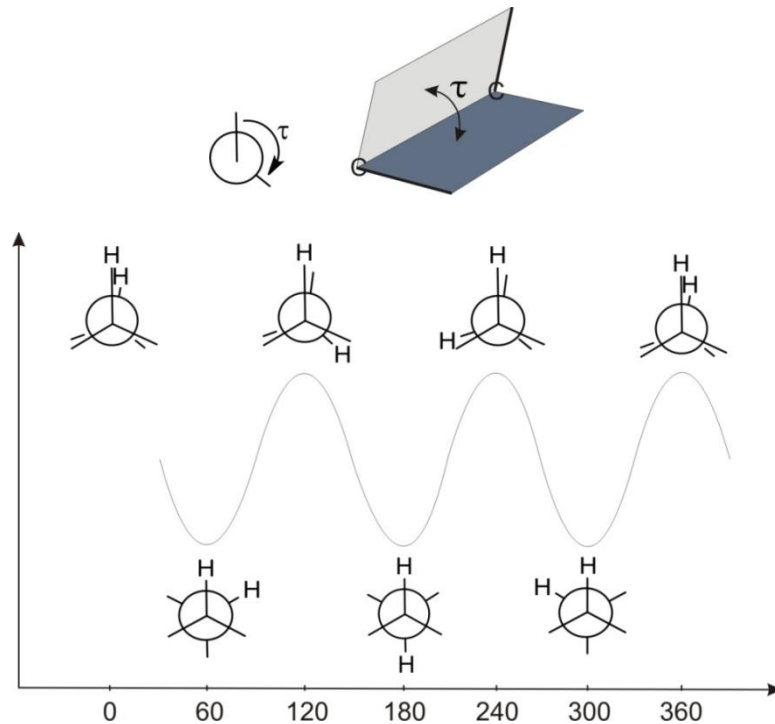
- Dạng xen kẽ:* là cấu dạng mà nếu nhìn phân tử theo trục liên kết C-C trong công thức chiếu Niumen sẽ thấy các nhóm nguyên tử ở 2 nguyên tử C này nằm xen kẽ với nhau (góc nhị diện 60°). Các nhóm nguyên tử thuộc 2 nguyên tử nằm xa nhau nhất, lực đẩy nội phân tử là nhỏ nhất nên dạng xen kẽ là cấu dạng bền nhất của phân tử. Lấy ví dụ với $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$.



- Vận dụng: Hãy biểu diễn cấu dạng che khuất và xen kẽ của a) $\text{CH}_3\text{-CH}_3$; b) n -Butan (xét liên kết C2-C3)

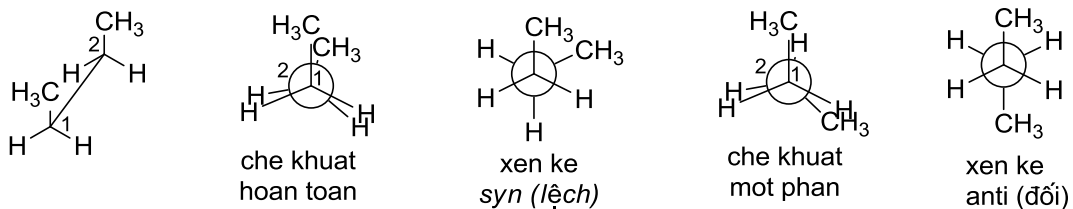
2. Cấu dạng của các hợp chất dạng $\text{CX}_3\text{-CX}_3$: etan

Lập giản đồ năng lượng các cấu dạng của etan ứng với sự biến thiên góc nhị diện.

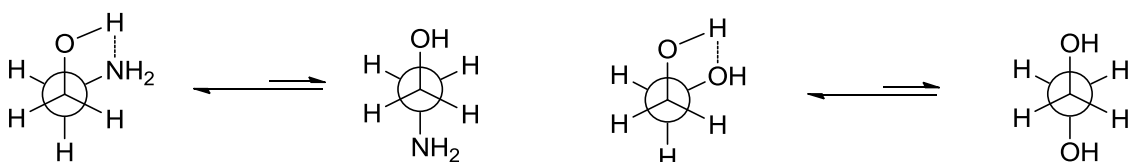


3. Cấu dạng của $\text{CH}_2\text{X-CH}_2\text{X}$: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ (tự xây dựng giản đồ năng lượng cho các cấu dạng của butan: bài tập về nhà)

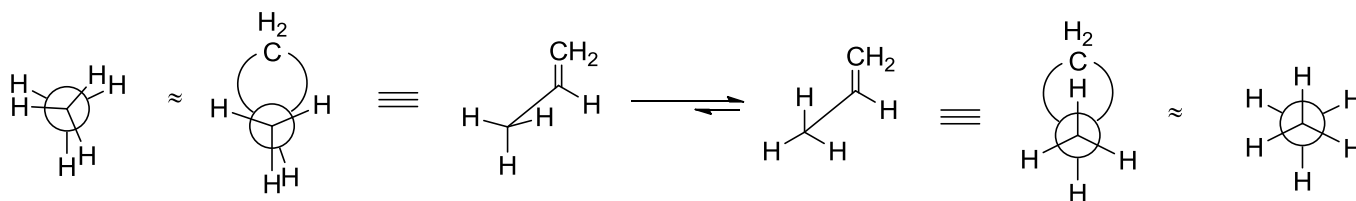
Xét các cấu dạng chủ yếu của butan:



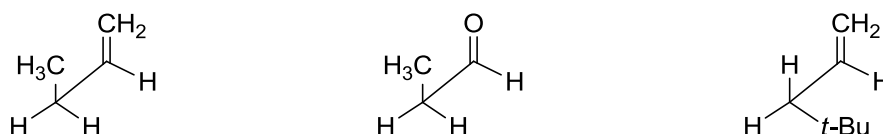
➤ Bên cạnh yếu tố không gian, độ bền tương đối của các đồng phân cấu dạng còn phụ thuộc vào tương tác giữa các nhóm thế, trong đó liên kết hydro nội phân tử có vai trò quan trọng:



- Với các hợp chất có liên kết π như etanol, propen thì cấu dạng ưu tiên lại là sự che khuất của các liên kết đôi $C=O$ (hay $C=CH_2$) với liên kết σ $C-H$. Điều này được giải thích là do liên kết đôi là liên kết kiểu quả chuối.



Tuy nhiên propanal và but-1-en thì cấu dạng ưu tiên lại là cấu dạng mà nhóm methyl, chứ không phải nguyên tử H, ở vị trí che khuất với liên kết đôi.



- Với các xeton, cấu dạng chủ yếu là gốc ankyt che khuất nhóm $C=O$:



- Các dien liên hợp có hai dạng: *S-cis* và *S-trans*:

