

Chương II. LIÊN KẾT VÀ SỰ BIẾN ĐỔI LIÊN KẾT Ở HCHC

Thời lượng: 5 tiết (3 tiết lý thuyết + 2 tiết bài tập)

A. Mục đích – Yêu cầu

Kiến thức trọng tâm:

1. Một số loại liên kết yếu: liên kết hiđro, liên kết (tương tác) Van der Waals.
2. Hiệu ứng electron của các nhóm thế và ảnh hưởng của chúng đến độ bền, khả năng và chiều hướng phản ứng của các hợp chất hữu cơ: hiệu ứng cảm ứng (I), hiệu ứng liên hợp (C), hiệu ứng siêu liên hợp (H). Hiệu ứng không gian loại I và loại II.
3. Lai hóa orbital. Lai hóa orbital trong giải thích dạng hình học phân tử của các hợp chất hữu cơ.
4. Một số tiểu phân trung gian kém bền (carbocation, carbanion, gốc tự do, cacben): cấu trúc, độ bền và hướng chuyển hóa.

B. Nội dung bài giảng

Bài 1: Biểu diễn cấu tạo phân tử hợp chất hữu cơ

1. Liên kết cộng hóa trị

1.1. Khái niệm

- Liên kết cộng hóa trị được hình thành giữa các nguyên tử do sự dùng chung các cặp electron hóa trị. Thường hình thành giữa các nguyên tử của các nguyên tố có độ âm điện gần nhau.

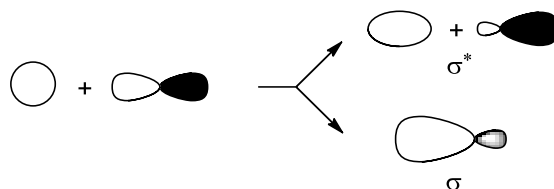
➤ Năm 1919, xuất hiện các học thuyết electron về bản chất của liên kết hóa học: Kossel đưa ra thuyết về liên kết ion, còn Lewis đã đưa ra thuyết về lk cộng hóa trị. Tùy thuộc vào mức độ dịch chuyển của các electron hóa trị giữa 2 nguyên tử tham gia liên kết, có hai loại liên kết chính: *Liên kết ion* và *Liên kết cộng hóa trị*. Trong quá trình hình thành liên kết, nếu có sự dịch chuyển hoàn toàn một hay nhiều e từ nguyên tử này đến nguyên tử kia thì sẽ tạo ra ion âm và dương. Các ion trái dấu này hút nhau bằng lực hút tĩnh điện. Liên kết đó là liên kết ion. Loại lk này thường gặp ở liên kết kim loại điển hình với phi kim điển hình (các nguyên tử của các nguyên tố có độ âm điện khác nhau nhiều) như trong các hợp chất muối vô cơ. Ví dụ: NaCl, K₂SO₄, ...

1.2. Sự hình thành liên kết cộng hóa trị - sự xen phủ orbital

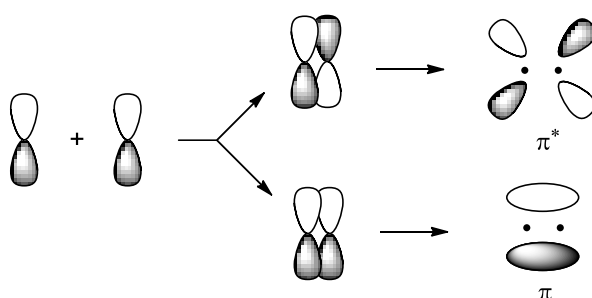
- Theo quan điểm của Cơ học lượng tử, sự hình thành lk cộng hóa trị là sự xen phủ các orbital của hai nguyên tử tham gia lk, làm tăng mật độ e (xác suất tìm thấy e) ở giữa hai nguyên tử.
- Có hai trường hợp có thể khi các orbital xen phủ:
 - i. Xen phủ cùng dấu (dấu toán học, không phải dấu vật lý): xen phủ giữa hai thùy orbital cùng dấu. Sự xen phủ này làm tăng xác suất tìm thấy e giữa hai hạt nhân nguyên tử, dẫn đến sự hình thành orbital phân tử liên kết.
 - ii. Xen phủ âm: xen phủ giữa hai thùy orbital trái dấu, làm giảm mật độ e giữa 2 hạt nhân nguyên tử, dẫn đến sự hình thành orbital phân tử phản lk (*).

- Người ta còn phân biệt sự xen phủ bằng vị trí tương đối của vùng xen phủ đối với trục nối hai nguyên tử:

- Xen phủ trực – sự hình thành lk σ
- Xen phủ s – s
- Xen phủ s – p



- Xen phủ p - p
- Xen phủ bên – sự hình thành lk π



- Điều kiện hình thành liên kết:
- Các orbital tham gia xen phủ tạo lkhh phải có năng lượng gần nhau.
- Sự xen phủ phải ở mức độ lớn (xen phủ có hiệu quả).
- Có cùng một kiểu đối xứng với trục nối hai hạt nhân nguyên tử.
- Nhận xét:

+ Liên kết σ được tạo thành do sự xen phủ trực, sự xen phủ này có tính hữu hiệu cao: lk σ là lk bền vững. Liên kết π được hình thành do xen phủ bên, kém hữu hiệu hơn xen phủ trực, do đó, lk π dễ bị đứt ra trong phản ứng hóa học.

+ Các nhóm nguyên tử nối với nhau bằng lk σ có thể quay tự do quanh trục lk σ (mà ko phá vỡ lk), tạo thành vô số cấu dạng. Hai nguyên tử lk với nhau bằng lk π không quay được tự do quanh trục nối hai hạt nhân (vì khi quay sẽ phá vỡ sự xen phủ bên); các nhóm nguyên tử nối với nhau bằng lk π tạo thành bộ phận cứng nhắc của phân tử, làm xuất hiện đồng phân hình học.

🌈 Sự khác nhau cơ bản giữa lk σ và lk π : bài tập về nhà

| | Liên kết σ | Liên kết π |
|-----------------------|--|---|
| Kiểu xen phủ | Đầu – đầu, vùng xen phủ nằm trên trục lk | Bên, vùng xen phủ nằm hai bên trục liên kết |
| Hiệu quả xen phủ | Cao | Thấp |
| Khả năng xoay của các | Có \rightarrow đồng phân cấu dạng | Không \rightarrow đồng phân hình học |

| | | |
|--------------------------|--|---|
| nguyên tử quanh trục lk | | |
| Độ bền lk | Cao | Thấp hơn |
| Electron | Lk chặt chẽ, chiếm khoảng không gian nhỏ hẹp | Linh động, chiếm khoảng không gian rộng |
| Khả năng bị phân cực hóa | Thấp | Cao |
| Khả năng phản ứng | Thấp | Cao |

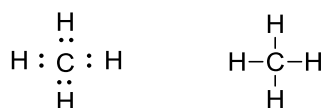
1.3. Công thức Lewis

- Để biểu diễn các liên kết trong phân tử cộng hóa trị (được hình thành bằng các liên kết cộng hóa trị) người ta dùng công thức Lewis. Các cặp e hóa trị được biểu diễn bằng dấu 2 chấm hoặc thay bằng một nét gạch.

Ví dụ: H-H, Cl-Cl, H₂O, CH₄, CH₃Cl, CH₃NH₂, CH₃OH, ...

- **Các bước viết công thức Lewis:**

- Viết bộ khung phân tử của chất đó (thứ tự sắp xếp các nguyên tử, ứng với một công thức phân tử có thể có nhiều cách sắp xếp các nguyên tử để tạo nên bộ khung phân tử). Thường đặt H ở ngoài biên, các nguyên tử có χ nhỏ hơn đặt ở giữa.
- Tính tổng số e hóa trị của các nguyên tử trong phân tử.
- Điền vào giữa các nguyên tử liên kết trực tiếp 2e.
- Điền nốt các e hóa trị còn lại cho các nguyên tử (điền vào các nguyên tử có số e gần đạt được „bát tử“ nhất), sau đó **điều chỉnh sao cho số ng tử đạt được cấu hình của khí hiếm ở cùng chu kì tương ứng**: 2 e với H [He], 8 e với C, N, O [Ar], ... là **lớn nhất có thể**. Quy tắc bát tử thường được áp dụng cho các nguyên tố chu kì II (nhưng không phải lúc nào cũng thực hiện được, vd BF₃, BH₃ ... Các nguyên tố chu kì III (P, S) có thể có số e lớn hơn 8, do nguyên tử các nguyên tố này có thêm các obitan d. Ví dụ: CH₄



- **Điện tích qui ước** (điện tích hình thức)

Đtqr của một nguyên tử trong phân tử = số e hóa trị ở trạng thái nguyên tử tự do trung hòa (chính là số thứ tự nhóm trong bảng tuần hoàn) – số e hóa trị ở trạng thái lk (bằng $\frac{1}{2}$ số e lk) – số e không lk.

Lưu ý: tổng đại số điện tích qui ước của các nguyên tử trong một phân tử hoặc ion bằng điện tích của phân tử hay ion đó. Ví dụ: [BF₄]⁻

| | B | F |
|-----------------------------------|----------|----------|
| Số e hóa trị ở tt ng tử trung hòa | 3 | 7 |

| | | |
|--------------------------|------------------------|------------------------|
| Số e hóa trị ở ttlk | $\frac{1}{2} \times 8$ | $\frac{1}{2} \times 2$ |
| Số e không lk | 0 | 2×3 |
| Điện tích quy ước | (-1) | (0) |

- Một số trường hợp không tuân theo qui tắc bát tử:

+ Lẻ electron: NO, NO₂.

+ Thiếu e: BF₃, BH₃.

+ Hơn 8 e: H₂S đủ nhưng SF₆ thừa; PCl₃ đủ nhưng PCl₅ thừa.

Ví dụ: HCNO, CH₂N₂, CH₂NO: công thức Lewis, mối quan hệ giữa các công thức Lewis, từ đó suy ra số lượng các chất.

1.4. Công thức cộng hưởng

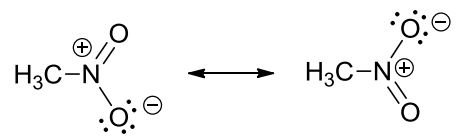
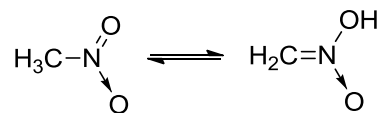
- **Công thức Lewis coi các e là định xứ**, cùng một hợp chất có vẻ như có thể được biểu diễn bằng các công thức khác nhau. Các công thức đó chỉ là các *công thức giới hạn* (công thức giả thiết, tồn tại trên lý thuyết), mỗi công thức này ko phản ánh chính xác và đầy đủ cấu trúc thực của phân tử.

Ví dụ:

+ Nếu các electron là định xứ thì 1,2-Dibrombenzen sẽ có 2 đồng phân vị trí nối đôi.

+ N-O: 135 pm; N=O: 125 pm; trong CH₃NO₂: liên kết NO bằng nhau và bằng 115 pm.

- Thuyết cộng hưởng (*xem thêm phần Bổ túc*):
 - Bất cứ phân tử hay ion nào cũng có thể được biểu diễn bằng hai hay nhiều công thức Lewis khác nhau chỉ ở vị trí của các electron không liên kết và electron π , gọi là công thức cộng hưởng hay công thức giới hạn.
 - Không một công thức cộng hưởng nào phản ánh chính xác cấu trúc phân tử và các tính chất lý hóa của phân tử đó.
 - Phân tử thực sẽ được biểu diễn tốt hơn bằng sự „lai hóa“/trung bình hóa giữa các công thức cộng hưởng, hay nói cách khác là bằng **công thức lai hóa cộng hưởng**.
- **Lưu ý:** mũi tên hai chiều (\leftrightarrow) giữa các công thức cộng hưởng để chỉ rằng chúng là các công thức giả thiết, không phải là công thức thật (cần phân biệt với mũi tên hai chiều dùng để chỉ một cân bằng hóa học giữa hai tiểu phân có thực).

| Công thức cộng hưởng | Đồng phân hõ biến |
|---|--|
| - Ví dụ: CH ₃ CHO, phenol - Hai dạng cộng hưởng không có thực  Hai công thức cộng hưởng (hai dạng/công thức biểu diễn cấu trúc giới hạn), chỉ khác nhau về vị | - Ví dụ: - Cân bằng nitro – axi có thực  Đây là hai dạng/đồng phân hõ biến nằm trong một cân bằng động. Các tiểu phân có thực, có thể tách ra thành các chất cụ thể riêng biệt. Cấu trúc của các |

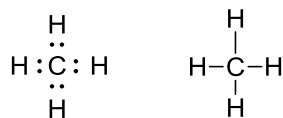
| | |
|--|---|
| trí các cặp e hóa trị (nhưng không phải lúc nào cũng khác nhau về vị trí nối đôi, ví dụ với 2 dạng cộng hưởng của RCH=O). Hai dạng này không có thực, không thể tách ra thành các chất riêng rẽ. Cấu trúc thực của phân tử là sự lai hóa/sự trung bình hóa giữa các công thức cộng hưởng đó. | dạng hỗn hợp này chỉ khác nhau về vị trí của một nguyên tử H (và do đó là vị trí của lk đôi). |
|--|---|

- **Các nguyên tắc ưu tiên khi chọn công thức Lewis gần với cấu trúc thực của phân tử (xem thêm phần bổ túc)**

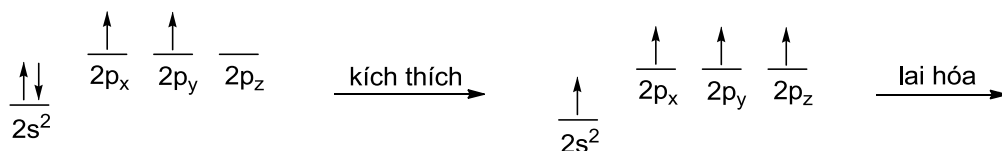
- Yêu cầu „bát tử“: càng nhiều nguyên tử có lớp vỏ hóa trị thỏa mãn qui tắc „bát tử“ càng tốt.
- Điện tích hình thức: càng ít nguyên tử mang điện tích hình thức càng tốt.
- Càng nhiều liên kết càng tốt.
- Độ âm điện: nguyên tử có độ âm điện cao ưu tiên mang điện tích (hình thức) âm.

1.5. Sự lai hóa obitan

- Nếu sự hình thành liên kết cộng hóa trị đơn giản chỉ là sự xen phủ các obitan nguyên chất sẵn có thì trong nhiều trường hợp không giải thích được sự hình thành của liên kết cộng hóa trị cũng như dạng hình học của phân tử. Ví dụ sự hình thành các liên kết cộng hóa trị hoàn toàn giống nhau trong phân tử CH₄.



⁶C: 1s²2s²2p²: C ở tt cơ bản chỉ có 2 e hóa trị độc thân nhưng lại có khả năng hình thành 4 lk cộng hóa trị hoàn toàn giống nhau.

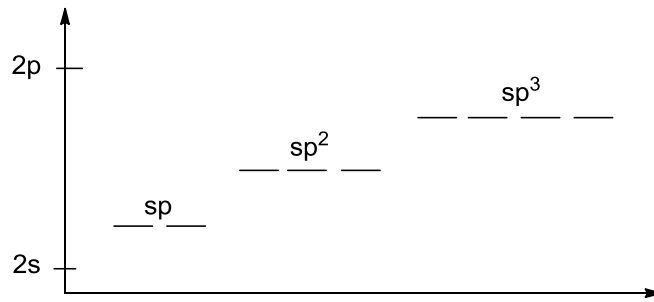


- **Khái niệm:** các obitan khác nhau (về tính đối xứng và năng lượng) trong một nguyên tử có thể tổ hợp với nhau tạo ra các obitan mới hoàn toàn giống nhau (về tính đối xứng và năng lượng). Đó là sự lai hóa.

🔗 Cơ học lượng tử: „lai hóa là sự tổ hợp tuyến tính các AO hóa trị nguyên chất (hay thuần khiết) có số lượng tử l khác nhau của cùng một nguyên tử tạo ra các AO mới có cùng năng lượng (hình dạng/tính đối xứng)“.

- **Lưu ý:**

- Phân biệt sự lai hóa các obitan với sự xen phủ các obitan!
- Các obitan lai hóa chỉ tham gia xen phủ trực với các obitan khác tạo liên kết σ.
- Tổng số obitan lai hóa tạo thành bằng tổng số obitan ban đầu tham gia tổ hợp. Các obitan lai hóa vẫn giữ các đặc tính của các obitan tham gia tổ hợp.



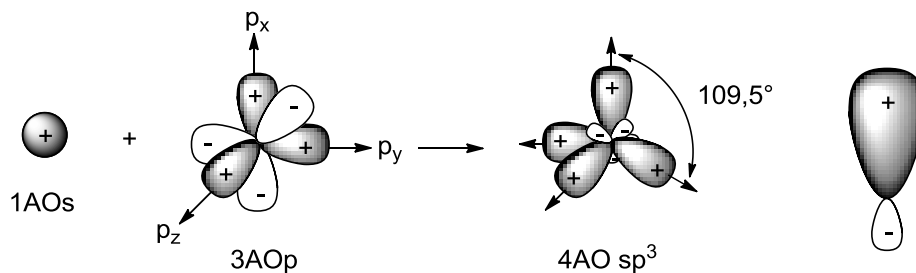
- Các orbital lai hóa định hướng sao cho chúng ở xa nhau nhất có thể (thuyết VSEPR).

- Lai hóa là một khái niệm thuần túy toán học, các orbital lai hóa chỉ là giả định nhằm giải thích dạng hình học của phân tử.

- Có nhiều dạng lai hóa khác nhau tùy thuộc vào loại và số lượng các loại orbital tham gia lai hóa:

a. Lai hóa sp^3

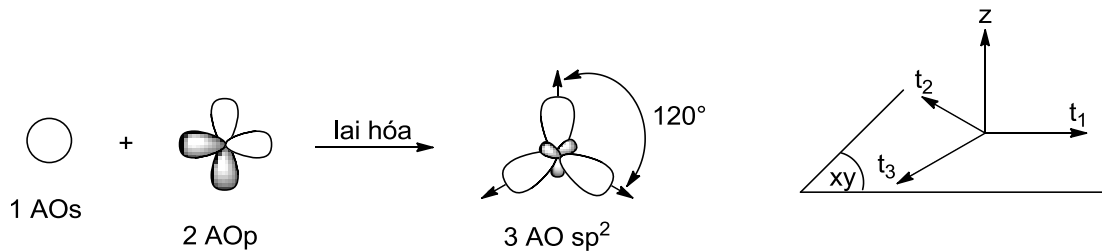
- Kiểu lai hóa sp^3 là sự tổ hợp của 1 orbital s và 3 orbital p tạo ra 4 orbital lai hóa sp^3 giống nhau hoàn toàn về hình dạng, kích thước, năng lượng và hướng về 4 đỉnh của một tứ diện đều mà tâm là hạt nhân nguyên tử (lai hóa tứ diện). Trục của các orbital lai hóa sp^3 tạo với nhau những góc bằng $109^\circ 28'$.



- Orbital lai hóa có dạng quả tạ đôi lệch. Sự dồn mật độ e về một phía làm tăng hiệu quả xen phủ của orbital lai hóa so với orbital không lai hóa.
- Lai hóa sp^3 thường gặp ở các nguyên tử C no, như C trong metan, etan, ...
- Ví dụ (nên vẽ các orbital lai hóa tham gia vào liên kết): nguyên tử C trong phân tử metan dùng 1 orbital s lai hóa với 3 orbital p, tạo ra 4 orbital lai hóa sp^3 hoàn toàn giống nhau và hướng về 4 đỉnh của một tứ diện đều. Nguyên tử C dùng 4 AO lai hóa sp^3 này để xen phủ với 4 AO s của 4 nguyên tử H tạo thành 4 MO hoàn toàn giống nhau. Do đó, phân tử CH_4 gồm 4 lk σ giống nhau (về năng lượng, độ dài) và có dạng tứ diện đều.
- Yêu cầu sinh viên vẽ các orbital của etan.

b. Lai hóa sp^2

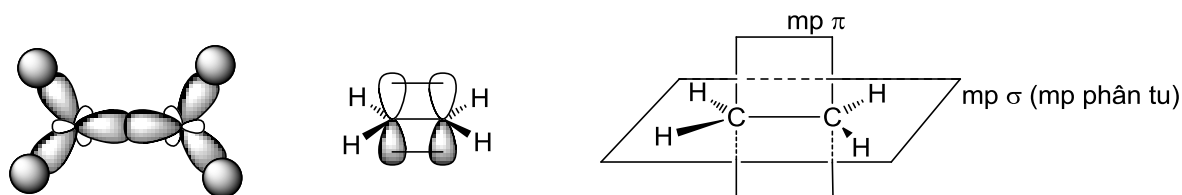
- Lai hóa sp^2 là sự tổ hợp của 1 orbital s với 2 orbital p tạo ra 3 orbital lai hóa sp^2 hoàn toàn giống nhau (về hình dạng, kích thước, năng lượng, $knxp = 1,99$). Ba orbital lai hóa hướng về 3 đỉnh của một tam giác đều mà tâm là hạt nhân nguyên tử (lai hóa tam giác). Trục của 3 orbital lai hóa sp^2 nằm trên một mặt phẳng và tạo với nhau góc 120° . Nguyên tử C còn 1 orbital p không tham gia lai hóa có trục vuông góc với trục của 3 orbital lai hóa sp^2 .



- Lai hóa sp^2 thường gặp trong phân tử các hchc có liên kết đôi như C_2H_4 , C_6H_6 , ... hoặc các nguyên tử có obitan p (cặp e klk, cacbocation, gốc, cacbanion) liên hợp với hệ liên kết π .
- Ví dụ: C_2H_4 : trong phân tử etilen, hai ng tử C ở trạng thái lai hóa sp^2 . Mỗi ng tử C dùng 2 obitan lai hóa sp^2 để tạo lk σ với 2 ng tử H, và 1 obitan sp^2 để tạo lk σ với ng tử C còn lại. Do lai hóa sp^2 là lai hóa phẳng nên 2 ng tử C và 4 ng tử H nằm trên cùng 1 mp (gọi là mp phân tử). Các góc lk HCC và HCH đều xấp xỉ 120°. Mỗi ng tử C còn 1 obitan p thuần khiết còn 1 e độ thân và có trục vuông góc với mp phân tử. Hai obitan p này xen phủ bên với nhau tạo thành lk π . Do có sự hình thành lk π mà các ng tử C ko thể quay tự do quanh trục lk nối giữa chúng.



Hoặc:

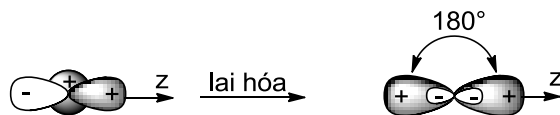


Như vậy, liên kết giữa hai nguyên tử C của etilen gồm: một lk σ và một lk π . Liên kết đó là lk đôi. Khi tham gia phản ứng, liên kết π luôn luôn là lk đứt ra trước.

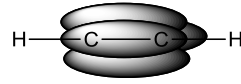
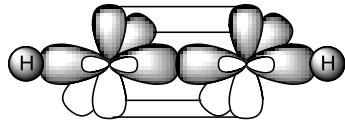
- *Bài tập*: biểu diễn các obitan trong phân tử benzen, toluen, ...

c. Lai hóa sp

- Lai hóa sp là sự tổ hợp của 1 obitan s với 1 obitan p tạo ra hai obitan lai hóa sp giống nhau có chung trục đối xứng (lai hóa đường thẳng) ($k_{nsp} = 1,93$).

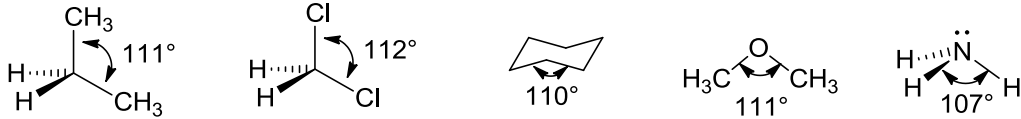


- Lai hóa sp thường gặp trong các hợp chất có lk ba hoặc hai liên kết đôi liên nhau.
- Ví dụ: $HC\equiv CH$: các ng tử C lai hóa sp . Mỗi ng tử C dùng một obitan lai hóa sp tạo lk σ với một nguyên tử H và một obitan lai hóa sp tạo lk σ với nguyên tử C kia. Bốn nguyên tử H-C-C-H nằm trên một đường thẳng. Mỗi nguyên tử C còn 2 obitan p thuần khiết, trục vuông góc với nhau và vuông góc với trục lk. Hai obitan p có trục song song nhau lại xen phủ bên với nhau từng đôi một tạo ra 2 lk π .

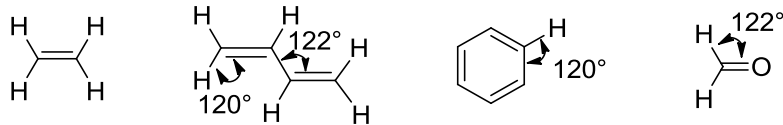


d. **Cách phân biệt các trạng thái lai hóa:** (làm thành bài tập vận dụng) góc lk (dạng hình học của phân tử) và thuyết sức đẩy các cặp e hóa trị VSEPR (xem thêm bổ túc). Đơn giản hóa: xét các nguyên tố thường gặp trong hóa hữu cơ: C, N, O chỉ cần dựa vào các tiêu chí sau:

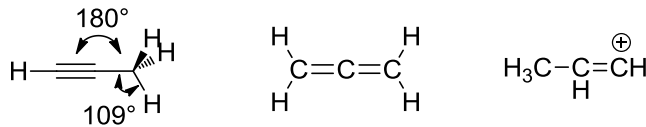
- Chỉ có lk đơn σ : thường sp^3 (ngoại lệ BeH_2 sp , BH_3 sp^2 : phải dựa vào thuyết VSEPR)



- Có 1 lk đôi hoặc nhiều lk đôi không liên nhau: sp^2



- Có 1 lk 3 hoặc 2 lk đôi liên: sp



- Có cặp e chưa lk, có điện tích dương hoặc điện tử tự do ở vị trí α , ở cách liên kết π đúng một liên kết σ : sp^2 (lai hóa phẳng để tham gia liên hợp).



2. Tính chất của liên kết cộng hóa trị: **sinh viên tự đọc**

2.1. Năng lượng liên kết

- Năng lượng liên kết của một lk cộng hóa trị là năng lượng cần thiết để phân cắt **đồng ly** một mol lk đó (phân cắt đồng ly một lk cht là sự phân cắt khiến cho các e lk được phân chia đều cho 2 nguyên tử tham gia lk), kí hiệu: E_{A-B} .

- - *Năng lượng lk càng lớn thì lk càng bền.* Năng lượng lk phụ thuộc vào bản chất của hai nguyên tử tham gia lk, trạng thái lai hóa, độ bội của lk giữa chúng và phần còn lại của phân tử. Ví dụ:

+ nllk C-H nhỏ hơn O-H: 410, 431 kJ/mol.

+ nllk giảm theo thứ tự sau: $C\equiv C > C=C > C-C$: 811, 614, 351 kJ/mol.

+ theo trạng thái lai hóa: $\equiv C-H > =CH-H > -CH_2-H$: 502, 435, 410 kJ/mol.

+ nllk C1-C2 khác với C2-C3 trong phân tử butan: 357, 346 kJ/mol.

2.2. Độ dài liên kết

• Độ dài lk là **khoảng cách cân bằng giữa hai hạt nhân** của của hai nguyên tử tham gia liên kết.

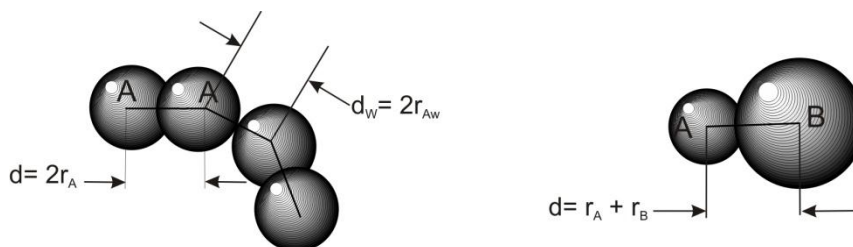
- Độ dài lk phụ thuộc vào bản chất của hai nguyên tử tham gia lk, trạng thái lai hóa, độ bội của lk giữa chúng và phần còn lại của phân tử.
- Độ dài lk và năng lượng lk biến thiên ngược chiều nhau.
- Ví dụ: độ dài lk: $C-C > C=C > C\equiv C$ (1,54; 1,34; 1,20 Å)
Nhưng năng lượng lk: $C-C < C=C < C\equiv C$ (811, 614, 351 kJ/mol)

2.3. Bán kính cộng hóa trị

- Phần đóng góp của mỗi nguyên tử vào độ dài lk cộng hóa trị giữa chúng gọi là bán kính cộng hóa trị. Theo cơ học lượng tử: bkcht của một nguyên tử = $\frac{1}{2}$ độ dài khoảng cách 2 hạt nhân trong phân tử 2 nguyên tử của cùng một nguyên tố, vd: độ dài lk H-H: 154 pm, bkcht của H: 77 pm, độ dài lk Cl-Cl: 198 pm, bkcht của clo là 99 pm.
- Bán kính cộng hóa trị thay đổi theo trạng thái lai hóa của nguyên tử và độ bội của liên kết mà nó tham gia. Ví dụ:

| Nguyên tử (liên kết) | Csp^3 (đơn) | Csp^2 (đôi) | Csp (ba) |
|----------------------|---------------|---------------|------------|
| % obitan s | 25 | 33 | 50 |
| Bán kính (pm) | 77 | 67 | 60 |

❖ **Phân biệt:** bán kính nguyên tử, bán kính cộng hóa trị và bán kính Van de Van



- Khi đo khoảng cách giữa 2 hạt nhân nguyên tử clo (dùng clo ở trạng thái rắn), người ta thu được hai giá trị khác nhau: giá trị nhỏ hơn là khoảng cách giữa 2 ng tử clo lk với nhau trong phân tử Cl_2 . Đó là độ dài lk mà $\frac{1}{2}$ giá trị đó là bán kính cộng hóa trị. Giá trị lớn hơn là khoảng cách Van de Van, $\frac{1}{2}$ giá trị khoảng cách đó là bán kính Van de Van.

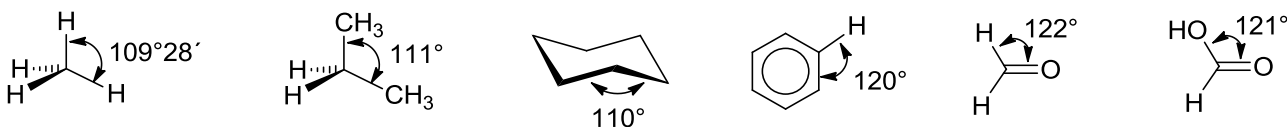
- Vậy, bán kính Van de Van là $\frac{1}{2}$ khoảng cách ngắn nhất giữa hai hạt nhân nguyên tử đồng nhất không tham gia lk với nhau. Đối với một nguyên tử thì bk VdV luôn lớn hơn bk cht (nhưng nó cũng biến thiên với cùng qui luật như bk cht).

- Hai hạt nhân nguyên tử không liên kết với nhau không thể lại gần nhau hơn tổng bk cộng hóa trị của chúng. Nếu các nguyên tử tiến lại gần nhau ở một khoảng cách nhỏ hơn tổng bk VdV của chúng sẽ xuất hiện một lực đẩy gọi là lực đẩy VdV (cần phân biệt với lực hút VdV). Lực đẩy này làm tăng sức căng nội phân tử (tăng nội năng của phân tử). Điều này giải thích vì sao các cấu dạng trong đó các nhóm thế lớn ở gần nhau thường kém bền.

- Do hạt nhân nguyên tử tự do chỉ hút các e của nó, còn hạt nhân nguyên tử trong phân tử phải hút cả các e của nguyên tử kia, nên nói chung: $r_{\text{ngtử}} < r_{\text{cht}} < r_{\text{vdV}}$. **Tuy có độ lớn khác nhau, nhưng 3 đại lượng này nói chung luôn biến thiên cùng chiều!**

2.4. Góc liên kết

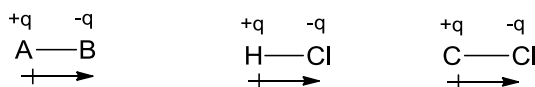
- Góc giữa hai lk cộng hóa trị ở cùng một nguyên tử gọi là góc liên kết hay góc hóa trị.
- Thuyết sức đẩy các cặp e hóa trị (VSEPR) và thuyết lai hóa đã giải thích được góc liên kết, dựa trên một nguyên tắc chung là các cặp e hóa trị có xu hướng đẩy nhau ra xa nhất có thể.
- Thực tế, góc hóa trị đúng bằng góc lai hóa chỉ gặp ở một số ít phân tử đối xứng hoàn toàn, còn đa phần góc liên kết trong các phân tử có sai khác so với góc lai hóa do chịu tác động của các phần còn lại của phân tử. Ví dụ:



2.5. Sự phân cực và sự phân cực hóa của liên kết cộng hóa trị

a. Sự phân cực của liên kết – momen lưỡng cực

- Khi hai nguyên tử có độ âm điện khác nhau lk với nhau, đôi e dùng chung bị lệch về phía ng tử có độ âm điện lớn hơn, làm cho nó có mang một phần điện tích âm (-q), còn nguyên tử có độ âm điện nhỏ hơn mang một phần điện tích dương (+q). Ví dụ: $\chi_A < \chi_B$:



- Hai điện tích (+q) và (-q) tạo thành một lưỡng cực điện, khoảng cách l là độ dài lưỡng cực (???)
- Để đặc trưng cho độ lớn một lưỡng cực, ng ta dùng một đại lượng là momen lưỡng cực μ (D). Momen lưỡng cực là một đại lượng vectơ, nghĩa là có hướng và độ lớn.

$$\vec{\mu} = |q| \cdot \vec{l} \quad (\text{trong hệ đơn vị SI, } Q \text{ (C), } l \text{ (m) nên } \mu \text{ (Cm); } 1\text{D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}).$$

- Biết momen lưỡng cực của từng lk, dựa vào phép tổng hợp vectơ có thể tính được gần đúng momen lưỡng cực của phân tử đơn giản.

$$\vec{\mu} = \sum_{n=1}^n \mu_n$$

$$|\vec{\mu}| = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2\cos\theta}$$

$$\mu_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 2 \cdot 2,2 \cdot \cos \frac{109,5}{2} - 2 \cdot 0,4 \cdot \cos \frac{109,5}{2} = 2,1 \text{ D}$$

Thực tế: 1,6 D.

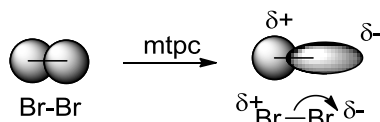
Ví dụ: tính μ của phân tử H_2O , khi biết góc $\text{HOH} = 105^\circ$ và $\mu_{\text{O-H}} = 1,51 \text{ D}$ (Đáp số: $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84 \text{ D}$).

- Momen lưỡng cực càng lớn thì nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy và độ tan trong dung môi phân cực càng tăng.

b. Độ phân cực hóa của liên kết và của phân tử

- Khi một lk hoặc một phân tử chịu tác dụng của điện trường ngoài (gây ra bởi một ion hoặc một lưỡng cực) thì đám mây electron lk và các nguyên tử tham gia lk sẽ bị biến dạng, làm xuất hiện một lưỡng cực

cảm ứng. Người ta gọi đó là sự phân cực hóa của liên kết (hoặc phân tử) ($\alpha/10^{-24} \text{ cm}^3$) (vẽ hình). Để đặc trưng cho khả năng bị phân cực hóa, người ta dùng đại lượng “**độ phân cực hóa**”.



- Bán kính nguyên tử càng lớn và độ âm điện càng nhỏ thì độ phân cực hóa sẽ càng lớn. Độ phân cực hóa càng lớn thì liên kết càng kém bền và khả năng phản ứng càng cao.

+ Độ phân cực hóa của các nguyên tử hoặc ion (và của các liên kết tương ứng) trong cùng nhóm tăng từ trên xuống dưới vì bán kính nguyên tử tăng, độ âm điện giảm nên lực hút của hạt nhân nguyên tử lên lớp vỏ e hóa trị giảm, do đó càng dễ bị biến dạng. Ví dụ: độ phân cực hóa của -X và của liên kết C-X tăng theo chiều: $\text{C-F} < \text{C-Cl} < \text{C-Br} < \text{C-I}$.

+ Độ phân cực hóa giảm từ trái sang phải trong một chu kỳ vì bán kính giảm và độ âm điện tăng.

+ Nguyên tử trung hòa dễ bị phân cực hóa hơn cation nhưng lại khó bị phân cực hóa hơn anion.

Bài 2: Các loại liên kết yếu

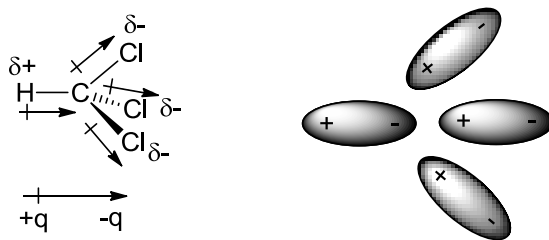
- Các phân tử hay nguyên tử của các chất không tồn tại độc lập hoàn toàn bên cạnh nhau mà giữa chúng có các tương tác nhất định (các tương tác này giúp cho các chất tồn tại ở thể lỏng hay rắn, nói cách khác là chúng quyết định các tính chất vật lý của hợp chất như $t^\circ\text{nc}$, $t^\circ\text{s}$ và tính tan của các chất, ...). Các tương tác này có năng lượng nhỏ hơn nhiều so với năng lượng liên kết cộng hóa trị, nhưng về bản chất có nhiều điểm tương đồng với liên kết hóa học, nên các tương tác này được gọi là các liên kết yếu.

1. Liên kết Van der Waan

- Liên kết Van der Waan hay lực hút Van der Waan: có bản chất tĩnh điện, gồm 3 loại:

- Tương tác lưỡng cực – lưỡng cực

- Nếu một phân tử hình thành cấu tạo từ các nguyên tử có độ âm điện khác nhau thì trong phân tử sẽ có các liên kết phân cực làm cho phân tử trở thành 1 lưỡng cực (trừ trường hợp các liên kết phân cực tạo ra các momen lưỡng cực triệt tiêu nhau).



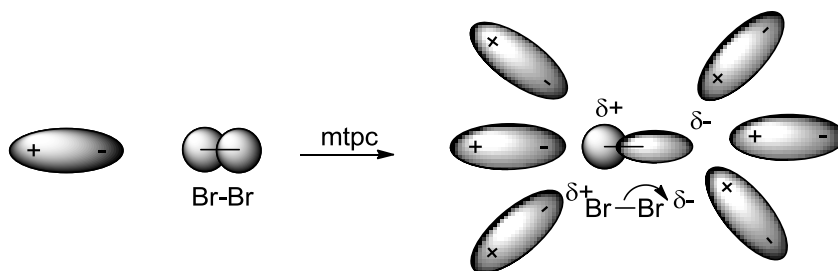
- Các lưỡng cực có xu hướng sắp xếp sao cho các cực trái dấu ở gần nhau: tương tác định hướng. Tương tác lưỡng cực – lưỡng cực làm tăng $t^\circ\text{s}$ và $t^\circ\text{nc}$.

- Tương tác lưỡng cực - lưỡng cực cảm ứng

- Nếu một liên kết cộng hóa trị được hình thành từ hai nguyên tử hoàn toàn giống nhau thì liên kết đó là liên kết cộng hóa trị không phân cực. Tuy nhiên, dưới tác động của điện trường gây ra bởi một ion hay một phân tử phân cực khác (một lưỡng cực) thì đám mây e liên kết và của các nguyên tử tham gia liên kết sẽ biến dạng, làm

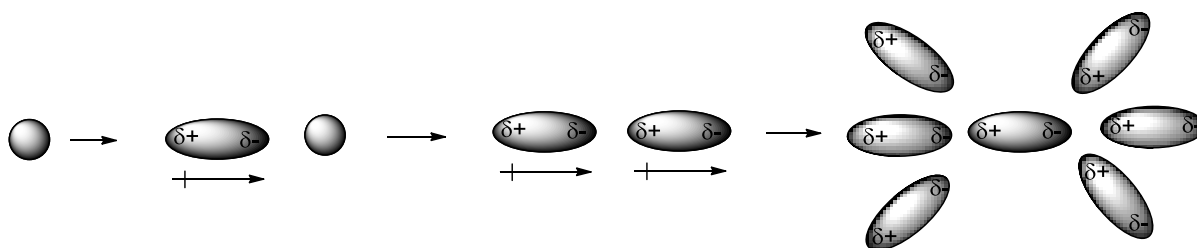
xuất hiện một lưỡng cực tạm thời. Lưỡng cực đó là lưỡng cực cảm ứng. Phân tử không phân cực sẽ sắp xếp sao cho lưỡng cực cảm ứng của nó tương tác với phần trái dấu của lưỡng cực gây cảm ứng.

- Ví dụ: I_2 hoặc Br_2 trong H_2O



- *Tương tác khuếch tán*

- Các phân tử khí hiếm, các phân tử hoàn toàn đối xứng (CCl_4 , CH_4), hoặc các phân tử không có lk nào phân cực H_2 , N_2 ,... đặc biệt là các hidrocarbon thì phân tử hoàn toàn không phân cực. Về tổng thể thì các phân tử này không phân cực, nhưng do các e chuyển động không ngừng quanh các hạt nhân nguyên tử nên ở tại một thời điểm nào đó, trọng tâm dt âm và dương không trùng nhau, do đó sinh ra một lưỡng cực tạm thời. Lưỡng cực này tác động đến các e của các phân tử bên cạnh làm xuất hiện các lưỡng cực cảm ứng. Như vậy, tại một thời điểm nào đó, các phân tử không phân cực có thể có các lưỡng cực tạm thời. Tương tác giữa chúng gọi là tương tác khuếch tán (tỉ lệ nghịch với r^6) hay lực London.



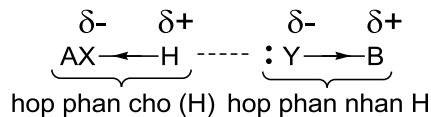
- Lực khuếch tán đóng vai trò quyết định đến tính chất vật lý của các hợp chất ít phân cực (ví dụ tương tác giữa các phân tử hidrocarbon). **Phân tử càng lớn thì tương tác khuếch tán càng lớn** (do số e lớn do đó độ phân cực hóa lớn, mặt khác, diện tích tiếp xúc). Do đó, khi khối lượng phân tử tăng thì $t^{\circ}s$ và $t^{\circ}nc$ nói chung đều tăng (còn do $p=mv$, nên khi M lớn thì cần một năng lượng lớn hơn để tăng động năng của phân tử).

2. Liên kết hidro

a. Bản chất của lk H

❖ Nguyên tử H chỉ có một e, khi tham gia lk, đôi e dùng chung lệch hẳn về phía ng tử của ng tố có độ âm điện cao hơn khiến nó giống như một proton „trần trụi“, do đó, nó có thể tiến đến rất gần lớp vỏ e của một nguyên tử âm điện khác do lực hút tĩnh điện giữa chúng. Khi đó có một lk yếu được hình thành và được gọi là lk hidro.

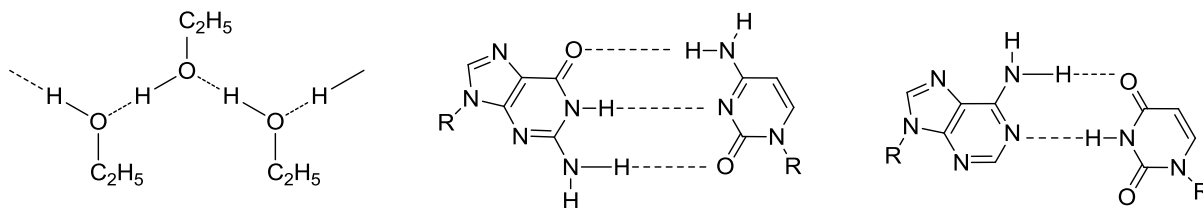
- Vậy, lk H là một loại lk yếu hình thành khi nguyên tử H (tham gia lk cộng hóa trị với nguyên tử của một ng tố có độ âm điện mạnh) tương tác với một nguyên tử có độ âm điện lớn và có cặp e chưa chia.



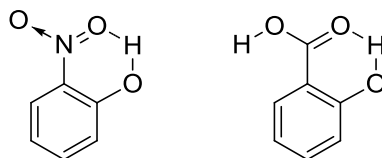
- Trong đó X và Y là các nguyên tử của các nguyên tố có độ âm điện mạnh và có kích thước nhỏ, Y phải có ít nhất một cặp e chưa liên kết. Do đó, X và Y thường là F, N, O (Cl, S hầu như ko tạo được lk H). Khi tạo lk H, khoảng cách X-H-Y nhỏ hơn tổng bk cộng hóa trị của chúng, các lk X-H và Y-B đều dài hơn bình thường. AX-H là hợp phần cho (H), Y-B là hợp phần nhận

b. Liên kết H liên phân tử và nội phân tử

- Liên kết H mà hợp phần cho và hợp phần nhận ở hai phân tử khác nhau gọi là lk H liên phân tử.



- Liên kết H mà cả hợp phần cho và nhận thuộc cùng một phân tử được gọi là lk H nội phân tử.



c. Ảnh hưởng của lk H đến tính chất vật lý

- Liên kết H liên phân tử làm tăng $t^{\circ}s$, $t^{\circ}nc$ và độ tan trong nước.

Ví dụ: $t^{\circ}s$: $CH_3CH_3 < CH_3F < CH_3Cl < CH_3NH_2 < CH_3OH$

- t° , $t^{\circ}nc$ tăng theo số lk H:

| | H_3CCH_2OH | $HOCH_2CH_2OH$ |
|-------------------------------|--------------|----------------|
| $t^{\circ}s$ ($^{\circ}C$) | 78,3 | 197,2 |
| $T^{\circ}nc$ ($^{\circ}C$) | -115 | -17,4 |

- Với những chất đồng phân hoặc có cấu tạo giống nhau, chất nào tạo liên kết H nội phân tử thì có $t^{\circ}s$ và $t^{\circ}nc$ thấp hơn. Các chất tạo lk H liên phân tử với nước tan tốt trong nước, ngược lại, các chất tạo lk H nội phân tử tan nhiều trong các dm hữu cơ ít phân cực (và ko tạo lk H).

| $t^{\circ}nc$ ($^{\circ}C$) | 45,7 | 115 |
|-------------------------------|-------|------|
| $t^{\circ}s$ ($^{\circ}C$) | 214,5 | 279 |
| Độ tan (g) (/100g H_2O) | 0,21 | 1,60 |
| Khả năng tan trong benzen | lạnh | nóng |

Bài 3: Sự chuyển dịch mật độ electron ở phân tử hợp chất hữu cơ

- Electron là các tiểu phân linh động nhất trong phân tử, dù chưa tham gia lk hoặc đã tham gia lk chúng đều có thể bị dịch chuyển bởi ảnh hưởng của các nguyên tử trong phân tử. Thuyết Dịch chuyển e (1920) đã giải thích được đa số các dữ kiện thực nghiệm liên quan đến cấu trúc, tính chất và knpur của các hchc.

1. Hiệu ứng cảm ứng

1.1. Bản chất

Ví dụ:

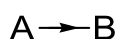


- Hiệu ứng cảm ứng là sự dịch chuyển mật độ e dọc theo trục lk σ trong phân tử do sự chênh lệch về độ âm điện và được kí hiệu là I (Inductive effect).

Quy ước: $\chi_C = 2.5$; $\chi_H = 2.1$; $\Delta\chi = 0.4$; $\mu_{CH} = 0.3 - 0.4$ D: Những nguyên tử có độ âm điện lớn hơn H được quy ước là có hiệu ứng hút e và ngược lại.

- Lưu ý cách viết hiệu ứng I: đầu mũi tên nằm giữa lk σ giữa hai nguyên tử tham gia lk.

B âm điện hơn A: B hút e về nó và gây ra hiệu ứng cảm ứng



- Ví dụ: CH_3-Cl , CH_3-OH , CHF_3, \dots

1.2. Phân loại:

- Các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử gây hiệu ứng I bằng cách hút e: có hiệu ứng cảm ứng âm, -I. Đó là thường là các nhóm có nguyên tử âm điện mạnh hoặc mang điện tích dương. Thường thì -I càng mạnh khi độ âm điện càng cao.

Ví dụ: hiệu ứng cảm ứng tăng theo chiều tăng độ âm điện: $-I < -Br < -Cl < -F$.

- Các nhóm gây hiệu ứng cảm ứng bằng cách đẩy e: có hiệu ứng cảm ứng dương, kí hiệu +I.

1.3. Đặc điểm

- Hiệu ứng I giảm rất nhanh theo chiều dài mạch lk σ . Ứng dụng trong giải thích độ mạnh yếu của axit hoặc bazơ.

| | | | | |
|-------|----------------------|--|--|--|
| | $CH_3CH_2CH_2COOH$ | $CH_3CH_2\underset{\text{Cl}}{CH}COOH$ | $CH_3\underset{\text{Cl}}{CH}CH_2COOH$ | $\underset{\text{Cl}}{CH_2}CH_2CH_2COOH$ |
| K_a | $1,54 \cdot 10^{-5}$ | $1,39 \cdot 10^{-3}$ | $8,9 \cdot 10^{-5}$ | $3,0 \cdot 10^{-5}$ |

- Không phụ thuộc vào dạng hình học (*phẳng, không phẳng*) của phân tử. Nói cách khác là hiệu ứng cảm ứng không chịu ảnh hưởng không gian của các nhóm thế.

1.4. Một số qui luật về hiệu ứng cảm ứng

| | | | | |
|-------------------------------|---------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------|
| $(CH_3)_3N^+CH_2COOH$ 1,83 | $CH_2=CHCH_2COOH$ 4,43 | $PhCH_2COOH$ 4,27 | $HO-CH_2COOH$ 3,83 | $^+NH_3CH_2COOH$ 2,39 |
| $NC-CH_2COOH$ | $HOOCCH_2COOH$ | $Cl-CH_2COOH$ | $H-CH_2COOH$ | $CH_3CH_2CH_2COOH$ |

| | | | | |
|------|------|------|------|------|
| 2,43 | 2,83 | 2,86 | 4,76 | 4,81 |
|------|------|------|------|------|

Từ ví dụ: Rút ra qui luật

- Các nhóm ankyl luôn có hiệu ứng +I, hiệu ứng tăng dần theo bậc của cacbon: $-\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{CH}_3 < -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 < -\text{C}(\text{CH}_3)_3$.
- Các nhóm mang điện dương có hiệu ứng -I, còn các nhóm mang điện âm nói chung có hiệu ứng +I. Ví dụ: R_3N^+ có -I, còn $-\text{O}^-$ có +I (?).
- Trạng thái lai hóa: do $\chi_{\text{Csp}} > \chi_{\text{Csp}2} > \chi_{\text{Csp}3}$, do đó hiệu ứng -I: $\text{RC}\equiv\text{C}- > \text{C}_6\text{H}_5- > \text{RCH}_2=\text{CH}- > \text{RCH}_2\text{CH}_2-$
- Các nguyên tố ở chu kì II có hiệu ứng -I: $-\text{NR}_2 < -\text{OR}, -\text{OH} < -\text{F}$ (theo chiều tăng độ âm điện).
- Các nguyên tố trong một phân nhóm chính có -I giảm dần từ trên xuống dưới (theo chiều giảm dần độ âm điện), ví dụ, -I của nhóm $-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$, của $-\text{OR} > -\text{SH}$

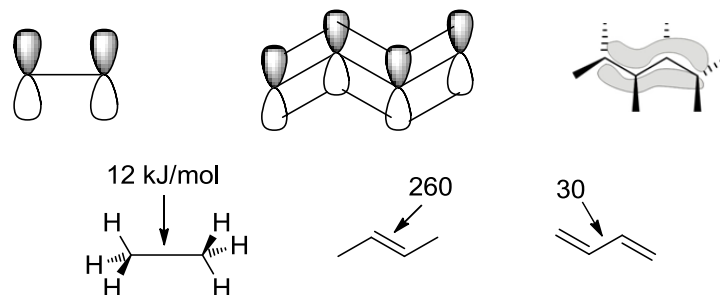
2. Hiệu ứng liên hợp (C)

2.1. Hệ liên hợp

- Hệ liên hợp là hệ gồm các lk bội xen kẽ với các lk đơn hoặc các nguyên tử còn một obitan p không lai hóa liên kết với một liên kết bội. Như vậy, để có một hệ liên hợp cần ít nhất 3 obitan p xen kẽ với 3 liên kết đơn.

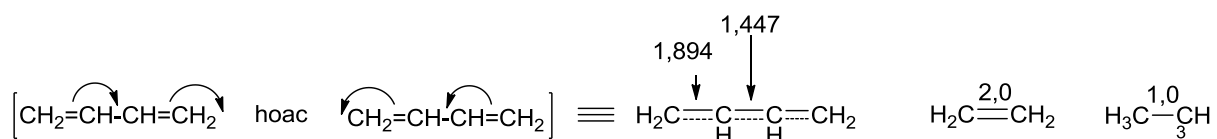
- Sự liên hợp $\pi-\pi$

- Các lk bội (đôi hoặc ba) ở cách nhau đúng một lk đơn tạo thành một hệ liên hợp, trong đó các e π ở lk bội này xen phủ với các e π ở lk bội khác. Sự xen phủ đó tạo thành hệ liên hợp $\pi-\pi$.

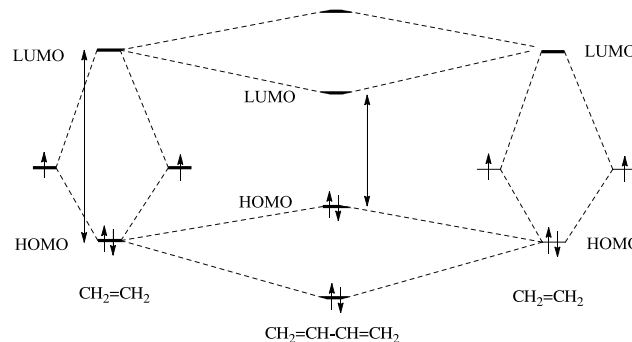
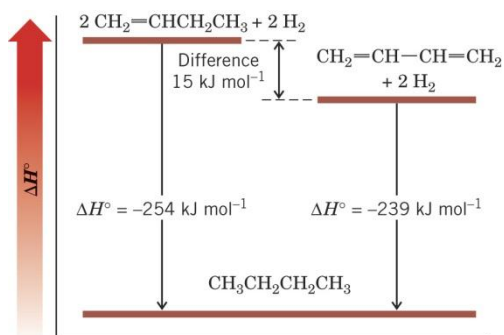
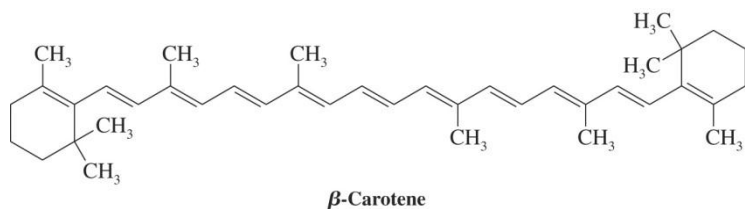


- Trong hệ liên hợp, các electron p và π không khu trú ở một khu vực cố định nào mà chuyển động trong toàn hệ liên hợp và gây ra một hiệu ứng gọi là hiệu ứng liên hợp. Hiệu ứng liên hợp là sự dịch chuyển (giải tỏa) các electron π trong hệ liên hợp

Ví dụ: Buta-1,3-đien. Hiệu ứng liên hợp làm mật độ e π chuyển dịch từ hai lk đôi đến lk đơn C2-C3, do đó lk đơn C2-C3 mang một phần tính chất của lk đôi, nó ngắn hơn lk đơn đứng biệt lập, còn các lk đôi C1-C2 và C3-C4 thì trở nên dài hơn so với lk đôi đứng cô lập.



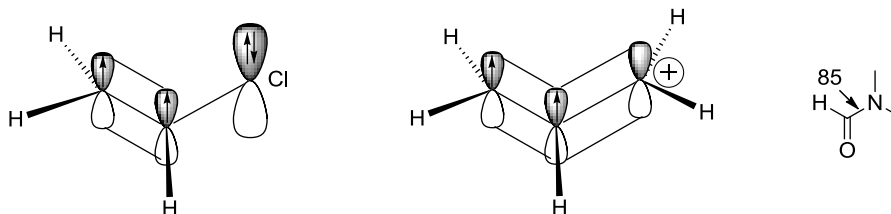
Biểu hiện của hiệu ứng liên hợp:



| | CH_3-CH_3 | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
|-------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---|
| Độ dài (anstrom) | 1.54 | 1.32 | 1.34; 1.48 |
| Bậc liên kết | 1 | 2 | 1.894; 1.447 |
| Năng lượng quay quanh trục liên kết | 12 | 260 | 30 |
| Phản ứng cộng | - | Không tạo đp cấu tạo | +1,2 và +1,4 |
| Phổ UV (màu sắc) | | | β -carotene |
| Độ bền phân tử | | | |

• Sự liên hợp p- π (hay n- π)

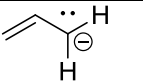
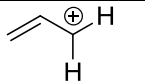
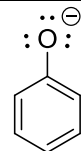
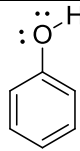
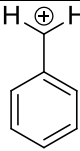
- Khi một liên kết bội (đôi hoặc ba) ở cách một orbital p đúng một lk đơn sẽ tạo ra hệ liên hợp p- π . Orbital p có thể là của nguyên tử có cặp e chưa chia, có thể là của nguyên tử Csp^2 của cacbocation, gốc tự do hay cacbanion.



2.2. Cách biểu diễn chiều chuyển dịch e trong hệ liên hợp

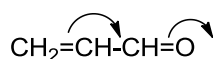
- Mũi tên xuất phát từ nơi có mật độ e cao hơn (e^-) và linh động hơn (e^- không liên kết) đến nơi có mật độ e thấp hơn hoặc kém linh động hơn (lk σ).

- So sánh và làm rõ cách biểu diễn theo công thức cộng hưởng và theo hiệu ứng liên hợp:

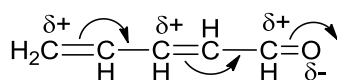
| | | | | | |
|----------------------|--|---|---|---|---|
| CT cộng hưởng |  Anion allyl |  |  |  |  |
| H/u liên hợp | | | | | |

2.3. Phân loại

- *Hiệu ứng liên hợp âm*: khi tham gia liên hợp, nhóm nào hút e về phía mình được coi là có hiệu ứng liên hợp âm, -C. Các nhóm có hiệu ứng -C thường là các nhóm có lk bội với nguyên tử có độ âm điện lớn, hoặc các nhóm mang điện dương, như: $-\text{NO}_2$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, ...



- Ví dụ: khi cho nhóm $-\text{CH}=\text{O}$ liên kết với buta-1,3-đien thì với đặc tính phân cực sẵn có của $\text{C}=\text{O}$, nhóm $-\text{CHO}$ sẽ làm cho mật độ e trong toàn hệ liên hợp dịch chuyển một phần về phía nó.

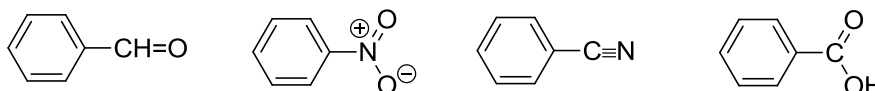


- Lực của hiệu ứng -C phụ thuộc vào độ âm điện và số lượng dị nguyên tử. Thường các nhóm có -C cũng đồng thời có -I nên ảnh hưởng hút e của chúng càng mạnh.

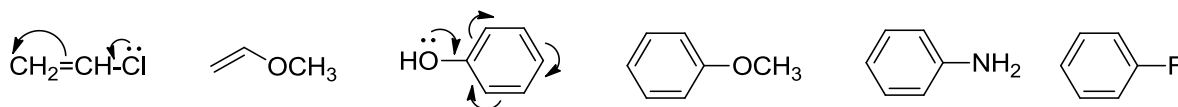
- Với các nhóm không no kiểu: $-\text{C}=\text{Z}$, Z có độ âm điện càng lớn thì -C càng mạnh.

- Ví dụ: $\text{C}=\text{O} > \text{C}=\text{NR} > \text{C}=\text{CR}_2$.

Quan trọng: -C giảm dần theo chiều: $-\text{NO}_2 > -\text{C}\equiv\text{N} > >\text{C}=\text{O} > -\text{COOR} > -\text{COO}^-$



- *Hiệu ứng liên hợp dương*: những nhóm mà khi tham gia liên hợp mà đẩy e về phía các nhóm khác được coi là có hiệu ứng liên hợp dương, +C.



- Các nhóm gây hiệu ứng +C thường là các nhóm có cặp e chưa tham gia liên kết. Vì các e này chưa tham gia liên kết (chỉ bị giữ bởi 1 nguyên tử) nên chúng rất linh động và có xu hướng dịch chuyển đến nơi kém linh động hơn (lk π , obitan trống,...).

- Những nhóm mang điện âm có +C mạnh hơn nhóm trung hòa tương ứng, ví dụ: +C của $-\text{O}^- > -\text{OH}$, $-\text{OR}$; $-\text{S}^- > -\text{SR}$.

- Hiệu ứng +C giảm từ trái sang phải trong một chu kỳ nhỏ và từ trên xuống dưới trong một phân nhóm chính. Nếu độ âm điện của nguyên tử lớn thì khả năng nhường đi cặp e vào hệ liên hợp càng nhỏ, do đó +C của nó càng yếu.

Ví dụ: +C của $-\text{NR}_2 > -\text{OR} > -\text{F}$.

+ C của $-F > -Cl > -Br > -I$

+C của $-OR > -SR > -SeR$

- Có những nhóm mà hiệu ứng liên hợp của chúng có *dấu/chiều thay đổi* tùy thuộc vào bản chất của nhóm thế liên kết với chúng, vd: nhóm phenyl, vinyl,...



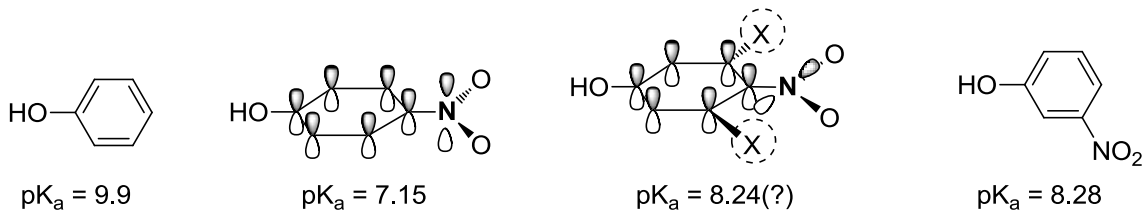
| Ortho-Para Directors | Meta Directors |
|---|--|
| Strongly Activating $-\ddot{N}H_2, -\ddot{N}HR, -\ddot{N}R_2$ $-\ddot{O}H, -\ddot{O}:^-$ | Moderately Deactivating $-C\equiv N$ $-SO_3H$ $-CO_2H, -CO_2R$ $-CHO, -COR$ |
| Moderately Activating $-\ddot{N}HCOCH_3, -\ddot{N}HCOR$ $-\ddot{O}CH_3, -\ddot{O}R$ | Strongly Deactivating $-NO_2$ $-\ddot{N}R_3^+$ $-CF_3, -CCl_3$ |
| Weakly Activating $-CH_3, -C_2H_5, -R$ $-C_6H_5$ | |
| Weakly Deactivating $-\ddot{F}: , -\ddot{Cl}: , -\ddot{Br}: , -\ddot{I}:$ | |

2.4. Đặc điểm

+ Hiệu ứng liên hợp gây ra sự **phân bố luân phiên về điện tích** chứ không trải đều. Trong vòng benzen, các nhóm có hiệu ứng liên hợp (C, H) chỉ phát huy tác dụng với các vị trí **ortho** và **para** so với nó.

+ Hiệu ứng liên hợp chỉ **thay đổi tương đối ít khi tăng chiều dài mạch liên hợp**.

+ Hiệu ứng liên hợp chỉ có **hiệu lực mạnh trên hệ liên hợp phẳng** (là hệ mà trục các đám mây $e \pi$ và n song song với nhau). Tùy theo mức độ vi phạm tính đồng phẳng mà hiệu ứng liên hợp bị giảm đi hay triệt tiêu hoàn toàn (khi trục các đám mây $e \pi$ thẳng góc với nhau).



- Ví dụ: phản ứng nitro hóa *tert*-butylbenzen.

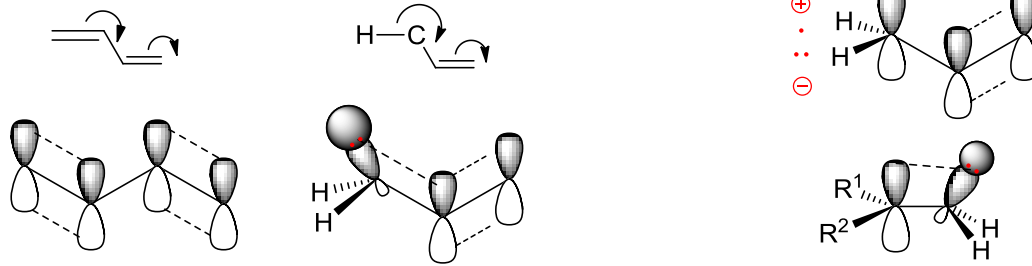
3. Hiệu ứng siêu liên hợp

3.1. Khái niệm

- Các lk đơn σ (thường là C-H hoặc C-F), khi ở cách một lk bội hoặc một obitan p một lk đơn cũng gây ra một hiệu ứng tương tự như hiệu ứng liên hợp nhưng yếu hơn nhiều.

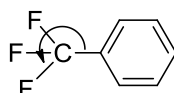
- Đó là sự liên hợp σ - π hoặc σ -p

- Hiệu ứng siêu liên hợp kí hiệu là (H) và cũng được biểu diễn bằng mũi tên cong.

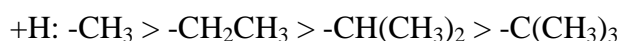


3.2. Phân loại

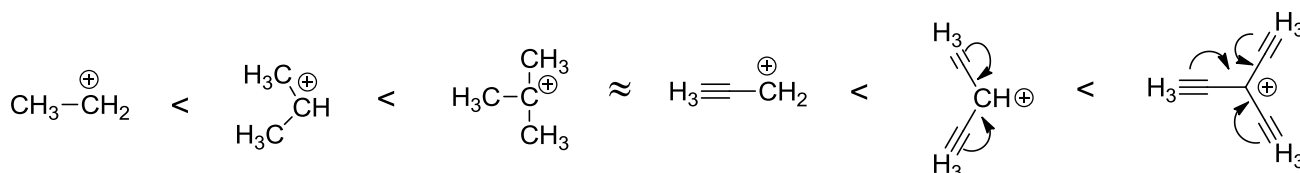
- Các liên kết đơn C-F luôn có (-H), hiệu ứng siêu liên hợp của các lk C-H cũng **không có chiều cố định**, tương tự như hiệu ứng liên hợp của nhóm vinyl và phenyl: nghĩa là nó sẽ “đẩy” e nếu nó liên hợp với các vị trí thiếu e, nhưng sẽ “hút” e nếu liên hợp với các vị trí giàu e.



- Độ mạnh của hiệu ứng siêu liên hợp phụ thuộc vào số lượng lk C-H: do đó, ta có:



- **Giải thích:** người ta coi như vai trò của các lk C-H giống như các liên kết bội tưởng tượng:

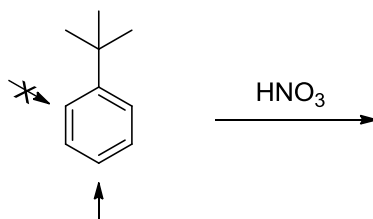


Tương tự như vậy với cacbanion, gốc tự do và ttct trong các phản ứng hữu cơ.

4. Hiệu ứng không gian: **sinh viên tự đọc**

- **Hiệu ứng không gian loại I:** hiệu ứng không gian loại I là hiệu ứng gây ra bởi các nhóm thế có kích thước lớn làm cản trở sự tiếp cận của các trung tâm phản ứng với các tác nhân phản ứng. (Nên lấy ví dụ về phản ứng thế ở nhân benzene cho quen thuộc, ví dụ brom hóa tert-Butylbenzen).

Ví dụ: 2,6-Dimetylquinon có hai nhóm C=O nhưng chỉ có một nhóm có thể phản ứng với NH₂OH.



- **Hiệu ứng không gian loại II:** gây ra bởi các nhóm thế cồng kềnh làm giảm tính đồng phẳng của hệ liên hợp/vi phạm tính song song của các trục đám mây e π và n.

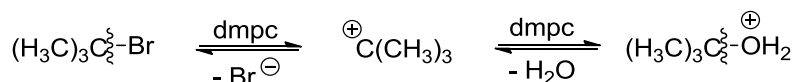
- **Hiệu ứng octo:** là tổ hợp của nhiều loại hiệu ứng: S_I, S_{II}, I, C, lk H nội phân tử, F. Trong từng trường hợp cụ thể, có thể không phải tất cả mà chỉ một vài yếu tố trên xuất hiện thôi.

Bài 4: ĐẠI CƯƠNG VỀ PHẢN ỨNG HỮU CƠ

1. Cách phân cắt liên kết khi xảy ra phản ứng

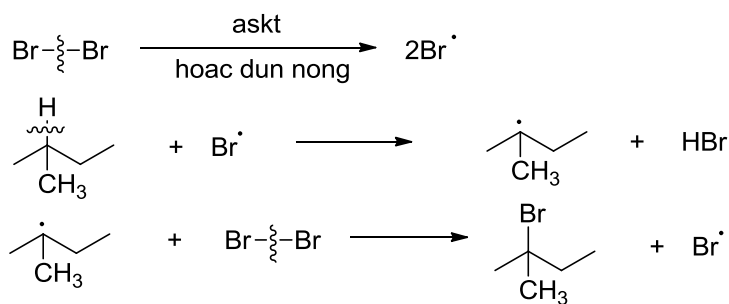
1.1. Phân cắt dị ly

- Dưới tác dụng của đkpc, những liên kết cộng hóa trị **phân cực** trong phân tử có thể bị phân cắt không đồng đều: cặp e dùng chung sẽ thuộc về ng tử của nguyên tố âm điện hơn và trở thành tiểu phân tích điện âm, còn nguyên tử dương điện hơn trở thành tiểu phân mang điện dương. *Ví dụ:*



1.2. Phân cắt đồng ly

- Khi tham gia phản ứng, các liên kết cộng hóa trị ít phân cực và kém bền trong phân tử hccc được phân cắt đồng đều, mỗi nguyên tử tham gia lk đó nhận 1e từ cặp e dùng chung và trở thành tiểu phân mang 1 e độc thân. Đó là sự phân cắt đồng ly. *Ví dụ: phản ứng thế theo cơ chế gốc tự do.*



2. Tác nhân nucleophin và tác nhân electrophin

- *Qui ước:* trong các phản ứng hữu cơ, chất vô cơ hoặc các chất hữu cơ đơn giản được coi là tác nhân phản ứng, chất hữu cơ có cấu trúc phức tạp (hơn) là chất phản ứng. Phản ứng hữu cơ thường được phân loại dựa vào đặc tính của tác nhân.

2.1. Tác nhân electrophin (kí hiệu E⁺)

- Là các tác nhân có ái lực với electron. Đó là các tiểu phân thiếu e: mang điện dương (cacbocation R⁺, cation như H⁺, ...), mang một phần điện dương (C-Hal, C-OH, C=O), các nguyên tử thiếu hụt e (BH₃, BF₃, SO₃, ...). *Dấu “+” mang tính qui ước, ko phải mọi tác nhân electrophin đều mang điện dương!*

2.2. Tác nhân nucleophin (Nu: hoặc Nu⁻)

- Là các tác nhân phản ứng có ái lực với điện tích dương. Đó là các tác nhân mang điện âm (cacbanion R⁻, anion RO⁻, HO⁻, Hal⁻), hoặc phân tử trung hòa nhưng có các nguyên tử còn cặp e chưa chia (:NH₃, H₂O:).

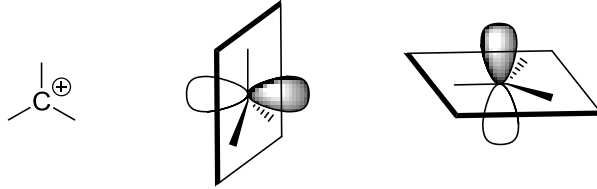
3. Một số tiểu phân trung gian kém bền

- *Phân biệt ttct và tptg (hay sptg)*

3.1. Cacbocation

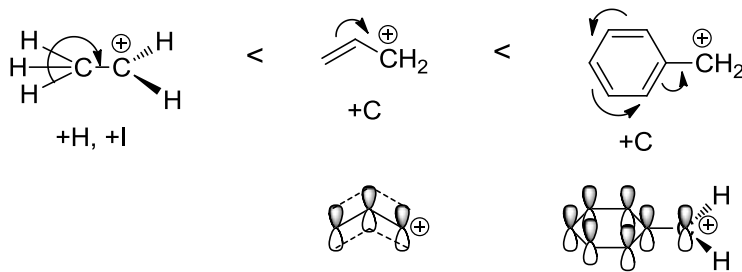
- **Cacbocation** là một tiểu phân trung gian (*tptg*, hay *sptg*) (phân biệt với *ttct*) kém bền, trong đó nguyên tử C (về hình thức) mang điện tích +1 (điện tích quy ước). Cacbocation được hình thành trong các phản ứng dị ly.

- **Tên gọi:** tên cacbocation = cation + tên gốc hydrocacbon tương ứng (hoặc -yl → yli(um)). Ví dụ: CH_3CH_2^+ : cation etyl, etyli(um); $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^+$: cation diphenylmetyl, diphenylmetyli(um).



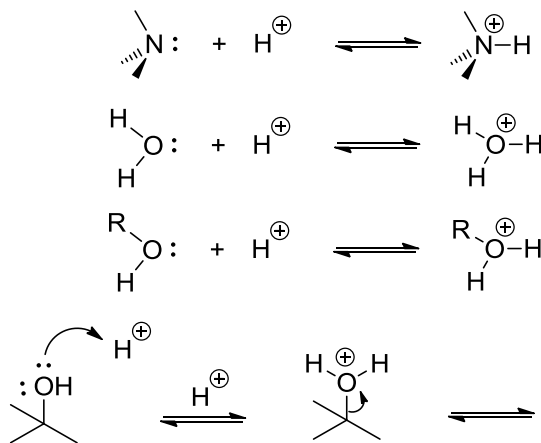
- **Cấu trúc:** C^+ lai hóa sp^2 , các lk nằm trên mặt phẳng (hay gần phẳng?)

- **Các yếu tố cấu trúc ảnh hưởng đến độ bền:** Điện tích dương càng được giải tỏa thì độ bền càng tăng, cacbocation càng dễ được hình thành.



- **Sự hình thành:**

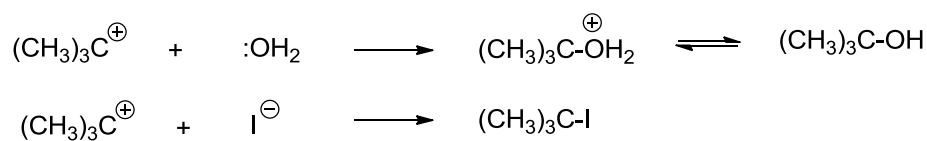
+ so sánh với amin và amoniac. So sánh với Ag^+ bị solvat hóa bởi, với NO_3^- hoặc Cl^- .



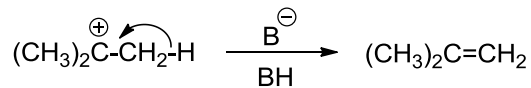
+ Cộng proton vào liên kết $\text{C}=\text{C}$:

- **Hướng chuyển hóa:** làm mất đi điện tích dương

+ Kết hợp với tiểu phân mang điện âm (*tác nhân nucleophin*):



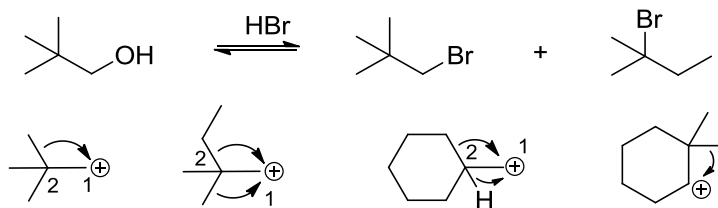
+ Tách proton tạo nối đôi $\text{C}=\text{C}$:



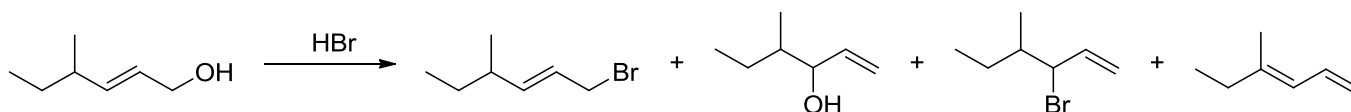
+ Các hướng khác: cộng vào lk đôi C=C tạo cacbocation mới.

+ Chuyển vị 1,2-nucleophilin để trở nên bền hơn (1,2-nucleophilic rearrangement)

Ví dụ: đi từ ancol tương ứng trong môi trường axit.

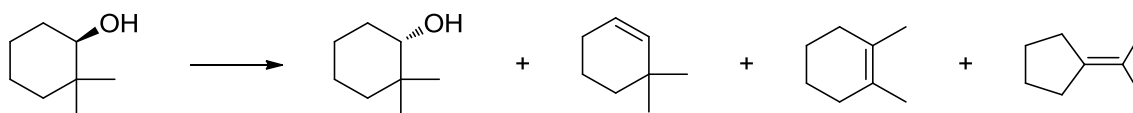


+ Chuyển dịch anlyl: allylic shift

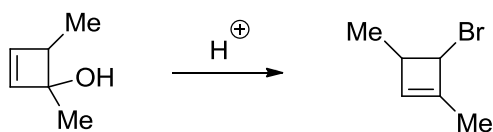


Bài tập vận dụng:

a)



b)

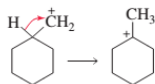


Which of the following carbocations would you expect to rearrange?

- a. c. e. $\text{CH}_3\overset{\oplus}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$
- b. d. $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\oplus}{\text{C}}\text{HCH}_3$

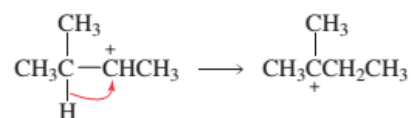
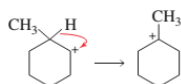
SOLUTION

a. This carbocation will rearrange because a 1,2-hydride shift will convert a primary carbocation into a tertiary carbocation.



b. This carbocation will not rearrange because it is tertiary and its stability cannot be improved by a carbocation rearrangement.

c. This carbocation will rearrange because a 1,2-hydride shift will convert a secondary carbocation into a tertiary carbocation.



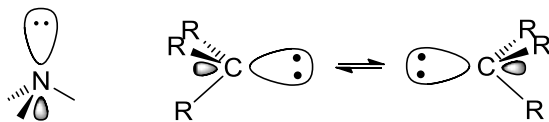
3.2. Cacbanion

- Là một tptg kém bền trong đó có một nguyên tử C (về hình thức) mang điện tích -1 (nói chính xác là tập trung chủ yếu của cacbon).

- **Tên gọi:** anion + tên gốc tương ứng, hoặc tên chất đầu + ua.

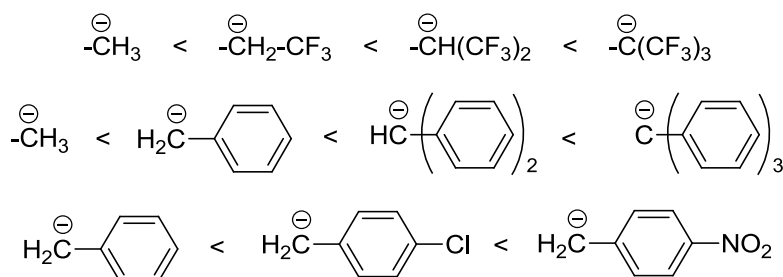
Ví dụ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$: anion butyl, anion butan-1-ua.

- **Cấu trúc:** Dạng tháp tam giác (C có xu hướng lai hóa sp^3 tương tự $:\text{NR}_3$) hay phẳng (lai hóa sp^2).



+ Khi có sự liên hợp với các nhóm thế hút e: trở nên phẳng hay gần phẳng, C có xu hướng lai hóa sp^2 .

- **Các yếu tố cấu trúc ảnh hưởng đến độ bền:** cacbanion càng bền nếu điện tích âm được giải tỏa càng rộng. Do đó, các nhóm thế có hiệu ứng hút e (-C, -I, -H) sẽ ổn định cacbanion.



- **Hướng chuyển hóa và sự hình thành:** tự do.

3.3. Góc cacbo tự do

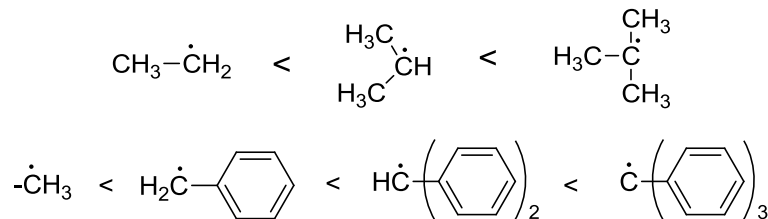
- **Góc cacbo tự do:** tptg kém bền, trong đó có một e độc thân ở nguyên tử cacbon. Góc cacbo hình thành trong quá trình phân cắt đồng ly lk cộng hóa trị.

- **Đặc tính:** góc tự do trung hòa về điện, vừa có **electrophin**, vừa có tính **nucleophin**.

- **Tên gọi:** góc + tên gốc hydrocacbon tương ứng., vd: $\cdot\text{CH}_3$: góc metyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$: góc benzyl.

- **Cấu trúc:** đa số góc tự do có cấu trúc phẳng hay gần phẳng. Nếu có các yếu tố giải tỏa/liên hợp với góc tự do: cấu trúc phẳng.

- **Các yếu tố cấu trúc ảnh hưởng đến độ bền:** vì góc tự do là trung hòa về điện, nên tất cả các nhóm thế có hiệu ứng liên hợp (bất kể dấu) với điện tử tự do thì đều làm bền góc tự do.

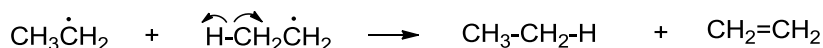


- **Hướng chuyển hóa:**

+ Hai góc tự do kết hợp với nhau:



+ Chuyển gốc H từ góc này sang góc kia:



- Các hướng chuyển hóa khác: cộng vào nối đôi tạo gốc no, chuyển vị tạo gốc bền hơn.

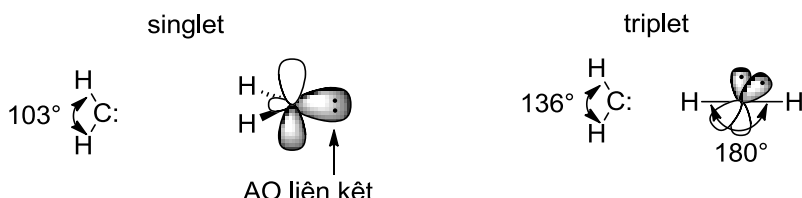
3.4. Cacben

- (RR'C:) là tiểu phân trung hòa có 2 e không liên kết ở lớp vỏ ngoài cùng. :CH₂ ---- cacben, metylen;
:CCl₂--- điclocacben, điclometylen.

- **Hình thành:**

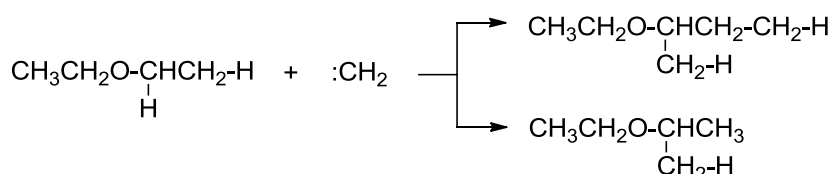


- **Cấu trúc:**

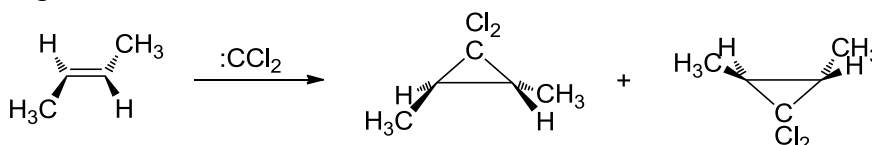


- **Hướng chuyển hóa:** cacben là các tiểu phân có khả năng phản ứng rất cao.

+ Cộng xen vào lk C-H:



+ Cộng đóng vòng vào lk đôi C=C:



🚦 **Nhận xét chung về các tiểu phân trung gian kém bền:**

- Những yếu tố cấu trúc làm giải tỏa điện tích âm (hoặc dương) tập trung ở nguyên tử C sẽ làm tăng độ bền (thời gian sống) của các tiểu phân trung gian tương ứng. Tiểu phân trung gian càng bền sẽ càng dễ hình thành.

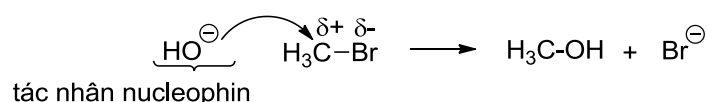
- **Đặc tính chung:** các tiểu phân trung gian càng kém bền thì khả năng phản ứng càng tăng nhưng tính chọn lọc lại giảm.

4. Phân loại

- Dựa vào bản chất của tác nhân tấn công và kiểu của phản ứng ở giai đoạn chậm.

4.1. Phản ứng thế

- *Vi dụ:* phản ứng thế, có tác nhân nucleophin tham gia nên được gọi là phản ứng thế nucleophin.



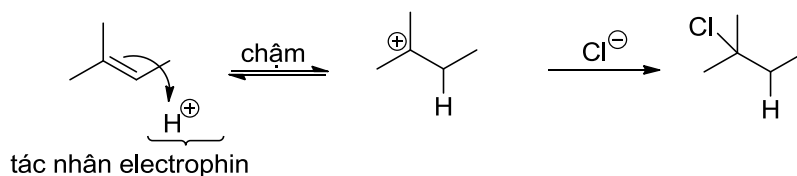
- *Vi dụ:* phản ứng thế gốc tự do ở trên.

- *Vi dụ:* phản ứng thế electrophin ở nhân thơm.

4.2. Phản ứng tách

4.3. Phản ứng cộng

- Ví dụ: phản ứng cộng, trong đó có tác nhân electrophin tham gia, được gọi là phản ứng cộng electrophin.



- Ví dụ: phản ứng cộng nucleophin:

4.4. Phản ứng chuyển vị

4.5. Phản ứng đồng bộ

- Là các phản ứng trong đó sự đứt các liên kết cũ và sự hình thành các lk mới xảy ra đồng thời. Ví dụ: phản ứng cộng Diels-Alder (phản ứng $[4+2]$, dưới tác dụng của nhiệt độ, $[2+2]$ dưới tác dụng của ánh sáng).

