Phần I

1. Các trạng thái lai hóa của nguyên tử cacbon trong hợp chất hữu cơ? Cho ví dụ minh họa. Bản chất của các loại liên kết σ, π trong hợp chất hữu cơ.
2. Bản chất của hiệu ứng cảm ứng. Ảnh hưởng của nó đến tính axit-bazo, độ bền cacbocation.
3. Bản chất của hiệu ứng liên hợp. Ảnh hưởng của nó đến tính chất các hợp chất hữu cơ.
4. Bản chất của hiệu ứng siêu liên hợp. Ảnh hưởng của nó đến tính chất của các hợp chất hữu cơ.
5. Khái niệm axit-bazo của Bronsted và Lewis. Cho ví dụ minh họa.
6. Sắp xếp độ linh động của nguyên tử hidro trong nhóm –OH của các hợp chất sau: CH_3OH; $(CH_3)_2CHOH$; $(CH_3)_3COH$; CH_3-COOH và $Cl-CH_2-COOH$. Giải thích.
7. Cơ chế phản ứng cộng hợp nucleophil vào nhóm cacbonyl. Cơ chế cộng hợp electrophil vào liên kết >C=C<. Lấy ví dụ minh họa.
8. Trình bày cơ chế phản ứng este hóa của axit và rượu và phản ứng thủy phân este trong các môi trường khác nhau.
9. Qui luật thế electrophil vào vòng benzen.
10. So sánh tính linh động của nguyên tử Clo trong phản ứng thủy phân của 3 chất clobenzen, etylclorua, benzylclorua. Giải thích.

<u>Giải</u>

Câu 1: Các trạng thái lai hóa của nguyên tử cacbon trong hợp chất hữu cơ? Cho ví dụ minh họa. Bản chất của các loại liên kết σ, π trong hợp chất hữu cơ.

- Định nghĩa: Lai hóa là sự tổ hợp tuyến tính của các obitan khác nhau có mức năng lượng gần nhau để tạo thành các obitan mới giống nhau (về hình dạng và mức năng lượng) có hình dạng khác obitan ban đầu, có khả năng xen phủ cao hơn, liên kết hình thành bền vững hơn.

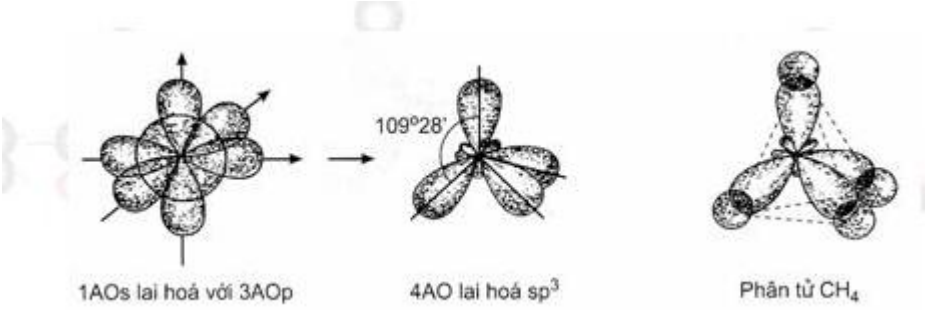
+ Sau khi tổ hợp thành các AO lai hóa giống nhau thì các AO này mới tham gia xen phủ để tạo liên kết.

*Trạng thái lai hóa của C

1) Lai hóa sp^3 (Lai hóa tứ diện)

- Trong lai hóa này, một AO s tổ hợp với ba AO p (px,py,pz) tạo thành 4 lai hóa sp^3 giống hệt nhau, hướng từ tầm đến đỉnh của một tứ diện đều với góc liên kết là $109^o28'$.
- Trục của mạch là đường gấp khúc.
- Khả năng xen phủ cực đại là 2.
- Gặp ở các hợp chất hữu cơ (ankan, xicloankan,....)

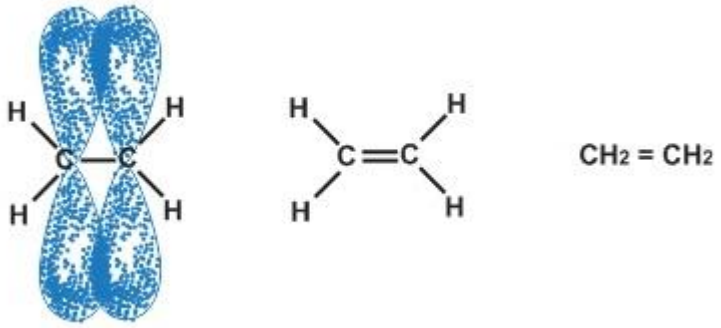
VD: CH4



2) Lai hóa sp^2 (Lai hóa tam giác)

- Trong lai hóa này, một AO s tổ hợp với hai AO p tạp ra 3 AO lai hóa sp^2 giống hệt nhau nằm trên cùng một mặt phẳng, hướng từ tâm đến 3 đỉnh của một tam giác đều, góc liên kết là 120^o.
- Khả năng xen phủ cực đại là 1,992.
- Gặp ở các hợp chất hữu cơ chưa no, có nối đôi (anken, benzen,....)

VD: C_2H_4

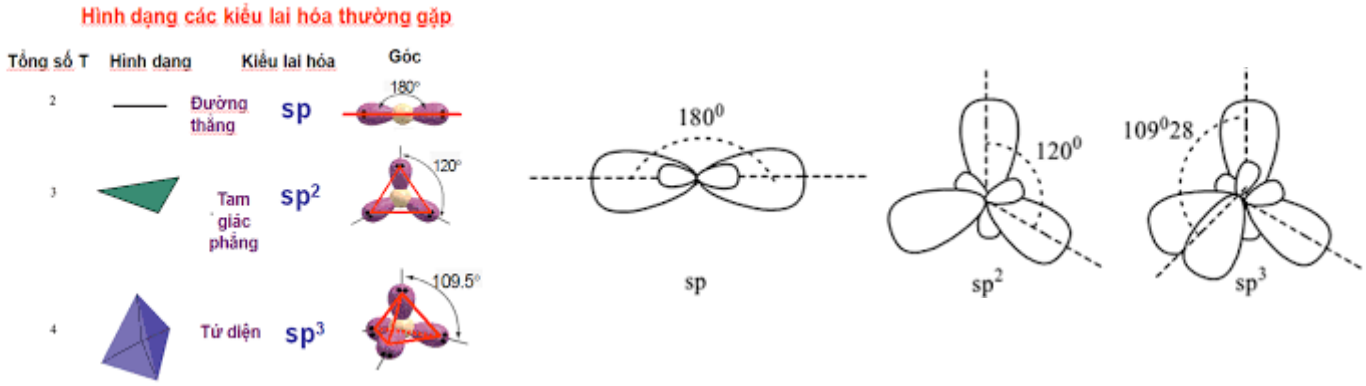


3) Lai hóa sp (Lai hóa đường thẳng)

- Trong lai hóa này, một AO s tổ hợp với một AO p tạo ra hai AO lai hóa sp giống hệt nhau xếp theo đường thẳng, góc lai hóa bằng 180 độ.
- Khả năng xen phủ cực đại là 1,93.
- Thường gặp ở hợp chất hữu cơ chưa no có liên kết 3 (ankin,...)

VD: CH_2 : $H-C\equiv C-H$

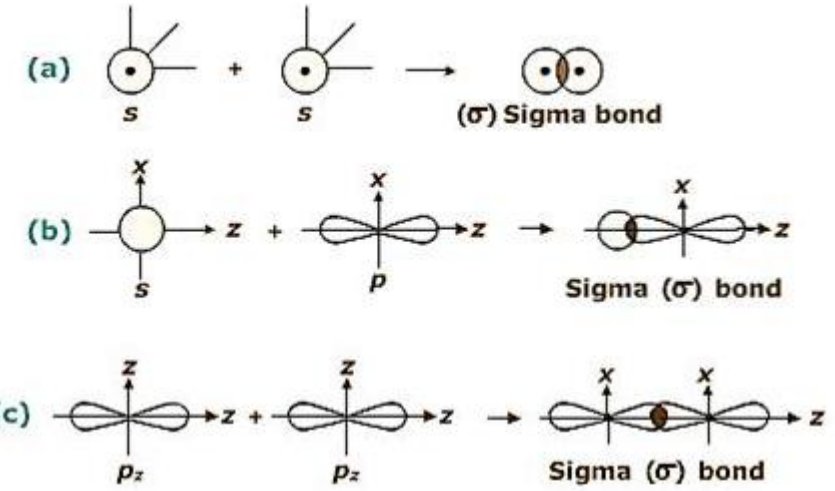
Tham khảo:

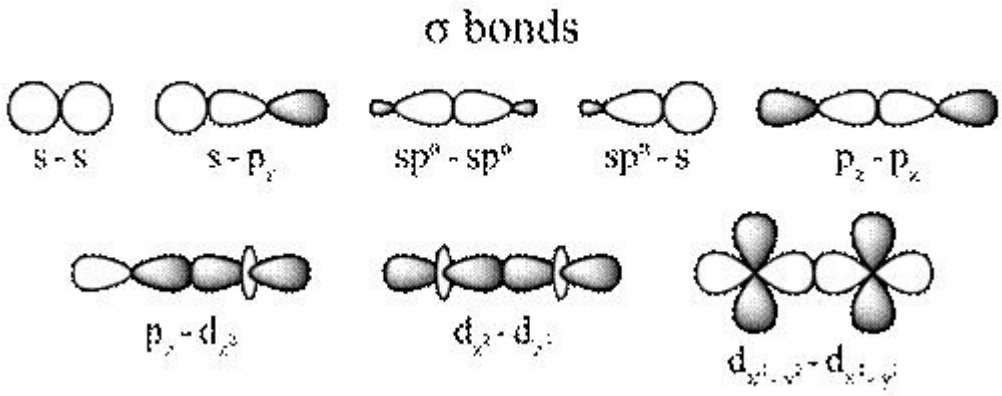


*Bản chất các loại liên kết σ, π trong hợp chất hữu cơ

1) Liên kết σ: là liên kết được hình thành do sự xen phủ một cánh giữa các AO hóa trị dọc theo trục liên kết

- 4 trường hợp tạo liên kết σ: s-s ; s-p ; p-p ; d-d





- Tính chất:

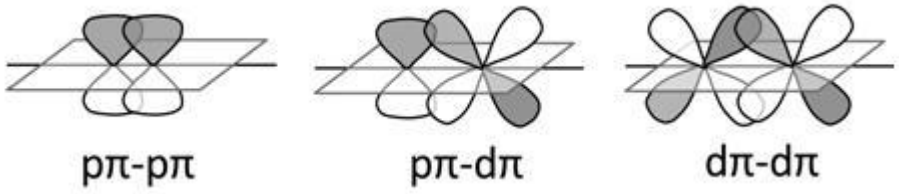
+ Là liên kết bền.

+ Các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử có thể quay quanh trục.

+ Thường gặp ở các hợp chất no.

2) Liên kết π: là liên kết được hình thành do sự xen phủ hai cánh giữa các AO

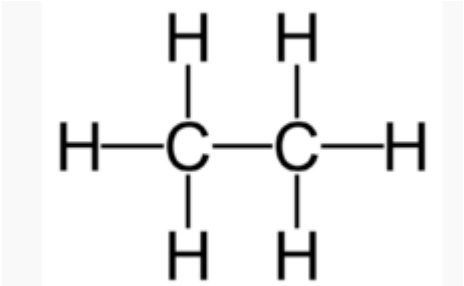
hóa trị ở hai phía của trục liên kết, sự xen phủ nằm ngoài và vuông góc với trục liên kết.
- Có 3 kiểu lai khóa tạo liên kết π: p-p ; d-d ; p-d

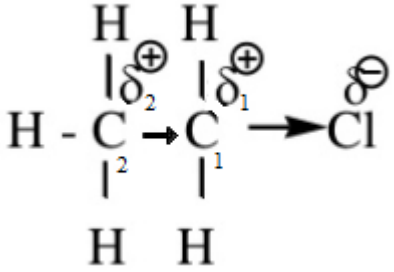


- Tính chất:
+ Các trục liên kết π dạng song song với nhau và vuông góc với trục liên kết.
+ Là liên kết kém bền.
+ Các nguyên tử không thể quay xung quanh trục liên kết, tồn tại hiện tượng đồng phần cis-trans.

Câu 2: Bản chất của hiệu ứng cảm ứng. Ảnh hưởng của nó đến tính axit-bazo, độ bền cacbocation?

1) Khái niệm
- Xét phân tử Etan và Etyl Clorua





+ Trong phân tử Etan liên kết C-C không bị phân cực vì phân tử đối xứng
+ Trong phân tử Etyl Clorua liên kết C-Cl bị phân cực (do $\chi_{Cl} > \chi_C$)
Nguyên tử Cl hút điện tử về phía mình =>Nguyên tử Clo tích điện âm phần δ^- còn C_1 tích điện dương phầnδ^+
Việc xuất hiện điện tích δ_1^+ và C_1 làm cho đôi điện tử trong liên kết $C_2 \rightarrow C_1$ lệch về phía C_1 nhằm bù trừ δ_1^+, do đó C_2 cũng tích điện dương δ_2^+
Như vậy do ảnh hưởng của nguyên tử Cl đã xuất hiện sự chuyển dịch điện tử và kéo theo sự phân cực của các liên kết trong phân tử Etyl Clorua một cách cảm ứng. Ta nói nguyên tử Cl đã gây ra hiệu ứng cảm ứng trong phân tử Etyl Clorua.
- Định nghĩa: Hiệu ứng cảm ứng là sự chuyển dịch điện tử δ dọc theo nối đơn, do một nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử có độ âm điện chênh lệch so với độ âm điện của nguyên tử C.

- Hiệu ứng cảm ứng kí hiệu là I.
Chiều chuyển dịch điện tử kí hiệu → ← (từ nguyên tử có độ âm điện nhỏ đến nguyên tử có độ âm điện lớn hơn)
- Phân loại:
+ I_s: Hiu ng cm ng tĩnh
+ $I_đ$: Hiu ng cm ng đng
2) Hiệu ứng cảm ứng tĩnh (I_s)
a/ Định nghĩa: là hiệu ứng cảm ứng được hình thành do sự chuyển dịch electron trong mạch phân tử ở trạng thái tĩnh, cô lập (không chịu tác động của môi trường)
- Nguyên tử hay nhóm nguyên tử có độ âm điện lớn, sẽ làm lệch đôi electron một cách cảm ứng về phía mình thì thể hiện $-I_s$ (HƯCƯ tĩnh âm)
- Nguyên tử hay nhóm nguyên tử có khả năng đẩy electronthì thể hiện $+I_s$ (HƯCƯ tĩnh dương)
- Nguyên tử H được quy ước có $I = 0$
b/ Đặc điểm của I_s
- Các điện tử δ chuyển dịch từ nguyên từ có χ_{nh} đến χ_{ln}
- Cường độ giảm rất nhanh theo chiều dài của mạch C
VD: $CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow Cl$

$\delta_4^+ \delta_3^+ \delta_2^+ \delta_1^+ \delta^-$

δ^+

Ta có: $\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+ > \delta_4^+ \simeq 0$
c/ Dấu và độ lớn của I_s
$-I_s$: $-CH_3N > -NO_2 > -SO_2R > -CN > -CHO > -COR > -COOR > -F > -Cl > -Br > -I > -OH > -OCH_3$
$+I_s$: $-H < -CH_3 < -C_2H_5 < (CH_3)_2CH- < (CH_3)_3C- \leq O^-$
(Gốc bậc một) (Gốc bậc hai) (Gốc bậc ba)
3) Hiệu ứng cảm ứng động ($I_đ$)
a/ Định nghĩa:là hiệu ứng cảm ứng được hình thành do sự chuyển dịch electron khi phân tử ở trạng thái động (chịu tác động của môi trường)
b/ Phân loại:
+ $-I_đ$
+ $+I_đ$
c/ Dấu và độ lớn
- Khi phân tử ở trạng thái tĩnh không có hiệu ứng động và ngược lại
$-I_đ$ biến đổi ngược chiều $-I_s$ (VD: $-I_đ$ ca $F < Cl < Br < I$)
$+I_đ$ bin đi cùng chiu $+I_s$
(VD: $-CH_3 < -C_2H_5 < (CH_3)_2CH- < (CH_3)_3C)$)

Giải thích:

- Sự biến đổi ngược chiều giữa $-I_đ$ và $-I_s$ trong dãy halogen được giải thích là do nguyên tử iot I có khoảng cách từ hạt nhân nguyên tử đến lớp điện tử ngoài cùng và điện tích hạt nhân là lớn nhất. Do đó,liên kết C-I dễ bị biến dạng khi có tác động bên ngoài.

Phù hợp năng lượng liên kết $E_{C-I} = 5kcal/mol < E_{C-F} = 11,6kcal/mol$

VD: $\left.\begin{matrix} CH_3-CH_2-I + NaOH \xrightarrow{(1)} \\ CH_3-CH_2-F + NaOH \xrightarrow{(2)} \end{matrix}\right\}$ (1) xy ra d hn (2)

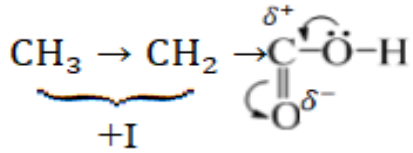
*Ảnh hưởng đến tính axit-bazo, độ bền cacbocation

- Đối với tính axit-bazo

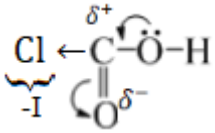
+ Các nhóm thế hút điện tử (-I,-C) => tăng tính axit, giảm tính bazo

+ Các nhóm thế đẩy điện tử (+I,+C,H) => giảm tính axit, tăng tính bazo

VD1: + Nhóm C_2H_5 có hiệu ứng +I có khả năng đẩy e, làm tăng mật độ e trên nguyên tử C => độ phân cực của nhóm –OH giảm => nguyên tử H kém linh động => tính axit giảm



+ Nguyên tử Cl có hiệu ứng –I, có khả năng hút e, làm giảm mật độ điện tử trên nguyên tử C => làm tăng khả năng phân cực của liên kết –OH => Nguyên tử H linh động => tính axit tăng

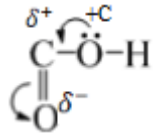


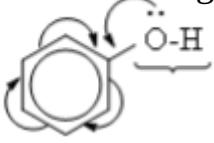
VD2: Sắp xếp tính axit $(1)H_2O; (2)CH_3OH; (3)C_2H_5OH; (4)(CH_3)_2CHOH;$
$(5)(CH_3)_3-COH; (6)CH_3COOH; (7)C_6H_5OH; (8)Cl \leftarrow CH_2COO;$
$(9)CH_3 \rightarrow C_6H_4OH; (10)O_2N \leftarrow C_6H_4-OH$

Tính axit thể hiện sự phân cực của liên kết OH (liên kết càng phân cực, tính axit càng mạnh)

(8) > (6) > (10) > (7) > (9) > (1) > (2) > (3) > (4) > (5)

Axit Phenol Rượu

Tính axit của axit > phenol > rượu do axit có +C của gốc 

Còn Phenol cũng có +C nhưng nhỏ hơn 

Cuối cùng rượu có hiệu ứng +I của gốc $\rightarrow \overset{\downarrow C}{\uparrow} \rightarrow OH$

VD3: Sắp xếp tính bazo

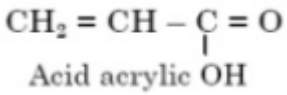
$(1)NH_3; (2)CH_3NH_2; (3)(CH_3)_2NH; (4)(CH_3)_3N; (5)C_6H_5NH_2;$

$(6)CH_3 \rightarrow C_6H_4^{\curvearrowleft}N\ddot{H}_2; (7)O_2N \leftarrow C_6H_4^{\curvearrowleft}N\ddot{H}_2$

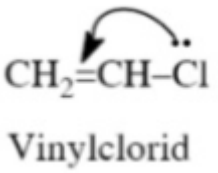
Tính bazo phụ thuộc vào mật độ điện tử trên nguyên tử C (mật độ điện tử càng lớn, bazo càng mạnh)
(4) > (3) > (2) > (1) > (6) > (5) > (7)
Tính bazo của amin thẳng (dãy béo)>NH_3> amin thơm

Câu 3: Bản chất của hiệu ứng liên hợp. Ảnh hưởng của nó đến tính chất của các hợp chất hữu cơ?

1) Hệ liên hợp
- Là hệ chứa các liên kết đơn xen kẽ liên kết đôi (hệ $\pi - \pi$) hoặc chứa các điện tử p chưa chia (VD: C,S,halogen,...) liên hợp với một liên kết đôi qua một liên kết đơn (hệ $p - \pi$)

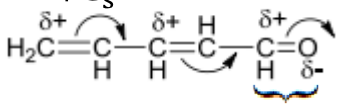


Hệ $\pi - \pi$

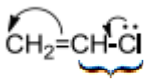


Hệ $\pi - p$

2) Hiệu ứng liên hợp
- Là sự chuyển dịch điện tử π dọc theo hệ liên hợp (bên ngoài trục liên kết hoặc hai phía của trục liên kết) do một nguyên tử hay nhóm nguyên tử có độ âm điện chênh lệch so với nguyên tử C
+ Nếu xuất hiện trong hệ $\pi - \pi$ thì gọi là tương tác $\pi - \pi$
+ Nếu xuất hiện trong hệ $\pi - p$ thì gọi là tương tác $\pi - p$
- Kí hiệu: C
Chiều chuyển dịch kí hiệu ↷ ↶
- Phân loại
+ C_s: Hiệu ứng liên hợp tĩnh
+ $C_đ$: Hiệu ứng liên hợp động
3) Hiệu ứng liên hợp tĩnh (C_s)
- Định nghĩa: là hiệu ứng liên hợp được hình thành do sự chuyển dịch điện tử π khi phân tử ở trạng thái biệt lập, nguyên tử hay nhóm nguyên tử hút điện tử (thường chứa các liên kết bội) thì thể hiện hiệu ứng C_s
Hút e → $-C_s$
Đẩy e → $+C_s$
VD:



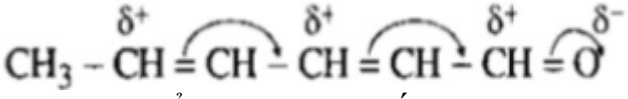
Hút e, $-C_s$



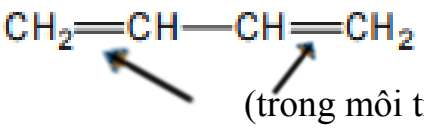
Đẩy e, $+C_s$

*Chú ý:
+ Nếu phân tử có chưa hệ liên hợp đối xứng thì không có hiệu với liên hợp tĩnh
+ Hiệu ứng C có thể mở rộng cho tương tác π với quỹ đạo trống và điện tử

+ Trong hệ liên hợp, mật độ điện tử dải đều cho hệ
- Đặc điểm:
+ Chỉ xuất hiện trong các hệ $\pi - \pi$ hoặc $p - \pi$
+ Cường độ gần như không đổi dọc theo hệ liên hợp



+ Làm thay đổi độ dài liên kết
VD: Trong hợp chất no (chỉ chứa liên kết δ)
Liên kết $C - Cl = 1{,}77A^o$; Liên kết $C - C = 1{,}54A^o$
Trong hệ liên hợp
Liên kết $C - Cl = 1{,}69A^o$; Liên kết $C - C = 1{,}46A^o$
- Dấu và độ lớn C_s
$+C_s : -NH_2 > -OH > -F > -Cl > -Br > -I$
$-C_s : -NO_2 > -CN > -COOR > -COR$
Trong nội tạng nhóm luôn có hiệu ứng siêu liên hợp
4) Hiệu ứng liên hợp động ($C_đ$)
- Đ/n: $C_đ$ là hiệu ứng liên hợp được hình thành do sự chuyển dịch điện tử π khi phân tử ở trạng thái động
VD:



- Trạng thái tĩnh không có hiệu ứng (C=0)
- Trạng thái động có hiệu ứng ($C_đ \neq 0$)

$H^{(+)}$ (trong môi trường axit)

- Phân loại: $\begin{cases} -C_đ \\ +C_đ \end{cases}$
- Dấu và độ lớn: $\begin{matrix} -C_đ \text{ và } -C_s \\ +C_đ \text{ và } +C_s \end{matrix}\}$ bin đi cùng chiu

Câu 4: Bản chất của hiệu ứng siêu liên hợp. Ảnh hường của nó đến tính chất các hợp chất hữu cơ?

1) Đặt vấn đề:
- Các nhóm alkyl thể hiện hiệu ứng +I và sắp xếp
$-CH_3 > -C_2H_5 > -CH(CH_3)_2 > -C(CH_3)_3$
- Năm 1935 khi nghiên cứu ảnh hưởng của các nhóm alkyl đến tốc độ phản ứng chứa pyridin và p-alkyl benzyl brommua thì Beeker và Nathan thấy rằng: