

CẤU TRÚC PHÂN TỬ HỢP CHẤT HỮU CƠ. ĐỒNG PHÂN

A . Khái niệm về đồng phân:

Đồng phân là hiện tượng các chất có cùng công thức phân tử, nhưng khác nhau về **cấu tạo** , **cấu hình** hoặc **cấu dạng** nên có những tính chất (vật lý, hóa học) khác nhau.

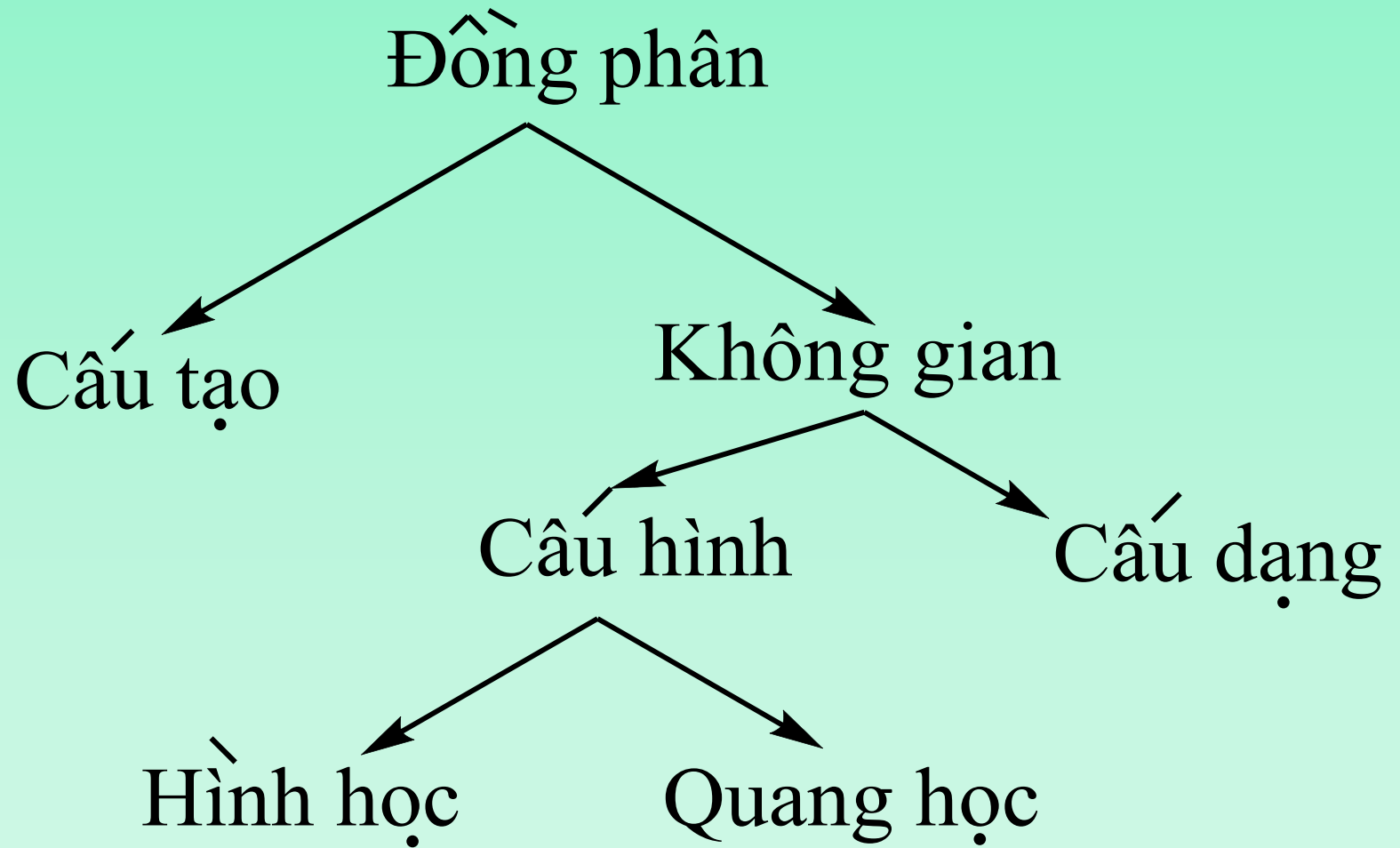
Ví dụ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ và $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$

(cùng công thức phân tử là $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)

B . Phân loại đồng phân :

+ **Đồng phân cấu tạo (phẳng)**

+ **Đồng phân không gian (lập thể):** đồng phân cấu hình (hình học , quang học) và đồng phân cấu dạng

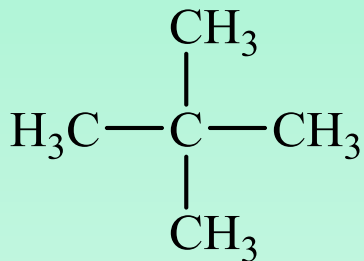


I. Đồng phân cấu tạo

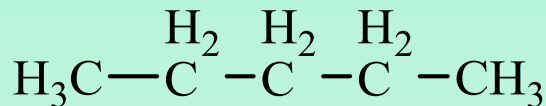
1. **Khái niệm:** là các chất có cùng công thức phân tử nhưng khác nhau về cấu tạo hóa học

2. Phân loại

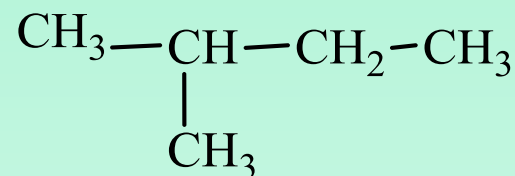
- **Đồng phân mạch cacbon:** là đồng phân về cách sắp xếp mạch cacbon theo cách khác nhau: ví dụ C_5H_{12} :



2,2-Dimetylpropan



Pentan

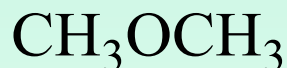


2-Metylbutan

- **Đồng phân nhóm chức:** có cùng công thức phân tử nhưng có nhóm chức khác nhau. Ví dụ C_2H_6O

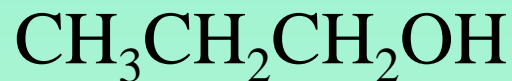


Etanol



Dimetyl ete

- *Đồng phân vị trí nhóm chức* : có cùng nhóm chức nhưng vị trí nhóm chức khác nhau

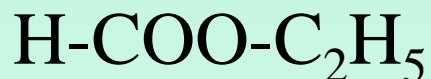


Propan-1-ol



propan-2-ol

- *Đồng phân về cách chia mạch cacbon khác nhau của nhóm chức* : có cùng nhóm chức nhưng cấu tạo mạch cacbon khác nhau



etyl formiat



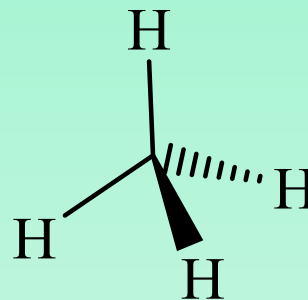
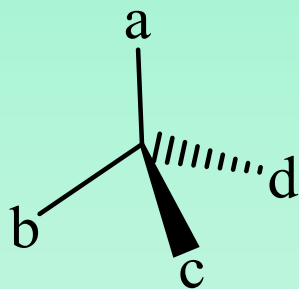
metyl axetat

II. Đồng phân không gian

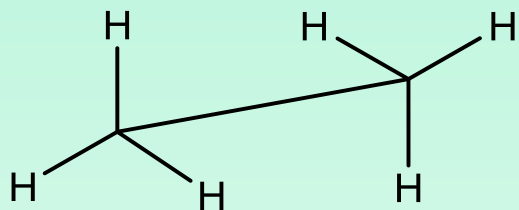
1. Cách biểu diễn cấu trúc không gian của phân tử

* Các công thức:

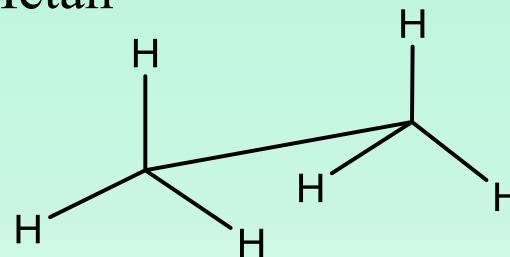
a. Công thức phối cảnh:



Metan

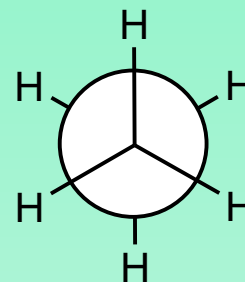
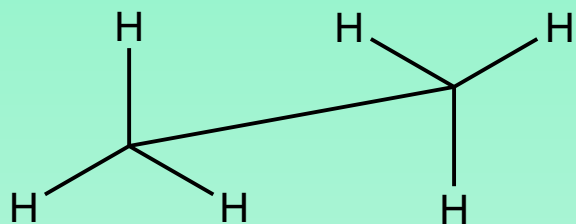


Xen kẽ



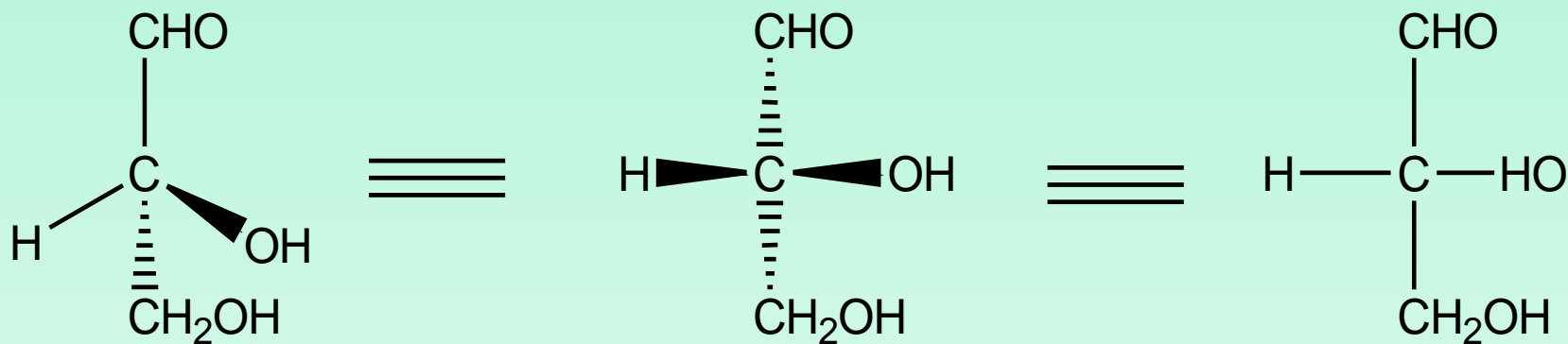
Che khuất

b. Công thức chiếu Niumen (Newman)



Newman

c. Công thức Fischer (Fischer)



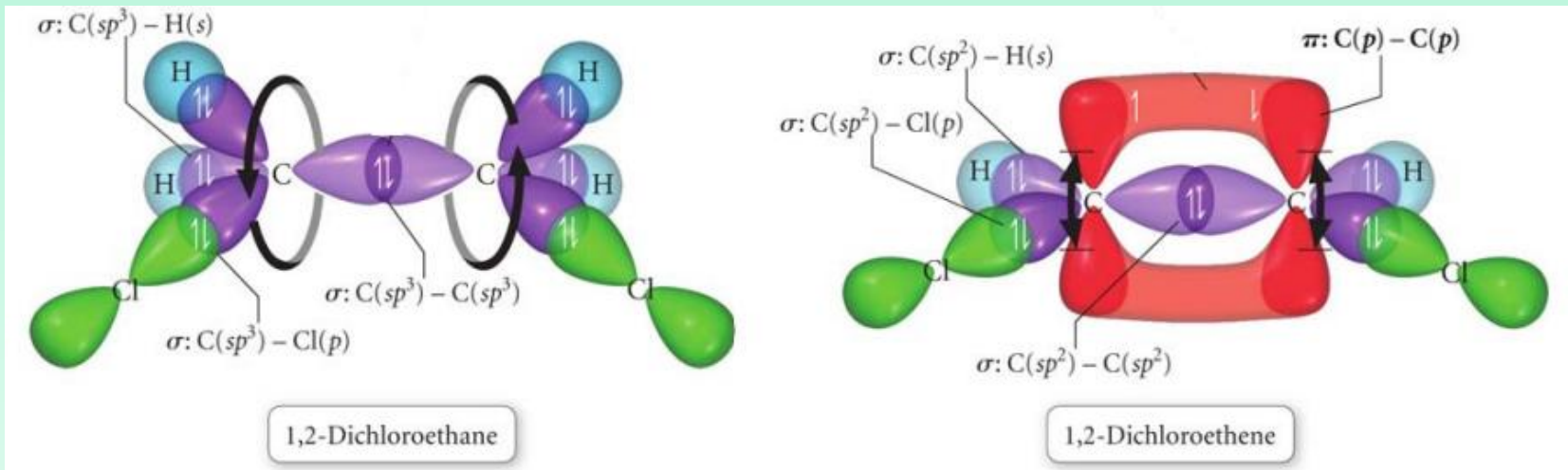
Công thức phối cảnh

2. Đồng phân hình học

1. Khái niệm:

là một loại đồng phân cấu hình, trong đó có sự phân bố khác nhau trong không gian của các nhóm thế xung quanh bộ phận cứng nhắc của phân tử (mặt phẳng π hay vòng no)

Đồng phân hình học còn gọi là đồng phân *cis-trans* hay *Z-E*

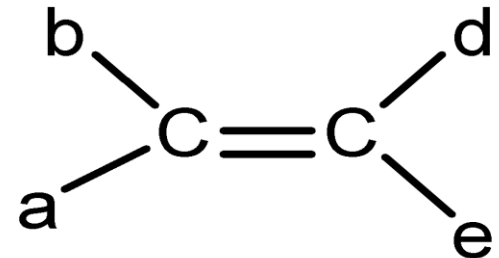
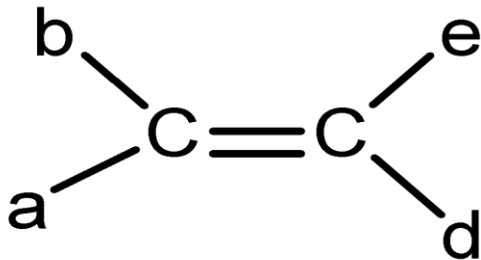


Đồng phân hình học

2. Điều kiện:

- **Cần:** có bộ phận cứng nhắc trong phân tử (liên kết đôi: C=C, C=N, N=N. hoặc vòng no) làm cản trở sự quay tự do của các nhóm thế
- **Đủ:** Hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử liên kết với bộ phận cứng nhắc phải có bản chất khác nhau

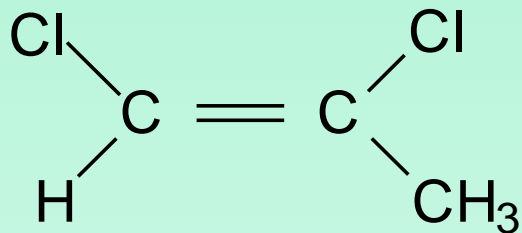
Xét phân tử $abC=Cde$, trong đó $a \neq b$; $d \neq e$, nhưng a hay b có thể giống d hay e .



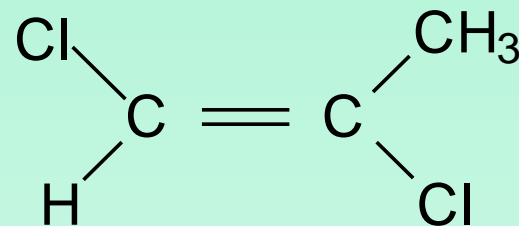
3. Danh pháp

a. Danh pháp *cis-trans*

a1. Dựa vào bản chất nhóm thế Nếu hai phối tử (nhóm thế) giống nhau nằm cùng một bên mặt phẳng tham chiếu thì đồng phân đó gọi là : *cis* , ngược lại là đồng phân *trans*;

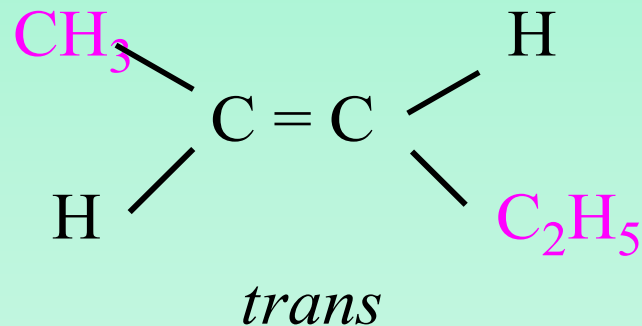
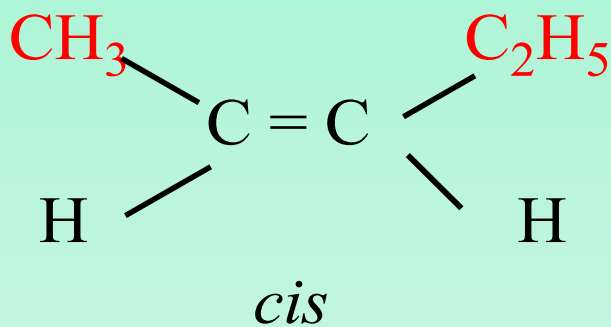


Cis-1,2-dichloro propen

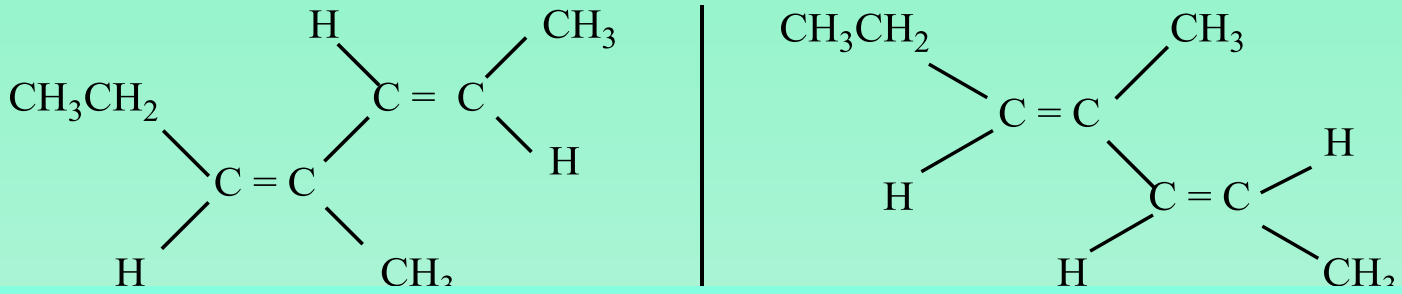


Trans-1,2-dichloro propen

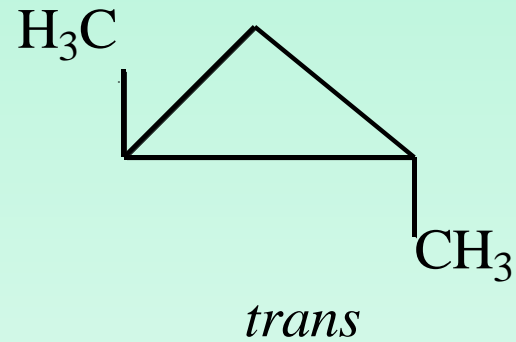
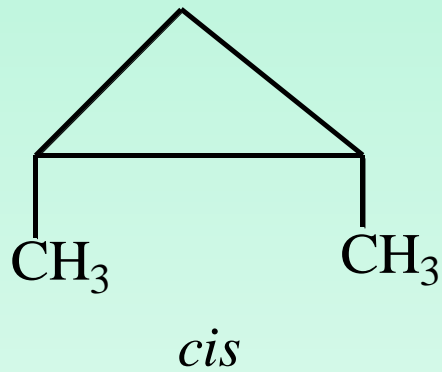
a2 . Dựa vào mạch chính: nếu các nhóm thế nằm trên mạch chính cùng phía là *cis*, khác phía là *trans*



Đối với loại có nhiều nối đôi

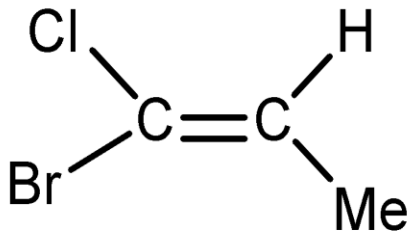


Đối với hợp chất vòng no

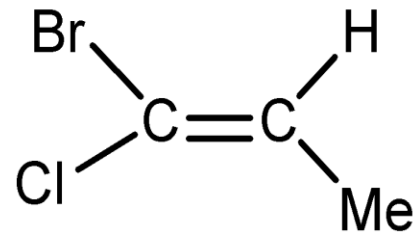


b. Cách gọi tên theo danh pháp Z-E :

- Áp dụng qui tắc Cahn-Ingold-Prelog: Dựa vào sự ưu tiên trên số thứ tự trong HTTH. Các nhóm thế có số thứ tự cao hơn thì có độ ưu tiên (độ hơn cấp) lớn hơn
- Đồng phân nào có hai nhóm ưu tiên lớn nằm về một bên của mặt phẳng qui chiếu là : Z, ngược lại là E.



(Z)-1-Bromo-1-cloropropen

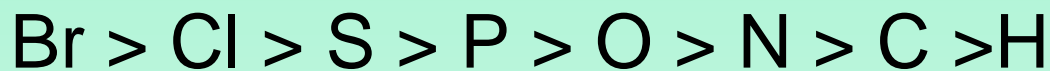


(E)-1-Bromo-1-cloropropen

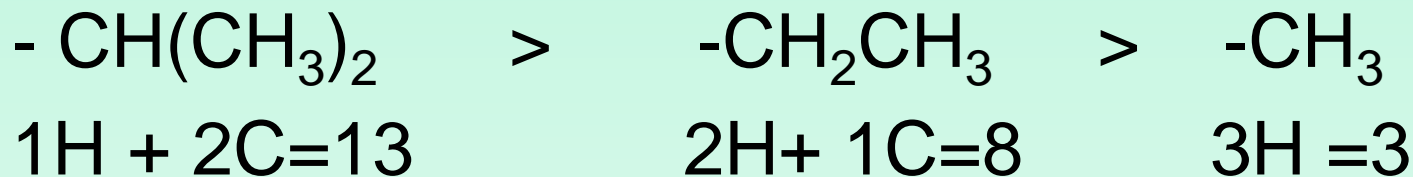
Cách tính độ ưu tiên (độ hơn cấp)

• *Qui tắc: Các nguyên tử đính với C_{sp^2} của nguyên tố có thứ tự lớn hơn trong bảng HTTH thì có độ hơn cấp lớn hơn.*

– Xét nguyên tử liên kết trực tiếp với trung tâm cần xác định cấu hình (*gọi là nguyên tử lớp thứ nhất của nhóm*), ng.tử nào có stt lớn thì độ hơn cấp lớn

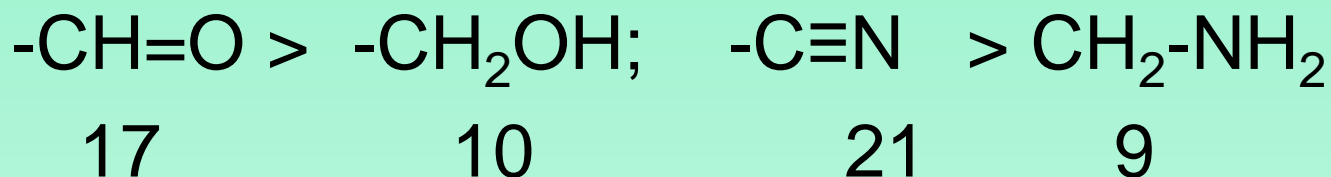


– Nếu lớp thứ nhất như nhau thì xét lớp tiếp đến các *nguyên tử lớp thứ 2* (các nguyên tử liên kết trực tiếp với nguyên tử lớp thứ nhất)

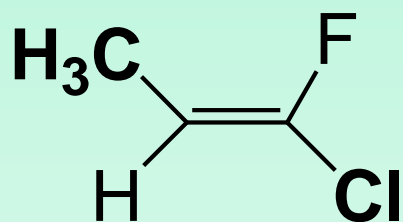
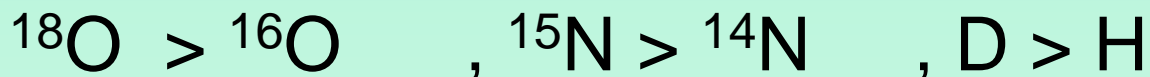


- Tương tự như vậy đối với lớp thứ 3 nếu lớp thứ 2 như nhau

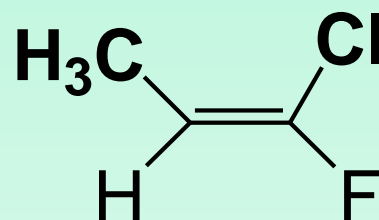
- Các nguyên tử chứa liên kết bội thì tính bội lần



- Trong các đồng vị, nguyên tử có số khối lớn hơn thì có độ hơn cấp lớn hơn



(E)-1-Clo-1-flopro-1-en



(Z)-1-Clo-1-flopro-1-en

- Hãy sắp xếp độ ưu tiên (hơn cấp) của các nhóm thế sau:

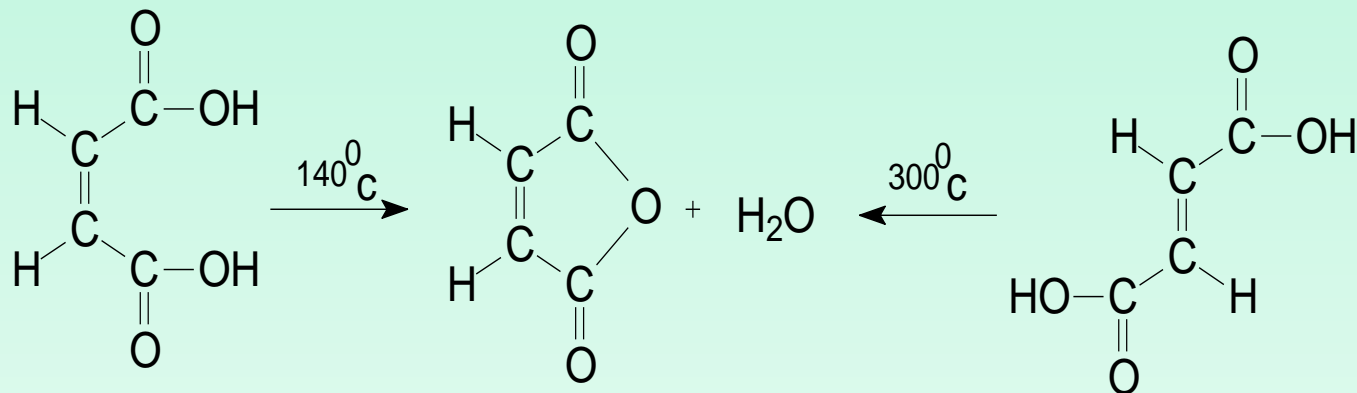
$-\text{CH}_3$ (1); $-\text{C}_2\text{H}_5$ (2); $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (3); $-\text{C}\equiv\text{N}$ (4); $-\text{CH}=\text{O}$ (5), $-\text{COOH}$ (6);

$-\text{C}_6\text{H}_5$ (7); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (8); H (9); $-\text{OH}$ (10); $-\text{F}$ (11); $-\text{Cl}$ (12)

9 < 1 < 2 < 3 < 5 < 8 < 7 < 4 < 6 < 10 < 11 < 12

4. Ảnh hưởng của đồng phân hình học đến tính chất của hợp chất

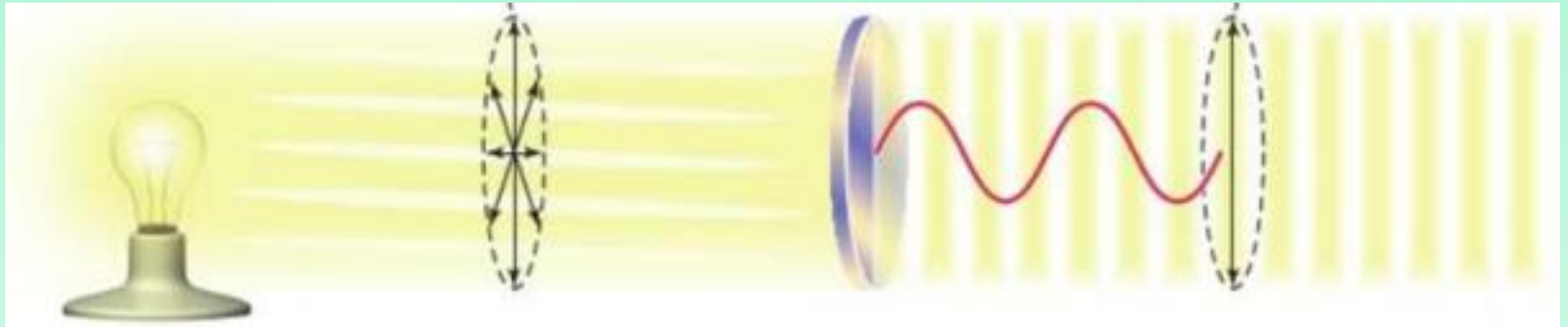
- + Các đồng phân trans thường bền hơn các đồng phân Cis
- + Nhiệt độ nóng chảy (mp) của đồng phân cis thường **thấp** hơn đồng phân trans.
- + Nhiệt độ sôi (bp) của đồng phân cis thường **cao** hơn đồng phân trans.
- + Tỷ trọng và chiết xuất của đồng phân cis thường lớn hơn các đồng phân trans.
- + Hoạt tính của đồng phân hình học có thể khác nhau:
Vd: Acid Maleic dễ bị mất nước để cho anhydric hơn acid fumaric

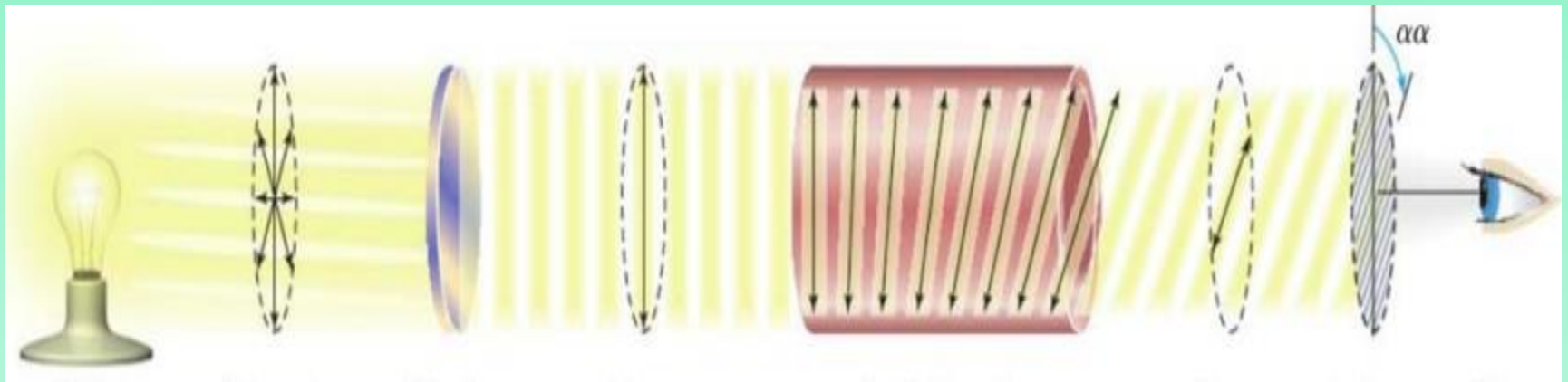


3. Đồng phân quang học

Tính hoạt động quang học của chất: là khả năng của chất làm quay mặt phẳng dao động của ánh sáng phân cực.

Ánh sáng phân cực





1

2

3

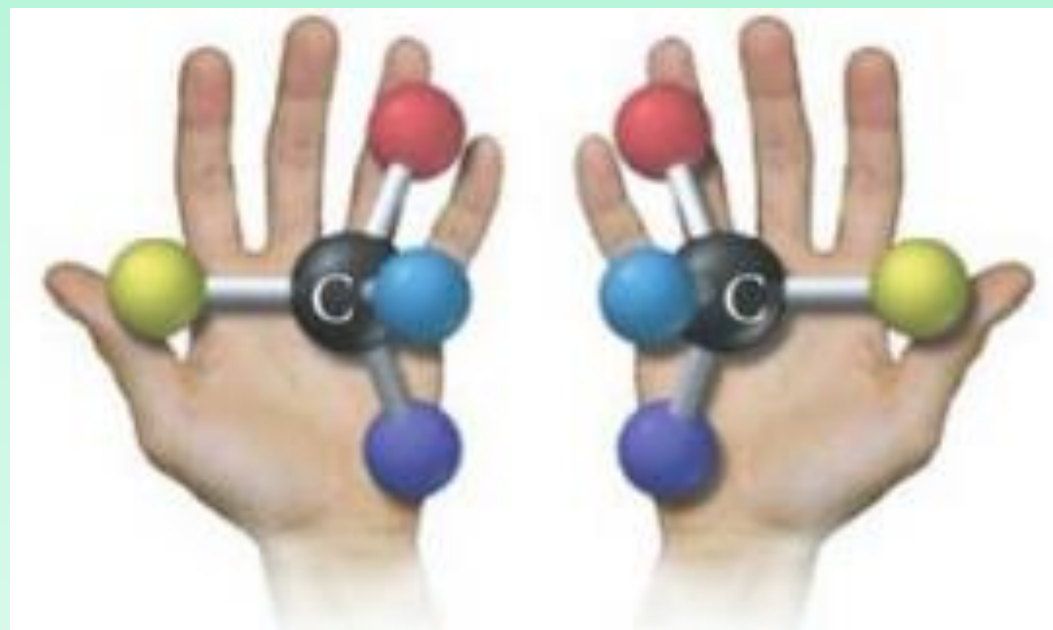
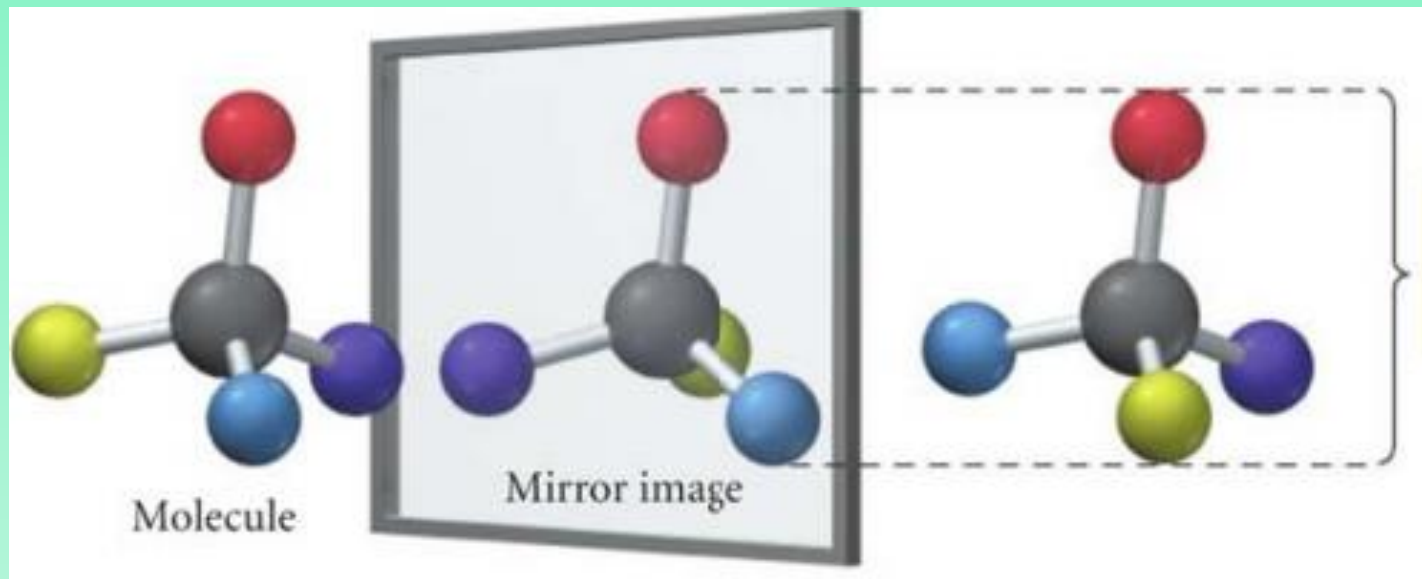
4

5

1-Nguồn ánh sáng, 2-Lăng kính Nicol, 3-Ánh sáng phân cực, 4-Chất quang hoạt, 5-Ánh sáng sau khi đi qua chất quang hoạt

1. Khái niệm đồng phân quang học

- Những hợp chất có cùng cấu tạo hóa học, có tính chất vật lý và hóa học giống nhau, nhưng do khác nhau về bố trí trong không gian của các nhóm thế xung quanh một bộ phận “chiral” (bất đối) nào đó trong phân tử, vì vậy có **khả năng làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực** và tính chất sinh hóa khác nhau, gọi là đồng phân quang học.
- Đồng phân quang học là một loại đồng phân cấu hình, xuất hiện do sự bố trí trong không gian khác nhau của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử xung quanh một bộ phận “chiral” (bất đối) nào đó của phân tử.



2 .Điều kiện để có đồng phân quang học

Có yếu tố không trùng vật ảnh: sẽ cho vật và ảnh đối xứng nhau nhưng không chồng khít được với nhau

- Có 2 loại : *bất đối nguyên tử* và *bất đối phân tử*
 - + Nguyên tử bất đối: là nguyên tử liên kết với 4 nhóm thế có bản chất khác nhau (C^* , Si^* , S^* ...)
 - + Bất đối phân tử: trong phân tử có những bộ phận hoặc nhóm thế mà làm cho 4 nhóm thế có bản chất khác nhau bố trí trên 2 mặt phẳng vuông góc hoặc gần vuông góc với nhau
- Ví dụ: hợp chất có các liên kết đôi liên và chẵn; spiran, cản quay....

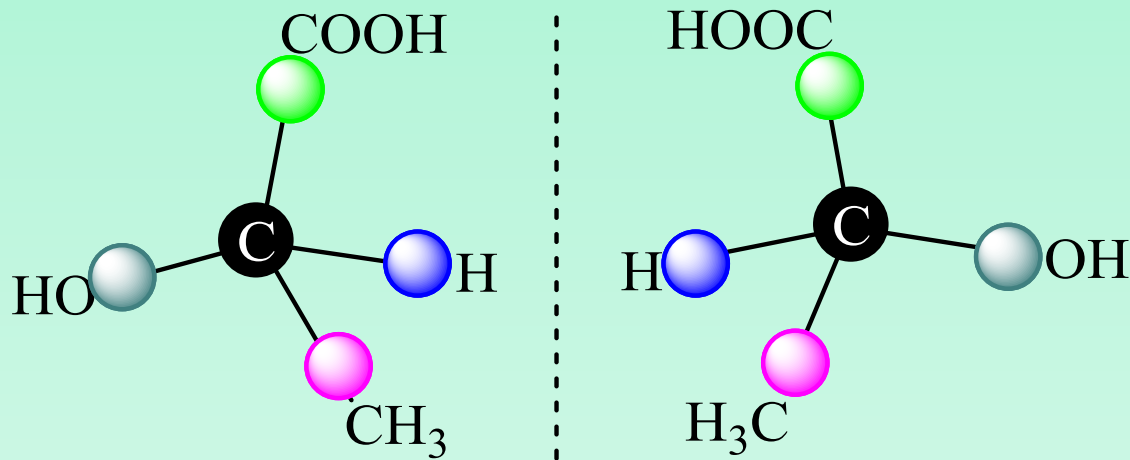
3. Một số đồng phân quang học thường gặp

- Phân tử có 1 C bất đối xứng: Những nguyên tử cacbon đính với 4 nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau gọi là **cacbon bất đối** kí hiệu: C*.

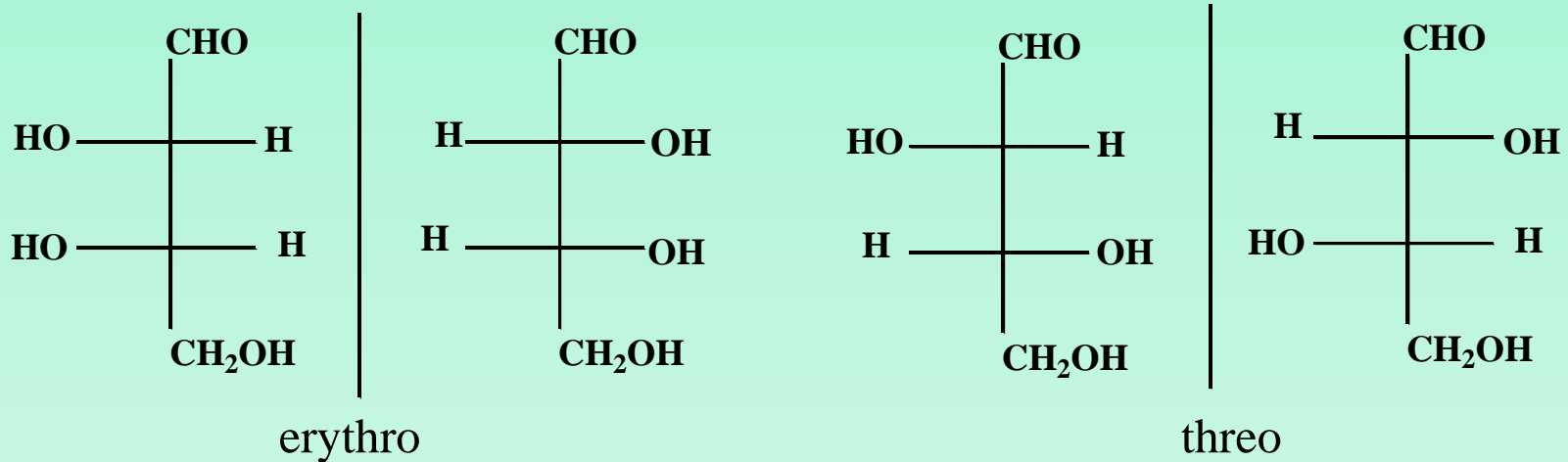
Các phân tử này có 2 đồng phân quang học tạo thành 1 cặp đối quang

- Phân tử có nhiều C bất đối : Số lượng đồng phân quang học = 2^n (n = số lượng cacbon bất đối).
Nhưng nếu trong phân tử có yếu tố đối xứng thì số đồng phân quang học nhỏ hơn 2^n và có xuất hiện loại đồng phân quang học không có tính quang hoạt là đồng phân mezo

- Axit lactic có 2 đối quang là đồng phân quay phải và đồng phân quay trái, 2 đối quang này chúng rất giống nhau nhưng không thể chồng khít lên nhau được
- Hỗn hợp 50% đồng phân quay phải và 50% đồng phân quay trái gọi là hỗn hợp racemic. Hỗn hợp này có năng suất quay cực bằng 0

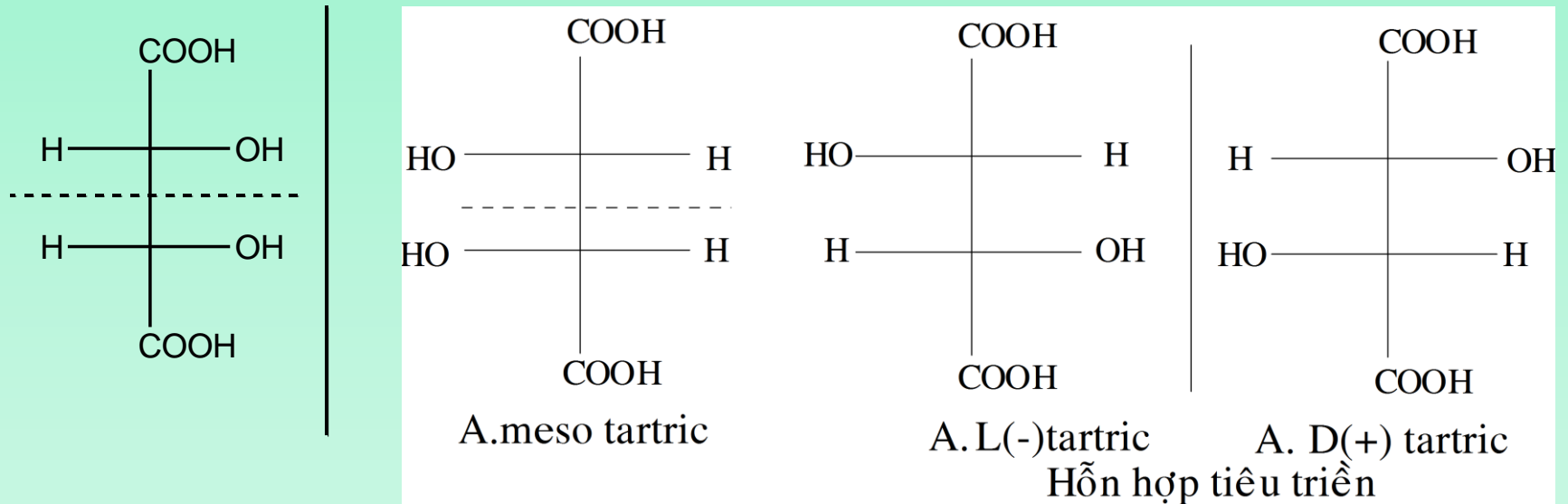


- Hợp chất có nhiều trung tâm bất đối
- Xét phân tử: aldotetrozo, nếu ta gọi góc quay của cacbon bất đối thứ nhất là (a), góc quay cacbon thứ hai là (b) thì góc quay của phân tử sẽ bằng tổng đại số của các góc quay cực của từng nguyên tử cacbon bất đối.



- Có 4 cấu hình, 4 đồng phân quang học

- Xét Axit *tartric* (HOOC – CHOH—CHOH- COOH), có hai C* nhưng chỉ có 3 đồng phân quang học. Trong đó có một đồng phân *meso* tạo thành do có *mặt phẳng đối xứng* trong phân tử,



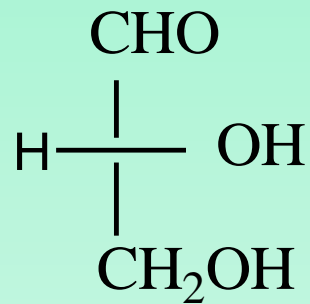
Enantiomer

Có 3 đồng phân quang học: 2 đồng phân hoạt động quang học là *enantiomer* và 1 đồng phân không hoạt động quang học gọi là *meso*

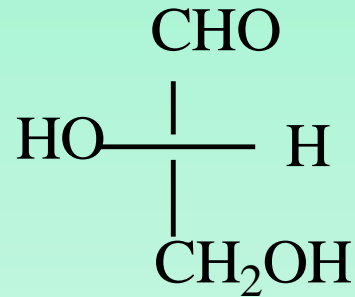
4. Danh pháp đồng phân quang học

a. Danh pháp D,L:

gọi theo tên của chất chuẩn là D- và L- glyxerandehit



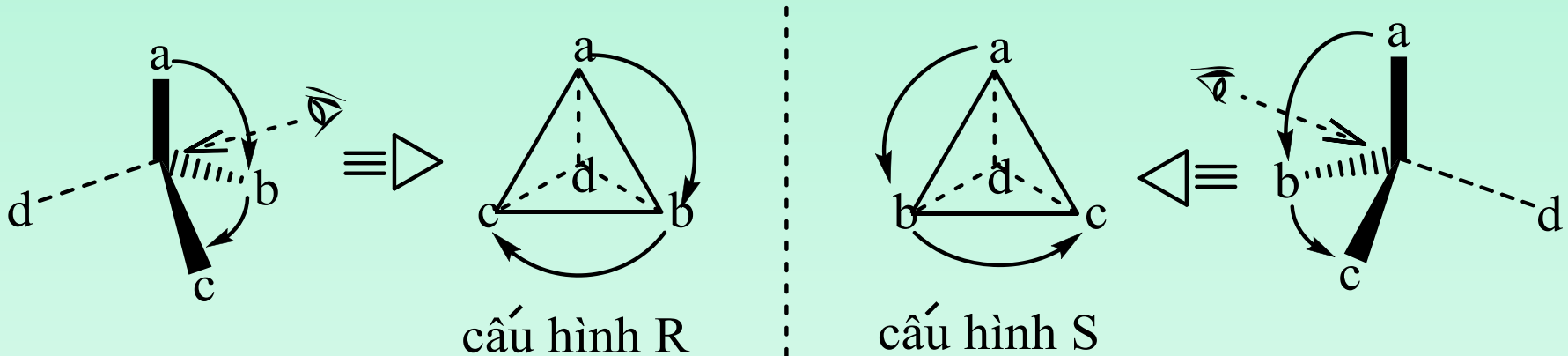
D- glyxerandehit

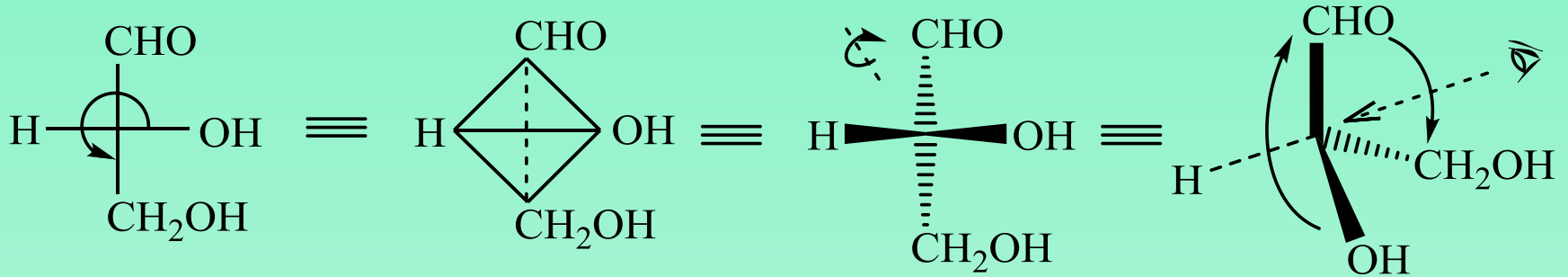


L- glyxerandehit

b. Danh pháp R,S (cấu hình tuyệt đối)

- Quy tắc này dựa trên cơ sở tăng độ ưu tiên của nhóm thế đính với trung tâm bất đối xứng theo thứ tự ưu tiên từ lớn nhất (1) cho đến nhóm nhỏ nhất (4), với điều kiện nhóm nhỏ nhất phải ở xa vị trí người quan sát và sau mặt phẳng
- Nếu nhìn từ C bất đối đến nhóm có độ hơn cấp (ưu tiên) nhỏ nhất mà từ $a \rightarrow b \rightarrow c$ theo chiều kim đồng hồ là R , ngược chiều là S





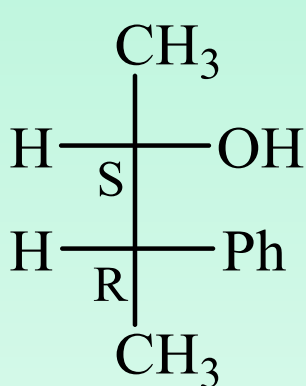
D-Glyxerandehyt \equiv (R)-Glyxerandehyt

Kinh nghiệm: Nếu đọc theo R,S từ công thức Fischer có nhóm thế có độ hơn cấp nhỏ nhất nằm ở trục ngang, từ $a \rightarrow b \rightarrow c$ theo kim đồng hồ là S, ngược kim đồng hồ là R

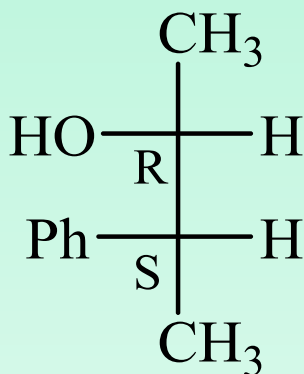
Ví dụ: Axit lactic

c. Danh pháp erythro-threo

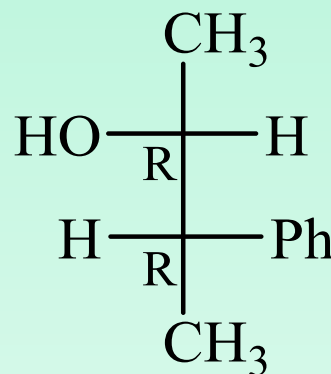
- Để phân biệt các đồng phân không đối quang trong trường hợp có 2 nguyên tử C* người ta còn dùng danh pháp erythro-threo (xuất phát từ hợp chất erythro và threo).
- Dạng erythro là dạng trong đó hai đôi nhóm thế tương tự nhau có thể đưa về vị trí che khuất nhau
- Dạng threo chỉ có một đôi nhóm thế tương tự nhau có thể đưa về vị trí che khuất nhau



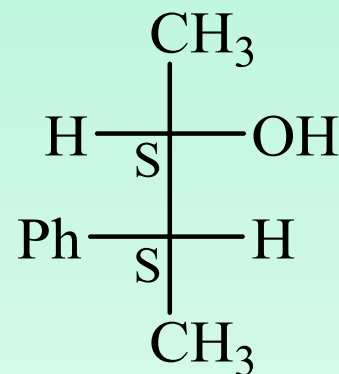
D(-) -



L(+) -



D(-) -



L(+) -

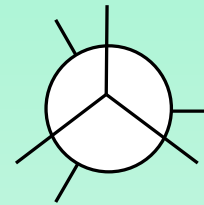
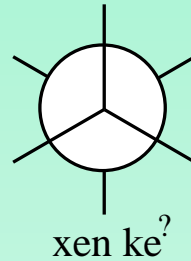
D₄. Đồng phân cấu dạng

1. Khái niệm về cấu dạng và đồng phân cấu dạng

- Cấu dạng là các dạng cấu trúc không gian sinh ra khi có tính đến sự quay tự do của các liên kết đơn, các đồng phân sinh ra do sự quay tự do đó gọi là đồng phân cấu dạng

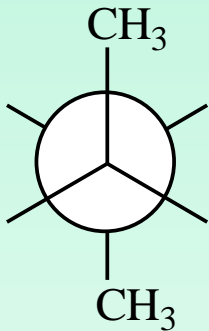
2. Cấu dạng của hợp chất hidocacbon no mạch hở

+ **Của etan** : xen kẽ bền hơn che khuất

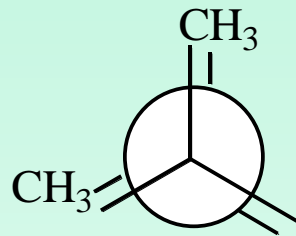


+ **Của n-butan**:

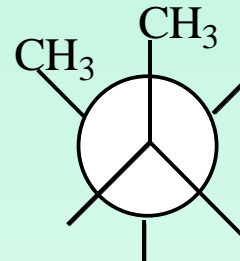
độ bền của các dạng xen kẽ anti > xen kẽ syn > che khuất từng phần > che khuất toàn phần



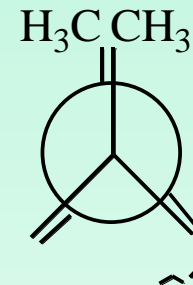
xen kẽ anti



che khuất từng phần



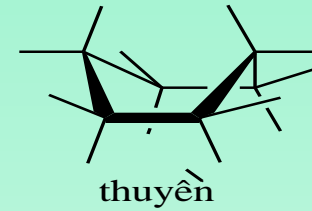
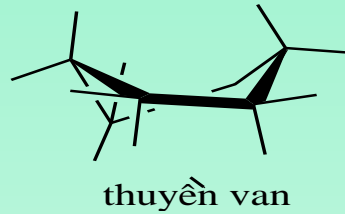
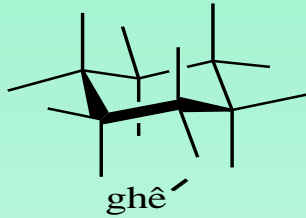
xen kẽ syn



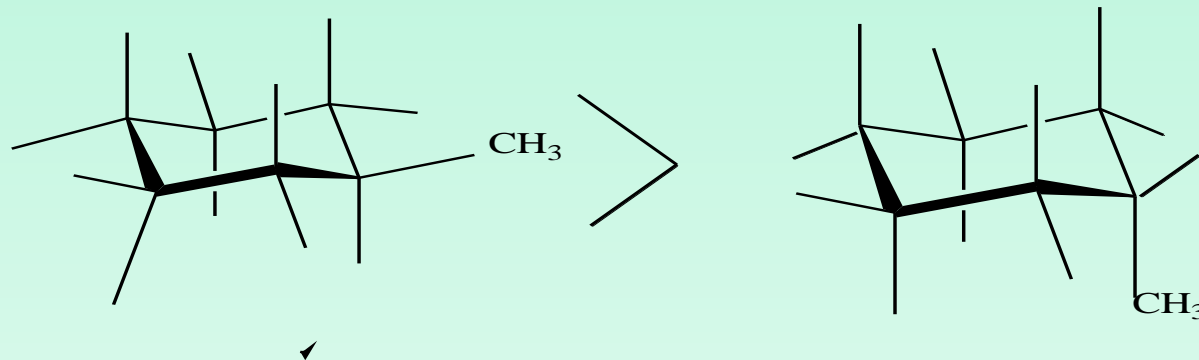
che khuất toàn phần

3 Cấu dạng của xiclohexan và dẫn xuất

- **Đối với xiclohexan:** để giảm sức căng Baye: vòng không phẳng, để góc hóa trị đạt $109^{\circ}28'$
- + Cấu dạng ghế và thuyền vắn (xoắn) bền hơn cấu dạng thuyền



- **Đối với xiclohexan có nhóm thế:** các nhóm thế ở vị trí biên bền hơn khi ở vị trí trục



Tác dụng sinh học của đp quang học

Đp quang học có vai trò quan trọng trong đời sống tự nhiên
Các chất chuyển hóa, các chất men là các hệ thống hợp
chất quang hoạt

- + D-(+)-Glucose là đường có tác dụng sinh học làm chất
tiêm truyền, ngược lại L-(+)-Glucose không có tác dụng
sinh học.
- + Asparagin dạng hữu truyền có vị ngọt, tả triền có vị đắng,
racemix không vị.
- + Adrenalin dạng tả triền tác dụng lên thành mạch máu gấp
15 lần dạng hữu truyền.