

CƠ CHẾ THỂ ELECTROPHIN VÀO NHÂN THƠM - S_EAr

NGUYỄN THỊ HƯỜNG*

Abstract: Electrophilic substitution reactions on aromatic rings are mainly to change benzene into its derivatives. All S_EAr reactions have followed the same path, starting with the attack of electrophilic agent into aromatic electron p system to create non-aromatic complex, after that protons are divided and aromatic compounds with a new group are produced.

Keywords: Aromatic rings, electrophilic agents, available substitutions.

1. Một số nội dung lý thuyết:

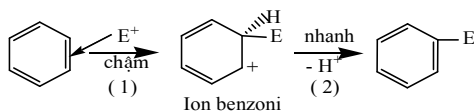
- **Cơ chế phản ứng:** Là con đường chi tiết mà hệ các chất đầu đi qua để tạo ra sản phẩm phản ứng. Bao gồm: Phản ứng một giai đoạn và phản ứng nhiều giai đoạn.

- **Tác nhân electrophin:** Các cation như cation kim loại, cacbocation, NO^+ , ... luôn có khuynh hướng thu nhận electron để ổn định, chúng có ái lực với electron. Các phân tử có các nguyên tử mang điện tích quy ước dương lớn như SO_3 hoặc có nguyên tử thiếu hụt electron so với quy tắc bát tử như BF_3 cũng có ái lực lớn đối với electron. Các cation và các phân tử đó được gọi là chất electrophin (ưa electron). Khi chất electrophin đóng vai trò tác nhân phản ứng thì nó được gọi là tác nhân electrophin.

2. Cơ chế thể electrophin vào nhân thơm - S_EAr

Phản ứng thế electrophin vào nhân thơm là phản ứng chủ yếu để biến benzen thành những dẫn xuất của nó. Các phản ứng loại này diễn ra theo cùng một con đường và bắt đầu bằng sự tấn công của tác nhân electrophin (cation hay đầu mang điện tích dương của liên kết phân cực mạnh) vào hệ thống electron π thơm, tạo thành phức σ không thơm, sau đó proton bị tách ra và tạo ra hợp chất thơm có mặt của nhóm mới tấn công vào.

Cơ chế chung của phản ứng thế electrophin vào nhân thơm là cơ chế gồm 2 giai đoạn:



- **Giai đoạn 1:** Quá trình tấn công của tác nhân electrophin vào nhân benzen (xảy ra chậm).

- **Giai đoạn 2:** Quá trình tái tạo hợp chất thơm (xảy ra nhanh). Dưới tác động của E^+ (chất xúc tác) thì nguyên tử H bị tách ra và E thế vào. Xúc tác thường dùng là axit chứa H^+ hay axit Lewis ($AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeBr_3$, $FeCl_3$...)

3. Một số phản ứng thế electrophin vào hợp chất thơm

3.1. Phản ứng halogen hóa

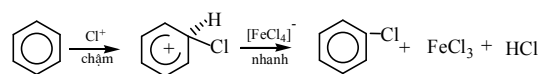
Benzen tham gia phản ứng với clo, brom có mặt xúc tác axit Lewis. Flo và iot không phản ứng trực tiếp với benzen vì Flo phản ứng quá mạnh nên lượng sản phẩm chính rất ít, ngược lại iot lại quá thụ động.

Ví dụ: Phản ứng với clo:



Cơ chế: $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$

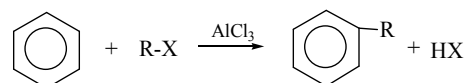
$\text{FeCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Cl}^+ \dots \text{Cl} \dots \text{FeCl}_3^-]$ hay $\text{Cl}^+ + [\text{FeCl}_4^-]$



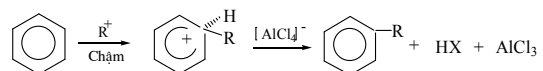
Trong phản ứng này, Fe đóng vai trò là chất tạo xúc tác.

3.2. Phản ứng ankyl hóa

Phương pháp đơn giản nhất để điều chế ankylbenzen là cho benzen tác dụng với ankyl halogenua ($R-X$) có mặt xúc tác $AlCl_3$. Phương pháp này được gọi là ankyl hóa theo Fiden - Crap.



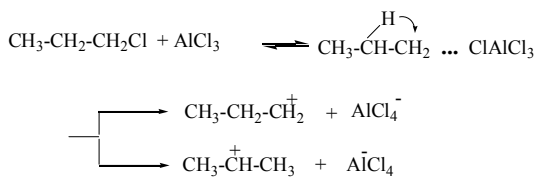
Cơ chế: $\text{RX} + \text{AlCl}_3 \rightarrow [\text{Rd}^+ \dots \text{Cl} \dots \text{AlCl}_3^-]$ hay $\text{R}^+ + [\text{AlCl}_4^-]$



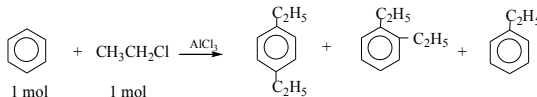
Phản ứng ankyl hóa theo Fiden - Crap có 2 nhược điểm cần lưu ý:

- **Thứ nhất:** ion cacboni dễ bị đồng phân hóa thành ion bền hơn, nên ta thường thu được hỗn hợp sản phẩm. Ví dụ:

* Trường Đại học Hồng Đức



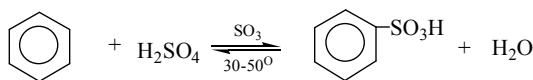
- *Thứ hai:* Phản ứng thường không dừng lại ở bước thế 1 lần vì ankyt benzen tạo thành hoạt động hơn benzen chưa thế. Vì vậy, ta được hỗn hợp các sản phẩm thế 1, 2 hoặc nhiều lần. Ví dụ:



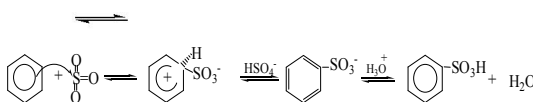
Để khống chế phản ứng thế một lần thường phải dùng dư benzen.

3.3. Phản ứng Sunfo hóa

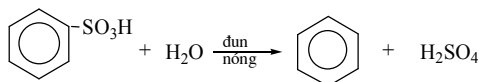
Sunfo hóa benzen được thực hiện khi dùng axit sunfuric bốc khói. Tác nhân sunfo hóa là anhidrit sunfuric:



Cơ chế:



Phản ứng này thuận nghịch, vì thế sản phẩm tạo thành cũng dễ bị loại nhóm thế khi đun nóng với hơi nước đến nhiệt độ cao hơn 100°C:



4. Ảnh hưởng của cấu trúc chất ban đầu đến khả năng phản ứng

4.1. Cấu trúc chất ban đầu. Trong trạng thái chuyển hình thành điện tích dương, các nhóm thế có ảnh hưởng đến khả năng phản ứng của nhân thơm. Về khả năng phản ứng, mật độ electron nói chung trong nhân benzen càng lớn thì tác nhân E⁺ càng dễ tấn công. Do đó, các nhóm thế có hiệu ứng +I, +C làm tăng khả năng phản ứng, các nhóm thế có hiệu ứng -I, -C làm giảm khả năng phản ứng.

Mặt khác, vì phức σ có điện tích nên các nhóm thế làm ổn định phức σ (+I, +C), tăng khả năng phản ứng, với các nhóm thế làm mất ổn định phức σ thì ngược lại. Các nhóm thế có hiệu ứng -I lớn hơn +C cũng làm giảm khả năng phản ứng, như: -F, -Cl, -Br,... Có thể giải thích hiện tượng này bằng cấu trúc

cộng hưởng hay liên hợp. Các nhóm thế có thể hoạt hóa hay bị động hóa chọn lọc trong nhân benzen, phụ thuộc vào hiệu ứng electron của nhóm thế làm ổn định trạng thái chuyển phức σ.

Các nhóm ankyt có hiệu ứng +I làm tăng mật độ electron của nhân, ổn định phức σ ở o- và p- bằng hiệu ứng +H. Các nhóm thế chứa cặp electron n hay liên kết π cũng ổn định trạng thái chuyển ở o- và p-. Các nhóm thế này xúc tiến phản ứng nhanh hơn benzen và phức σ có năng lượng ổn định hơn phức σ của benzen.

Các nhóm thế hút electron làm khó khăn cho phản ứng S_EAr, khó nhất là ở vị trí o- và p-, thường gặp những nhóm chưa no thiếu electron như C=O, C≡N,... hoặc những nguyên tố âm điện mạnh không có cặp electron n. Những nhóm thế này làm cho phản ứng chậm hơn benzen và phức σ có năng lượng cao hơn phức σ của benzen.

Ngoại lệ, nhóm thế bị động hóa nhân như các halogen làm giảm khả năng phản ứng bằng hiệu ứng -I, song khi tạo thành phức σ, các halogen lại xuất hiện hiệu ứng liên hợp của cặp electron n trên orbital 3p với orbital 2p của cacbon nhân thơm:



Ổn định bằng liên hợp hay cộng hưởng

Không có tương tác liên hợp hay cộng hưởng

Tương tác này bù trừ cho hiệu ứng -I, nhưng do hiệu ứng này không hiệu dụng như trường hợp liên hợp của orbital 2p nên hiệu ứng -I vẫn quyết định hơn. Các nhóm thế có hiệu ứng hút electron như -CH₂Cl, -CHCl₂, -CH₂CCl₃... làm giảm khả năng phản ứng bằng hiệu ứng -I, nhưng có hiệu ứng +H ở phức σ có vị trí o- và p-.

4.2. Ảnh hưởng của tác nhân electrophin. Tác nhân electrophin - E⁺ là axit Lewis, tức là thiếu hụt electron, có ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng và tỉ lệ đồng phân. Nếu tác nhân E⁺ là axit yếu thì sự thiếu hụt electron ở nguyên tử cacbon càng nhỏ, dẫn đến sự khác nhau về tốc độ của tác nhân với benzen và dẫn xuất thế càng lớn. Nếu tác nhân E⁺ là axit mạnh (là sự thiếu electron định chỗ và mạnh) thì sự khác nhau càng nhỏ.

Ảnh hưởng của nhóm thế khi có tác nhân E⁺ mạnh xuất hiện kém mạnh hơn, nghĩa là nhóm thế ảnh hưởng đến tốc độ nhỏ hơn hay hoạt tính tác nhân càng cao thì bản chất chất ban đầu có giá trị càng nhỏ. Tác nhân E⁺ cũng ảnh hưởng đến sản phẩm thế ở các vị trí khác

n nhau trong phân tử chất ban đầu. Tác nhân E⁺ giàu năng lượng sẽ tạo thành lượng ortho và para lớn hơn khi có nhóm thế ưu tiên định hướng meta và lượng lớn meta khi có nhóm thế ưu tiên ortho - para. Tác nhân E⁺ nghèo năng lượng hơn thì tỉ lệ sản phẩm phụ thuộc vào bản chất của nhóm thế theo quy tắc chung.

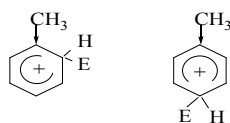
Khả năng phản ứng của tác nhân càng cao, tính chọn lựa của nó càng nhỏ và ngược lại. Phản ứng thế electrophin cũng chịu ảnh hưởng của dung môi, xúc tác và nhiệt độ.

5. Ảnh hưởng của nhóm thế có sẵn tới phản ứng

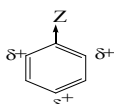
Nhóm thế trong nhân benzen gây ra sự phân bố mật độ electron ở các vị trí còn lại như: ortho, meta, para nên khả năng thế của tác nhân electrophin tiếp theo vào các vị trí đó cũng khác nhau, gọi là sự định hướng của nhóm thế. Hàm lượng tương đối của sản phẩm thế ortho, meta, para hay khả năng định hướng của nhóm thế được xác định bằng trạng thái ổn định của phức σ ở các vị trí khác nhau. Phức σ càng ổn định, tốc độ thế càng lớn và sản phẩm đó chiếm ưu tiên.

5.1. Aren đã có sẵn 1 nhóm thế:

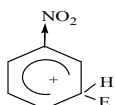
- Các nhóm thế có hiệu ứng +I, như gốc ankyl -R định hướng thế vào vị trí ortho và para. Ví dụ Toluen:



- Các nhóm thế chỉ có hiệu ứng -I đều làm bị động hóa nhân và định hướng vào vị trí meta:



- Nhóm thế có hiệu ứng -I và -C làm bị động hóa nhân và định hướng vào meta. Ví dụ phản ứng thế của nitrobenzen:



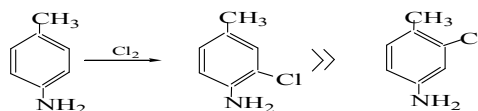
- Nhóm thế có hiệu ứng +C mạnh nhưng -I yếu, như: -OH, -OR, -NH₂, -NHR, -NR₂, hoạt hóa nhân và định hướng vào ortho và para.

- Nhóm thế có hiệu ứng -I mạnh và +C như -F, -Cl, -Br,... làm bị động hóa nhân nhưng định hướng vào ortho và para.

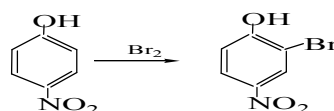
5.2. Aren có sẵn 2 nhóm thế

Sự định hướng của nhóm thế thứ 3 phụ thuộc vào cả 2 nhóm thế:

- Nếu 2 nhóm thế đều hoạt hóa nhân, nhóm thế hoạt hóa mạnh nhất khống chế sự định hướng:

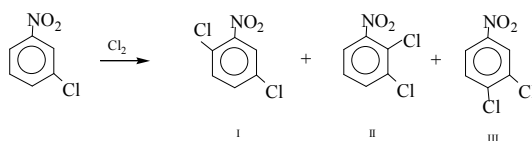


- Nếu 1 nhóm thế hoạt hóa còn 1 nhóm thế bị động hóa thì nhóm thế hoạt hóa quyết định hướng thế của tác nhân thứ 3:



- Nếu cả 2 nhóm thế đã ở vị trí meta với nhau, hướng thế thứ 3 không tấn công vào vị trí ở giữa 2 nhóm thế vì hiệu ứng lập thể không phụ thuộc vào ảnh hưởng định hướng của 2 nhóm thế. Nếu thế tích nhóm thế cũng như tác nhân electrophin tăng thì hiệu ứng lập thể càng tăng.

- Khi nhóm thế định hướng meta ở vị trí meta đối với nhóm thế định hướng ortho thì nhóm thế tiếp theo đi vào vị trí ortho đối với nhóm định hướng meta dễ hơn vào vị trí para. Ví dụ:



(I) là sản phẩm chính, (II) chỉ một lượng nhỏ, (III) không hình thành do hiệu ứng ortho.

Các phản ứng thế electrophin vào nhân thơm được diễn ra gồm hai giai đoạn: giai đoạn thứ nhất (xảy ra chậm) là quá trình tấn công của tác nhân electrophin vào hệ thống electron π thơm, tạo thành phức không thơm; giai đoạn thứ hai (xảy ra nhanh) là quá trình proton bị tách ra, đồng thời tạo ra hợp chất thơm có gắn nhóm mới và trả lại xúc tác. □

Tài liệu tham khảo

- [1] Thái Doãn Tĩnh (2008). *Cơ chế và phản ứng Hóa học hữu cơ (tập 2)*. NXB Khoa học và Kỹ thuật.
- [2] Nguyễn Hữu Đình - Đỗ Đình Răng (2003). *Hóa học hữu cơ (tập 1)*. NXB Giáo dục.
- [3] Trần Quốc Sơn - Đặng Văn Liễu (2005). *Giáo trình cơ sở Hóa học hữu cơ (tập 1)*. NXB Đại học Sư phạm.
- [4] Nguyễn Hữu Đình (2008). *Bài tập Hóa học hữu cơ*. NXB Giáo dục.
- [5] Nguyễn Văn Tông (1995). *Bài tập Hóa học hữu cơ*. NXB Đại học Sư phạm.